



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
Universidade Federal de Ouro Preto  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PROAMB**

**Raissa Machado Maluf Martins**

**AVALIAÇÃO DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COMO ALTERNATIVA PARA  
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA E  
ESTERCO DE GADO LEITEIRO**

Ouro Preto

2021



**UFOP**

Universidade Federal  
de Ouro Preto



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
Universidade Federal de Ouro Preto

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - PROAMB**

**Raissa Machado Maluf Martins**

**AVALIAÇÃO DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COMO ALTERNATIVA PARA  
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE MANDIOCA E  
ESTERCO DE GADO LEITEIRO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental na área de concentração Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baêta  
Co-orientador: Dr. Oscar Fernando Herrera  
Adarme

Ouro Preto

2021

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M386a Martins, Raissa Machado Maluf.

Avaliação da co-digestão anaeróbia como alternativa para valorização de resíduos do processamento de mandioca e esterco de gado leiteiro. [manuscrito] / Raissa Machado Maluf Martins. - 2022. 93 f.: il.: color., tab., mapa.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baeta.

Coorientador: Dr. Oscar Fernando Herrera Adarme.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. co-digestão anaeróbia. 2. biogás. 3. bagaço de mandioca. I. Adarme, Oscar Fernando Herrera. II. Baeta, Bruno Eduardo Lobo. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO  
REITORIA  
ESCOLA DE MINAS  
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**RAISSA MACHADO MALUF MARTINS**

### **Avaliação da co-digestão anaeróbia como alternativa para valorização de resíduos do processamento de mandioca e dejetos de gado leiteiro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 11 de fevereiro de 2022.

#### Membros da banca

Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baeta - Orientador Universidade Federal de Ouro Preto  
Profa. Dra. Fabiana Lopes Del Rei Passos - Universidade Federal de Minas Gerais  
Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino - Universidade Federal de Ouro Preto  
Prof. Dr. Oscar Fernando Herrera Adarme - Co-Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baeta, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 14/03/2022



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Eduardo Lobo Baeta, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/06/2022, às 11:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0346892** e o código CRC **3B32C0C3**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Kênia e Ricardo por todo auxílio e por torcerem profundamente pelas minhas conquistas. Às minhas irmãs Rafaela e Gabriela por me apoiarem durante todo o mestrado. À minha avó Farid, que mesmo não estando presente para vivenciar o encerramento dessa etapa, demonstrou orgulho desde seu início. Aliás, orgulho era o que sempre demonstrava, independente do caminho que todos da família decidíssemos trilhar. Por esse e outros incontáveis motivos, toda minha gratidão e amor. Agradeço às companheiras de casa, em Ouro Preto. Espero levar vocês para a vida. Ao Lucas, ao Pedro, e à Ingrid pela força durante os momentos de dificuldade, pela sensibilidade na escuta e principalmente, pela amizade e presença.

Agradeço a todas as minhas companheiras de laboratório. A convivência com vocês deixou o trabalho mais leve e prazeroso. A comunicação virtual durante a pandemia e a troca de experiências proporcionaram-me a sensação de acolhimento e foram fundamentais para manter a motivação. Obrigada pela empatia e altruísmo ao ajudarem nos experimentos que exigiam uma estadia prolongada no laboratório. Marina, Yasmim, André, Mayara, Paula e Aline vocês foram essenciais na conclusão desse processo.

Agradeço ao meu orientador Bruno Baêta e ao meu co-orientador Oscar Herrera pelo direcionamento, conhecimento transmitido e pelo tempo dedicado durante o processo da orientação. À banca de apresentação por toda contribuição com o presente trabalho. Agradeço à toda a equipe do PROAMB, discentes, docentes, à Chris da secretaria e à equipe do colegiado. Agradeço aos funcionários da UFOP, principalmente à Gracilene por deixar o nosso ambiente de trabalho limpo e pelo seu bom humor ao nos receber.

Finalmente, agradeço à UFOP, ao CNPq pela bolsa concedida, à CAPES e à FAPEMIG pelo financiamento da pesquisa.

"O cientista não estuda a Natureza porque isso é útil, estuda-a porque tem prazer nisso, e tem prazer nisso porque ela é bela. Se a Natureza não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la, e se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver. Claro que não estou a falar da beleza que atinge os sentidos, a beleza das qualidades e das aparências, não que subestime tal beleza, longe disso, mas não tem nada a ver com a ciência, estou a referir-me à beleza mais profunda que vem da ordem harmoniosa das partes, e que uma inteligência pura pode compreender."

Henri Poincaré

## RESUMO

No presente estudo realizou-se a co-digestão anaeróbia de três diferentes substratos para a produção de biogás. Tal processo tem por objetivo mitigar dois dos principais problemas ambientais que enfrentamos atualmente: os malefícios desencadeados na obtenção de energia de fontes não renováveis e no descarte inadequado de resíduos e efluentes, principalmente pela agropecuária. Os substratos utilizados foram a manipueira, o bagaço de mandioca e o esterco de gado leiteiro. A manipueira e o bagaço são gerados no processamento da mandioca, já o esterco de gado leiteiro resulta da criação do gado leiteiro. Ambos os setores são encontrados no sul do estado de Minas Gerais. Para a determinação das proporções de mistura experimentais realizou-se um planejamento de mistura em função da massa total de substratos no reator, a digestão ocorreu em batelada, à 35°C. Os melhores rendimentos de metano obtidos foram de 150,33 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> (114,46 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e 169,59 mLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>) para a condição contendo 100% manipueira (relação C/N = 14,04), 130,43 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> (93,84 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e 147,13 mLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>), para a condição contendo 66,7% de esterco, 16,7% de bagaço e 16,7% de manipueira (relação C/N = 34,84) e 71,25 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> (48,57 N mLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e 80,38 mLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>) para a condição contendo 100% de esterco (relação C/N = 17,28). Condições contendo uma proporção de bagaço elevada (acima de 33%) apresentaram relações C/N muito elevadas (acima de 52) desencadeando pH's abaixo de 5,44, elevadas produções de ácidos, com predominância de acético e butírico e falha no processo. Foram realizadas as modelagens cinéticas e a avaliação energética das condições que forneceram os melhores rendimentos de metano acumulado. Ambas as condições obtiveram os melhores ajustes cinéticos no modelo de multi estágios de Groot, provavelmente devido à composição mista dos substratos e ao formato sigmoidal da curva que melhor descreve as fases de crescimento dos microrganismos. A condição de co-digestão contendo maior proporção de esterco (66,7%) apresentou o maior rendimento energético (452,86 MJ.ton<sub>substrato</sub><sup>-1</sup>), sendo capaz de suprir 20% da demanda energética de uma indústria de processamento de mandioca.

**Palavras chave:** co-digestão anaeróbia; biogás; bagaço de mandioca; manipueira; esterco de gado.

## ABSTRACT

In the present study, the anaerobic co-digestion of three different substrates to produce biogas was investigated. This process aims to mitigate two of the main environmental problems that we face nowadays, the harms triggered by obtaining energy from non-renewable energy sources and the improper disposal of residues and effluents. Cassava wastewater, cassava bagasse, and dairy manure were the chosen substrates for the co-digestion. The cassava wastewater and cassava bagasse are generated in the cassava processing, the dairy manure is a result of the raising of dairy cattle. Both sectors are found in the South of the state of Minas Gerais. Mixture design was performed in the determination of proportion from each component, on basis of the total mass of substrate inside the reactor. The digestion occurred in batch and it was maintained at 35°C. The greatest methane yields were 150,33 NmLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup> (114,46 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD<sup>-1</sup> and 169,59 mLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup>) for the condition with 100% cassava wastewater (C/N ratio = 14,04), 130,43 NmLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup> (93,84 NmLCH<sub>4</sub>.COD<sup>-1</sup> and 147,13 mLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup>), obtained with 66,7% of dairy manure, 16,7% cassava bagasse and 16,7% cassava wastewater (C/N ratio = 34,84), and 71,25 NmLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup> (48,57 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD<sup>-1</sup> and 80,38 mLCH<sub>4</sub>.gVS<sup>-1</sup>) for the condition with 100% dairy manure (C/N ratio = 17,28). Experimental conditions containing high proportions of bagasse (above 33%) yielded high C/N ratios (above 52) resulting in low pHs (under 5,44), high acid productions, with a preponderance of acetic and butyric, and a process failure. Kinetics modeling and energy assessment for the bests conditions were performed. Both conditions were better adjusted to Groot's multi-stage model, probably due to mixed composition of substrates and the sigmoidal shape of the curve which can well describe the phases of bacterial growth. The condition containing the greatest amount of dairy manure in the mixture (66,7%) resulted in a better energy yield (452,86 MJ.ton<sub>substrate</sub><sup>-1</sup>). This yield is capable of supplying 20% of the energy demand of a cassava processing industry.

**Key words:** anaerobic co-digestion; biogas; cassava bagasse; cassava wastewater; dairy manure.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Bioprocessos e suas aplicações.....	17
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia.....	19
<b>Figura 3</b> - Distribuição de plantas de biogás no Brasil.....	32
<b>Figura4</b> -Produção dos principais países produtores de mandioca.....	34
<b>Figura 5</b> - Diagrama esquemático da produção de polvilho.....	36
<b>Figura 6</b> - Produção dos principais países produtores de leite .....	39
<b>Figura 7</b> - Estrutura molecular do amido (a) amilose, (b) amilopectina .....	43
<b>Figura 8</b> - Estrutura molecular da celulose.....	44
<b>Figura 9-</b> Grupos constituintes da hemicelulose (a) Xilana (b) Monossacarídeos.....	45
<b>Figura 10</b> - Percursos da lignina.....	45
<b>Figura 11</b> - Estados brasileiros que lideram a produção de mandioca e gado leiteiro .....	47
<b>Figura 12</b> - Proximidade entre os setores de criação de gado leiteiro e de processamento de mandioca no estado de Minas Gerais. ....	48
<b>Figura 13</b> – Representação do design de mistura .....	57
<b>Figura 14</b> - Distribuição de ácidos produzidos nas condições de mistura.....	69
<b>Figura 15</b> - Diagrama de Pareto de efeitos padronizados para as variáveis independentes esterco, bagaço de mandioca e manipueira e os seus efeitos nas variáveis respostas a) Rendimento de metano acumulado e b) Produção de AGV's totais .....	74
<b>Figura 16</b> - Produção acumulada de metano ajustada aos modelos cinéticos. a) Condição (3) contendo 100% Manipueira, b) Condição (8) contendo 66,67% Esterco 16,67% Bagaço e 16,67% Manipueira. ....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Resumo comparativo de trabalhos que realizam a co-digestão.....	26
<b>Tabela 2</b> - Pontos experimentais obtidos no planejamento de mistura.....	57
<b>Tabela 3</b> - Caracterização dos substratos.....	61
<b>Tabela 4</b> - Dados das condições de mistura obtidos experimentalmente .....	66
<b>Tabela 5</b> - Efeitos sinérgicos ou antagônicos das condições de co-digestão .....	66
<b>Tabela 6</b> - Comparativo com resultados de co-digestões encontradas na literatura .....	71
<b>Tabela 7</b> - Coeficientes de regressão e valor de p para as condições de mistura .....	73
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros cinéticos obtidos para as melhores condições de mistura .....	76
<b>Tabela 9</b> - Avaliação energética das melhores condições de mistura.....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS

CoDA – Co-digestão Anaeróbia  
DA – Digestão Anaeróbia  
AGV – Ácidos Graxos Voláteis  
ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica  
ANOVA - Análise de variância  
A/M - Alimento/Microrganismo  
Bag - Bagaço  
PBM – Potencial bioquímico de metano  
C/N - Carbono/Nitrogênio  
CSTR – Reator de Mistura  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
Est - Esterco  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
AAc – Ácido acético  
ABu – Ácido butírico  
HPLC – Cromatografia líquida de alta performance  
TDH– Tempo de detenção hidráulico  
IC – Carbono Inorgânico  
Man - Manipueira  
TCO – Taxa de Carregamento Orgânico  
PLA - Ácido polilático  
PME - Programa de Mobilização Energética  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
 $R^2$  adj – Coeficiente de determinação ajustado  
TRS – Tempo de retenção de sólidos  
SF – Sólidos fixos  
ST – Sólidos Totais  
SV – Sólidos Voláteis  
TC – Carbono Total  
TOC – Carbono Orgânico Total  
UASB - Reator anaeróbio de fluxo ascendente

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVOS .....	13
2.1.	Objetivo geral .....	13
2.2.	Objetivo específico .....	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1.	Contexto Ambiental .....	14
3.2.	Bioprocessos, produtos de valor agregado e aplicações .....	15
3.3.	Digestão Anaeróbia para conversão de resíduos .....	17
3.3.1.	Parâmetros que influenciam na Digestão Anaeróbia .....	19
3.3.2.	Co-digestão Anaeróbia .....	22
3.4.	Cinética da Co-digestão anaeróbia.....	27
3.5.	Planejamento de Mistura .....	30
3.6.	Histórico e cenário do Biogás no Brasil.....	31
3.7.	Mandioca.....	33
3.7.1.	Processamento da Mandioca .....	35
3.7.2.	Resíduo e efluente do processamento da mandioca.....	36
3.7.3.	Aplicações utilizando o resíduo e efluente do processamento da mandioca .....	38
3.8.	Pecuária .....	39
3.8.1.	Esterco animal.....	40
3.8.2.	Aplicações utilizando esterco de gado.....	41
3.9.	Substratos Lignocelulósicos e Celulo-amiláceo .....	42
3.9.1.	Amido .....	42
3.9.2.	Lignocelulósicos.....	43
3.10.	Conclusão da revisão da bibliográfica, justificativa e relevância do projeto .....	46
4.	METODOLOGIA .....	50
4.1.	Substratos e Inóculo.....	50
4.2.	Determinação de Sólidos Totais, Fixos, Voláteis e umidade.....	50
4.3.	Demanda Química de Oxigênio: refluxo aberto.....	51
4.4.	Determinação de Carbono e Nitrogênio.....	52
4.5.	Determinação do teor de Nitrogênio Kjeldahl .....	53

4.6.	Determinação do teor de Lipídios .....	54
4.7.	Determinação do teor de Extrativos .....	54
4.8.	Determinação do teor de Fenóis.....	55
4.9.	Determinação de íons .....	56
4.10.	Planejamento Experimental .....	56
4.11.	Ensaio de Digestão Anaeróbia .....	57
4.12.	Estudo cinético.....	58
4.13.	Estimativa energética da produção de biogás .....	59
5.	RESULTADOS.....	61
5.1.	Caracterização dos substratos .....	61
5.2.	Ensaio do Potencial Bioquímico do Metano .....	65
5.3.	Ajuste dos modelos estatísticos e análise de regressão .....	73
5.4.	Modelagem cinética da produção de biogás .....	75
5.5.	Estimativa energética da produção de biogás .....	78
6.	CONCLUSÃO.....	80
7.	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	82
8.	REFERÊNCIAS .....	83

## 1. INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial e a consolidação do sistema capitalista experienciamos um aumento populacional e a elevação da demanda por energia e bens de consumo, o que tem desencadeado uma crescente preocupação no âmbito ambiental devido aos danos causados ao planeta. Como por exemplo, as mudanças climáticas e a contaminação ambiental, as quais são acentuadas por atividades antropogênicas, associadas à exploração de recursos fósseis e à geração de gases do efeito estufa, apontados como um dos principais fatores do aquecimento global. A contaminação de ar, solo e águas ocorre devido ao descarte inadequado de resíduos e efluentes provindos da indústria e da agropecuária (Calijuri e Cunha, 2013; Geissdoerfer *et al.*, 2017).

A indústria de processamento da mandioca e a criação de gado leiteiro são dois setores vinculados à economia brasileira e geram resíduos e efluentes que, se manejados inadequadamente, podem contribuir para a degradação ambiental. O Brasil se encontra em quinto lugar dentre os maiores produtores de mandioca do mundo e em terceiro lugar na produção de leite (FAO, 2018a; b). O processamento da mandioca gera, dentre os seus resíduos, o bagaço de mandioca, que apresenta alta umidade, conteúdo amiláceo e celulósico. Uma parte desse resíduo é destinada à alimentação animal, porém, o restante é descartado no meio ambiente auto depurando-se rapidamente, liberando gases de efeito estufa na atmosfera e contaminando a qualidade do ar, água e solo (Glanpracha e Annachhatre, 2016; Panichnumsin *et al.*, 2012). O efluente líquido gerado nesse processo é denominado como manipueira e o seu descarte inapropriado, sem nenhum tratamento prévio é uma ocorrência no Brasil, o que culmina na poluição de rios, águas subterrâneas e solos, por infiltração (Sánchez *et al.*, 2017).

Dentre as preocupações levantadas pela atividade pecuária, a emissão de gases do efeito estufa possui destaque, pois apresenta uma participação de 18% da emissão global (Vries, de e Boer, de, 2010). O esterco é um resíduo gerado em grandes quantidades pelo setor e durante sua degradação ocorre a geração desses gases na atmosfera. Seu descarte em águas superficiais pode ocasionar a eutrofização e reduzir a diversidade da vida aquática e no solo pode resultar em rápida volatilização da amônia e lixiviação de nutrientes (Neshat *et al.*, 2017; Vries, de e Boer, de, 2010). Nesse contexto, a conversão desses resíduos em produtos de valor agregado, se torna essencial e promissora, uma das possibilidades dessa conversão se dá através da digestão anaeróbia (Paudel *et al.*, 2017; Zhang, M. *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbia é o processo de degradação da matéria orgânica (substrato), por microrganismos, a partir da conversão a biogás, mistura gasosa composta majoritariamente por dióxido de carbono e metano, que pode ser usado como biocombustível para produzir energia térmica e elétrica, podendo substituir fontes de energias não renováveis utilizadas atualmente (Jiraprasertwong, Maitriwong e Chavadej, 2019). O bom rendimento do processo para a geração do biogás depende fortemente da escolha apropriada de parâmetros como, balanceamento nutricional, pH, temperatura de operação, taxa de carregamento orgânico e tempo de retenção (Mao *et al.*, 2015). Outra forma de otimizar o processo da digestão, possibilitando o melhoramento de alguns desses parâmetros, se dá através da co-digestão anaeróbia.

A co-digestão anaeróbia consiste na utilização simultânea de um ou mais substratos, escolhidos com o intuito de complementar características inferiores que um substrato possa ter individualmente, facilitando assim, atingir o balanço nutricional ideal do sistema, e outras vantagens que irão, possivelmente, resultar em uma maior produção do biogás (Pellera e Gidakos, 2017). Ademais, a co-digestão amplia a variedade de matéria-prima a ser utilizada, o que pode garantir maior estabilidade no fornecimento de substrato para a digestão, possibilitando assim, a viabilização da implementação de plantas de metanização nos setores agroindustriais.

Nesse contexto, o presente trabalho busca investigar a co-digestão do bagaço de mandioca, da manipueira e do esterco de gado, em diferentes proporções e faixas de temperatura, com o intuito de obter a produção ótima de biogás, possibilitada pela mistura desses substratos. Dessa forma, dando um direcionamento nobre para esses resíduos e efluentes, além da utilização do gás para geração de energia, sendo esta, de fonte renovável e sustentável.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Investigar o potencial de produção de biogás através da co-digestão anaeróbia de resíduo e efluente do processamento da mandioca e esterco de gado leiteiro em condições mesofílicas.

### **2.2. Objetivo específico**

- Avaliar a digestão em batelada de diferentes proporções de mistura entre bagaço de mandioca, manipueira e esterco de gado, bem como cada substrato individualmente, em temperatura mesofílica;
- Determinar quais parâmetros otimizam a produção de biogás em termos de composição do substrato, através do planejamento de misturas;
- Determinar o modelo cinético que mais se ajusta aos dados experimentais e os parâmetros cinéticos da co-digestão anaeróbia da mistura de resíduos;
- Realizar uma estimativa do balanço energético do processo nas melhores condições de mistura obtidas.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Contexto Ambiental

A revolução industrial e a consolidação do capitalismo desencadearam um crescimento populacional significativo e uma exploração exarcebada do meio ambiente devido ao consumo energético e o consumo de bens essenciais e supérfluos, que aumentam substancialmente a cada ano. Associado a isso tem-se uma elevada preocupação ambiental, gerada pelas mudanças climáticas, disponibilidade de recursos não renováveis e emissão de poluentes.

Mudanças climáticas ocorrem naturalmente, porém têm sido intensificadas devido às atividades antropogênicas. As mudanças são notáveis dado ao aumento da temperatura média global, aumento no nível médio dos mares, derretimento de geleiras, dentre outros. Na queima de combustíveis fósseis ocorre a emissão de gases do efeito estufa. Esses gases têm sido uma das principais preocupações no âmbito ambiental, pois são apontados como a principal causa do aquecimento global (Calijuri e Cunha, 2013).

Diversos países têm se mobilizado para minimizar os efeitos do aquecimento global. O Brasil, em 2009, assumiu pela primeira vez a meta de redução dos gases do efeito estufa, junto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, na lei conhecida por Política Nacional sobre Mudanças Climáticas, com vencimento no ano de 2020, em que os objetivos pretendidos ainda não foram alcançados (CMA, 2019). Em 2015 o Brasil assinou o Acordo de Paris, com o mesmo intuito, visando a redução de 43% de emissão de gases do efeito estufa até 2030, comparativamente ao ano de 2005. Nesse contexto, o Brasil se comprometeu a restaurar 12 milhões de hectares de florestas e alcançar 45% de participação de energias renováveis na composição da matriz energética (Ministério do Meio Ambiente, [s.d.]).

Energias renováveis se tornaram um tópico de destaque no cenário energético global, sendo o biogás uma opção promissora, obtido através da digestão anaeróbia de efluentes e resíduos industriais, contribuindo, não só como fonte energética renovável, mas também no reaproveitamento desses materiais, muitas vezes dispostos de forma irregular, causando deterioramento ambiental (Jiraprasertwong, Maitriwong e Chavadej, 2019; Vasco-Correa *et al.*, 2018).

Os resíduos indevidamente descartados no meio ambiente, causam maus odores, contaminam o solo e águas subterrâneas, dentre outros. A Política Nacional de Resíduos

Sólidos é uma lei brasileira que visa enfrentar os principais problemas ambientais vinculados ao manejo inadequado dos resíduos, a partir da redução de resíduos gerados. Ela é também um incentivo à reciclagem e reutilização dos mesmos, abrangendo o tratamento de efluentes industriais (Ministério do Meio Ambiente, [s.d.]). Em alguns países, a importância dada à minimização dos impactos é ainda mais evidente. A Alemanha e a Suécia, por exemplo, implementaram uma política de zero resíduo nos aterros (Vasco-Correa *et al.*, 2018). A digestão anaeróbia desses resíduos, que passam a ser vistos como subprodutos, contribuem para uma economia circular biobaseada, isto é, que possui um fluxo circular e fechado de materiais, reduzindo o desperdício de recursos e energia, através do reaproveitamento dos mesmos (Geissdoerfer *et al.*, 2017).

### **3.2. Bioprocessos, produtos de valor agregado e aplicações**

No desenvolvimento da economia circular a biorrefinaria se apresenta como um elemento fundamental, já que a grande variedade de biomassa disponível oferece diversas possibilidades para atender às demandas humanas. É também capaz de fornecer, de forma eficiente, itens bio-baseados como produtos químicos, materiais e energia a partir de matéria prima renovável (Kumar e Yaashikaa, 2019).

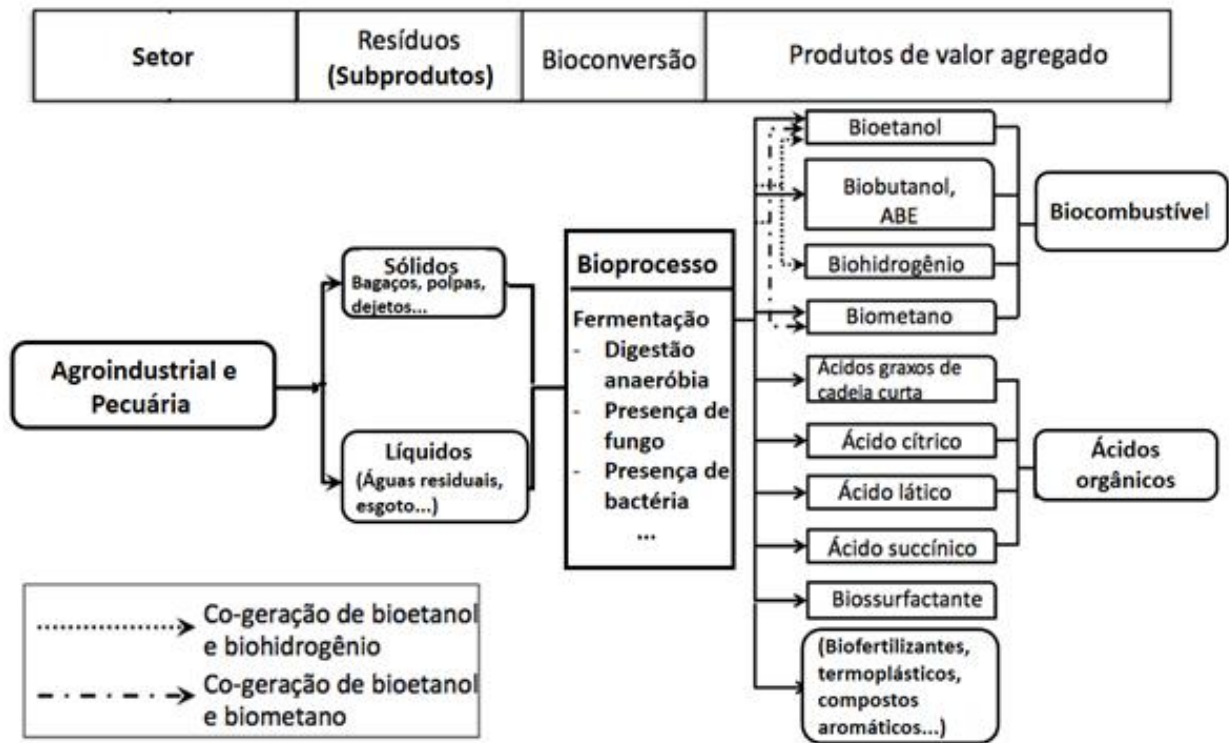
A maioria dos materiais, à base de carbono, é obtida a partir da biomassa por meios termoquímicos, como a pirólise, carbonização hidrotérmica e outros. Esses processos termoquímicos, às vezes, são caros e/ou não são ambientalmente amigáveis. Por esse motivo, a conversão de resíduos, em bioprodutos de valor agregado, tem sido explorada por meio de técnicas biológicas e consideradas mais sustentáveis. Os microrganismos, utilizados em tais técnicas de conversão, são capazes de quebrar as matérias complexas, presentes na maioria das biomassas, antes de convertê-las em material de valor agregado (Usmani *et al.*, 2021). A figura 1 demonstra essas possíveis conversões.

Uma das possibilidades de conversão reside na síntese de produtos químicos com base biológica. Os açúcares solúveis e outros nutrientes são primeiramente obtidos por meio de uma hidrólise enzimática ou catalítica, seguido por fermentação microbiana. Os dois processos podem ocorrer de forma separada ou com sacarificação e fermentação simultâneas (Straathof *et al.*, 2019; Xiong *et al.*, 2019). Dentre os produtos químicos destaca-se a xilose, ácidos orgânicos (ácido succínico, ácido lático, ácido cítrico, dentre outros). A xilose é um monossacarídeo obtido na despolimerização da celulose e da hemicelulose e pode ser utilizada na obtenção de xilitol através da hidrogenação. O xilitol, por sua vez, apresenta

aplicações como anti-congelante, resinas de poliéster insaturadas e adoçante alimentício (Ahorsu, Medina e Constantí, 2018; Calderon e Arantes, 2019; Dessie *et al.*, 2020). A produção do ácido succínico pode ser integrada na produção industrial das refinarias. Uma das formas de obtenção consiste na fermentação de açúcares na presença de fungos ou bactérias. Pode ser utilizado na substituição do anidrido maleico, derivado do petróleo, isso o torna bastante promissor. É precursor na produção de resinas, polímeros solventes, dentre outros (Corato, De *et al.*, 2018; Dessie *et al.*, 2020; Xiong *et al.*, 2019). O ácido láctico é obtido através da fermentação por bactérias da glicose presente no amido e na celulose. É o monômero presente no ácido polilático (PLA), utilizado na produção de plásticos biodegradáveis, demonstrando a sua importância fundamental para solução de alguns dos problemas ambientais. Possui aplicações na indústria farmacêutica, cosmética, de detergente e alimentícia (Ahorsu, Medina e Constantí, 2018; Xiong *et al.*, 2019). O ácido cítrico, obtido por fermentação, é um ácido orgânico fraco e serve à indústria alimentícia como agente aromatizante, acidificante e quelante (Xiong *et al.*, 2019).

Outra possibilidade é a utilização da rota biológica na conversão da biomassa para geração de energia, calor e biocombustíveis. Os açúcares presentes podem ser convertidos em etanol, butanol e biogás. O bioetanol é a maior fonte de combustível renovável utilizada no setor de transporte mundial. É obtido através da fermentação e a utilização de enzimas sendo responsável pela maior parte do seu custo, logo, estuda-se a utilização de enzimas com maior capacidade de degradação e a utilização de fungos apresentando diversidade enzimática (Usmani *et al.*, 2021). O butanol, obtido através da fermentação de resíduos agroindustriais, é um combustível que possui elevado conteúdo energético e baixa volatilidade e ainda possui vários desafios relacionados à sua produção e purificação (Martinez-Burgos *et al.*, 2021). O biogás é a combinação de gases obtidos pela digestão anaeróbia de matéria orgânica, e é composto por gases como hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e outros em menor quantidade. O biogás pode ser utilizado diretamente como fonte de calor e energia, já a sua utilização como biocombustíveis requer a separação e purificação dos gases para obtenção de biometano e biohidrogênio. O processo para a obtenção do biogás é conhecido como digestão anaeróbia (Usmani *et al.*, 2021).

**Figura 1-** Bioprocessos e suas aplicações



Fonte: (ZHANG, 2016), adaptado.

### 3.3. Digestão Anaeróbica para conversão de resíduos

Digestão Anaeróbica (DA) é um processo naturalmente desencadeado em ambientes úmidos, como por exemplo, aterros, pântanos e até mesmo no estômago de animais ruminantes. Ocorre através da decomposição da matéria orgânica presente, pela ação de microrganismos em ambientes anaeróbios (Vasco-Correa *et al.*, 2018). Os microrganismos, majoritariamente bactérias e arqueias, quebram a matéria orgânica, comumente denominada como biomassa, para gerar o biogás que é composto por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), além de produzir hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e vestígios de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) (Jiraprasertwong, Maitriwong e Chavadej, 2019; Wilkinson, 2011).

A digestão engloba processos metabólicos dos microrganismos em quatro etapas sequenciais descritas a seguir e sintetizadas na figura 2, sendo essas interdependentes umas das outras. A digestão só procede de forma eficiente se as taxas de degradação de todos os estágios trabalharem em equilíbrio. Caso o primeiro estágio seja inibido, os substratos necessários para os próximos estágios serão limitados e a produção de metano será comprometida e assim por diante (Gerardi, 2003).

Na prima etapa, de hidrólise, as bactérias fermentativas convertem a matéria orgânica, sendo esta, carboidratos, proteínas ou lipídios em compostos orgânicos mais simples, majoritariamente em ácidos graxos, glicose e aminoácidos que podem ser absorvidos pela célula bacteriana e posteriormente degradados (Gerardi, 2003; Mao *et al.*, 2015). Os microrganismos envolvidos nessa etapa são os mais beneficiados energeticamente em toda a reação e a etapa é definida como a etapa limitante do processo (Aquino e Chernicharo, 2005; Zhang *et al.*, 2014).

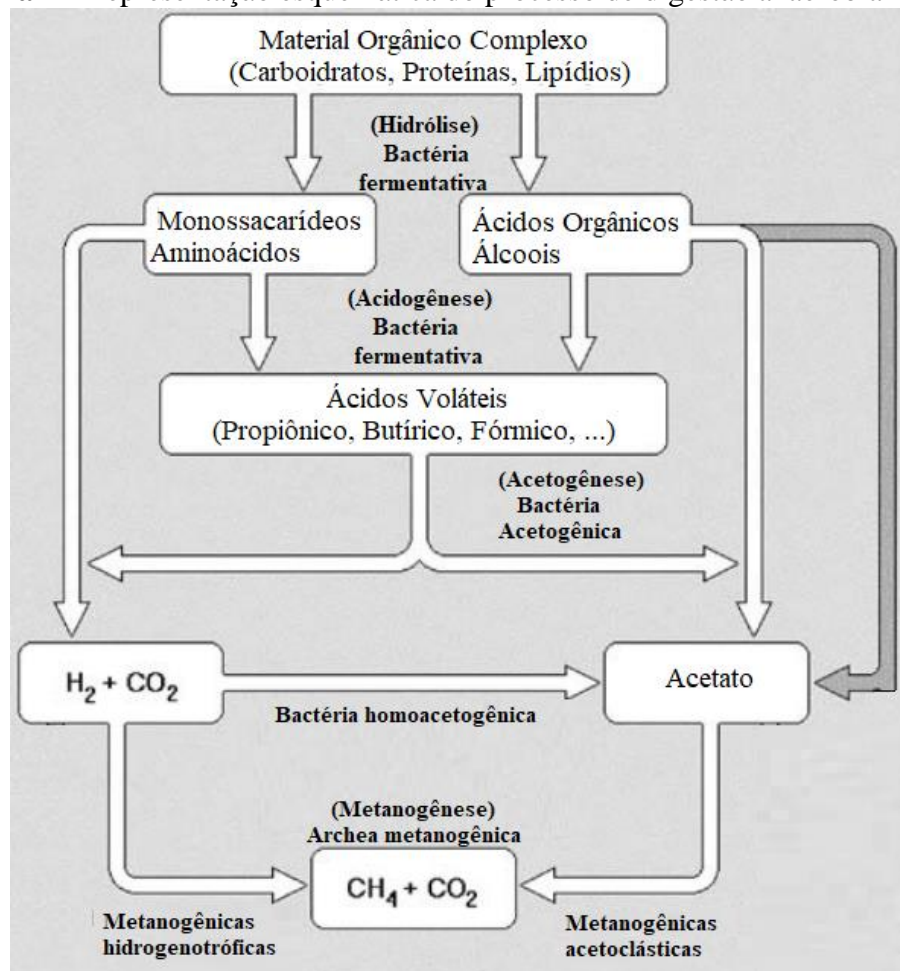
A acidogênese, segunda etapa da digestão, degrada as pequenas moléculas, os monômeros gerados na etapa anterior, formando ácidos orgânicos de cadeia curta, os quais possuem entre um e cinco carbonos, como ácido acético, propiônico, butírico além de subprodutos como amônia, álcoois, dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio. (Zhang *et al.*, 2014). Os microrganismos envolvidos nessa etapa apresentam taxa de crescimento elevada, logo, essa etapa se torna limitante caso o substratos não seja facilmente hidrolisado na etapa anterior (Aquino e Chernicharo, 2005). Alguns produtos obtidos nessa etapa podem ser diretamente utilizados na metanogênese, porém, ácidos graxos com cadeia que possuam mais de dois átomos de carbono precisam ainda ser convertidos na fase conhecida por acetogênese (Teghammar, 2013).

Na etapa consecutiva, acetogênese, os microrganismos envolvidos produzem acetato e concomitantemente, produzem também hidrogênio. Se o hidrogênio se acumula de forma significativa ocorre um aumento na pressão, o que resulta na perda de atividade desses microrganismos. Logo, por esse motivo, as bactérias acetogênicas sobrevivem apenas em ambientes com baixa concentração de hidrogênio. Sendo assim, é necessário que, esse resíduo metabólico gerado por elas, seja continuamente removido do sistema. Felizmente, algumas das reações acetogênicas consomem hidrogênio e os microrganismos acetogênicos crescem em uma relação de simbiose com as *arqueas* metanogênicas, que utilizam o H<sub>2</sub> e impedem que ocorra aumento de pressão parcial de hidrogênio no sistema, o que possibilita o crescimento dos microrganismos formadores de acetato (Gerardi, 2003).

Finalmente, na metanogênese, última etapa do processo, as *arqueas* metanogênicas são responsáveis por converter o ácido acético e parte do H<sub>2</sub> em biogás (CH<sub>4</sub> E CO<sub>2</sub>) (Vasco-Correa *et al.*, 2018). Quando a conversão é feita a partir do ácido acético, o processo é realizado pelas arqueas metanogênicas acêtoclásticas, que representam em torno de 70% da conversão total em biogás. Quando o H<sub>2</sub> é utilizado para converter o CO<sub>2</sub> em metano, o trabalho é realizado pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, que contribuem para 30% do biogás formado (Aquino e Chernicharo, 2005; Jiraprasertwong, Maitriwong e

Chavadej, 2019). Na digestão de alguns substratos, aqueles facilmente biodegradáveis, a metanogênese pode se tornar a etapa limitante do processo. Isso acontece porque a degradação pode gerar uma rápida acidificação, resultando numa queda brusca do pH e na inibição da atividade metanogênica (Ren *et al.*, 2014).

**Figura 2** - Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia



Fonte: (CHERNICHARO, 2015), adaptado.

### 3.3.1. Parâmetros que influenciam na Digestão Anaeróbia

Vários fatores afetam a eficiência da digestão anaeróbia, dentre eles, destacam-se, a temperatura de operação, o pH, a relação Carbono/Nitrogênio (C/N), a taxa de carregamento orgânico (TCO) e o tempo de retenção (Mao *et al.*, 2015).

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes durante a Digestão Anaeróbia, influenciando a atividade e crescimento dos microrganismos, a produção de metano e a qualidade do efluente gerado após a digestão. As faixas de temperaturas são classificadas como psicrófila, ocorrendo aproximadamente entre 4 e 15°C, mesofílicas, entre 20 e 40°C e

termofílicas, entre 45 e 70°C (Chernicharo, 2015). Operações psicrófilas demonstram a menor taxa de crescimento bacteriano, dentre as outras taxas de temperatura possíveis, sendo viáveis somente em países que possuem temperatura média anual muito baixas (Okudoh *et al.*, 2014). Operações sob temperatura termofílica apresentam vantagens como, taxa de crescimento bacteriano mais rápida, maior capacidade de suportar taxas de carregamento orgânico mais altas e por consequência, maior produtividade de biogás (Zhang *et al.*, 2014). As principais desvantagens, associadas á faixas de temperaturas mais altas, são: menor estabilidade do sistema a mudanças, comparativamente com temperaturas mesofílicas e maior demanda energética, devido ao aquecimento contínuo dos digestores (Chernicharo, 2015; Zhang *et al.*, 2014).

Outro fator de grande influência no desempenho do processo é o pH, que está diretamente relacionado com a alcalinidade total e os ácidos graxos no sistema. Dois fatores alteram o pH do sistema anaeróbio, sendo esses, os ácidos carbônicos, suas bases conjugadas e os ácidos graxos. Como citado anteriormente, ácidos graxos voláteis (AGV) são produtos intermediários, formados durante a digestão anaeróbia. Porém, quando a taxa de carregamento orgânico é muito alta, a produção de ácidos ocorre em uma velocidade mais alta do que as etapas metanogênicas, acêtolásticas e hidrogenotróficas conseguem consumi-los para gerar CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, resultando na diminuição do pH e possivelmente, inibição dos microrganismos e falha da digestão (Zhang *et al.*, 2014). Evitar que o sistema colapse consiste em evitar a variação do pH, que depende da capacidade tamponante do sistema, ou seja, da capacidade da alcalinidade presente no meio reacional neutralizar os ácidos formados, caso ocorra o acúmulo deles (Chernicharo, 2015).

O pH ótimo do processo depende, dos microrganismos envolvidos, bem como dos substratos utilizados. Microrganismos acidogênicos, possuem crescimento ótimo na faixa de pH entre 5.0 e 6.0, sendo mais tolerante à quedas de pH. Por outro lado, microrganismos metanogênicos possuem crescimento ótimo na faixa de pH entre 6.6 e 7.4, sendo mais sensíveis as mudanças de pH no meio, fazendo com que, baixos valores interrompam a produção de metano (Chernicharo, 2015). Devido às diferença entre as condições ótimas de crescimento para microrganismos acidogênicos e metanogênicos, a separação do sistema em dois estágios é um modo de operação bastante empregado, em que a hidrólise e a acidogênese ocorrem no primeiro estágio, seguida de acetogênese e metanogênese em um segundo estágio (Mao *et al.*, 2015).

A relação de C/N afeta a performance da digestão de maneira significativa. Essa relação se refere ao balanço de nutrientes necessários para adaptação e crescimento dos

microrganismos presentes no sistema. O valor ótimo para essa relação varia de acordo com o substrato escolhido e os microrganismos envolvidos. Em outras palavras, varia de acordo com o lugar de onde provém a fonte de inóculo a ser utilizada. Porém muitos autores relatam ter encontrado alta produção de biogás em relações C/N entre 20-40, podendo haver exceções (García-Gen, Rodríguez e Lema, 2014). Se a concentração de matéria orgânica for muito maior do que a quantidade de nitrogênio disponível, o que resulta em uma relação C/N elevada, o nitrogênio presente será insuficiente para manter a reprodução celular, acarretando em rápida degradação do nitrogênio e baixa produção de biogás. Por outro lado, se a quantidade de matéria orgânica disponível for baixa e a de nitrogênio alta, resultando em uma relação C/N excessivamente baixa, pode-se ocorrer acúmulo de nitrogênio na forma de  $\text{NH}_3$ . Se o meio não possuir capacidade tamponante poderá desencadear a inibição por amônia. A amônia, mesmo sendo essencial para o crescimento bacteriano, é tóxica em elevadas concentrações. Conclui-se então, que o ajuste da relação C/N é essencial para uma digestão anaeróbia estável e bem sucedida (Mao *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2014).

A taxa de carregamento orgânico, outro parâmetro que precisa ser regulado para um bom desempenho do processo, reflete o equilíbrio entre substrato e o inóculo. Com TCO mais altas o rendimento da produção de biogás aumenta até certo ponto, mas também pode perturbar o equilíbrio e a produtividade de biogás. Logo, um aumento na taxa, maior do que o sistema pode suportar, pode gerar acúmulo de ácidos graxos e conseqüentemente, inibição da atividade dos microrganismos produtores de biogás (Li, Chen e Wu, 2019; Mao *et al.*, 2015). A TCO ótima varia para cada sistema, de acordo com o substrato utilizado, características do reator, dentre outros (Chernicharo, 2015).

O tempo de detenção é o tempo necessário para que ocorra a completa degradação da matéria orgânica. Esse tempo depende da temperatura, composição do substrato, da TCO e está diretamente associado a taxa de crescimento bacteriano. Importantes parâmetros são o tempo de detenção celular e o tempo de detenção hidráulico (TDH). O tempo de detenção celular é definido como o tempo que o microrganismo permanece dentro do digestor, variações nesse tempo desestabilizam a performance do sistema anaeróbio. O TDH se refere ao tempo necessário para que o volume do reator seja preenchido, de acordo com a vazão que este será alimentado. Tempos curtos geralmente geram um acúmulo de AGV (Ácidos Graxos Voláteis), o que pode ser evitado ao reter a biomassa em reatores de alta taxa. Tempos elevados desencadeiam uma insuficiente utilização da matéria a ser digeridas pelos microrganismos (Mao *et al.*, 2015).



Todos os parâmetros citados apresentam grande influência na digestão anaeróbia e quando alcançado o valor ótimo para cada um deles, a remoção de matéria orgânica será eficiente, bem como a produção de biogás apresentará um maior rendimento. Como alternativa para melhorar a biodegradabilidade de alguns substratos, os pré-tratamentos podem ser utilizados antes da digestão anaeróbia. Por exemplo no caso dos resíduos lignocelulósicos e substratos mais complexos, como uma forma de tornar a biomassa mais acessível aos microrganismos, além de possibilitar um maior potencial de produção de gás. Como aspecto negativo, o pré tratamento pode perturbar a viabilidade econômica do processo. Outra maneira para melhorar o desempenho da DA, é através da co-digestão anaeróbia de substratos (Neshat *et al.*, 2017).

### **3.3.2. Co-digestão Anaeróbia**

A possibilidade de ocorrência da inibição da DA deriva, não só do excesso de nutrientes, mas também do desbalanceamento entre eles. Como já mencionado, são desejáveis valores razoavelmente altos da relação C/N, próximos ao ideal para cada sistema. Para transpor o problema gerado pelo desbalanceamento, evitando a adição de insumos químicos no sistema, iniciou-se a aplicação da Co-digestão Anaeróbia (CoDA) (Zhang *et al.*, 2014).

A CoDA consiste na mistura simultânea de dois ou mais substratos que se complementam para superar as desvantagens da digestão de um só substrato, fazendo com que o processo ocorra sem obstáculos que comprometam o seu desempenho. Co-substratos são escolhidos com o intuito de complementar as características inferiores que um substrato possa ter individualmente (Pellera e Gidaracos, 2017).

Dentre as vantagens da co-digestão tem-se o aprimoramento do processo de estabilização e capacidade tampão do sistema, diluição da concentração de eventuais inibidores, obtenção da umidade desejada no digestor, aumento da capacidade da taxa de carregamento orgânico, balanço de nutrientes e efeito positivo no sinergismo entre os microrganismos (Kainthola, Kalamdhad e Goud, 2019). Todos os fatores citados contribuem para uma digestão mais estável e maiores rendimentos na produção de metano. Por outro lado, a escolha imprópria de co-substratos, composição e sistemas operacionais podem ocasionar o desbalanceamento do sistema e a redução da geração do biogás (Siddique e Wahid, 2018). Entretanto, a escolha apropriada para co-substratos deve ser investigada experimentalmente, levando em consideração a grande possibilidade de substratos disponíveis, além da definição

dos parâmetros ótimos operacionais (Pellera e Gidarakos, 2017). Os fatores que afetam a performance da CoDA são os mesmos que afetam a digestão anaeróbia de monosubstratos.

A composição dos substratos a serem utilizados, considerando as vantagens e desvantagens associadas a cada um deles, possibilita uma combinação capaz de otimizar a relação C/N e gerar melhores desempenhos durante a digestão. Carboidratos estão presentes em todos os substratos em diferentes proporções, e são comumente encontrados em resíduos alimentícios e produtos associados ao cultivo. Na composição desses carboidratos tem-se, por exemplo, a celulose que apresenta uma difícil degradação, e também o amido, sendo mais facilmente degradado. Ambos demonstram um elevado potencial para produção de biogás (Siddique e Wahid, 2018). Os açúcares que compõe esses carboidratos são decompostos com a formação de AGV e a alta concentração desses açúcares pode ocasionar o acúmulo de ácidos, diminuição do pH e inibição da etapa de metanogênese. Entretanto, para uma CoDA balanceada é recomendado a utilização de substratos ricos em carboidratos com substratos que possuem menor concentração desses açúcares, possibilitando uma melhor digestibilidade e melhora da capacidade tamponante do sistema (Hagos *et al.*, 2017).

Substratos ricos em proteínas são ricos em energia e geram proporções relativamente altas de metano no biogás produzido, por serem uma boa fonte de nitrogênio. Dentre esses substratos destaca-se o esterco animal e efluentes da produção de etanol. Proteínas também são encontradas em resíduos alimentícios e esgotos, porém em menor quantidade. Ao serem degradadas, proteínas liberam íons amônio. Amônia e amônio em equilíbrio mantêm a estabilidade do processo; porém altas concentrações do amônio podem inibir as espécies metanogênicas, enquanto a amônia pode inibir a atividade de outros microrganismos envolvidos no processo. O ajuste da relação C/N através da CoDA pode mitigar esse problema (Hagos *et al.*, 2017).

Substratos com alta concentração de gordura são facilmente biodegradáveis e conseqüentemente utilizados para a produção de biogás. São encontrados em efluentes de matadouros, indústria de óleos e laticínios e possuem alta concentração de lipídios, o que pode ocasionar problema nos digestores, como bloqueio e adsorção dos microrganismos, influenciando negativamente a transferência de massa no sistema. Também se tem a presença de triglicérides, que ao serem degradados, geram ácidos de cadeia longa que em altas concentrações, juntamente aos lipídeos, podem ocasionar inibição microbiana. A mistura de substratos ricos em gordura (rapidamente degradáveis) e ricos em carboidratos (degradação mais lenta), pode otimizar o processo de digestão e aumentar a geração de biogás (Hagos *et al.*, 2017; Siddique e Wahid, 2018).

Como na digestão anaeróbia de um substrato, a temperatura também é um dos principais fatores para sobrevivência de microrganismos na co-digestão. Geralmente um aumento de temperatura acelera o processo de digestão, porém, necessita de mais energia e dificulta o controle. Em co-digestões com altas concentrações de amônia, o processo se torna mais instável em temperatura termofílicas. Temperaturas mesofílicas são favoráveis para uma diversidade muito mais alta de microrganismos do que temperaturas termofílicas. Além disso, microrganismos termofílicos sobrevivem em faixa de temperatura mesofílicas, só que apresentam crescimento mais lento; já os mesofílicos não sobrevivem em temperaturas muito elevadas (Hagos *et al.*, 2017).

Como já mencionado, o pH é um parâmetro essencial na digestão de monosubstratos, o mesmo acontece na digestão de co-substrato, porém, a co-digestão possibilita um pH mais estável, evitando acidificação extremas, o que pode garantir um bom desempenho do processo (Hagos *et al.*, 2017). A co-digestão também segue o mesmo padrão da monodigestão no que se refere à taxa de carregamento orgânico e ao tempo de detenção hidráulica. Valores considerados ótimos variam para diferentes processos de co-digestão. Para o TDH, se longo demais, pode ocasionar morte de microrganismos por falta de nutrientes, por outro lado, se curto demais, dependendo do sistema, pode ocasionar a retirada de microrganismos e falha no processo. A TCO também não deve ser baixa demais para não tornar o processo ineficiente, porém, há um limite para que não ocorra inibição. Entretanto, sistemas de co-digestão, podem ter capacidade de tolerar maiores TCO, como constatou Li *et al.* (2009), na monodigestão em batelada de resíduos de cozinha, em que houve falha no sistema em altas cargas ( $20 \text{ gSV.L}^{-1}$ ), devido à acidificação do meio. O mesmo não ocorreu ao co-digerir esse resíduo com esterco. A tolerância mais alta para a TCO em sistemas de co-digestão, estão associadas à estabilidade e capacidade tamponante que alguns substratos, em conjunto, podem proporcionar (Zhang *et al.*, 2013).

Chavadej *et al.*, (2019) investigaram a produção de hidrogênio e metano a partir da co-digestão anaeróbia utilizando a manipueira e bagaço da mandioca, variando a concentração de resíduo. O estudo foi feito em reator UASB em dois estágios, em temperaturas termofílicas, com TCO de  $10.29 \text{ kg.m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , com recirculação do efluente do segundo reator para o primeiro reator. Obtiveram produção ótima de gases utilizando a concentração de  $1200 \text{ mg.L}^{-1}$  de resíduo, no primeiro reator um gás composto por 42.4% de hidrogênio e resquícios de metano e no segundo reator um gás com 70.5 % de metano e resquícios de hidrogênio, além de uma percentagem de  $\text{CO}_2$  em ambos os estágios. Sendo a produção de hidrogênio e de metano,  $8 \text{ mLH}_2.\text{gDQO}_{\text{aplicada}}^{-1}$  e  $108.56 \text{ mLCH}_4.\text{gDQO}_{\text{aplicada}}^{-1}$ , respectivamente. Os autores observaram

que a adição de resíduo na manipueira, na concentração mencionada como ótima, aumentou a taxa de produção de H<sub>2</sub> em 42.5% e de CH<sub>4</sub> em 150% comparativamente a mono digestão da manipueira.

Esterco animal tem sido bastante empregado na co-digestão. É estabelecido como uma fonte de energia renovável, porém a mono-digestão do esterco foi diversas vezes associada a baixos rendimentos de produção de metano. A co-digestão de esterco com outros substratos tem se apresentado uma alternativa econômica para melhorar a eficiência dos processos para melhoramento da estabilidade (Mata-Alvarez *et al.*, 2014). Panichnumsin et al. (2010) investigaram a co-digestão do bagaço da mandioca com esterco de porco em diferentes proporções, obtendo maior produção de metano na proporção de 60:40 respectivamente, a relação C/N nessa proporção foi de 33 e o TDH de 15 dias. O reator utilizado foi o CSTR, e temperatura mesofílica para a reação, mantiveram a TCO constante de 3.5 KgSV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>. A produção máxima de metano alcançada foi de 0.31 m<sup>3</sup>.kgSV<sub>adicionado</sub><sup>-1</sup> e redução de sólidos voláteis de 61%. Os autores também testaram a digestão de cada substrato separadamente, e observaram que a co-digestão proporcionou um aumento de 41% no rendimento específico de metano, porém menor estabilidade do pH no meio.

Glanpracha et al. (2016) avaliaram a co-digestão do bagaço de mandioca com esterco de porco na proporção de 77:23, respectivamente, relação C/N de 35, em reator semi contínuo e temperatura mesofílica. Os pesquisadores testaram diferentes TCO obtendo uma produção ótima de metano de 0.38 m<sup>3</sup>.kgSV<sub>adicionado</sub><sup>-1</sup> na TCO de 6.0 KgSV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, remoção de sólidos voláteis de 82%, também constataram que o cianeto presente no bagaço foi degradado, sem apresentar efeitos inibitórios.

Apesar de diversas melhorias relatadas na literatura vinculadas a co-digestão, alguns autores já reportam uma diminuição na produção de metano na co-digestão comparativamente a mono digestão. Hashimoto (1983) investigou digestão de esterco de gado e de esterco de gado com palha de trigo, em batelada e escala laboratorial, constatando que a adição da palha diminuiu o rendimento de metano em 31%. Wall et al. (2014) digeriram chorume de bacias leiteiras e silagem de capim individualmente e em conjunto, obtendo melhores resultados na digestão da silagem de capim individualmente quando aplicada uma TCO de 3.5 kgSV.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>, tendo atingido um rendimento específico de metano de 398 LCH<sub>4</sub>.kgSV<sup>-1</sup>. Portanto, a escolha certa dos substratos e parâmetros de operações, é essencial para garantir uma elevada produção de metano na co-digestão. Na tabela 1, visualiza-se um resumo comparativo entre alguns trabalhos co-digestão anaeróbia e o desempenho de cada um no rendimento de metano.

**Tabela 1** - Resumo comparativo de trabalhos que realizam a co-digestão

Substrato	Condições	Resultados	Rendimento CH <sub>4</sub> mLCH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup>	Referência
Manipueira e Bagaço e mandioca	Reator UASB, dois estágios com recirculação, temperatura termofílica, TOC 10.29 kg.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> e variação da concentração de bagaço adicionada	A co-digestão aumentou a taxa de produção de H <sub>2</sub> em 42.5% e de CH <sub>4</sub> em 150% comparativamente a mono-digestão da manipueira	311	Chavadej et al. (2019)
Bagaço da mandioca e esterco de porco	Reator CSTR, temperatura mesofílica, TOC constante de 3.5 KgSV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> , variação das proporções de substrato	A co-digestão proporcionou um aumento de 41% no rendimento de metano quando comparado com a condição individual de cada substrato.	306	Panichnumsin et al. (2010)
Bagaço da mandioca e esterco de porco	Reator semi-contínuo, temperatura mesofílica, proporção de 77% de bagaço e 23% de esterco, relação C/N de 35, variação na TOC	TOC acima de 6.0 KgSV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ocasionaram acúmulo de AGV e diminuição no rendimento de metano. TOC de 9 kgSV.m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup> ocasionou falhas no sistema	380	Glanpracha et al. (2016)
Esterco de gado e palha de trigo	Batelada, temperatura termofílica e mesofílica, variando a proporção dos substratos	Adição da palha diminuiu o rendimento de metano em 31%. Melhor resultado obtido com esterco puro	350	Hashimoto (1983)
Chorume de bacias leiteiras e silagem de capim	Reator CSTR, temperatura mesofílica, variação na proporção de cada substrato e TOC	Maior rendimento de metano na digestão contendo somente silagem de capim	398	Wall et al. (2014)

### 3.4. Cinética da Co-digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia, como mencionado, envolve uma combinação de reações, sendo essas, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada uma das etapas apresenta microrganismos específicos envolvidos e diferentes velocidades de reação. O entendimento da cinética do processo, diretamente afetada pela taxa de crescimento de microrganismos, é fundamental para a otimização do desempenho de operação e melhoria no controle do processo (Giraldo-Gomez, 1991; Kythreotou, Florides e Tassou, 2014).

Diversos modelos já foram desenvolvidos para demonstrar a cinética da digestão, em que os parâmetros cinéticos são afetados pelo tipo de substrato, de reator e condições de reação, como pH e temperatura, já que todos esses fatores afetam a taxa de crescimento de microrganismos. Para experimentos em batelada, o modelo cinético de primeira ordem e o modelo de Gompertz tem sido os mais utilizados, devido à sua simplicidade para avaliar, tanto a remoção de substrato quanto a produção de biogás. Entretanto, alguns outros modelos como Stover-kincannon modificado e segunda ordem de Graus, dentre outros também já foram utilizados (Maleki, Bokhary e Liao, 2018).

Na co-digestão em batelada outros modelos têm se mostrado mais apropriados. Abudi et al. (2016) realizaram a mono e co-digestão de lodo ativado residual engrossado e palha de arroz, ambos com e sem pré-tratamento. Os experimentos foram realizados em batelada a temperatura de 37 °C e o modelo cinético proposto foi o de Gompertz modificado, apresentando um coeficiente de determinação elevado (maior que 0.99) para todos os casos. Também foi possível observar que a co-digestão teve uma taxa de digestão mais acelerada do que a mono-digestão para os experimentos com e sem pré tratamento.

Sawasdee et al. (2019) estudaram a co-digestão de glicose e glicerol em batelada, á 37 °C, variando as proporções de cada substrato. O modelo proposto para descrever a cinética de produção de metano foi o de Gompertz modificado. Ao término dos experimentos, o modelo se provou adequado e a melhor taxa de produção de metano foi obtida na mistura contendo 50% de cada substrato.

Devido à complexidade do processo anaeróbio, usar somente um modelo para descrever a cinética de degradação pode não ser muito preciso; portanto, a utilização e comparação de mais de um modelo torna a descrição mais confiável (Pan *et al.*, 2019).

Syaichurrozi et al. (2018) investigaram a co-digestão de *Salvinia molesta* e palha de arroz, em batelada, temperatura ambiente (aproximadamente 30°C), variando as proporções de cada substrato e o pH. O melhor resultado obtido (produção de biogás de 61.38 mL.gTS<sup>-1</sup>)

ocorreu no experimento contendo 40% de *Salvinia molesta* e 60% de palha de arroz, em pH 8. Os pesquisadores escolheram a melhor condição obtida para avaliar três diferentes modelos cinéticos, modelo de Gompertz modificado, cinético de primeira ordem e modelo de cone. A simulação contendo o modelo de cone, resultou a melhor previsão.

Pan et al. (2019) avaliaram a co-digestão de lodo de esgoto e resíduo alimentício em batelada, temperatura mesofílica (37 °C), variando a proporção de cada substrato e analisaram os resultados a partir de três modelos selecionados, Gompertz modificado, o modelo de dois substratos e o modelo de cone. Concluíram que o melhor resultado foi obtido ao utilizarem 50% de cada substrato e o modelo que mais se adequou aos dados experimentais foi o modelo de cone.

Paranhos et al. (2020) constataram que o modelo que melhor se ajustou a co-digestão em batelada e temperatura mesofílica de sabugo de milho e excreta de aves foi o modelo de multi-estágios de Groot, provavelmente devido a adaptação microbiana á lignina.

Dentre alguns dos modelos encontrados na literatura para descrever a co-digestão anaeróbia, observa-se que os modelos que se destacaram foram o Modelo Cinético de primeira ordem, Modelo de Gompertz modificado, Modelo de Cone, e Modelo de multi-estágios de Groot. No presente estudo optou-se por investigar também o modelo de multiestágios.

O Modelo Cinético de primeira ordem, equação 1, considera a hidrólise como a etapa limitante e que controla todo o processo da digestão anaeróbia, o que ocorre principalmente na digestão de substratos complexos (Donoso-Bravo, Pérez-Elvira e Fdz-Polanco, 2010; Sanders, 2001). O modelo não estima a fase lag e a produção de metano específica, sendo essas as desvantagens do modelo (Lima *et al.*, 2018).

$$y(t) = ym (1 - e^{-kht}) \quad (1)$$

Em que na equação 1  $y(t)$  é o biogás acumulado durante o tempo em dias de digestão dado em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $ym$  a produção potencial de biogás, também em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $t$  é o tempo acumulado para a produção de biogás em dias e  $kh$  a constante da taxa de hidrólise (dias<sup>-1</sup>).

O Modelo de Gompertz modificado está demonstrado na equação 2, sendo  $y(t)$  o biogás acumulado durante o tempo em dias de digestão dado em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $ym$  a produção potencial de biogás, também em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $\mu$  é a taxa máxima de produção de biogás dada em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>.dia<sup>-1</sup>),  $\lambda$  é o tempo de duração da fase lag ou período

mínimo para a produção de biogás em dias e  $t$  é o tempo acumulado para a produção de biogás em dias.

O modelo de Gompertz modificado permite estimar parâmetros importantes da digestão anaeróbia, como fase lag, produção acumulada e taxa de produção específica de metano (Lima *et al.*, 2018). O modelo assume que o biogás produzido em batelada corresponde á taxa de crescimento de bactérias metanogênicas no sistema (Moharir *et al.*, 2020).

$$y(t) = ym \times \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{\mu \times 2.718282}{ym} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

O modelo de cone, equação 3, é utilizado principalmente para substrato particulado na presença de microrganismos ruminais (Lima *et al.*, 2018). O modelo estima a taxa específica de produção de metano, a produção máxima de metano e indica a presença ou ausência de fase lag, através da constante de cone ( $n$ ) (Groot *et al.*, 1996).

$$y(t) = \frac{ym}{1 + (k \times t)^{-n}} \quad (3)$$

Na equação 3  $y(t)$  representa o biogás acumulado durante o tempo em dias de digestão dado em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $ym$  a produção potencial de biogás, também em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $t$  é o tempo acumulado para a produção de biogás em dias,  $k$  a constante da taxa de produção de metano (dias<sup>-1</sup>) e  $n$  é o fator de forma, constante do modelo de cone.

O modelo de multiestágios, equação 4, demonstra o comportamento de produção de biogás em dois ou mais estágios e suas interações, considerando que o que acontece no primeiro estágio afeta o estágio subsequente e assim por diante (LÓPEZ *et al.*, 2010).

$$y(t) = AS [1 - \exp(-k_1 t)] + AI [1 - \exp(-k_2 t)] + AIS \left[ 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} - \frac{k_1 \exp(-k_2 t)}{k_1 - k_2} \right] \quad (4)$$

Sendo  $y(t)$  o biogás acumulado durante o tempo em dias de digestão dado em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $AS$ ,  $AI$  e  $AIS$  as produções acumuladas de metano em cada estágio (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>) e  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes cinéticas.

O modelo de multiestágios de Groot, equação 5, é indicado quando se tem muitos pontos experimentais e que apresentem desvios da tendência da curva. O desvio surge como resultado da fermentação de diferentes componentes, em que alguns podem ser fermentados



mais rapidamente que outros. O modelo assume a existência de duas ou mais fases, em que as fases são independentes, não existindo interações entre elas (LÓPEZ et al., 2010).

$$y(t) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 + \frac{B_i C_i}{t^{C_i}}} \quad (5)$$

Para a equação do modelo de multi-estágios de Groot  $y(t)$  é o biogás acumulado durante o tempo em dias de digestão dado em (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>),  $A_i$  (NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup>) representa a produção assintótica de gás,  $B_i$  é o tempo após a incubação em que metade da quantidade assintótica de gás foi formada (dias) e  $C_i$  é uma constante que determina a nitidez da característica de comutação do perfil, referentes a fase  $i$ . O número de fases é dado por  $i$ .

### 3.5. Planejamento de Mistura

Atualmente os processos de manufatura de produtos envolvendo formulações são feitos a partir de misturas. São eles: produtos químicos, fármacos, alimentos, dentre outros. Essas misturas consistem em diferentes proporções dos constituintes ou ingredientes que irão compor o produto final. Algumas vezes, otimizar um processo de mistura pode ser complexo devido ao número de componentes e possibilidade existentes. Dessa forma, o planejamento de mistura pode auxiliar no direcionamento e análise dos experimentos de mistura, proporcionando vantagens como aumento no rendimento do processo, redução da variabilidade, do tempo de desenvolvimento e custos envolvidos (Eriksson, Johansson e Wikström, 1998; Rahman *et al.*, 2019).

O planejamento de mistura é uma classe de desenho experimental em que a resposta depende da proporção relativa dos componentes, sendo essas as variáveis mais importantes. A quantidade total de material é mantida constante, logo, a soma de todos os componentes chega sempre ao mesmo valor e um componente não pode ser manipulado de forma independente aos outros da mistura (Eriksson, Johansson e Wikström, 1998; Prakasham *et al.*, 2009). Os planejamentos de mistura mais comumente utilizados são linear, quadrático e cúbico especial, sendo os dois últimos do tipo simplex centroide. O que varia entre cada um desses tipos é o número de experimentos, sendo o linear mais utilizado para testes de triagem e o cúbico e quadrático mais relevantes para a otimização. No planejamento quadrático tem-se 10 pontos experimentais, a representação desse tipo de planejamento encontra-se na figura 10 na seção 4.12 (Eriksson, Johansson e Wikström, 1998).

Uma possibilidade de aplicação do planejamento de mistura se dá na co-digestão anaeróbia. Como nesse tipo de digestão são utilizados mais de um substrato para produção do biogás, é importante explorar quais quantidades de cada componente induzem melhores resultados. Nesse contexto Rahman et al. (2019) utilizaram o método quadrático, simplex centroide aumentado para planejar os experimentos em batelada, obtendo o melhor resultado na produção de metano ( $48.5 \text{ NLCH}_4.\text{kgSV}^{-1}$ ), na mistura contendo 66.68% de lama prensada da cana de açúcar, 16.665% de excremento de aves e 16.665% de bagaço da cana de açúcar). O método também permitiu observar quais componentes causavam efeito sinérgico ou antagônico no processo.

### **3.6. Histórico e cenário do Biogás no Brasil**

A crise do petróleo em 1979 no Brasil fez com que o biogás chegasse ao país e em 1982 o governo desenvolveu o Programa de Mobilização Energética (PME), em que citava o biogás como alternativa energética e com o intuito de substituição dos derivados do petróleo por combustíveis alternativos nacionais. O conhecimento a respeito da tecnologia era escasso e a mão de obra especializada era quase inexistente; dessa forma, ocorreram problemas operacionais tornando os biodigestores inviáveis e a implementação interrompida (CIBIOGÁS, 2020a).

O surgimento de pautas ambientais na década de 90 e o estabelecimento de metas para redução dos níveis de emissões acordados no tratado conhecido como Protocolo de Kyoto fez com que o biogás voltasse a ser tema de discussão como alternativa para a redução de gases do efeito estufa. Para encorajar os países a alcançarem suas metas foi desenvolvido o mercado de créditos de carbono. O crédito de carbono representa a geração de créditos que podem ser comercializados ao absorver ou deixar de emitir uma tonelada de carbono equivalente. Carbono equivalente é um conceito que representa todos os gases do efeito estufa em somente uma unidade (IPAM, [s.d.]).

Em 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos foi instituída com o intuito de reduzir a geração de resíduos sólidos, o que fez com que os biodigestores surgissem como uma alternativa de direcionamento para esses resíduos que poderiam ser utilizados como fonte de energia. Em 2012 a aprovação da resolução N.º 482 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) autorizando os brasileiros a gerar sua própria energia elétrica de fontes renováveis e a elaboração do Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na

Agricultura ocasionaram um aumento da implementação de novos biodigestores (CIBIOGÁS, 2020a). O tratado do Acordo de Paris para combater a crise climática e o comprometimento dos países em reduzir as emissões de gases do efeito estufa, motivou o Brasil a instituir em 2017 a Política Nacional de Biocombustíveis, também conhecida como RenovaBio. A RenovaBio estabelece metas de descarbonização para o setor de combustíveis e energia, incentivando a participação de biocombustíveis na matriz energética de transporte do país. Desde então, a exploração da tecnologia provinda do biogás e do biometano segue em ascensão (Biocombustíveis, 2020).

Em 2019 o Brasil possuía 548 plantas de biogás, sendo 521 em operação e o restante em fase de implementação ou reforma. As plantas são categorizadas em grande, médio e pequeno porte, existindo até o ano mencionado 30 plantas de grande porte, 83 de médio porte e 408 de pequeno porte. A distribuição de plantas de biogás no Brasil apresenta-se na figura 3.

**Figura 3 - Distribuição de plantas de biogás no Brasil**



Fonte: (CIBIOGÁS, 2020).

Apesar do baixo número de plantas de grande porte elas representam 77% do volume total de biogás produzido. A maior parte das plantas de biogás o utilizam para geração de

energia elétrica (84%), 14% utilizam para geração de energia térmica, 1% para geração de biometano e 1% para energia mecânica. Os substratos utilizados são majoritariamente provindos da agropecuária (80%), das indústrias (12%) e estação de tratamento de esgoto e resíduo sólido urbano (8%) (CIBIOGÁS, 2020b). Os números apontam uma perspectiva de crescimento para o setor de geração de biogás nos próximos anos, principalmente as plantas que utilizam resíduos agrícolas e agropecuários para geração do biocombustível. Dessa forma estudos que visam otimizar condições de operação para melhorarem a digestão anaeróbia de diferentes resíduos são de extrema importância e devem ser cada vez mais explorados. Vários setores da indústria agropecuária e agrícola possuem resíduos com alta capacidade de produção de biogás que atualmente são descartados e destinados de forma inadequada. Como, por exemplo, o setor da produção de amido da mandioca e da pecuária, o qual é responsável por gerar resíduos com alto potencial de impacto ambiental, sendo o processo de digestão anaeróbia uma alternativa para tratamento desses resíduos.

### 3.7. Mandioca

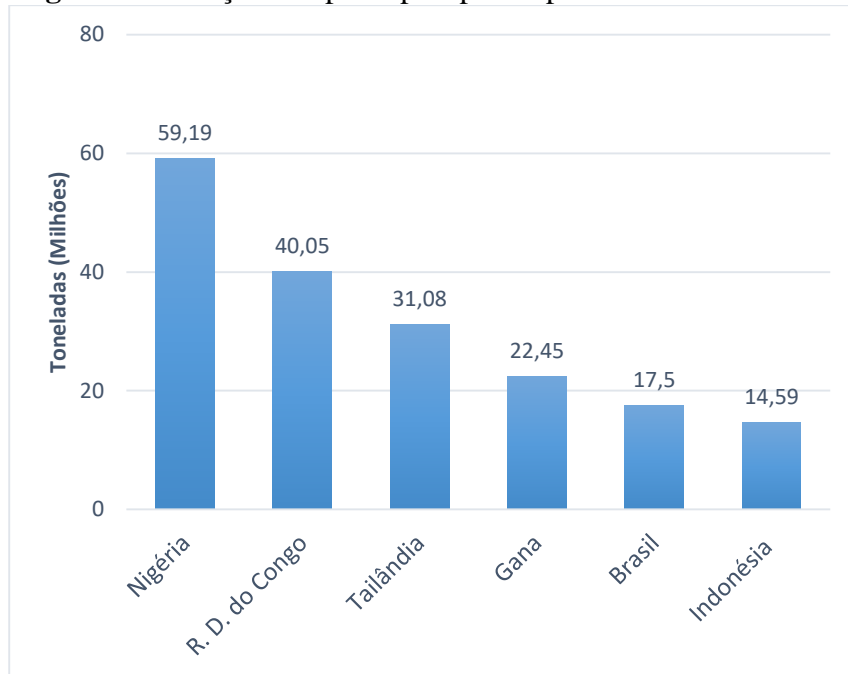
A mandioca, nome científico *Manihot esculenta Crantz*, é originária da Amazônia. É uma planta perene por possuir ciclo de vida longo e arbustiva devido ao seu pequeno porte (Zhang, M. *et al.*, 2016). Possui uma parte aérea e uma parte subterrânea, a raiz tuberosa, sendo esta, a parte comestível da planta, rica em amido e pobre em termos proteicos (Pandey *et al.*, 2000).

A mandioca é muito cultivada em países em desenvolvimento, que possuem clima tropicais e subtropicais, principalmente países da América do Sul, África e sul da Ásia, devido à sua fácil adaptação. Cresce em solos pouco férteis e degradados, não necessitando da utilização abundante de insumos agroquímicos, As mandiocas são resistentes aos climas secos e possuem baixa pegada hídrica comparativamente com outras plantas cultiváveis (Gerbens-Leenes, Hoekstra e Meer, 2009; Okudoh *et al.*, 2014; Pandey *et al.*, 2000; Zhu, 2015). É a quarta mais barata fonte energética de carboidratos, ficando atrás somente do arroz, da cana de açúcar e milho (Zhang, M. *et al.*, 2016).

A mandioca se apresenta em quinto lugar dentre os alimentos cultiváveis mais produzidos no mundo e serve como alimento base para milhões de pessoas em diversos países (FAO, 2019). A produção mundial da mandioca alcançou 300 milhões de toneladas em 2019, sendo o Brasil o quinto maior produtor com sua produção anual estimada em cerca de 17,5 milhões de toneladas, ficando atrás somente da Nigéria, República Democrática do Congo,

Tailândia e Gana, de acordo com a Food and Agriculture Organization of the United Nations e apresentado na figura 4.

**Figura4** -Produção dos principais países produtores de mandioca



Fonte: (FAO, 2019), adaptado.

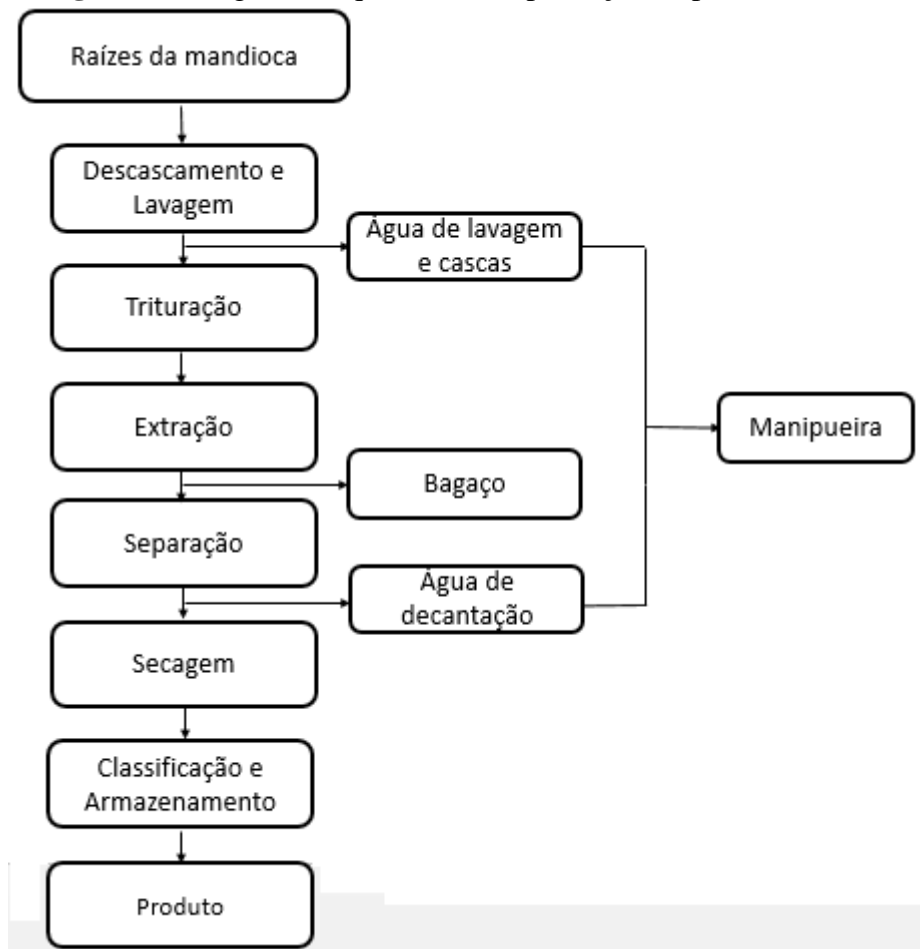
A raiz é processada em forma de chips, pelotas, farinha e álcool e é utilizada como matéria prima para a indústria de alimento, têxtil, farmacêutica, de papel e possui também aplicação biotecnológica em ascensão para obtenção de produtos de valor agregado. Porém, a maior parte da produção é destinada para alimentação humana. (BUDDHAKULSOMSIRI et al., 2018; PANDEY *et al.*, 2000). Segundo a EMBRAPA, no Brasil, a forma de processamento mais comumente utilizada da mandioca, é para obtenção da farinha, seguido da produção de amido (MATSUURA et al., 2003). O amido da mandioca, é também conhecido como fécula, polvilho doce ou goma. O termo fécula é utilizado para se referir ao amido extraído industrialmente da mandioca, que apresenta essa denominação por ser proveniente de partes subterrâneas da planta (tubérculos). O termo polvilho doce é utilizado para denominar o amido da mandioca obtido artesanalmente. Logo, o polvilho doce e a fécula são quimicamente o mesmo produto amiláceo, porém, a etapa de secagem do polvilho ocorre naturalmente ao sol e a secagem da fécula ocorre artificialmente. Já o polvilho azedo tem como base o polvilho doce, porém modificado por processo de fermentação, apresentando características diversas (DE MATTOS et al., 2006; MATSUURA et al., 2003).

### 3.7.1. Processamento da Mandioca

O processamento da mandioca para obtenção do polvilho consiste na utilização de diversos equipamentos para condução das etapas necessárias e ocorre a geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos durante essas etapas (SÁNCHEZ *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016).

Inicia-se com a descarga das raízes da mandioca para um sistema de remoção de cascas e simultânea lavagem para eliminação de impurezas. Logo após, a mandioca já descascada é encaminhada para a etapa de trituração através de lâminas, causando o rompimento celular e consequente liberação do amido. A massa formada é então encaminhada para a etapa de extração, que consiste na utilização de peneiras cônicas rotativas de diferentes diâmetros, realizando em cada estágio uma lavagem e separação do amido, obtendo ao final o bagaço e o leite de amido. Em seguida, passa por uma centrifuga ou hidrociclones para separar a fração líquida, da sólida. O líquido contendo o amido segue para mais uma etapa de separação, geralmente em tanques de decantação, provocando a deposição do amido ao fundo, sobreposto pela água contendo impurezas. Após a separação da água, inicia-se a etapa de secagem, sendo esta natural, ao sol (para o polvilho doce) ou em secadores artificiais (no caso da fécula). O amido seco obtido passa pela etapa de classificação para retirada de grãos com granulação excessiva e pode então, ser inspecionado, acondicionado e armazenado. Para a produção do polvilho azedo, o leite de amido permanece no tanque de decantação até o aparecimento de bolhas e aumento da acidez, podendo variar de 3 a 60 dias ou mais (HANSUPALAK *et al.*, 2016; MATSUURA *et al.*, 2003; SÁNCHEZ *et al.*, 2017). Um resumo do processamento está apresentado no diagrama esquemático na figura 5.

**Figura 5** - Diagrama esquemático da produção de polvilho



Fonte: (EMBRAPA, 2003; Martinez-Burgos et al, 2021).

Com o crescimento das indústrias que utilizam a mandioca como matéria prima, uma grande quantidade de efluentes e resíduos é gerada. O processo requer a utilização excessiva de água, em torno de 20 m<sup>3</sup> para cada tonelada de amido produzida. Portanto, o processamento de 1 tonelada de raiz de mandioca, origina aproximadamente 8.85-10.62 m<sup>3</sup> de água residual, 0.93-1.12 toneladas de bagaço e uma pequena quantidade de casca 0.0053-0.0064 toneladas (Pandey *et al.*, 2000; Papong *et al.*, 2014; Zhang, M. *et al.*, 2016).

### 3.7.2. Resíduo e efluente do processamento da mandioca

O efluente líquido gerado no processo é comumente denominado no Brasil como manipueira. A manipueira é fonte de elevada preocupação ambiental devido ao grande volume de geração e à elevada carga orgânica (PAIXAO et al., 2000). São gerados dois tipos de efluentes líquidos: o primeiro é gerado após a etapa de lavagem e descascamento e o segundo é gerado após a etapa de separação, por decantação, e contém alta demanda química

de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio, (DBO) (Pandey *et al.*, 2000; Papong *et al.*, 2014; Zhang, M. *et al.*, 2016). Muitas indústrias reutilizam a maior parte da água gerada na primeira etapa - a etapa de lavagem e descascamento - na etapa de separação, reduzindo um pouco o consumo hídrico do processo. O efluente final é constituído majoritariamente por água, amido, minerais, fibras, compostos cianogênicos e uma alta concentração de matéria orgânica (SÁNCHEZ *et al.*, 2017).

No Brasil o descarte inapropriado, sem nenhum tratamento prévio, ocorre em diversas indústrias de pequeno porte, poluindo assim, rios e águas subterrâneas, diminuindo o nível de oxigênio dos mesmos devido à alta DQO e DBO (SÁNCHEZ *et al.*, 2017). Solos são contaminados por infiltração, ocasionando danos não só ao meio ambiente, mas também ao setor produtivo, na agricultura e na criação de gado (PAIXAO *et al.*, 2000). Compostos cianogênicos, presentes na manipueira, provêm da presença de glicosídeos na planta, mais especificamente, linamarina, que se hidrolisa facilmente a ácido cianídrico, pela ação enzimática da linamarase. O ácido cianídrico apresenta toxicidade extrema e alta solubilidade em água, podendo, mesmo em baixas doses, ser letal aos seres humanos e animais (Maroneze *et al.*, 2014).

O bagaço, ou massa, como denominado pelos produtores de indústrias de pequeno porte, se refere ao resíduo sólido gerado no processo após a etapa de extração. O principal componente do bagaço é o amido, em torno de 50-60% da composição total, em peso seco, também é composto por fibras, majoritariamente celulose (15-18%), hemicelulose (4-5%), lignina (2-3%), uma pequena parcela de proteína (1,5-2%), e açúcares redutores (0.4-0.5%) (Divya Nair, Padmaja e Moorthy, 2011; Glanpracha e Annachhatre, 2016).

Alguns autores reportam que o bagaço não apresenta compostos cianogênicos em sua composição (Pandey *et al.*, 2000); já outros reportam que, mesmo após o processamento, uma pequena fração se mantém, podendo ser encontrada na forma de cianidrina ou ácido cianídrico (Glanpracha e Annachhatre, 2016). O bagaço também apresenta umidade elevada, em torno de 60-85%, o que somado com a quantidade de amido, torna o processo de secagem extremamente difícil, ineficiente e de alto custo (Pandey *et al.*, 2000; Sriroth *et al.*, 2000).

Apenas uma pequena parte do resíduo gerado é destinada à alimentação animal de baixo custo, porém, a possibilidade de conter cianeto em alguma de suas formas e baixo conteúdo proteico, torna-o ainda menos atrativo para essa destinação (Pandey *et al.*, 2000; Panichnumsin *et al.*, 2012). A maior parte é descartada no meio ambiente, ocasionando diversos danos ambientais. Como dificilmente o bagaço seca completamente, a umidade faz com que estrague rapidamente no ambiente quente e úmido, causando fortes odores. (Li e



Zhu, 2011; Zhang, M. *et al.*, 2016). Em condições anaeróbias, libera metano e dióxido de carbono na atmosfera, afetando a qualidade do ar, além de produzir chorume que contamina águas subterrâneas e solo (Ghimire, Sen e Annachhatre, 2015; Glanpracha e Annachhatre, 2016).

### **3.7.3. Aplicações utilizando o resíduo e efluente do processamento da mandioca**

Devido aos danos ambientais gerados pelos resíduos e efluentes do processo de produção do amido da mandioca, tem ocorrido uma ascensão nos esforços que visam a conversão dos mesmos em produtos de valor agregado, como biocombustíveis, ácidos orgânicos e outros bioprodutos (Zhang, M. *et al.*, 2016). O desenvolvimento de bioprocessos pode contribuir para o setor agro-industrial, tornando-os mais eficientes e sustentáveis em termos de recursos, além de impactar positivamente na imagem da empresa no mercado, o que é fundamental para competitividade (Moshi *et al.*, 2015; Zhang, M. *et al.*, 2016).

Como mencionado, o resíduo e o efluente podem ser utilizados para produção de ácidos e outros compostos orgânicos, que por sua vez, podem ser utilizados na indústria farmacêutica, química e alimentícia. Hasan *et al.* (2015) investigaram a produção de ácidos graxos voláteis, a partir da manipueira, obtendo um pico de produção em 45 horas, pH 5,9 e com predominância de 63% de ácido acético, além de diminuição nos níveis de cianeto e DQO e adicional produção de biogás (0,53 ml.h<sup>-1</sup>). Produção de ácido cítrico a partir da fermentação do bagaço de mandioca e outros resíduos agroindustriais por uma cultura de fungos, foi examinado por Vandenberghe *et al.* (2000), obtendo uma produção máxima a partir da mandioca de 88 g.kg<sup>-1</sup> em peso seco. Recentemente, o estudo conduzido por Chen *et al.* (2020), produziu ácido láctico utilizando o bagaço da mandioca sacarificado e co-fermentado por cultura mista, obtendo 112,5 g.L<sup>-1</sup>. A produção de ácido succínico, biossurfactantes e compostos orgânicos como biofertilizantes, termoplásticos, compostos aromáticos, dentre outros, já foram investigados (Pandey *et al.*, 2000; Teixeira *et al.*, 2012).

Materiais que possuem estrutura lignocelulósica apresentam uma alta disponibilidade como fonte de energia renovável barata, por esse motivo, outro destino comum dado para esses potenciais poluidores, são a sua utilização na produção de biocombustíveis (Zhang, M. *et al.*, 2016). Siritwong *et al.* (2019) testou a hidrólise a frio, seguida da etapa de sacarificação e fermentação simultâneas para produção de etanol a partir do bagaço de mandioca gerado na produção de amido, os pesquisadores propuseram que a partir de 3,65 kg de bagaço, pode-se produzir 1kg de etanol. Huang *et al.* (2019) demonstrou a viabilidade de produzir butanol a

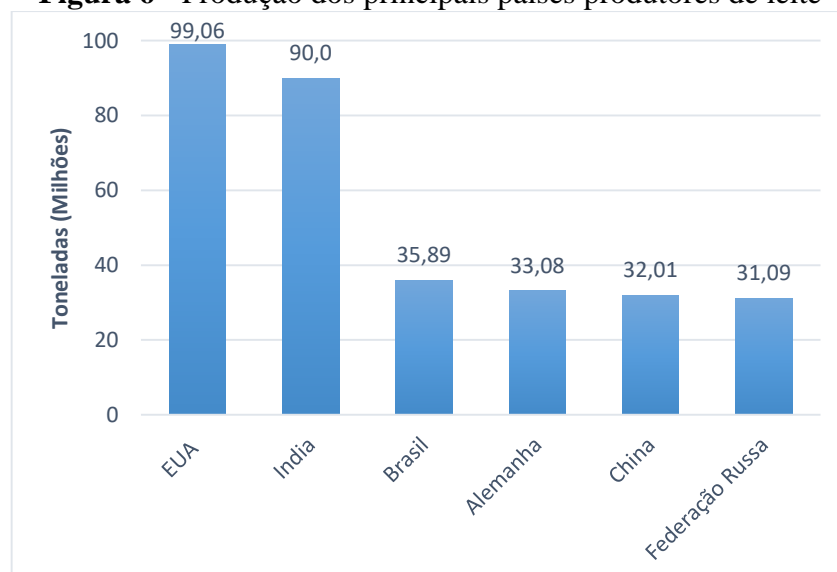
partir do bagaço de mandioca pré-tratado com ácido diluído e enzimas em reator de leito fibroso, obtendo uma produtividade de  $0,3 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . Biometano e biohidrogênio, são outros dois importantes biocombustíveis produzidos a partir de efluentes e resíduos da mandioca, sua conversão ocorre através da digestão anaeróbia.

### 3.8. Pecuária

A pecuária consiste na criação de animais terrestres para geração de bens e serviços, como carne, leite, ovos, couro, dentre outros (FAO, 2018c). É um dos setores com crescimento mais rápido dentre os setores envolvidos na agropecuária, além de ter uma previsão de crescimento significativa até 2050. Contribuem largamente para o suprimento alimentício mundial e o desenvolvimento econômico de muitos países (MacLeod *et al.*, 2018).

De acordo com a *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, o Brasil encontra-se em segundo lugar no ranking na produção de diversos bens provindos da pecuária. A criação de gado e frango, por exemplo, alcançaram uma produção de quase 10 e 15 milhões de toneladas respectivamente no ano de 2018, ficando atrás somente dos Estados Unidos. Na produção de leite de vaca em 2019, o Brasil apresentou-se em terceiro lugar no ranking de maiores produtores, ficando atrás somente dos Estados Unidos e da Índia, com a produção alcançando quase 36 milhões de toneladas, como visualizado na figura 6 (FAO, 2018a).

**Figura 6 - Produção dos principais países produtores de leite**



Fonte:(FAO, 2019), adaptado.

Algumas preocupações são levantadas juntamente com o desenvolvimento do setor, dentre elas, preocupações de dimensões sociais, como o bem estar dos animais e impacto na saúde pública e ambientais como o uso de terra e emissão de gases de efeito estufa (Linden, van der *et al.*, 2020). O impacto ambiental provindo da pecuária tem sido foco de atenção devido a sua grande proporção. O setor compete com fontes escassas como água, terra e energia, além de causar impacto no solo, na água e no ar, sendo responsável por 18% da emissão global de gases estufa, uma parcela dessa emissão provém da decomposição do esterco animal (Vries, de e Boer, de, 2010).

### **3.8.1. Esterco animal**

Esterco animal é um resíduo gerado em grandes quantidades, principalmente em países em que a pecuária se desenvolve continuamente (Mao *et al.*, 2015). As características desse resíduo dependem do animal que o produz, da alimentação, idade e condições de saúde do mesmo, além de condições climáticas e outros fatores. Elevadas concentrações de esterco animal causam poluição ambiental, através de contaminação do solo, água e emissão de gases do efeito estufa durante sua degradação, além de riscos à saúde humana por conter patógenos, além de conterem outros poluentes orgânicos como os microcontaminantes emergentes tais como, pesticidas e fármacos, os quais podem ser lixiviados contaminando solo e água. O esterco a céu aberto, principalmente em regiões úmidas e com elevada incidência de chuvas, resulta rapidamente em volatilização da amônia e lixiviação do nitrato, fósforo e potássio. Ao ser descartado diretamente em águas superficiais, as frações facilmente biodegradáveis começam a ser decompostas consumindo o oxigênio dissolvido, podendo ocasionar eutrofização da água, reduzindo a diversidade da vida aquática (Neshat *et al.*, 2017). Esse potencial poluidor, torna a conversão desses resíduos em bioenergia extremamente atrativa, sendo muito explorada em países europeus (Paudel *et al.*, 2017).

O esterco animal possui alto conteúdo lignocelulósico, e dentre eles, o esterco de gado apresenta o maior teor, sendo mais da metade da sua composição em peso seco (Paudel *et al.*, 2017). O gado produz diariamente cerca de 10% do seu peso corporal em esterco, o que equivale em torno de 45 a 48 kg por dia para cada gado leiteiro e de 30 a 55 kg por dia para o gado de corte (EMBRAPA).

### 3.8.2. Aplicações utilizando esterco de gado

O esterco ou dejetos de gado tem sido explorado como fertilizante e corretivo de solo; como matéria prima para produção de etanol e mais recentemente, a sua atuação como fonte de metano para geração de energia e eletricidade, que tem sido investigada, tal qual como sua aplicabilidade como precursor para outros produtos de valor agregado (Monteiro, Mantha e Rouboa, 2011).

A principal utilização do esterco como fertilizante até os dias atuais é justificada por proporcionar matéria orgânica para o solo e prover nutrientes para os vegetais. Entretanto, a aplicação contínua de elevada concentração de esterco no solo tem efeitos a longo prazo, podendo fornecer mais nutrientes do que o necessário, ocasionando riscos ambientais e à saúde (Santana, Apolônio e Wisniewski, 2020). Além do mais, tem-se elevada disponibilidade de esterco, que excede a demanda por fertilizante (Mao *et al.*, 2015).

Santana *et al.* (2020) realizaram a pirólise do esterco de gado em reator de forno rotativo e diferentes temperaturas para obtenção de bio óleo e carvão vegetal, obtendo o melhor bio óleo na pirólise a 500°C, com valor calorífico que possibilita a sua aplicação como biocombustível e compostos fenólicos que sugerem aplicação como matéria prima industrial. O carvão vegetal obtido, devido ao alto teor de cinzas, apresentou-se adequado para aplicação de fertilização agrícola; além do que, seu elevado grau de aromaticidade pode torná-lo adequado para fins de sequestro de carbono.

Vancov *et al.* (2015) investigaram o potencial do esterco de gado para produção de bioetanol, realizando o pré tratamento com ácido diluído (2,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 90 minutos e 121°C) previamente a hidrólise, a fermentação ocorreu por 6 horas, utilizou-se a *Saccharomyces cerevisiae* e a produção de etanol foi de 7,3 g.L<sup>-1</sup>, a recuperação de açúcar total foi de 264 mg.g<sup>-1</sup> (79% do valor teórico) e a taxa de conversão de glicose em etanol foi de 70%.

A digestão anaeróbia de esterco de gado se apresenta como uma solução eficaz para o direcionamento desse resíduo. Zhang *et al.* (2013) investigaram a digestão do esterco de gado individualmente e co-digerido com resíduos alimentícios. Na digestão individual do esterco a concentração de amônia foi elevada, indicando a ocorrência da inibição dos microrganismos. Por outro lado, quando o esterco foi digerido com outros substratos apresentou maior capacidade tampão no sistema e melhores resultados na produção de metano.

A digestão anaeróbia dos esterco, além de produzir o biogás com potencial para geração de energia e combustível, também permite a posterior utilização do digestato

(efluente residual da digestão) como fertilizante de forma mais segura do que a utilização do esterco diretamente para esse fim, devido a redução de patógenos e de nutrientes (Albihn e Vinnerås, 2007). Porém, de acordo com pesquisadores, é preciso considerar que a digestão individual do esterco não apresenta um desempenho satisfatório na produção de biogás e está associada a baixos rendimentos de metano devido ao desequilíbrio de nutrientes, alta concentração de não-biodegradáveis e substâncias resistentes a degradação. A co-digestão pode proporcionar maior concentração de matéria orgânica disponível no sistema, reduzindo a proporção de não biodegradáveis e resistentes (Bi *et al.*, 2020; Mao *et al.*, 2015; Mata-Alvarez *et al.*, 2014).

### **3.9. Substratos Lignocelulósicos e Celulo-amiláceo**

Muitos autores definem o esterco animal, a mandioca e os seus resíduos, como resíduos lignocelulósicos, isto é, compostos por celulose, hemicelulose e lignina. O termo parece apropriado para o esterco, pois como mencionado anteriormente, apresenta elevada concentração dessas frações. Porém, como o componente majoritário dos resíduos da mandioca é o amido, contendo apenas uma pequeno conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina, a designação celulo-amiláceo se demonstra mais coerente (Divya Nair, Padmaja e Moorthy, 2011).

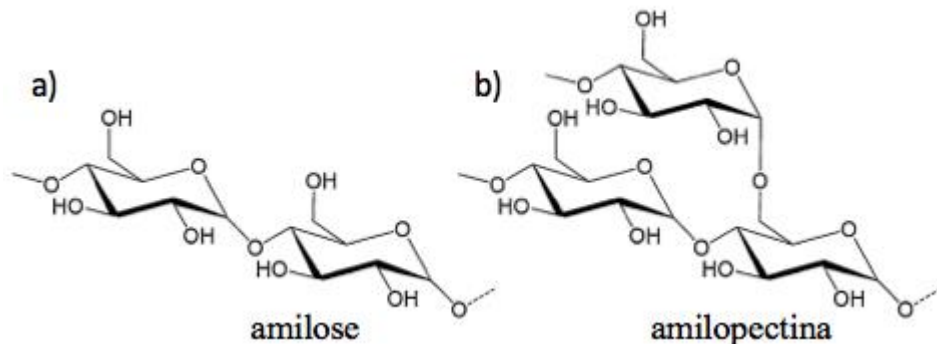
#### **3.9.1. Amido**

A maior parte de toda matéria orgânica da terra se encontra na forma de polissacarídeos. O amido é um importante polissacarídeo e o componente majoritário na maioria dos cereais e tubérculos. Sendo totalmente biodegradável em uma grande variedade de ambientes, pode ser hidrolisado em glicose por microrganismos ou enzimas e metabolizado aerobicamente em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. É amplamente utilizado como fonte básica de alimento, considerando que carboidratos fornecem 80% das calorias consumidas por seres humanos, sendo dois-terços dessas calorias provindas do amido. Essa fonte de carboidrato também é promissora no desenvolvimento de biocompósitos e bioenergia, por ser naturalmente renovável, barato e abundante (Wattanakornsiri e Tongnunui, 2012; Whistler, 1984).

O amido é formado pela amilose e amilopectina, apresentadas na figura 7, ambas constituída por moléculas de glicose que estão envoltas por um grânulo semicristalino (Holm *et al.*, 1986; Sugih, 2008). A amilopectina, é um polímero maior que a amilose, possui

ramificações na sua cadeia, contendo ramos periódicos ligados as espinhas dorsais através de ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -D-(1,6) e apresenta peso molecular em torno de  $10^8$  Da. A amilose é essencialmente linear e as unidades de glicose estão predominantemente conectados por ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -D-(1,4) e possui peso molecular em torno de  $10^5$ Da (Jackson, 2003; Sugih, 2008). O teor de amilose é determinante na qualidade do amido, sendo indicativo de diversas propriedades e por consequência, da sua utilização. O conteúdo de amilose na mandioca foi avaliado encontrando uma variação de 15.2-26.5% dentre os diversos genótipos estudados (Zhu, 2015).

**Figura 7** - Estrutura molecular do amido (a) amilose, (b) amilopectina



Fonte: (GARCIA-VALDEZ et al, 2018).

A forma e tamanho dos grãos de amido variam de acordo com a fonte e condições ambientais de crescimento. Os grãos sofrem modificações quando hidratados, pois apesar de insolúveis em água, são muito higroscópicos, inchando em contato com a água de forma reversível. Outra modificação do amido ocorre quando submetido a aquecimento, o que leva à perda de ligação de hidrogênio no interior do grânulo de amido que começa a gelatinizar. A gelatinização ocorre na medida em que a temperatura e a absorção de água aumentam, ocasionando a ruptura dos grãos e desordenando a organização das cadeias (Jackson, 2003; Sugih, 2008; Zhu, 2015).

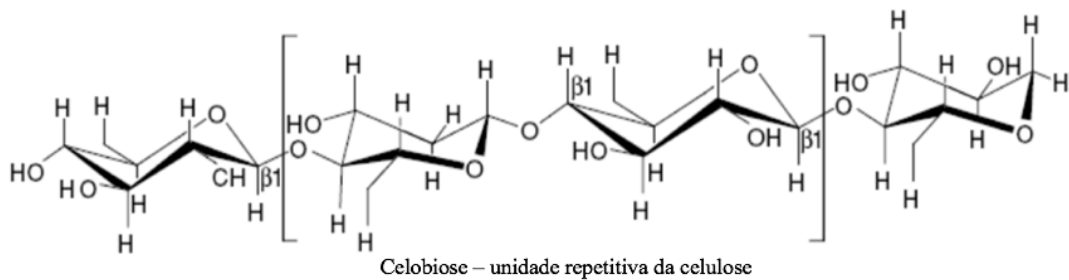
### 3.9.2. Lignocelulósicos

Materiais lignocelulósicos são os materiais mais abundantes do mundo. Possuem alto peso molecular, estão envolvidos em uma estrutura compacta e altamente resistente à conversão biológica. Como mencionado anteriormente, a estrutura é composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de uma pequena parcela de proteínas, minerais, pectinas e outros componentes. A percentagem desses constituintes varia

na biomassa, além de realizarem diferentes funções na mesma (Karimi, 2015; Teghammar, 2013).

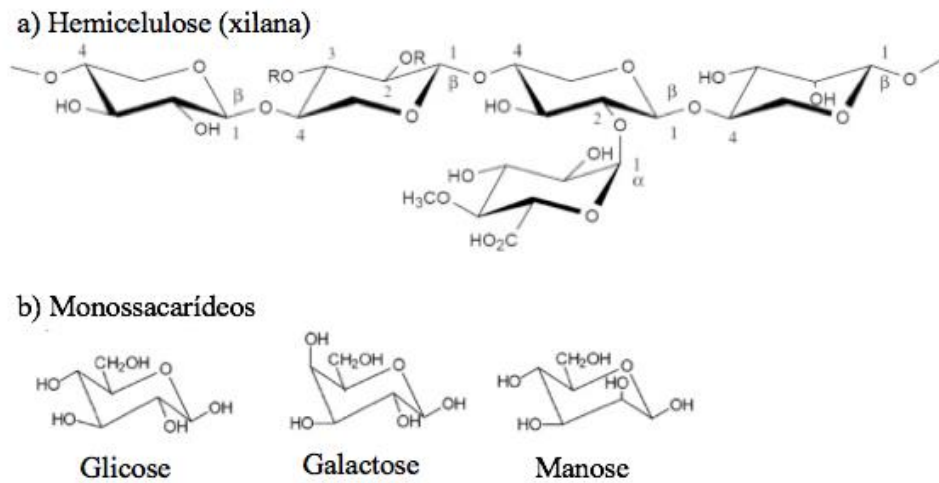
A celulose é o componente mais abundante nas biomassas, representando em torno de 20-40% da parede celular. Ela é quem determina as propriedades mecânicas, sendo esta influenciada pela quantidade de celulose, pelo grau de polimerização e pelo ângulo fibrilar (Wattanakornsiri e Tongnunui, 2012). Apresenta cadeia não ramificada, constituída principalmente por unidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -1-4, formando a celobiose - unidade fundamental da celulose - como mostrado na figura 8. Cada molécula de glicose apresenta três grupos hidroxilas, formando ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Essas ligações apresentam um papel importante na formação da fibra celulósica cristalina e controle das propriedades físicas da celulose (Karimi, 2015).

**Figura 8** - Estrutura molecular da celulose



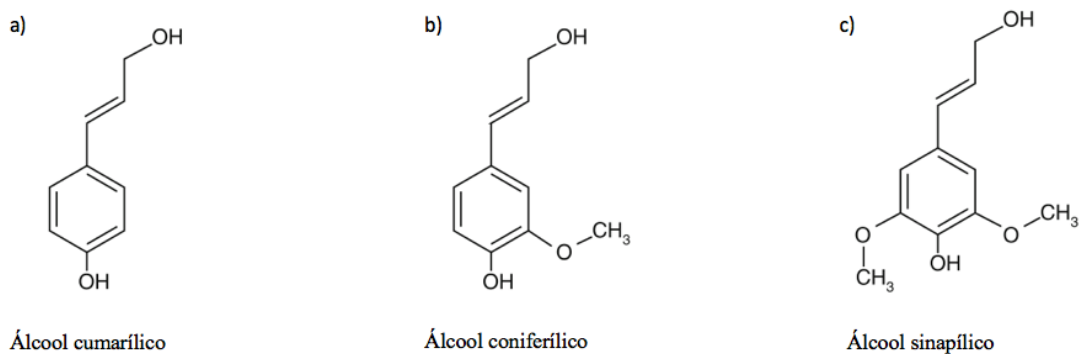
**Fonte:** (ANCA-COUCÉ, 2016), adaptado.

As hemiceluloses, heteropolímero de polissacarídeos, constituem de 20-35% da composição lignocelulósica. Diferentemente da celulose, as hemiceluloses apresentam variações nas ramificações e também nos açúcares que as constituem. São grupos de diferentes polissacarídeos ramificados, compostos por pentoses (xilanas e arabinanas) e hexoses (glicose, manose e galactose), visualizados na figura 9 (Teghammar, 2013). Outro diferencial das hemiceluloses, em comparação a celulose, é o fato de possuírem polímeros amorfos, de cadeia curta e não uma estrutura cristalina, o que resulta em uma hidrólise mais rápida e fácil (Karimi, 2015).

**Figura 9-** Grupos constituintes da hemicelulose (a) Xilana (b) Monossacarídeos

Fonte: (ANCA-COUCÉ, 2016), adaptado.

A lignina é um polímero complexo, amorfo e ramificado, que reforça a cristalinidade da celulose nas camadas da parede celular e nas lamelas médias, permitindo que a planta cresça a níveis mais altos. Possui caráter hidrofóbico e age como uma barreira ao ataque de microrganismos e patógenos. É composta por três unidades fenilpropanóides, apresentadas na figura 10, em diferentes proporções. Ess são denominados álcoois cumarílico (a), coniferílico (b) e sinapílico (c) (Ruiz, Thomsen e Trajano, 2017). A lignina representa em torno de 10-20%, 25-40% e 18-25% da composição total em resíduos industriais, madeira mole e madeira dura respectivamente (Karimi, 2015). Existem ligações entre a lignina e a hemicelulose e ligações entre a lignina e a celulose. Essas ligações mantêm a estrutura lignocelulósica unida e extremamente resistente a biodegradação, sendo ligações ésteres, éteres ou ligações glicosídicas (Teghammar, 2013).

**Figura 10 -** Percussores da lignina

Fonte: (RUIZ et al, 2017), adaptado.



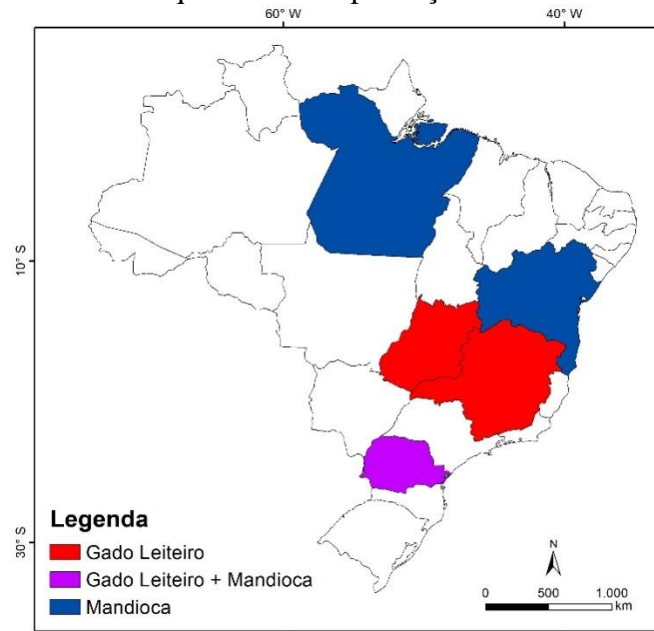
### **3.10. Conclusão da revisão da bibliográfica, justificativa e relevância do projeto**

Diante do cenário exposto na revisão da literatura, a necessidade, de reaproveitamento de resíduos e a substituição de fontes energéticas não renováveis pelas renováveis e menos agressivas ao meio ambiente, é explícita. Muitos esforços vêm sendo feitos ao redor do mundo, em busca de um padrão mais sustentável de produção e consumo. Nesse contexto, tem-se a digestão anaeróbia como uma tecnologia atraente já implementada para tratamento de resíduos e geração de energia em parte significativa da matriz energética de diversos países.

As pesquisas apontam algumas limitações da digestão anaeróbia, vinculadas à sensibilidade da mesma aos parâmetros operacionais. A co-digestão é apontada, com algumas exceções, como uma possível solução para alcançar parâmetros operacionais ótimos, como o balanço nutricional C/N e até possibilitarem um alcance maior de alguns outros parâmetros, como a taxa de carregamento orgânico.

Para a escolha dos substratos levou-se em consideração a elevada exploração da mandioca e da pecuária no Brasil. A mistura de ambos se torna viável, devido à proximidade geográfica dos setores. Muitas regiões em que se realizam o processamento da mandioca para comercialização, também apresentam-se a criação de gado, dando destaque para o gado leiteiro em tais regiões. Segundo a EMBRAPA os principais estados produtores de mandioca são Pará, Paraná e Bahia. O estado de Minas Gerais ocupa o oitavo lugar nesse ranking (Embrapa, 2017). Já para o gado leiteiro, segundo o IBGE, Minas Gerais lidera o ranking, seguido pelos estados de Goiás e Paraná (IBGE, 2020). Os estados citados estão destacados na figura 11.

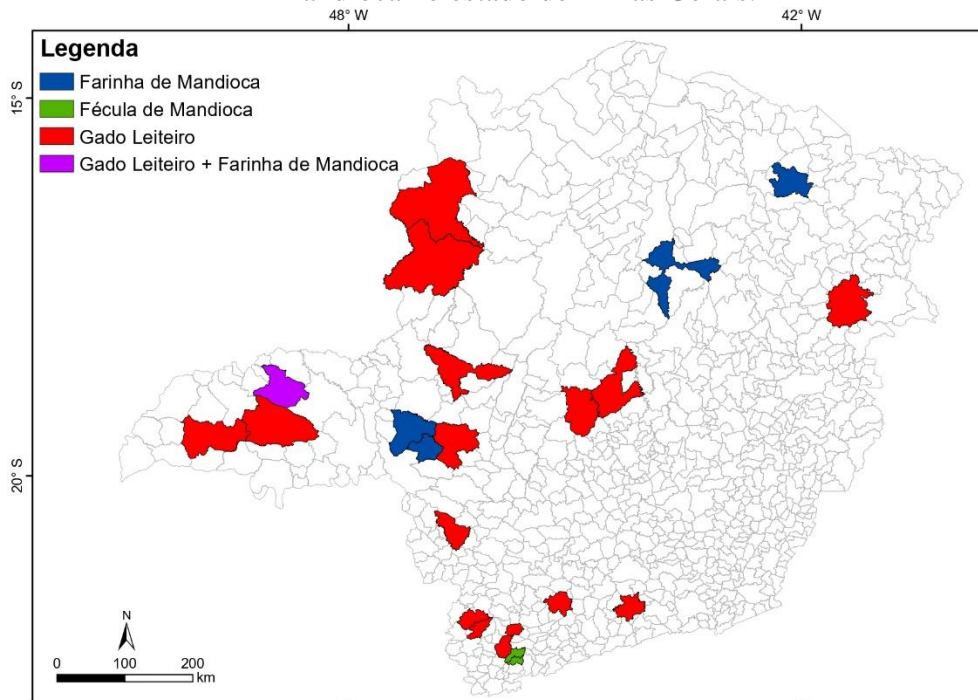
**Figura 11** - Estados brasileiros que lideram a produção de mandioca e gado leiteiro



**Fonte:** Própria autora.

O estado de Minas Gerais lidera a criação de gado leiteiro, tendo a maior concentração pertencente à região sul do estado. A região central, do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba também se destacam no setor. Já para a mandioca, mesmo que Minas Gerais não se encontre entre os principais produtores, encontram-se áreas de produção em todo o estado. A fabricação de farinha concentra-se na região Norte e Triângulo, em cidades como Bocaiúva, Monte Alegre de MG, Araxá, Perdizes e Salinas. Já as fecularias são mais comumente encontradas no Sul, como por exemplo, em Conceição dos Ouros e Cachoeira de Minas (Estado de Minas, 2018). A figura 12 apresenta alguns municípios em que tais setores estão presentes, sendo possível observar a proximidade entre indústria de fécula de mandioca (destaque em verde) e criação de gado leiteiro (destaque em vermelho), no sul do estado. Na região do Alto Paranaíba também observa-se a proximidade entre algumas indústrias de fabricação da farinha de mandioca (destaque em azul) e gado leiteiro (destaque em vermelho). No Triângulo Mineiro, o município de Monte Alegre de Minas destaca-se em roxo devido a presença dos dois setores. A proximidade entre os setores permite a utilização de uma mesma estrutura de digestão anaeróbia para co-digerir diferentes resíduos e efluentes gerados localmente.

**Figura 12** - Proximidade entre os setores de criação de gado leiteiro e de processamento de mandioca no estado de Minas Gerais.



**Fonte:** Própria autora.

Outro ponto relevante associado à escolha dos substratos, relaciona-se com o conteúdo nutricional de cada um, sendo a manipueira e o bagaço ricos em carboidratos, contendo baixo conteúdo proteico, enquanto o esterco possui maiores conteúdos de proteína e consequentemente, maior carga de nitrogênio, possibilitando um balanço nutricional mais adequado. O bagaço e a manipueira são ricos em amido, um material facilmente biodegradável; já o esterco apresenta uma composição lignocelulósica, o que torna sua digestão um pouco mais lenta. O bagaço e o esterco possuem maior teor de sólidos do que a manipueira, fazendo com que a adição da manipueira aos outros substratos reduza o teor de sólidos no sistema. O pH da manipueira e do bagaço é ácido, já o do esterco é levemente básico, podendo elevar o pH do sistema ao ser misturado aos outros substratos. Logo, a mistura dos três elementos aparenta fornecer um ambiente apropriado para que a digestão ocorra satisfatoriamente, explorando as diferentes proporções. Além disso, os microrganismos nativos presentes no esterco de gado podem proporcionar uma complementação ao consórcio microbiano da digestão anaeróbia, uma vez que a composição microbiana presente no trato intestinal dos animais e, consequentemente, presentes também nos estercos, possuem microrganismos hidrolíticos capazes de produzir enzimas específicas como celulase, peroxidase, ligninases, dentre outras, que podem melhorar o processo de digestão anaeróbia.

Vale ressaltar que, no melhor do nosso conhecimento, não foram encontrados na literatura, trabalhos que investiguem a co-digestão desses três substratos; logo, acredita-se que o presente estudo contribuirá para expandir a base de dados a respeito da digestão anaeróbia de misturas de substratos, fornecendo, ao final, dados em escala de bancada e parâmetros cinéticos que permitam uma avaliação primária mais detalhada sobre o potencial de aplicação de plantas de metanização para o coprocessamento dos resíduos estudados.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Substratos e Inóculo**

O efluente líquido (manipueira) e o bagaço de mandioca foram coletados na empresa Polvilho Rubi Minas, localizada na zona rural de Cachoeira de Minas, no estado de Minas Gerais.

O esterco de gado foi coletado em uma fazenda, nas proximidades de Ouro Preto, em Minas Gerais.

O lodo anaeróbio foi coletado de um reator UASB, escala piloto, utilizado para tratamento de esgoto sanitário, na estação de tratamento de esgoto, de Itabirito (SAAE).

O bagaço de mandioca, a manipueira e o esterco foram alocados em recipientes plásticos e, após o deslocamento para a cidade de Ouro Preto, foram mantidos em um freezer horizontal para garantir a preservação. O lodo foi centrifugado, o sobrenadante descartado e o restante mantido dentro de um frasco de vidro alocado em um shaker a 35°C. Todas as coletas de substratos e lodo foram realizadas somente uma vez.

### **4.2. Determinação de Sólidos Totais, Fixos, Voláteis e umidade**

A metodologia para determinação de sólidos totais, fixos e voláteis foi realizada de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, proposta por APHA et al (2005), com adaptações. É uma metodologia importante para determinar o teor de matéria orgânica (sólidos voláteis) e a matéria inorgânica, não degradável (sólidos fixos). Inicia-se com a calcinação de cadinhos de porcelana, em mufla (Marca: Fornos Magnuns, Modelo: Mufla Microprocessado), aquecendo-os à uma taxa de 2°C.min<sup>-1</sup>, até alcançar 550°C, mantendo-se essa temperatura por 1 hora. Logo após atingir a temperatura de segurança da mufla, os cadinhos foram transferidos para um dessecador, fechado hermeticamente. Em seguida, os cadinhos vazios (P<sub>0</sub>), foram pesados e aproximadamente 10g das amostras foram coletadas para os testes. Adicionou-se amostras líquidas e sólidas aos cadinhos, em triplicata e encaminhou-as para a estufa (Marca: Solab, Modelo: SL-102/100), a 105°C, durante 24 horas. Ao término do tempo, as amostras foram novamente transferidas para o dessecador e, previamente pesadas (P<sub>1</sub>). Os cadinhos foram encaminhados para a mufla a uma taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>, até alcançar 550°C e mantidas nessa temperatura por 2 horas. Repetiu-se então o ciclo: após o resfriamento e redução da umidade no

dessecador, os cadinhos foram finalmente pesados ( $P_2$ ) e prosseguiu-se com a determinação através das equações (6), (7), (8) e (9).

$$\% \text{ Sólidos totais} = \frac{(P_1 - P_0)}{\text{Volume ou massa da amostra}} \times 100 \quad (6)$$

$$\% \text{ Sólidos totais Voláteis} = \frac{(P_1 - P_2)}{\text{Volume ou massa da amostra}} \times 100 \quad (7)$$

$$\% \text{ Sólidos totais fixos} = \frac{(P_2 - P_0)}{\text{Volume ou massa da amostra}} \times 100 \quad (8)$$

$$\% \text{ umidade} = 100 - \% \text{ Sólidos totais} \quad (9)$$

#### 4.3. Demanda Química de Oxigênio: refluxo aberto

Para a determinação da demanda química de oxigênio, foi utilizada a metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, proposta por APHA et al (2005), com adaptações. A metodologia auxilia na compreensão da matéria orgânica presente no substrato. Pesou-se 0,1 gramas das amostras sólidas (esterco e bagaço), em base seca e 1 mL de manipueira em triplicata, transferidas para tubos digestores. Dentro de uma capela de exaustão e utilizando uma pipeta automática, adicionou-se 10 ml de água destilada nos tubos contendo as amostras pesadas e 9 ml nos tubos contendo a manipueira, 20 ml de solução digestora, previamente preparada (solução diluída de  $K_2Cr_2O_7$ , 250ml de  $H_2SO_4$  96% e água destilada) e 30 ml de solução catalítica (10g de  $AgSO_4$  em 1L de  $H_2SO_4$  96%). As soluções digestoras e catalíticas também foram adicionadas em um tubo contendo somente 10 ml de água para ser utilizado como controle do experimento, de forma a eliminar interferências.

Os tubos para digestão foram encaminhados, ainda na capela de exaustão, utilizando-se o bloco digestor micro (Marca: Tecnal, Modelo: TE-040/25) a  $151^\circ C$  durante 2 horas. Ao término do tempo e resfriamento, as amostras foram transferidas para frascos de Erlenmeyer de 500mL. Adicionou-se 440 ml de água destilada completando o seu volume, com uma proveta e 10 gotas de solução indicadora de Ferroína (3,7125g de  $C_{12}H_8N_2$ , 1,7375g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  em 250ml de água) para titulação das amostras.

Antes de iniciar a titulação, preparou-se solução titulante de sulfato ferroso amoniacal – FAS (200g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $H_2SO_4$  96% e água destilada) e prosseguiu-se com a

normalização da mesma. Para a normalização, preparou-se em triplicada, utilizando erlenmeyers contendo 10 ml de  $K_2Cr_2O_7(1N)$ , 30ml de  $H_2SO_4$  96%, 440ml de água destilada e 10 gotas da solução indicadora de ferroína. Titulou-se o conteúdo dos Erlenmeyers utilizando a solução FAS preparada anteriormente, foi feita a média do volume gasto para a titulação e o cálculo da normalidade (N) da solução titulante foi obtida a partir da equação 10. De posse da normalização da FAS, seguiu-se com a titulação das amostras digeridas, os volumes utilizados para cada titulação foram anotados e calculou-se a Demanda Química de Oxigênio através das equações 11 e 12 para as amostras sólidas e líquidas, respectivamente.

$$N_{FAS} = \frac{\text{concentração } K_2Cr_2O_7 \times \text{Volume de } K_2Cr_2O_7}{\text{Volume gasto na titulação}} \quad (10)$$

$$DQO \text{ (mgO}_2\text{/g)} = \frac{\text{Volume titulação branco} - \text{Volume titulação amostra} \times 8 \times N_{FAS}}{\text{massa da amostra}} \quad (11)$$

$$DQO \text{ (mgO}_2\text{/L)} = \frac{\text{Volume titulação branco} - \text{Volume titulação amostra} \times 8000 \times N_{FAS}}{\text{volume da amostra}} \quad (12)$$

#### 4.4. Determinação de Carbono e Nitrogênio

A análise de carbono total (TC) foi realizada utilizando-se um Analisador de Carbono total (Marca: Shimadzu, Modelo: TOC-L) acoplado a uma unidade de combustão (Marca: Shimadzu, Modelo: SSM-5000<sup>a</sup>). A metodologia é importante pois o carbono e o nitrogênio são as principais fontes de nutrientes e energia para os microrganismos envolvidos na co-digestão. Para as amostras sólidas pesou-se uma massa conhecida a ser introduzida no equipamento, utilizando-se o método de oxidação por combustão catalítica, usando a platina como catalisador em altas temperaturas, após alguns minutos todo carbono presente na amostra oxida-se à dióxido de carbono ( $CO_2$ ) que é conduzido a um detector de infravermelho. A área do pico de  $CO_2$  detectada é proporcional à concentração de carbono total (TC) na amostra. Para determinação da concentração utilizou-se uma curva de calibração com faixa linear entre (5-25)  $mg.L^{-1}$ . Similarmente, para análise de carbono inorgânico (IC) da amostra, submete-se a mesma à uma solução oxidante para oxidação do carbono orgânico, o I Crestante na amostra segue então para a etapa de combustão catalítica, sendo convertido em  $CO_2$  para posterior detecção. O carbono orgânico (TOC) é então calculado através da diferença  $TOC = TC - IC$ .

Para a análise de carbono na amostra líquida, diluiu-se a amostra 100 vezes para estar dentro dos limites de detecção. Injeta-se 50 $\mu$ L de amostra em triplicata no equipamento para análise de carbono orgânico e para a análise de carbono inorgânico. Obtem-se a quantidade de TOC pela diferença entre o carbono total e o inorgânico mencionada anteriormente.

A análise de nitrogênio total (TN) da amostra líquida foi obtida utilizando o módulo TNM-L do equipamento. Injeta-se 40 $\mu$ L da amostra diretamente no equipamento, em triplicata. O nitrogênio presente na amostra oxida-se, gerando um pico de NO proporcional a concentração de nitrogênio na amostra.

#### **4.5. Determinação do teor de Nitrogênio Kjeldahl**

A metodologia para determinação de Nitrogênio na amostra de resíduo foi baseada no método Nitrogênio Kjeldahl total descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, proposta por APHA et al (2005) com adaptações propostas por Assis, (2018). É importante quantificar o nitrogênio presente nos resíduos semi-sólidos, pois serve como fonte de nutrientes e energia para os microrganismos. Inicia-se com a pesagem de 0,1g em base seca das amostras sólidas em triplicata, transfere-se para um Erlenmeyer contendo 300 ml de água destilada e 50 ml de solução digestora previamente preparada (134g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7,3g CuSO<sub>4</sub>, 800ml água destilada e 134ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o mesmo é realizado em um recipiente sem a amostra, para controle de interferências, denominado branco (B). Encaminha-se o Erlenmeyer para uma chapa aquecedora e a digestão ocorre sob temperatura de 400°C e em torno de 4 horas ou até restar algo em torno de 10ml de fração líquida dentro do recipiente. Em seguida, transfere-se o conteúdo do Erlenmeyer para um balão de fundo redondo, com a adição de 100 ml de água destilada, 50 ml de solução hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio previamente preparada (25g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 500g NaOH e água destilada até completar 1L). Em outro Erlenmeyer, adiciona-se solução indicadora mista de ácido bórico (15ml de etanol, 20mg de vermelho de metila, 10mg azul de metileno 20g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e água destilada). Tanto o recipiente contendo a solução indicadora quanto o balão de fundo redondo são alocados no destilador de nitrogênio. A destilação inicia-se com a transferência do conteúdo do balão para o Erlenmeyer contendo a solução de ácido bórico e finaliza-se ao observar a transformação da coloração da solução de ácido bórico para esverdeada. Prossegue-se então, com a titulação da solução esverdeada, utilizando como titulante uma solução de ácido sulfúrico (0,02N). Anota-se o volume de titulação gasto e a concentração de nitrogênio é obtida através da equação 13.



$$N(\%) = \frac{(\text{Volume de titulação amostra} - \text{Volume titulação branco}) \times 0,02N \times 0,014}{\text{massa amostra pesada}} \times 100 \quad (13)$$

#### 4.6. Determinação do teor de Lipídios

A metodologia utilizada para quantificação de lipídios seguiu o método standard introduzido pela Comissão Europeia (ECC) Norma N° 2568/91, adaptada. A metodologia de lipídios é importante devido aos lipídios serem moléculas orgânicas e servirem de alimento para os microrganismos, porém em excesso pode ocasionar problemas nos digestores. Iniciou-se o processo com a secagem de frascos Reboiler em vidro borossilicato em estufa a temperatura de 105°C por aproximadamente 12 horas, encaminhando-os em seguida para o dessecador por 10 minutos e pesando-os em uma balança analítica, (P<sub>0</sub>). As amostras sólidas a serem utilizadas também foram secas em estufa por 12 horas, até atingirem o teor de umidade inferior a 10%. Ao atingirem a umidade desejada, moeu-se as amostras em um moinho de facas (Marca: Marconi, Modelo: MA048 utilizando uma peneira de 20 Mesh. Em seguida pesou-se 10 g das amostras em base seca e transferiu-se para um cartucho moldado em papel filtro. Encaminhou-se os cartuchos contendo as amostras para o extrator de óleos e gorduras (Marca: Solab, modelo: SL 202/6), utilizando-se 100 mL de ciclo-hexano como solvente. O refluxo ocorreu por 4 horas a 160°C dentro da capela de exaustão. Ao término do tempo, encaixa-se o tubo recuperador de solvente, interrompendo o contato entre o cartucho contendo a amostra e o ciclo-hexano e mantém-se a recuperação do solvente por 2 horas. Finalmente, o solvente recuperado é devidamente descartado e encaminha-se os tubos contendo lipídios para a estufa (Marca: Solab, Modelo: SL-102/100) por 12 horas a 105°C, para que o solvente remanescente evapore e pesa-se o tubo contendo o conteúdo restante, (P<sub>1</sub>). Calcula-se o teor de lipídios através da equação 14.

$$\%Lipídeos = \frac{P_1 - P_0}{\text{Massa da amostra}} \times 100 \quad (14)$$

#### 4.7. Determinação do teor de Extrativos

Para determinação de extrativos, seguiu-se o método Soxhlet. Utilizou-se as amostras livres de lípideos, após realização da metodologia para quantificação. A massa resultante foi aproximadamente 10g em base seca (P<sub>0</sub>), visto que apresentava uma percentagem muito baixa de lipídios. Utilizou-se como extrator 125 ml de ciclohexano e 125 ml de álcool etílico.

Adicionou-se ambas as soluções em um balão de fundo redondo e iniciou-se a montagem do sistema Soxhlet, alocando-se o balão dentro de uma manta aquecedora e encaixando-se em sua extremidade um tubo de recirculação contendo o cartucho de papel filtro envolvendo a amostra pesada. A reação permaneceu por 48h e logo após, filtrou-se a amostra adicionando 100 ml de água destilada para retirada do solvente. A amostra foi encaminhada para a estufa de recirculação (Marca: Solab, Modelo: SL-102/100) por 72h a 40°C. Ao término do tempo, pesou-se novamente a amostra ( $P_1$ ). Calcula-se o teor de extrativos através da equação 15.

$$\%Extrativos = \frac{P_1 - P_0}{P_1} \times 100 \quad (15)$$

#### 4.8. Determinação do teor de Fenóis

A quantificação de fenóis procedeu-se de acordo com a metodologia proposta por ROSSETI (2007), adaptado. Inicialmente realizou-se a curva de calibração da solução de ácido tânico na faixa de concentração desejada (4-100) mg.L<sup>-1</sup> utilizando o espectrofotômetro (Marca: ThermoFisher Scientific, Modelo: G10S UV-Vis). É essencial quantificar o teor de fenóis presente pois acima de determinadas concentrações se torna tóxico para os microrganismos presentes na digestão anaeróbia. Para extração pesa-se 1 g das amostras sólidas (bagaço de mandioca e esterco de gado) e 1 ml da amostra líquida (manipueira), em triplicata, transferindo-as para tubos Falcon de 15 ml e adicionando-se 10 ml de acetona 70% (v/v) na amostra sólida e 9 ml na amostra líquida, em banho de gelo. Logo após, encaminhase as amostras para o banho ultrassônico durante 20 minutos, em seguida a amostra é centrifugada utilizando uma centrífuga (Marca: Fanem, Modelo: 206-BL), a 3.000 rpm, durante 10 minutos e retira-se 50 µL do sobrenadante, transferindo-o para um tubo de ensaio, adicionando 450 µL de água destilada, 1,25 ml de solução de carbonato de sódio 7% (m.v<sup>-1</sup>) e 520 µL de solução Folin Ciocalteau. Os tubos são recobertos com papel alumínio para evitar incidência de luz, encaminhados ao vortex durante 3 minutos. Fez-se a leitura da absorbância após decorridos 35 minutos de descanso da amostra, através do espectrofotômetro utilizado para a curva de calibração, com comprimento de onda fixo de 725nm, o valor da concentração de fenóis é calculado de forma equivalente a quantidade de ácido tânico através da curva de calibração previamente construída.

#### 4.9. Determinação de íons

Para determinação de íons diluiu-se as amostras 4,5 vezes com água deionizada. Os íons da manipueira foram quantificados utilizando-se o cromatógrafo Methrom equipado com amostrador automático. A análise de íons permite verificar os macro e micro nutrientes presentes, importantes para crescimento dos microrganismos. Para análise dos cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) utilizou-se o detector de condutividade, coluna Metrosep C4 – 150/4.0 mantida a  $30^\circ\text{C}$  e solução de ácido nítrico ( $1,70 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e ácido dipicolínico ( $0,70 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) como eluente a um fluxo de  $0,9 \text{ mL.min}^{-1}$ . Para análise dos ânions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) utilizou-se o detector de condutividade, coluna Metrosep A Supp 5 – 150/4.0 mantida a  $30^\circ\text{C}$  e solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $3,20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e  $\text{NaHCO}_3$  ( $1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) como eluente a um fluxo de  $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$ . Para análise dos ânions ( $\text{CN}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ), utilizou-se o detector por amperometria, coluna Metrosep A Supp 10 - 100/4.0 e solução de  $\text{NaCO}_3$  ( $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e  $\text{NaHCO}_3$  ( $5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) como eluente a um fluxo de  $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ .

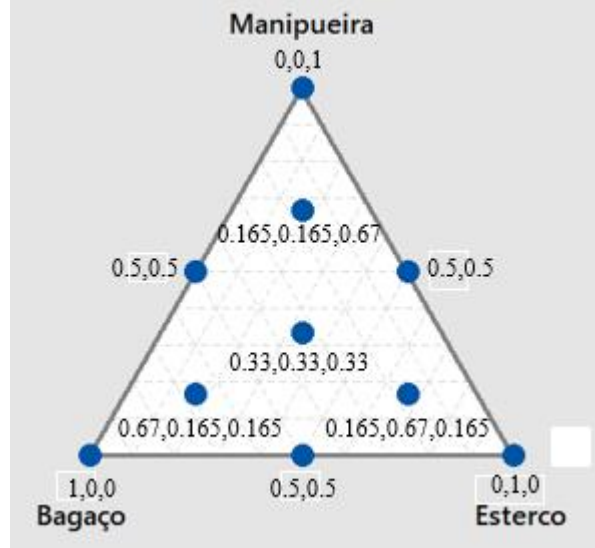
#### 4.10. Planejamento Experimental

A influência dos fatores de controle sobre as variáveis respostas da digestão anaeróbia foi verificada para determinar a condição ótima de temperatura e de mistura entre bagaço de mandioca, manipueira e esterco de gado, capaz de maximizar a produção de biogás. Utilizou-se o software MINITAB para o planejamento experimental (DOE), utilizando-se um Planejamento de Mistura, simplex centroide aumentado (ASCD), gerando um total de 10 ensaios. Considerando as duplicatas obteve-se um total de 20 experimentos. A matriz experimental pode ser observada na tabela 2.

No planejamento de misturas as variáveis independentes são a proporção de cada componente sob investigação. Nesse planejamento a quantidade total de mistura utilizada em cada experimento se mantém constante, considerando que a resposta depende somente da proporção relativa de cada componente da mistura. O método visa desenvolver melhores formulações que irão gerar resultados ótimos, além de criar uma visão geral relacionada as respostas e interações entre fatores independentes. Dentro do planejamento de mistura, o do tipo simplex centroide aumentado permite que o experimento se adapte ao modelo cúbico especial, como apresentado na figura 13, em que os vértices representam cada substrato individualmente, os pontos no meio das três arestas, correspondem as combinações binárias e

o ponto central, juntamente com os outros pontos dentro do triângulo, se referem a misturas ternárias, contendo todos os três substratos (Rahman *et al.*, 2019).

**Figura 13**– Representação do design de mistura



Fonte: (SoftwareMINITAB), adaptado.

**Tabela 2** - Pontos experimentais obtidos no planejamento de mistura

Condição	Manipueira (%)	Bagaço (%)	Esterco (%)
1	100,0	0,0	0,0
2	0,0	100,0	0,0
3	0,0	0,0	100,0
4	50,0	50,0	0,0
5	50,0	0,0	50,0
6	0,0	50,0	50,0
7	33,3	33,3	33,3
8	66,7	16,7	16,7
9	16,7	66,7	16,7
10	16,7	16,7	66,7

Fonte: Própria autora.

#### 4.11. Ensaio de Digestão Anaeróbia

Os testes de digestão ocorreram em batelada, com 10 diferentes proporções de mistura, em condições mesofílicas e em duplicata. Adicionou-se um “branco”, sem a adição de substrato, para cada condição de mistura. Assim, pode-se avaliar o metano endógeno produzido pelo inóculo e descontá-lo ao contabilizar o metano produzido pelas misturas. Utilizou-se frascos de vidro com capacidade de 120 mL, adicionando um total de 20 gramas

de mistura em cada frasco em suas devidas proporções, massa de lodo de esgoto para obter relação A/M de 1 em termos de sólidos voláteis de substrato e inóculo, completou-se o volume até 60 mL com água destilada. O pH foi ajustado para 7 utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico e/ou bicarbonato de sódio. Os frascos foram alocados em um shaker orbital termostáticos (Marca: Solab Científica, Modelo: SL 221) a 35°C e 150rpm. Posteriormente os frascos foram selados e purgados com N<sub>2</sub>, durante 3 minutos para garantir condições anaeróbias no sistema.

Monitorou-se a produção de biogás através da medição das pressões acumuladas em cada frasco, utilizando um manômetro, com faixa de 0-5 atm. Para estimar a concentração do biogás, injetou-se 0,5 mL de biogás em um cromatógrafo gasoso (Marca: Shimadzu, Modelo: CG-2014) equipado com um detector de condutividade térmica operando em uma temperatura de 120°C, uma coluna capilar de peneira molecular (5A) da Marc Restek preenchida com fase estacionária Msieve 5Å trabalhando a uma temperatura de 120°C, com nitrogênio 5.0 como gás de arraste, em velocidade linear de 23,8 mL.min<sup>-1</sup>. Comparou-se os resultados das áreas das amostras com a área obtida de um padrão com fração molar conhecida de 0,25.

Após os ensaios de PBM quantificou-se os ácidos presentes no digestato utilizando um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência – HPLC (Marca:Shimadzu), equipado com sistema quaternário de bombas (Modelo:LC-20AD), injetor automático (Modelo:SIL-20AC), uma coluna (Marca: Bio-Rad, Modelo Aminex HPX 87H - 300 × 7.8 mm) e o detector UV-Vis (Modelo:SPD-20A), utilizado para detecção de ácidos orgânicos operando com comprimentos de ondas iguais a 210 nm para determinação de ácidos. Como fase móvel, utiliza-se ácido sulfúrico 0,005 mol.L<sup>-1</sup> para separação dos compostos bombeado em um fluxo isocrática de 0.6 ml.min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi de 55°C durante o todo o procedimento.

#### **4.12. Estudo cinético**

Para o estudo cinético coletou-se amostras diárias do gás produzido que foram injetadas no cromatógrafo de fase gasosa (Marca: Shimadzu, Modelo: CG-2014). Os dados foram inicialmente ajustados a três diferentes modelos cinéticos, apontados na literatura para descrever a co-digestão, para fim de comparação do modelo que melhor se adequa, sendo esse modelo cinético de primeira ordem, o modelo de Gompertz modificado, o modelo de cone, o modelo de multi-estágios e o modelo de múlti-estágios de Groot apresentados nas equações 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente na seção 3.4.

Para avaliar a qualidade dos ajustes dos modelos aos dados experimentais e escolha do modelo que melhor descreve a produção de biogás, calculou-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro de porcentagem média absoluta (MAPE), os erros quadráticos médios (RMSE), erros quadráticos médios normalizados (NRMSE) e os critérios de Akaike (AIC), dados pelas equações 16, 17, 18 e 19 respectivamente. Maiores valores de  $R^2$  e menores valores RMSE, NRMSE e AIC definem qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (Y_e - Y_t)^2}{\sum_i (Y_e - Y_m)^2} \quad (16)$$

$$RMSE = \frac{\sum_i (Y_e - Y_t)^2}{n} \quad (17)$$

$$NRMSE = \left[ \frac{RMSE}{Y_{max} - Y_{min}} \right] \times 100 \quad (18)$$

$$AIC = n \ln \left( \frac{SS}{n} \right) + 2k \quad (19)$$

Sendo  $Y_e$  o valor da produção de metano obtido experimentalmente,  $Y_t$  o valor de metano teórico previsto pelo modelo,  $Y_m$  a média dos valores de produção de metano obtidos experimentalmente,  $Y_{max}$  e  $Y_{min}$  são a produção específica de metano máxima e mínima observada,  $SS$  a soma dos quadrados dos resíduos,  $k$  o número de variáveis do modelo e  $n$  o número de pontos experimentais.

#### 4.13. Estimativa energética da produção de biogás

Realizou-se uma estimativa energética para as duas melhores condições com maiores rendimentos de metano acumulado. Considerando que não houve gasto energético em pré tratamentos, o balanço de energia simplificado consiste somente na energia gerada através da queima do biogás obtido na co-digestão. Os cálculos foram realizados considerando um sistema CHP convencional descrito por Cano et al., (2015), através da equação 20.

$$E_p = BMP \times \frac{SV}{\text{Massa substrato}} \times \Delta H^\circ CH_4 \quad (20)$$

Em que o valor do PBM encontra-se em ( $\text{Nm}^3\text{CH}_4.\text{gSV}^{-1}$ ), o teor de sólidos voláteis (SV) por massa de substrato em ( $\text{g}.\text{ton}^{-1}$ ) e a entalpia da combustão do metano ( $\Delta H^\circ\text{CH}_4$ ) é  $34,5 \text{ MJ}.\text{Nm}^{-3}$ . Obtendo-se a energia gerada em ( $\text{MJ}.\text{ton}_{\text{substrato}}^{-1}$ ).

De acordo com Cano et al., 2015 os motores de biogás convencionais apresentam uma perda de 15% e da energia restante 35% é convertido em energia elétrica e 65% em energia térmica. As equações 21 e 22 representam a conversão da energia gerada ( $E_p$ ) em energia térmica ( $E_t$ ) e energia elétrica ( $E_e$ ).

$$E_t = E_p \times 0,85 \times 0,66 \quad (21)$$

$$E_e = E_p \times 0,85 \times 0,33 \quad (22)$$

A partir da energia elétrica gerada calculou-se o valor que seria obtido caso a energia fosse fornecida para sistemas de geração distribuída de acordo com os valores fornecidos pelo Ministério de Minas e energia na Portaria nº65 de 2018. O fator de conversão de MJ em MWh para comparação com dados do Ministério é ( $0,00028 \text{ MWh}.\text{MJ}^{-1}$ ).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterização dos substratos

As caracterizações realizadas para manipueira e bagaço de mandioca encontram-se apresentadas na tabela 3.

**Tabela 3** - Caracterização dos substratos

	Manipueira	Bagaço	Esterco
ST (g.L <sup>-1</sup> ) ou (g.kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	11,60±2,92	156,44±0,42	183,23±4,60
SV (g.L <sup>-1</sup> ) ou (g.kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	10,72±2,94	154,27±0,31	109,59±2,12
SF (g.L <sup>-1</sup> ) ou (g.kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0,87±0,13	2,17±0,12	73,64±2,95
DQO(g.L <sup>-1</sup> ) ou (g.kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	14,08±1,74	1156,49±0,04	877,33±0,09
TC (g.L <sup>-1</sup> ) ou (%) <sup>bc</sup>	3,81	43,17	24,36
TOC (g.L <sup>-1</sup> ) ou (%) <sup>bc</sup>	3,79	43,17	24,36
IC (g.L <sup>-1</sup> ) ou (%) <sup>bc</sup>	0,02	LD	LD
NT (g.L <sup>-1</sup> )	0,27	-	-
NTK (%) <sup>c</sup>	-	0,34±0,02	1,41±0,06
pH	3,84±0,09	3,6±0,08	7,73±0,03
Fenóis (g.L <sup>-1</sup> )	0,007±LD	0,012±LD	0,018±0,002
Lipídios (%) <sup>c</sup>	-	0,19±0,01	0,84±0,04
Extrativos (%) <sup>c</sup>	-	5,35±LD	9,08±0,27
C/N	14,04	126,97	17,28
CN <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,18±0,03	-	-
S <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	8,06±0,30	-	-
F <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	434,80±0,71	-	-
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	11,95±0,35	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	791,90±12,87	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	4,45±0,50	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	38,10±LD	-	-
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,02±0,01	-	-
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,07±0,01	-	-
K <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,30±LD	-	-
Ca <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,06±LD	-	-
Mg <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,10±0,01	-	-
Sr <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	LD	-	-
Li <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	LD	-	-

<sup>a</sup> g.L<sup>-1</sup> para a manipueira e g.kg<sup>-1</sup> para o bagaço e esterco

<sup>b</sup> g.L<sup>-1</sup> para a manipueira e % para o bagaço e esterco



<sup>c</sup> Em base seca para bagaço e esterco  
 - Não realizado  
 LD Inferior ao limite  
 de detecção

Os valores encontrados experimentalmente, para o teor de sólidos totais e voláteis da manipueira, encontram-se dentro da faixa de valores relatados na revisão realizada por Zhang et al. (2016), entre 4,5-38,2 g.L<sup>-1</sup> e 3,4-33,0 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores encontrados neste trabalho, como visto na tabela 3, foram de 11,6 gST.L<sup>-1</sup> e 10,72 gSV.L<sup>-1</sup>. Como tem-se a concentração de sólidos fixos pela diferença entre sólidos totais e voláteis, conclui-se que o valor encontrado experimentalmente neste trabalho de 0,87 gSF.L<sup>-1</sup>, também se encontra dentro da faixa investigada por Zhang. Para o bagaço, os teores encontrados neste trabalho foram 156,44 gST.kg<sup>-1</sup>, 154,27 gSV.kg<sup>-1</sup>, valores próximos ao reportado por Glanpracha et al. (2000), sendo 209 gST.kg<sup>-1</sup> e 196 gSV.kg<sup>-1</sup>.

O esterco apresentou os teores de 183,23 gST.kg<sup>-1</sup>, 109,59 gSV.kg<sup>-1</sup> e 73,54 gSF.kg<sup>-1</sup>, valores próximos aos reportados por LUO et al. (2018), de 196,3 gST.kg<sup>-1</sup>, 100,9 gSV.kg<sup>-1</sup> e 95,4 gSF.kg<sup>-1</sup>. Os sólidos voláteis representam a fração orgânica presente na amostra, aquela possível de ser transformada em biogás e que servirá como fonte de nutrientes, carbono e energia e para os microrganismos. Já os sólidos fixos, a fração inorgânica apresenta valores considerados baixos para a manipueira e bagaço de mandioca, enquanto que para o esterco animal apresenta valores próximos de 40% da quantidade de sólidos presentes no rejeito. Altos teores de SF, podem dificultar o processo de DA, pois a fração inorgânica tende a ser inerte, e, portanto, somente ocupa espaço dentro dos reatores anaeróbios. Diante disso, conforme já mencionado anteriormente a co-digestão com resíduos que possuem maiores teores de SV, tais como a manipueira e o bagaço, pode ser uma alternativa para trabalhar com resíduos que possuem altos teores de sólidos fixos, como os observados para o esterco. Além de que o baixo teor de sólidos da manipueira possibilita uma redução no teor de sólidos totais do sistema ao ser adicionada ao esterco e ao bagaço.

Em termos dos valores de DQO observados para os resíduos, os valores obtidos no presente estudo, de 14,08 g.L<sup>-1</sup> para a manipueira, se encontra dentro dos valores relatados na literatura, descrita na faixa de 4,8 g.L<sup>-1</sup> – 70,42 g.L<sup>-1</sup> na revisão feita por Sanchez et al. (2017), demonstrando uma grande variação para o mesmo efluente, devido a possíveis diferenças no processamento industrial, características de plantio da mandioca utilizada, dentre outros. Para o bagaço da mandioca obteve-se a DQO de 1156 g.kgST<sup>-1</sup>, valor próximo ao reportado por Panichnumsin et al. (2010), de 1033,2 g.kgST<sup>-1</sup>. O esterco apresentou DQO um pouco acima

de valores reportados na literatura. Zhang et al. (2018) encontraram, no esterco de gado leiteiro, uma DQO em base úmida de 91,40 mg.g<sup>-1</sup>. Aguirre-Villegas et al. (2019), ao trabalhar com esterco de gado leiteiro de nove fazendas diferentes, encontrou uma faixa de DQO em base úmida de 52,3-118,7 mg.g<sup>-1</sup>. Nesse estudo, o valor em base úmida foi de 160,71 mg.g<sup>-1</sup>. A demanda química de oxigênio para esse rejeito varia de acordo com a região e alimentação do animal em questão.

Os teores de carbono das amostras deste trabalho correspondem quase em sua totalidade ao carbono orgânico, sendo mais de 99% da composição de carbono da manipueira e possuindo teor não quantificável de carbono inorgânico para o bagaço e para o esterco. O carbono orgânico demonstra a matéria orgânica presente e passível de ser degradada pelos microrganismos. A concentração de carbono encontrada para a manipueira apresenta um valor inferior a faixa de concentração apontada na literatura proposta por Zhang et al. (2016), de 9,6-37,5 g.L<sup>-1</sup>. A concentração de nitrogênio total apresenta-se dentro da faixa revisada pelos pesquisadores de 0,1-1,3 g.L<sup>-1</sup>. O teor de nitrogênio do bagaço encontrado nesse estudo foi de 0,34%, valor já relatado por outros pesquisadores, como Pandey et al. (2000), que encontrou faixas de 0,3-1,6%. O bagaço apresentou um teor de carbono orgânico de 43,17% em base seca, próximo ao teor relatado por Panichnumsin et al. (2010) de 40%. Outros valores já relatados foram de 52% e 51%, encontrados por Glanpracha et al. (2016) e Ren et al. (2014) respectivamente. O esterco de gado leiteiro apresentou teores de carbono e de nitrogênio próximos ao valor reportado por Luo et al. (2018), de 23,85% e 1,52% respectivamente. A relação C/N do bagaço apresenta-se muito acima da faixa reportada anteriormente para uma digestão bem-sucedida, oferecendo um ambiente desfavorável para o crescimento dos microrganismos. A relação C/N da manipueira e do esterco encontram-se abaixo da faixa relatada como ótima de 20-40, demonstrando que a co-digestão entre esses substratos pode beneficiar o rendimento de produção de biogás.

O pH encontrado para o esterco foi levemente básico, de acordo com o esperado e próximo ao valor reportado por Boe, Angelidaki (2009) de 7,5. O pH da manipueira apresentou-se próximo ao limite inferior da faixa reportada por Zhang et al. (2016), de 3,6-6,2 e fora da faixa reportada na revisão feita por Sanchez et al. (2017), de 4,04-5,4. O pH acidificado do bagaço de mandioca foi inferior aos valores encontrados na literatura, sendo o mais baixo de 4,3, reportado por Aye et al. (2019). O pH encontrado abaixo de valores reportados na literatura para o bagaço e inferior a maioria dos artigos que caracterizaram a manipueira demonstram que pode ter ocorrido fermentação parcial dos substratos antes do início do processo de digestão, provavelmente devido ao longo tempo de deslocamento. A

mistura do esterco aos outros substratos ácidos possibilita um aumento do pH e da capacidade tampão do sistema.

A concentração de fenóis encontrada para a manipueira, bagaço e esterco foi baixa, o que é benéfico do ponto de vista de digestão anaeróbia, já que o fenol em concentrações acima de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  podem inibir a atividade de bactérias acidogênicas (Fonseca, 2020). Elevado teor de extrativos, dependendo das condições, também pode ser um inibidor microbiano, o valor de extrativos descrito nesse estudo se apresenta livre de lipídeos.

Os teores de lipídios para o bagaço encontrados na revisão feita por Zhang et al. (2016) e Pandey et al. (2000), encontram-se na faixa de 0,5-1,1% em base seca. Outros autores, como por exemplo, Sriroth (2000) encontraram valores ainda mais baixos do que o apresentado no presente estudo, em base seca obtiveram um teor de 0,12%. O teor de lípidio para o esterco encontra-se pouco acima do valor reportado na literatura. Boe, Angelidaki (2009) encontraram esterco com concentração lipídica de  $2,1 \text{ g.L}^{-1}$  (aproximadamente 0,21%), Li et al. (2018) encontraram a concentração de  $2,5 \text{ g.L}^{-1}$  (aproximadamente 0,25%). Baixas concentrações lipídicas são preferíveis às concentrações excessivamente altas, pois, como já exposto, elevadas concentrações podem ocasionar problema nos digestores, como bloqueio e adsorção nos microrganismos, influenciando negativamente a transferência de massa do processo.

A concentração de cianeto, encontrada na manipueira, apresentou-se em torno de 10 vezes inferior ao menor valor reportado na literatura, faixa de 2,3-13,2 (Cruz *et al.*, 2021; Hasan *et al.*, 2015). O valor da manipueira pode oscilar de acordo com a espécie de mandioca utilizada, do processamento e da quantidade de água utilizada no mesmo. O valor encontrado nesse estudo encontra-se bem inferior ao valor reportado como crítico para o processo de digestão anaeróbia, Novak et al., (2013). Ao digerir efluentes de cervejaria contendo diferentes concentrações de cianeto, constatou-se que concentrações de até  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  não inibem a atividade dos microrganismos. A co-digestão com outros substratos possibilita a diluição desse possível composto inibitório.

Diante do apresentado, é possível perceber que a caracterização dos resíduos, usados na digestão anaeróbia, foram coerentes com resultados já apresentados na literatura, demonstrando que as metodologias, utilizadas no presente estudo, foram desenvolvidas de maneira correta, permitindo assim realizar uma análise mais precisa do processo de digestão anaeróbia dos resíduos. A caracterização também demonstrou que os substratos se complementam de diversas formas, podendo fornecer um ambiente favorável para a co-digestão.

## 5.2. Ensaio do Potencial Bioquímico do Metano

A tabela 4 apresenta os resultados das principais variáveis de processo que permitem avaliar o desempenho da digestão anaeróbia dos resíduos estudados. Após os ensaios de co-digestão anaeróbia, obteve-se a produção acumulada de biogás, para todas as condições de mistura delineadas pelo planejamento experimental, bem como os valores de pH de cada frasco, concentração de ácidos graxos voláteis, relação C/N e rendimento do processo.

A tabela 5 demonstra os efeitos obtidos em cada condição de co-digestão para cada substrato, sendo estes sinérgicos, ao aumentar a produção de metano do substrato individual, ou antagônicos, ao diminuir a produção de metano comparativamente ao substrato digerido individualmente.

**Tabela 4** - Dados das condições de mistura obtidos experimentalmente

Condição	Esterco (%)	Bagaço (%)	Manipueira (%)	DQO entrada (mg.g <sup>-1</sup> )	ST entrada (%)	C/N	Rendimento CH <sub>4</sub> (mLCH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup> )	Rendimento CH <sub>4</sub> - CNTP (NmLCH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup> )	Rendimento CH <sub>4</sub> - CNTP - DQO (NmLCH <sub>4</sub> .gDQO <sup>-1</sup> )	pH final	AGV totais (mg/L)
<b>1</b>	100,0	0,0	0,0	53,57	11,87	17,28	80,38±40,65	71,25±36,03	48,57±24,57	8,18	80,29
<b>2</b>	0,0	100,0	0,0	60,31	13,33	126,97	8,49±0,81	7,52±0,72	6,42±0,61	4,94	9101,61
<b>3</b>	0,0	0,0	100,0	4,69	0,95	14,04	169,59±71,23	150,33±63,14	114,46±48,07	7,41	154,60
<b>4</b>	50,0	50,0	0,0	46,62	12,60	72,13	2,16±3,97	1,91±3,52	1,48±2,72	5,29	13377,91
<b>5</b>	50,0	0,0	50,0	50,02	6,41	15,66	50,75±27,35	44,99±24,24	30,96±16,98	7,35	0,00
<b>6</b>	0,0	50,0	50,0	21,93	7,14	70,51	4,36±0,41	3,87±0,36	3,27±0,30	4,84	10212,54
<b>7</b>	33,3	33,3	33,3	39,13	8,63	52,24	16,27±9,82	14,42±8,70	2,25±3,82	5,44	8028,27
<b>8</b>	66,7	16,7	16,7	56,94	10,31	34,84	147,13±18,74	130,42±16,61	93,84±11,95	7,44	68,77
<b>9</b>	16,7	66,7	16,7	29,13	11,05	90,24	1,39±2,84	1,23±2,52	1,01±2,07	5,11	6167,49
<b>10</b>	16,7	16,7	66,7	32,50	4,80	33,21	38,71±32,05	34,32±28,41	26,45±21,89	7,23	424,69

**Tabela 5** - Efeitos sinérgicos ou antagônicos das condições de co-digestão

Condição	Esterco (%)	Bagaço (%)	Manipueira (%)	Rendimento CH <sub>4</sub> - CNTP (NmLCH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup> )	Efeito para esterco	Efeito para o bagaço	Efeito para a manipueira
<b>4</b>	50,0	50,0	0,0	1,91±3,52	Antagônico (-97,32%)	Antagônico (-74,60%)	-
<b>5</b>	50,0	0,0	50,0	44,99±24,24	Antagônico (-36,86%)	-	Antagônico (-70,07%)
<b>6</b>	0,0	50,0	50,0	3,87±0,36	-	Antagônico (-48,54%)	Antagônico (-97,43%)
<b>7</b>	33,3	33,3	33,3	14,42±8,70	Antagônico (-79,76%)	Sinérgico (+47,85%)	Antagônico (-90,41%)
<b>8</b>	66,7	16,7	16,7	130,42±16,61	Sinérgico (+83,05%)	Sinérgico (+1634%)	Antagônico (-13,24%)
<b>9</b>	16,7	66,7	16,7	1,23±2,52	Antagônico (-98,27%)	Antagônico (-83,64%)	Antagônico (-99,18%)
<b>10</b>	16,7	16,7	66,7	34,32±28,41	Antagônico (-51,83%)	Sinérgico (+356,4%)	Antagônico (-77,17%)

Analisando a tabela 4, observam-se produções de biogás extremamente baixas para os experimentos 2, 4, 6, 7 e 9. Nota-se que esses frascos apresentam relações de C/N muito elevadas (126,97, 72,13, 70,51, 52,24 e 90,24) respectivamente, provindas da adição de uma parcela considerável do bagaço de mandioca. Relações de C/N elevadas indicam baixa disponibilidade de nitrogênio amoniacal, insuficiente para manter as células microbianas, provocando, conseqüentemente, baixa produção de gás, além de representar uma carga elevada de matéria orgânica, indicando a possibilidade de produção de ácidos. Tais frascos apresentaram pH's ácidos após o término do experimento, demonstrando que os ácidos produzidos na etapa de acidogênese e acetogênese não estavam sendo devidamente consumidos na etapa de metanogênese, efeito do desbalanceamento de nutrientes. O pH é um bom indicativo de instabilidade nos digestores anaeróbios (Wang, Xiaojiao *et al.*, 2012).

Os experimentos 3 e 8 apresentaram as maiores produções de metano acumulada 150,33 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> e 130,43 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> e redução de sólidos voláteis de 76,7% e 75,7% respectivamente. A relação de C/N foi de 14,04 para a condição 3 e 34 para a condição 8. A recorrência de valores ótimos em torno de 20-40 é observada em artigos (Cruz *et al.*, 2021; Wang, Xiaojiao *et al.*, 2012). Panichnumsin *et al.* 2010 ao realizar a co-digestão utilizando substratos parecidos com os substratos utilizados neste estudo, encontrou uma relação ótima de C/N de 33 ao co-digerir bagaço de mandioca com esterco de porco, valor próximo ao obtido na condição 8. Observa-se que relações C/N muito altas são mais críticas ao processo do que relações C/N abaixo da faixa relatada como ótima, podendo ser observada através do rendimento de metano das condições 1, 3 e 5 comparativamente às condições 2, 4, 6, 7 e 9.

A manipueira apresenta um ambiente favorável para a produção de metano e a co-digestão apresenta-se apenas como uma alternativa de aprimorá-la, o que não ocorreu com a maioria das condições de mistura deste trabalho, já que a condição 3 demonstrou um desempenho melhor do que a maioria das condições, evidenciando a importância de considerar cuidadosamente cada parâmetro que influencia na digestão antes da decisão de co-digerir os co-substratos a serem utilizados (Jiraprasertwong, Maitriwong e Chavadej, 2019; Meier *et al.*, 2020). A condição de mistura 8 apresenta-se mais atrativa do que a condição 3 pois, apesar do rendimento de metano, sutilmente maior da digestão somente da manipueira, a condição 8 surge como uma possibilidade de direcionamento para três resíduos e não somente um. A atratividade da condição 8 também pode ser justificada pelo conteúdo de metano presente no gás produzido, a condição 3 possui somente 33,01% de CH<sub>4</sub> em sua composição, já a condição 8 apresenta 43,32% de CH<sub>4</sub>. A condição 8 resultou no menor acúmulo de AGV,

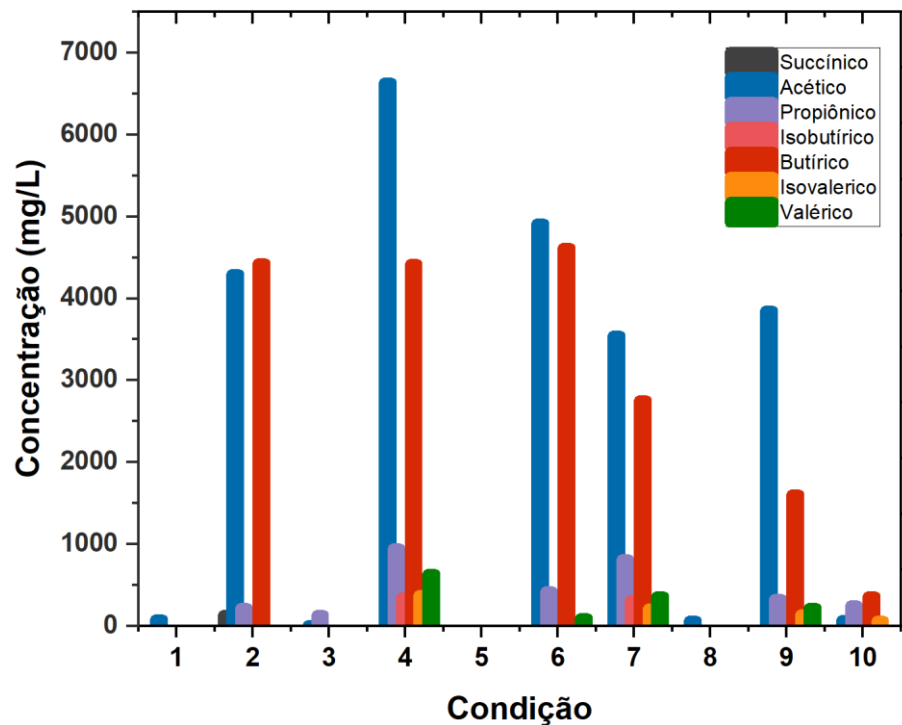
indicando maior estabilidade do processo, outro fator que demonstra o favorecimento da digestão nas proporções de substratos escolhidas. O elevado desvio padrão ( $\pm 63,14$ ) observado para a condição 3, indica a possibilidade de obtenção de um rendimento de produção de metano inferior ao obtido na condição 8 em que o desvio foi de ( $\pm 16,61$ ).

A digestão do esterco individualmente (condição 1), também demonstra a importância de otimizar parâmetros operacionais para o sucesso da co-digestão. Com exceção da condição 8, as outras condições de mistura apresentaram um efeito antagônico e diminuíram o rendimento de produção de metano acumulado comparativamente ao esterco individualmente, como observado na tabela 5. O esterco de gado já foi digerido individualmente sem apresentar falhas no sistema, embora exista a possibilidade de inibição por amônia devido ao excesso de nitrogênio (Boe e Angelidaki, 2009; Chen, Day e Steinberg, 1988; Zhang, J. *et al.*, 2016). A co-digestão presente na condição 8, aumentou a produção de metano do esterco de forma considerável, aproximadamente 83%, demonstrando como diferentes fontes de substratos misturados podem fornecer relações de C/N ideais e favorecer o sinergismo entre os microrganismos anaeróbios resultando em uma maior produção de metano.

A co-digestão do bagaço ofereceu um ambiente mais favorável aos microrganismos do que o bagaço digerido individualmente, em três diferentes condições, sendo essas as condições 7, 8 e 10, como observado pelo aumento da produção de metano de 47,85%, 1634% e 356,5% respectivamente (tabela 5). Uma das possíveis explicações para o desempenho insatisfatório da digestão do bagaço pode ser atribuída ao fato de que, mesmo apresentando elevado conteúdo amiláceo, existe a possibilidade de tal conteúdo apresentar-se dentro da estrutura lignocelulósica. Assim, dificultaria o acesso dos microrganismos, além de possuir alta capacidade de retenção de água na sua estrutura, demonstrando a necessidade de aprimorar a conversão dos carboidratos presentes em açúcares fermentescíveis (Chavadej *et al.*, 2019; Divya Nair, Padmaja e Moorthy, 2011; Pandey *et al.*, 2000). Outra possibilidade para o baixo rendimento da digestão do bagaço individualmente pode ser oposta ao que foi mencionado anteriormente e está associado à possibilidade do amido presente estar disponível, substrato facilmente biodegradável, podendo ocasionar o acúmulo de ácidos no sistema (Pandey *et al.*, 2000; Panichnumsin *et al.*, 2010). Devido à elevada concentração de ácidos observada ao término dos experimentos, acredita-se que este foi o problema desencadeado no presente trabalho.

A figura 14 apresenta o perfil e distribuição de ácidos produzidos por cada condição de mistura, observa-se uma produção acentuada de ácidos nas condições 2, 4, 6, 7 e 9, com maior predominância de ácidos acético, butírico e uma pequena parcela de propiônico.

**Figura 14** - Distribuição de ácidos produzidos nas condições de mistura.



Fonte: Própria autora.

O acúmulo de ácidos no reator sugere uma diferença na cinética dos microrganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos, resultando em uma taxa de produção de produtos intermediários maior do que a taxa de consumo da matéria orgânica e consequentemente produção de biogás. Desta forma, os produtos intermediários se acumulam no reator, como o dióxido de carbono, hidrogênio, acetato e outros AGV, diminuindo o pH do sistema e afetando, principalmente, o crescimento dos microrganismos metanogênicos, o que pode desencadear falhas no processo (Aquino e Chernicharo, 2005).

Nota-se que em todos os frascos com alta produção de ácidos o bagaço de mandioca estava presente em proporções iguais ou acima de 33,33%, o que é justificado devido à alta relação C/N que este substrato confere ao sistema. Altas concentrações de ácido acético e butírico indicam a predominância da etapa acidogênica no sistema e demonstraram o favorecimento do caminho metabólico de produção destes dois ácidos em faixas de pH de 4,5-6,0 (Guo *et al.*, 2010). Alguns estudos reportam que elevadas concentrações de ácido acético, butírico e propiônico estão positivamente relacionados à produção de hidrogênio, o que não foi evidenciado neste estudo, já que a produção de hidrogênio não foi relevante, demonstrando que, isoladamente, a produção de ácidos não é indicativo da produtividade de



hidrogênio. A improdutividade de hidrogênio observada neste trabalho pode estar associada a baixa relação ABu/AAc, alguns estudos reportam que concentrações de ácido butírico mais altas do que de ácido acético, resultam em altas relações ABu/AAc, aprimoram o rendimento de hidrogênio (Phowan e Danvirutai, 2014). Também é importante ressaltar que o acúmulo de ácidos nessas condições de mistura alcançou concentrações muito superiores ao valor considerado tóxico para os microrganismos sugerido por Siegert; Banks (2005), de 4000 mg.L<sup>-1</sup>. Apesar de não serem condições interessantes para produção de biogás, tais condições podem ser interessantes para produção de AGV, alguns estudos do grupo já demonstram esta possibilidade para outros resíduos lignocelulósicos (Da Fonseca *et al.*, 2021).

Condições de mistura contendo somente esterco e/ou manipueira apresentaram uma produção de ácidos estável. A relação C/N relativamente baixa da manipueira impossibilita a sobrecarga no sistema e acúmulo de ácidos, já o esterco é reportado como uma boa opção para co-digestão por fornecer capacidade tampão ao sistema, resistindo a quedas bruscas de pH que resultam do aumento de AGV (Gomez-Romero *et al.*, 2014; Jiraprasertwong, Maitriwong e Chavadej, 2019; Wang, Xinying *et al.*, 2012). A co-digestão apresentada na condição 8 demonstra a necessidade de uma concentração acentuada do esterco para prevenir a acidificação do sistema. O teor de manipueira presente contribui para o ajuste da relação C/N e possibilitou um fornecimento de nutrientes mais acessíveis aos microrganismos por estar em fase líquida. Apesar da produção crítica de ácidos provinda das condições contendo o bagaço, nota-se um efeito sinérgico dos microrganismos com a adição do teor máximo de 16,67%, acima dessa concentração a dose de bagaço se torna excessiva e a digestão é prejudicada.

A tabela 6 mostra um comparativo dentre a melhor produção de metano obtida nesse estudo e outros autores que realizaram co-digestão utilizando substratos parecidos ou o mesmo planejamento experimental.

**Tabela 6** - Comparativo com resultados de co-digestões encontradas na literatura

Substratos	Proporção	C/N	Temperatura (°C)	Sistema	Rendimento CH <sub>4</sub> nLCH <sub>4</sub> .gSV <sup>-1</sup>	Referência
Bagaço de mandioca:Estercos de porco	60:40	33	37	Batelada	306	Panichnumsin et al., (2010)
Bagaço de mandioca:Estercos de porco	60:40	-	25 e 37	Batelada sequencial e CSTR	352	Ren et al., (2014)
Bagaço de mandioca:Estercos de porco	77:23	35	31,1	CSTR	380	Glanpracha et al., (2016)
Switchgrass:Estercos de porco	50:50*	29,4	37	Batelada	158,6	Zheng et al., (2015)
Resíduo da mandioca:manipueira	1200 mg.L <sup>-1</sup>	-	55	UASB 2 estágios	311	Chavadej et al., (2019)
Estercos de gado:Resíduo alimentício	66,66:33,33	22,5	37	CSTR	257	Bi et al., (2020)
Lama de prensa:Bagaço de Cana:Estercos de aves	66,7:16,7:16,7	23,72	35	Batelada (design de mistura)	54,71	Rahman et al., (2019)
Estercos de gado:Bagaço de mandioca:Manipueira	66,7:16,7:16,8	34,8	35	Batelada (design de mistura)	147,13	Este estudo

\*Baseado no teor de sólidos totais

Nota-se que o rendimento de metano, obtido neste estudo, apresenta-se inferior à maioria dos resultados reportados, utilizando a co-digestão com substratos semelhantes. Uma das explicações pode ser atribuída ao fato de não terem sido realizadas otimizações dos resultados obtidos. A produção de metano é influenciada pela relação C/N, temperatura, pH, presença de compostos inibitórios, implementação de pré-tratamento e outros (Kwietniewska e Tys, 2014). Logo, a otimização do processo de co-digestão envolvendo o bagaço de mandioca, a manipueira e o esterco deve ser realizada considerando as variações de outros parâmetros, como por exemplo, a relação A/M, o ajuste do pH, a temperatura de operação, a implementação de pré-tratamento da biomassa e outros, a fim de avaliar qual a condição ideal para o processo.

Observa-se também que os estercos utilizados pela maioria dos pesquisadores mencionados são provindos de porcos. O esterco de porco é apontado por possuir maior conteúdo nutricional, o que provavelmente ocorre devido à alimentação do animal. Porcos se alimentam de materiais menos fibrosos do que o gado leiteiro, necessitando assim, de menos enzimas hidrolíticas na degradação do substrato para produção de biogás.

O baixo teor de metano obtido nesse estudo também pode ser explicado devido à possível fermentação parcial do bagaço de mandioca e da manipueira durante o deslocamento dos substratos; já que apresentaram pH inferior ao encontrado pela maioria dos pesquisadores na literatura. Evidenciando a importância de co-digerir substratos que se encontram nas proximidades uns dos outros. O rendimento poderia ter sido maior, caso o pH fosse controlado durante todos os dias de reação, oferecendo mais alcalinidade ao sistema, o que é possível em sistemas contínuo ou de batelada sequencial.

Observa-se também que Rahman et al., (2019) obteve rendimentos de metano ainda mais baixos ao realizar o planejamento de mistura para realização da co-digestão anaeróbia. Tal planejamento, levando em consideração somente a proporção em massa dos substratos, ignora outros parâmetros importantes, como a relação C/N, que acaba apresentando valores que extrapolam muito a faixa ótima em algumas das condições de mistura, já pressupondo a falha da digestão. O teor de sólidos também é ignorado ao planejar, baseando-se na massa dos substratos, podendo fornecer uma digestão com teor de sólidos muito elevado o que dificulta a transferência de massa (Abbassi-Guendouz *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2020). A relação A/M, ainda que definida pelos pesquisadores independentemente do planejamento de mistura, acaba sendo afetada pela escolha do planejamento. Para alcançar relações pré-determinadas de A/M, sabendo que o teor de sólidos voláteis do substrato (A) se mantém fixo, pode demandar uma

elevada massa de inóculo (M), aumentando assim o teor de sólidos totais ou inviabilizando a digestão.

### 5.3. Ajuste dos modelos estatísticos e análise de regressão

As variáveis respostas obtidas experimentalmente, associadas às variáveis independentes, estão apresentadas na tabela 4. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico, utilizando o software Statistica. A equação, que melhor prevê a variável resposta, foi escolhida de acordo com os maiores valores para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e coeficiente determinação ajustado ( $R^2$  adj) na análise de variância (ANOVA) a um nível de confiança de 90%. Para o rendimento de metano acumulado, obteve-se o melhor ajuste utilizando o modelo cúbico e para produção de ácidos graxos voláteis o modelo cúbico especial se ajustou melhor aos dados, sendo os modelos selecionados. Os coeficientes de regressão,  $R^2$ ,  $R^2$  (adj) e os valores de p para cada componente do modelo estão apresentados na tabela 7.

**Tabela 7** - Coeficientes de regressão e valor de p para as condições de mistura

Coeficiente	Rendimento de metano acumulado (PBM) <sup>a</sup>	p para componentes do rendimento de metano	Produção de Ácidos (AGV) <sup>b</sup>	p para componentes da produção de AGV
$\beta_1$	73,871	0,3	-453	0,9
$\beta_2$	10,148	0,83	8.483	0,09
$\beta_3$	152,956	0,15	0	0,99
$\beta_{12}$	-139,39	0,59	32846	0,16
$\beta_{13}$	-252,721	0,39	-1845	0,92
$\beta_{23}$	-289,745	0,36	20792	0,33
$\beta_{123}$	939,944	0,58	-116671	0,39
$\beta_{12(1-2)}$	392,235	0,64	-	-
$\beta_{13(1-3)}$	911,885	0,37	-	-
$R^2$	94,79	-	83,48	-
$R^2$ (adj)	53,15	-	50,43	-

<sup>a</sup> Modelo descrito como:  $PBM = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{13} \cdot X_1 X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 X_3 + \beta_{13(1-3)} \cdot X_1^2 \cdot X_3^2$

<sup>b</sup> Modelo descrito como:  $AGV = \beta_2 \cdot X_2 + \beta_{12} \cdot X_1 X_2 + \beta_{23} \cdot X_2 X_3 + \beta_{123} \cdot X_1 X_2 X_3$

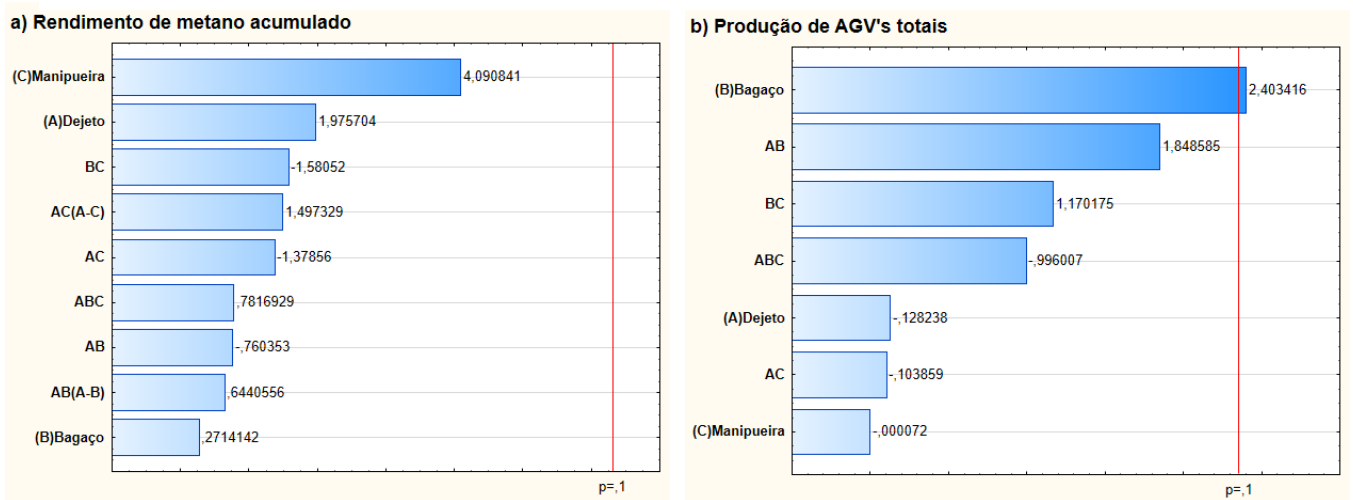
Mesmo os modelos mencionados apresentando os melhores ajustes e os valores de  $R^2$  sendo satisfatórios, o valor de  $R^2$ (adj) foi relativamente baixo em ambos os casos. Os modelos apresentaram  $p > 0,05$ , demonstrando que os modelos apresentam falta de ajuste aos dados experimentais, sendo  $p = 0,41$  para o modelo cúbico do rendimento de metano e  $p = 0,39$  para o modelo cúbico especial da produção de AGV. O valor de **p** para todos os componentes do

modelo de rendimento de metano e produção de ácidos apresentaram valores  $> 0,05$ , demonstrando que há poucas evidências contra a hipótese nula. A hipótese nula afirma que não há relação entre os fenômenos medidos. Em outras palavras, um conjunto de variáveis não tem efeito sobre a variável resposta, não sendo significantes.

Alguns autores reportam que não há valor de “p” correto para considerar se há ou não efeito sobre a variável resposta, já que o valor indica apenas a porcentagem de chance de tal resultado ter sido ou não obtido ao acaso (Ferreira e Patino, 2015). Logo, no presente estudo, decidiu-se considerar todos os componentes que apresentaram  $p < 0,4$ , indicando 60% de chance ou mais do resultado não ter sido obtido ao acaso. Os componentes desconsiderados na equação apresentam-se em vermelho na tabela 7. O intuito dos modelos apresentados é fornecer um direcionamento de como deve-se dar continuidade ao estudo a partir daqui, mas enfatiza-se a necessidade de usá-los com cautela.

Os diagramas de Pareto de efeitos padronizados para o rendimento de metano acumulado e para a produção de ácidos, encontram-se na figura 15 a e b respectivamente.

**Figura 15** - Diagrama de Pareto de efeitos padronizados para as variáveis independentes esterco, bagaço de mandioca e manipueira e os seus efeitos nas variáveis respostas a) Rendimento de metano acumulado e b) Produção de AGV's totais



Fonte: Própria autora

Para o rendimento de metano, apesar de o diagrama apresentar um nível de confiança abaixo de 90%, demonstra, com cerca de 80% de confiabilidade que a presença da manipueira proporciona a maior contribuição positiva no rendimento de metano, seguida do esterco com uma contribuição pouco inferior e menor confiabilidade estatística. O baixo teor de sólidos

totais em suspensão da manipueira indica a presença de matéria orgânica solubilizada e de mais fácil acesso para os microrganismos.

O diagrama de pareto para a produção de ácidos graxos voláteis demonstra a presença do bagaço como o principal precursor da produção de ácidos, em um nível de confiança de 90%. Chavadej et al., (2019) ao co-digerir bagaço de mandioca com manipueira observou que adição de bagaço na manipueira beneficiava a produção de metano até certo ponto, em que o aumento da concentração do bagaço resultava em toxicidade do sistema pelo acúmulo de ácidos graxos voláteis. A alta relação C/N presente no bagaço justifica tal comportamento, pois desencadeia o desbalanceamento entre as etapas de acidogênese, acetogênese e metanogênese e taxa de produção de AGV se torna mais alta do que a taxa de consumo, desencadeando um acúmulo de ácidos no sistema e consequente redução no rendimento de metano (Glanpracha e Annachhatre, 2016), como discutido na seção 5.2. As outras interações entre os componentes da mistura apresentaram um nível de confiança abaixo de 90%, e, portanto, estatisticamente insignificantes.

#### **5.4. Modelagem cinética da produção de biogás**

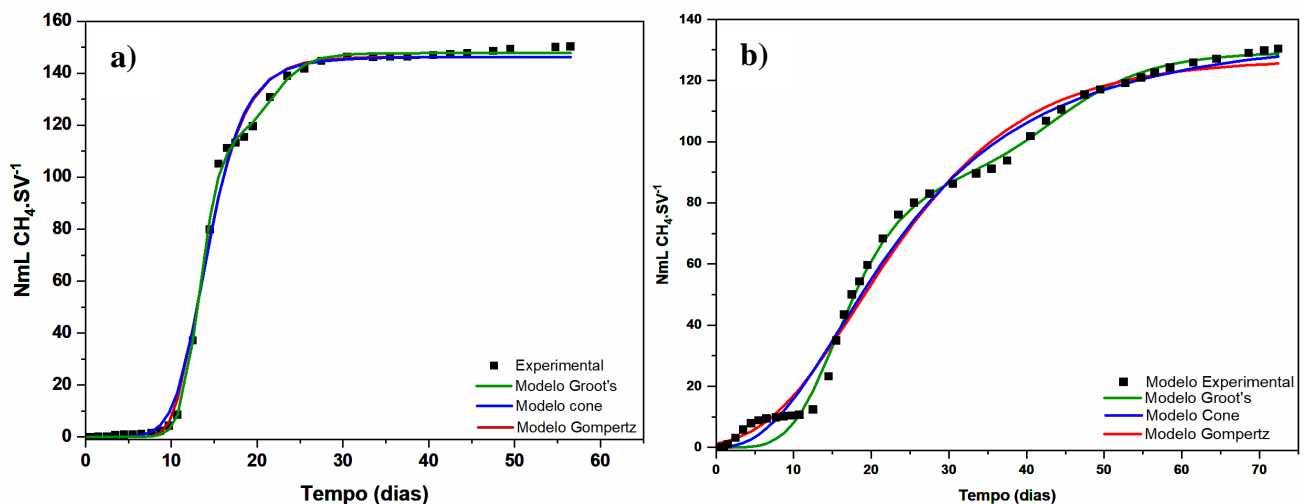
A análise cinética foi realizada para as duas condições de mistura que forneceram maiores produções acumuladas de metano por grama de sólidos voláteis da mistura, condições 3 e 8. Os parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de primeira ordem, Gompertz e cone de Groot e multi estágios estão apresentados na tabela 8. Tais parâmetros foram estimados no Microsoft Excel, utilizando a ferramenta de otimização integrada “Solver” para minimizar a soma do erro quadrático.

**Tabela 8** - Parâmetros cinéticos obtidos para as melhores condições de mistura  
**Condição de mistura**

Modelo cinético	Parâmetros	Condição de mistura	
		(3) 100% Manipueira	(8) 66,67% Est + 16,67% Bag + 16,67% Man
<b>Primeira ordem</b>	ym	199,16	206,14
	k	0,03	0,02
	R <sup>2</sup>	80,14	71,00
	RMSE	23,50	8,24
	NRMSE	16,91	10,84
	AIC	224,98	181,20
	<b>Gompertz modificado</b>	ym	146,29
$\mu$		18,11	3,92
$\lambda$		10,22	6,37
R <sup>2</sup>		99,82	99,31
RMSE		3,99	5,27
NRMSE		2,65	4,04
AIC		102,82	145,56
<b>Cone</b>	ym	146,30	137,20
	k	0,07	0,04
	n	6,87	2,35
	R <sup>2</sup>	99,79	99,46
	RMSE	4,34	4,66
	NRMSE	2,88	3,57
	AIC	108,70	135,27
<b>Modelo de multi-estágios de Groot</b>	A <sub>1</sub>	118,17	92,93
	B <sub>1</sub>	13,40	17,23
	C <sub>1</sub>	11,54	4,32
	A <sub>2</sub>	29,58	36,78
	B <sub>2</sub>	22,26	45,26
	C <sub>2</sub>	12,80	8,14
	R <sup>2</sup>	99,97	99,73
	RMSE	1,72	3,32
	NRMSE	1,15	2,55
	AIC	50,08	112,83
<b>Multi-estágios</b>	A <sub>s</sub>	0,00	0,00
	A <sub>1</sub>	0,00	0,00
	A <sub>1s</sub>	162,67	136,22
	k <sub>1</sub>	0,11	0,07
	k <sub>2</sub>	0,11	0,07
	R <sup>2</sup>	96,11	99,28
	RMSE	18,71	5,39
	NRMSE	12,45	4,13
	AIC	213,04	149,48

Nota-se que, para ambas as condições de mistura, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi o modelo de Groot, fornecendo maiores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e menores valores de RMSE, NRMSE e AIC comparativamente aos outros modelos. Para a condição (3) os modelos de Gompertz e cone também se ajustaram bem aos dados experimentais com  $R^2$  de 99,82% e 99,79% respectivamente. A condição de mistura (8) também se ajustou bem aos modelos de Gompertz, cone e multi-estágios, apresentando  $R^2$  de 99,31%, 99,46% e 99,28% respectivamente. A figura 16 apresenta o ajuste de dados do experimento (3) e (8) para os três melhores ajustes obtidos, Groot, Gompertz e cone.

**Figura 16** - Produção acumulada de metano ajustada aos modelos cinéticos. a) Condição (3) contendo 100% Manipueira, b) Condição (8) contendo 66,67% Esterco 16,67% Bagaço e 16,67% Manipueira.



Fonte: Própria autora

Através dos parâmetros obtidos pelo modelo de Groot, observa-se que, para as duas melhores condições de mistura a produção de metano do primeiro estágio ( $A_1$ ), foram maiores do que a produção de metano do segundo estágio ( $A_2$ ). As diferentes fases de produção de biogás são causadas pela degradação da fração solúvel e da fração não-solúvel (Groot *et al.*, 1996). Na condição (3), em que encontra-se somente a presença da manipueira, nota-se a produção de metano elevada nos 13 primeiros dias da digestão ( $B_1 = 13,4$ ), sugerindo que a digestão foi proveniente da fração solúvel e rapidamente degradável. O experimento em questão apresenta baixo teor de sólidos, o que indica que, a maior parte da matéria orgânica presente, encontra-se na forma solúvel e mais acessível aos microrganismos. O teor de sólidos em torno de 10% na condição (8) também demonstra a presença de matéria orgânica solúvel e



inicialmente disponível para os microrganismos nos primeiros 17 dias de digestão ( $B_1 = 17,23$ ) seguido de um declínio na fase  $A_2$ , demonstrando que barreiras químicas ou estruturais podem ter sido encontradas, devido à possível presença de compostos inibitórios ou a complexidade da estrutura devido às características físico-químicas. Os melhores ajustes obtidos pelo modelo de Groot podem ser justificados pela composição dos substratos que desencadeiam os diferentes estágios da digestão. Inicialmente, parte dos substratos solubilizados e inicialmente disponíveis em ambos os casos; em seguida uma redução na produção de metano, podendo ser explicada pela redução de nutrientes no caso da condição 3, ou por barreiras estruturais no caso da condição 8, em que tem-se elevada concentração do esterco, material lignocelulósico. Outra justificativa se dá pelo formato sigmoidal da curva, pois melhor descreve as fases da digestão anaeróbia, diretamente associada às fases de crescimento de microrganismos, como a fase lag, exponencial e estacionária (Panigrahi, Sharma e Dubey, 2020).

O ajuste cinético do modelo de Gompertz fornece o parâmetro  $\lambda$  referente a fase lag. A fase lag para a condição (3) foi de 10,22 e para a condição (8) foi de 6,37. O modelo também demonstrou a presença da fase lag,  $n = 6,87$  e  $n = 2,35$  para os experimentos (3) e (8) respectivamente, como observado na tabela 8. Alguns autores relatam que maiores relações C/N originam maiores tempos de fase lag no sistema devido à presença de material celulósico que precisa ser hidrolisado antes de ser utilizado com substrato (Gomez-Romero *et al.*, 2014). Porém, neste estudo, a condição com maior relação C/N (experimento (8) - C/N = 34,84), apresentou menor fase lag em relação a condição (3) (C/N=14,04). Tal comportamento pode ser justificado pela presença acentuada do esterco de gado na condição (8), os microrganismos presentes no esterco são mais adaptados a substratos contendo lignina, celulose e hemicelulose (Lima *et al.*, 2018). Produção de metano mais rápidas e fase lag mais curtas são essenciais para melhorar a viabilidade do processo, já que ambos os parâmetros possibilitam uma redução de volume do digestor e conseqüentemente uma redução nos investimentos de implementação do mesmo (Bohutskyi *et al.*, 2018).

### **5.5. Estimativa energética da produção de biogás**

Os valores obtidos para a geração de energia das melhores condições de rendimento de metano acumulado estão apresentadas na tabela 9.

**Tabela 9** - Avaliação energética das melhores condições de mistura

<b>Condição</b>	<b>Energia gerada</b> (MJ.ton <sub>substrato</sub> <sup>-1</sup> )	<b>Energia elétrica</b> (MWh.ton <sub>substrato</sub> <sup>-1</sup> )	<b>Energia térmica</b> (MJ.ton <sub>substrato</sub> <sup>-1</sup> )	<b>Valor no sistema de distribuição</b> (R\$.ton <sub>substrato</sub> <sup>-1</sup> )
<b>3</b>	55,6	0,004	31,19	1,56
<b>8</b>	452,86	0,036	254,05	14,04

Os melhores rendimentos energéticos foram obtidos para a condição (8) contendo 66,7% de esterco, 16,7% de manipueira e 16,7% de bagaço, demonstrando efeito sinérgico na conversão do carbono, presente na estrutura amiláceo-lignocelulósica, a metano. De acordo com Sánchez et al., (2017) e Ssiroth et al., (2000) o processamento de uma tonelada de mandioca para obtenção da fécula requer em torno de 2208 MJ; logo, a energia obtida nessa condição seria capaz de suprir em torno de 20% da demanda energética do processo. A energia térmica obtida poderia ser utilizada na demanda de um possível pré tratamento hidrotérmico dos substratos, ou para manter o reator da digestão anaeróbia em temperatura de operação, controlada durante épocas de quedas de temperatura e até mesmo para a etapa de secagem da fécula de mandioca. Como mencionado, a energia gerada também pode ser comercializada no Sistema de Geração Distribuída. Todas as possibilidades do direcionamento energético do resíduo tornam a sua utilização mais sustentável em termos ambientais, contribuindo com o conceito da Economia Circular.

A energia gerada, encontrada na literatura para cada substrato individualmente, demonstra que a co-digestão deveria fornecer valores mais expressivos de rendimento energético, Mari et al., (2020) mencionam valores de recuperação energética da manipueira em torno de 290,8 – 407,2 MJ.ton<sup>-1</sup>. Ghimire et al., (2015) obteve uma geração 659 MJ.ton<sup>-1</sup> utilizando o bagaço pré tratado e para o esterco de gado leiteiro Marin-Batista et al., (2020) mencionam a recuperação de energia através da digestão anaeróbia de 4100 MJ.ton<sup>-1</sup> em base seca. A condição 8 forneceu, em base seca, um rendimento de 3009,3MJ.ton<sup>-1</sup>; os valores obtidos nesse trabalho indicam que o sistema ainda pode ser aprimorado e outras proporções de mistura testadas, já que o melhor rendimento de metano obtido ainda foi relativamente baixo comparativamente aos valores possivelmente alcançáveis, em torno de 350 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>, e a recuperação energética se apresenta inferior aos valores encontrados na literatura para os substratos individualmente.

## 6. CONCLUSÃO

A caracterização dos substratos demonstrou o potencial de utilização da co-digestão para manejo de três resíduos poluentes. Manipueira, bagaço de mandioca e esterco de gado apresentam carbono e nitrogênio em sua composição e com diferentes relações C/N, diferentes pH's e teor de sólidos, indicando a possibilidade de otimizar a digestão através do ajuste desses parâmetros.

Os ensaios de co-digestão realizados e embasados no planejamento de mistura em base de massa de substratos demonstrou a possibilidade da utilização dos substratos para a produção de biogás. Os melhores rendimentos de metano acumulado foram de 150,33 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> e 130,43 NmLCH<sub>4</sub>.gSV<sup>-1</sup> obtidos nas condições contendo 100% de manipueira e 66,7% de esterco, 16,7% de bagaço e 16,7% de manipueira respectivamente, sendo a última definida como o melhor cenário para a digestão por apresentar um direcionamento para três resíduos poluentes e não apenas um. Os experimentos demonstram a possibilidade de utilizar da mesma infraestrutura para tratar os resíduos e efluentes de diferentes setores gerados localmente, além de uma versatilidade na utilização de substratos em épocas que determinado produto não esteja sendo produzido, não gerando resíduo para alimentação do digestor.

A relação C/N da melhor condição de co-digestão foi de 34,84, valor similar ao encontrado na literatura para co-digestão com substratos parecidos. Grande parte das condições de mistura apresentaram relações C/N muito acima da faixa ótima, demonstrando a limitação da realização do planejamento de mistura, considerando apenas o total de massa de substrato. Condições com relações C/N muito altas apresentaram pH ácido e uma elevada produção de ácido acético e butírico, mostrando-se não promissoras para produção de biogás. Porém, é possível concluir que tais condições podem ser promissoras quando o interesse é a produção de AGV.

A modelagem cinética indica o modelo de múltiplos estágios de Groot como o que melhor ajustou aos dados experimentais de produção de metano acumulado das melhores condições de mistura. O melhor ajuste obtido por tal modelo pode ser explicado pelo formato sigmoidal da curva, descrevendo melhor as fases de crescimento de microrganismos associados à digestão anaeróbia.

A estimativa energética das melhores condições demonstrou que a condição de co-digestão, contendo a maior parcela de esterco bovino, possui o melhor rendimento energético

e que a energia obtida nessa condição seria capaz de suprir 20% da demanda energética de uma indústria de processamento de mandioca.

Embora os resultados obtidos indiquem o potencial da co-digestão de tais substratos para contribuir com o conceito de economia circular, o rendimento de metano acumulado ainda foi baixo, comparativamente a outras co-digestões encontradas na literatura; logo, o processo ainda poderá ser otimizado avaliando-se outros parâmetros operacionais.

## 7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de otimizar o aproveitamento do bagaço de mandioca, da manipueira e do esterco de gado leiteiro e a sua conversão em produtos de valor agregado, sugere-se, futuramente, os seguintes estudos:

- Investigar diferentes relações A/M para as condições de mistura para observar o comportamento dos microrganismos quando se tem maior ou menor disponibilidade de substrato, objetivando-se aumentar o rendimento de metano acumulado;
- Investigar a co-digestão das melhores condições obtidas em temperatura termofílica. Como mencionado por Intanoo et al., (2014) quando se tem temperaturas elevadas, a taxa da reação tende a ser mais elevada. Aponta-se também a importância da avaliação energética de tal experimento comparativamente a avaliação desse estudo;
- Avaliar a co-digestão anaeróbia dos substratos em dois estágios com o intuito de evitar o acúmulo de ácidos e recuperar também o hidrogênio. Chavadej et al., (2019) obtiveram valores significativos de metano e hidrogênio ao co-digerir resíduos da mandioca e manipueira em dois estágios.
- Realizar uma caracterização mais detalhada dos substratos, e avaliar a necessidade de adição suplementos de micronutrientes no desempenho da co-digestão;
- Avaliar a possibilidade de produção e recuperação de ácidos graxos voláteis a partir das condições que forneceram uma elevada produção de ácidos;
- Investigar o efeito do pré tratamento dos substratos antes da co-digestão. Varongchayakul et al., (2021), observaram que o pré tratamento hidrotérmico do bagaço de mandioca foi capaz de solubilizar grande parte do amido e da hemicelulose, aumentando a produção de metano em 35% comparativamente ao bagaço não pré tratado.
- Caracterizar o digestato e investigar a possibilidade de produzir fertilizantes a partir desse efluente do processo.
- Para a melhor condição de co-digestão identificada, fazer uma avaliação da análise de ciclo de vida do processo, bem como uma análise da emissão de gases de efeito estufa, visando avaliar a possibilidade de monetização de crédito de carbono, pela comparação com as alternativas comumente utilizadas para disposição dos resíduos estudados (“*Business as usual*”).

## 8. REFERÊNCIAS

- ABUDI, Z. N. et al. Effects of pretreatments on thickened waste activated sludge and rice straw co-digestion: Experimental and modeling study. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 213–222, 2016.
- AGUIRRE-VILLEGAS, H. A.; LARSON, R. A.; SHARARA, M. A. Anaerobic digestion, solid-liquid separation, and drying of dairy manure: Measuring constituents and modeling emission. *Science of the Total Environment*, v. 696, p. 134059, 2019.
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, n. 2016, p. 41–79, 2016.
- ABBASSI-GUENDOUZ, A. *et al.* Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 55–61, 2012.
- AHORSU, R.; MEDINA, F.; CONSTANTÍ, M. Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: A review. **Energies**, v. 11, n. 12, 2018.
- ALBIHN, A.; VINNERÅS, B. Biosecurity and arable use of manure and biowaste - Treatment alternatives. **Livestock Science**, v. 112, n. 3, p. 232–239, 2007.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. [s.l.]American Public Health Association, 2005.
- AQUINO, S. F. DE; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.
- AYE, W. W. *et al.* Effect of alkaline pre-treatment on cassava pulp for optimum biogas production. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 8, n. 2, p. 5919–5923, 2019.
- BI, S. *et al.* Effect of hydraulic retention time on anaerobic co-digestion of cattle manure and food waste. **Renewable Energy**, v. 150, p. 213–220, 2020.
- BIOCOMBUSTÍVEIS, A. N. DO P. G. N. E. **RenovaBio**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>>.
- BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 166–172, 2009.
- BOHUTSKYI, P. *et al.* Synergistic co-digestion of wastewater grown algae-bacteria polyculture biomass and cellulose to optimize carbon-to-nitrogen ratio and application of kinetic models to predict anaerobic digestion energy balance. **Bioresource Technology**, v. 269, n. August, p. 210–220, 2018.

BUDDHAKULSOMSIRI, J.; PARTHANADEE, P.; PANNAKONG, W. Prediction models of starch content in fresh cassava roots for a tapioca starch manufacturer in Thailand. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 154, n. August, p. 296–303, 2018.

CALDERON, O. R.; ARANTES, V. **A review on commercial - scale high - value products that can be produced alongside cellulosic ethanol**. [s.l.] BioMed Central, 2019.

CALIJURI, M. DO C.; CUNHA, D. G. F. P. P.-R. DE J. **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão** Elsevier, , 2013.

CANO, R.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Energy feasibility study of sludge pretreatments: A review. **Applied Energy**, v. 149, p. 176–185, 2015.

CHAVADEJ, S. *et al.* Separate production of hydrogen and methane from cassava wastewater with added cassava residue under a thermophilic temperature in relation to digestibility. **Journal of Biotechnology**, v. 291, n. August 2018, p. 61–71, 2019.

CHEN, T. H.; DAY, D. L.; STEINBERG, M. P. Methane production from fresh versus dry dairy manure. **Biological Wastes**, v. 24, n. 4, p. 297–306, 1988.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Biological Wastewater Treatment, Anaerobic Reactors**. [s.l.] IWA Pub, London (2007), 2015. v. 6

CIBIOGÁS. **Biogás no Brasil, história e perspectiva de futuro**. Disponível em: <<https://cibiogas.org/blog-post/biogas-no-brasil-historia-e-perspectiva-de-futuro/>>. Acesso em: 12 jul. 2021a.

\_\_\_\_\_. **Panorama do Biogás no Brasil em 2019**. Disponível em: <<https://mapbiogas.cibiogas.org/>>. Acesso em: 21 nov. 2021b.

CMA. **Avaliação da Política Nacional sobre Mudança do Clima**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://legis.senado.leg.br/sdleg-getter/documento/download/be24ff00-0608-4f8b-9d57-804c33097882>>.

CORATO, U. DE *et al.* Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agro-bioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. May 2017, p. 326–346, 2018.

CRUZ, I. A. *et al.* Valorization of cassava residues for biogas production in Brazil based on the circular economy: An updated and comprehensive review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, n. December 2020, p. 100196, 2021.

DESSIE, W. *et al.* Current advances on waste biomass transformation into value-added products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 104, n. 11, p. 4757–4770, 2020.

DIVYA NAIR, M. P.; PADMAJA, G.; MOORTHY, S. N. Biodegradation of cassava starch factory residue using a combination of cellulases, xylanases and hemicellulases. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1211–1218, 2011.

DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S. I.; FDZ-POLANCO, F. Application of

simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 607–614, 2010.

EMBRAPA. **Análises de Cenários da Cadeia da Mandioca**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/1354300/32272142/Análise+de+Cenários+-+Mandioca/a23876b7-97ba-aff7-8c95-5dd1578cbe12>>.

ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; WIKSTRÖM, C. Mixture design - Design generation, PLS analysis, and model usage. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 43, n. 1–2, p. 1–24, 1998.

ESTADO DE MINAS. **Produção de mandioca cai e preço bate recorde**. Disponível em: <[https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2018/01/29/interna\\_agropecuario,934218/producao-de-mandioca-cai-e-preco-bate-recorde.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2018/01/29/interna_agropecuario,934218/producao-de-mandioca-cai-e-preco-bate-recorde.shtml)>. Acesso em: 9 nov. 2020.

FAO. **Livestock Primary**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL/visualize>>.

\_\_\_\_. **Crop Products Production, Import and Export Statistics in 2018. Food and Agricultural Organization of the United Nations**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 15 abr. 2020b.

\_\_\_\_. **Livestock Systems**. Disponível em: <<http://www.fao.org/livestock-systems/en/>>.

\_\_\_\_. Protecting cassava, a neglected crop, from pests and diseases. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, n. November, p. 1–2, 2019.

FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p? **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 41, n. 5, p. 485–485, 2015.

FONSECA, Y. A. DA. Produção de ácidos graxos voláteis (AGVs) biobaseados a partir da digestão anaeróbia do bagaço de oliva pré-tratado hidrotermicamente. v. 21, n. 1, p. 1–9, 2020.

GARCÍA-GEN, S.; RODRÍGUEZ, J.; LEMA, J. M. Optimisation of substrate blends in anaerobic co-digestion using adaptive linear programming. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 159–167, 2014.

GEISSDOERFER, M. *et al.* The Circular Economy – A new sustainability paradigm? **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 757–768, 2017.

GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. 1. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

GERBENS-LEENES, W.; HOEKSTRA, A.; MEER, T. H. The water footprint of bioenergy. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, p. 10219–10223, 2009.

GHIMIRE, A.; SEN, R.; ANNACHHATRE, A. P. Biosolid Management Options in Cassava Starch Industries of Thailand: Present Practice and Future Possibilities. **Procedia Chemistry**, v. 14, p. 66–75, 2015.

GIRALDO-GOMEZ, E. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. **Critical Reviews**



in **Environmental Control**, v. 21, n. 5–6, p. 411–490, 1991.

GLANPRACHA, N.; ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic co-digestion of cyanide containing cassava pulp with pig manure. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 112–121, 2016.

GOMEZ-ROMERO, J. *et al.* Selective adaptation of an anaerobic microbial community: Biohydrogen production by co-digestion of cheese whey and vegetables fruit waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12541–12550, 2014.

GROOT, J. C. J. *et al.* Multiphasic analysis of gas production kinetics for in vitro fermentation of ruminant feeds. **Animal Feed Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–89, 1996.

GUO, X. M. *et al.* Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10660–10673, 2010.

HAGOS, K. *et al.* Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March 2016, p. 1485–1496, 2017.

HANSUPALAK, N. *et al.* Biogas reduces the carbon footprint of cassava starch: a comparative assessment with fuel oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 134, n. Part B, p. 539–546, 2016.

HASAN, S. D. M. *et al.* Volatile fatty acids production from anaerobic treatment of cassava waste water: Effect of temperature and alkalinity. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 20, p. 2637–2646, 2015.

HASHIMOTO, A. G. Conversion of straw–manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 25, n. 1, p. 185–200, 1983.

HOLM, J. *et al.* A Rapid Method for the Analysis of Starch. **Starch - Stärke**, v. 38, n. 7, p. 224–226, 1986.

HUANG, J. *et al.* Production of n-butanol from cassava bagasse hydrolysate by engineered *Clostridium tyrobutyricum* overexpressing adhE2: Kinetics and cost analysis. **Bioresource Technology**, v. 292, n. August, p. 121969, 2019.

IBGE. **PPM 2019: após dois anos de queda, rebanho bovino cresce 0,4%**. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/29163-ppm-2019-apos-dois-anos-de-queda-rebanho-bovino-cresce-0-4#:~:text=Os três maiores estados em,%2C3%25 do rebanho nacional.>>. Acesso em: 9 nov. 2020.

INTANOO, P. *et al.* Optimization of separate hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) system under thermophilic operation. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 256–265, 2014.

IPAM. **O que é e como funciona o mercado de carbono?** Disponível em:

<<https://ipam.org.br/cartilhas-ipam/o-que-e-e-como-funciona-o-mercado-de-carbono/>>. Acesso em: 12 jul. 2021.

JACKSON, D. S. STARCH | Structure, Properties, and Determination. *In: Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2. ed. Baltimore: Elsevier, 2003. p. 5561–5567.

JIRAPRASERTWONG, A.; MAITRIWONG, K.; CHAVADEJ, S. Production of biogas from cassava wastewater using a three-stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Renewable Energy**, v. 130, p. 191–205, 2019.

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, n. January, p. 81–90, 2019.

KARIMI, K. Lignocellulose-Based Bioproducts. *In: KARIMI, K. (Ed.). . Lignocellulose-Based Bioproducts*. 1. ed. Isfahan: Springer, Cham, 2015. v. 1p. 328.

KUMAR, P. S.; YAASHIKAA, P. R. **Sources and operations of waste biorefineries**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 34, p. 491–500, 2014.

KYTHREOTOU, N.; FLORIDES, G.; TASSOU, S. A. A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 71, p. 701–714, 2014.

LEAÑO, E. P.; BABEL, S. Effects of pretreatment methods on cassava wastewater for biohydrogen production optimization. **Renewable Energy**, v. 39, n. 1, p. 339–346, 2012.

LI, P.; ZHU, M. A consolidated bio-processing of ethanol from cassava pulp accompanied by hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10471–10479, 2011.

LI, Y.; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied Energy**, v. 240, n. January, p. 120–137, 2019.

LIMA, D. R. S. *et al.* Influence of different thermal pretreatments and inoculum selection on the biomethanation of sugarcane bagasse by solid-state anaerobic digestion: A kinetic analysis. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. May 2017, p. 684–693, 2018.

LINDEN, A. VAN DER *et al.* A review of European models to assess the sustainability performance of livestock production systems. **Agricultural Systems**, v. 182, n. July 2019, p. 102842, 2020.

LUO, X. *et al.* Methane production and characteristics of the microbial community in the co-digestion of spent mushroom substrate with dairy manure. **Bioresource Technology**, v. 250, n. October 2017, p. 611–620, 2018.

S. LÓPEZ, J. DIJKSTRA, M.S. DHANOA, A. BANNINK, E. K. AND J. F. **A generic multi-stage compartmental model for interpreting gas production profiles**. [s.l: s.n.].

MACLEOD, M. J. *et al.* Invited review: A position on the Global Livestock Environmental Assessment Model (GLEAM). **Animal**, v. 12, n. 2, p. 383–397, 2018.

MALEKI, E.; BOKHARY, A.; LIAO, B. Q. A review of anaerobic digestion bio-kinetics. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 17, n. 4, p. 691–705, 2018.

MAO, C. *et al.* Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540–555, 2015.

MARONEZE, M. M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MARIN-BATISTA, J. D. *et al.* Energy valorization of cow manure by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 160, p. 623–632, 2020.

MARTINEZ-BURGOS, W. J. *et al.* Agro-industrial wastewater in a circular economy: Characteristics, impacts and applications for bioenergy and biochemicals. **Bioresource Technology**, v. 341, n. August, 2021.

MATA-ALVAREZ, J. *et al.* A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412–427, 2014.

MATSUURA, FERNANDO CAU; FOLEGATTI, M. I.; SARMENTO, S. B. S. **Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca**. [s.l.: s.n.].

MATTOS, P. L. P.; FARIAS, ALBA REJANE NUNES; FERREIRA FILHO, J. R. DE. **Mandioca: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. [s.l.] Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

MEIER, T. R. W. *et al.* Production of biohydrogen by an anaerobic digestion process using the residual glycerol from biodiesel production as additive to cassava wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, 2020.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 20 abr. 2020a. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 22 abr. 2020b.

MOHARIR, S. *et al.* Comparative Analysis of the Amount of Biogas Produced by Different Cultures using the Modified Gompertz Model and Logistic Model. **European Journal of Sustainable Development Research**, v. 4, n. 4, p. em0141, 2020.

MONTEIRO, E.; MANTHA, V.; ROUBOA, A. Prospective application of farm cattle manure for bioenergy production in Portugal. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 627–631, 2011.

MOSHI, A. P. *et al.* Combined production of bioethanol and biogas from peels of wild cassava *Manihot glaziovii*. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 297–306, 2015.

NESHAT, S. A. *et al.* Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, n. July 2016, p. 308–322, 2017.

NOVAK, D. *et al.* Biotic and abiotic processes contribute to successful anaerobic degradation of cyanide by UASB reactor biomass treating brewery waste water. **Water research**, v. 47, n. 11, p. 3644–3653, 2013.

OKUDOH, V. *et al.* The potential of cassava biomass and applicable technologies for sustainable biogas production in South Africa: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 1035–1052, 2014.

PAN, Y. *et al.* Synergistic effect and biodegradation kinetics of sewage sludge and food waste mesophilic anaerobic co-digestion and the underlying stimulation mechanisms. **Fuel**, v. 253, n. December 2018, p. 40–49, 2019.

PANDEY, A. *et al.* Biotechnological potential of agro-industrial residues . II: cassava bagasse. v. 74, p. 81–87, 2000.

PANICHNUMSIN, P. *et al.* Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 8, p. 1117–1124, 2010.

PANICHNUMSIN, P. *et al.* Enhanced biomethanation in co-digestion of cassava pulp and pig manure using a two-phase anaerobic system. **Journal of Sustainable Energy and Environment**, v. 3, n. 1, p. p73-79, 2012.

PANIGRAHI, S.; SHARMA, H. B.; DUBEY, B. K. Anaerobic co-digestion of food waste with pretreated yard waste: A comparative study of methane production, kinetic modeling and energy balance. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, p. 118480, 2020.

PAPONG, S. *et al.* Life cycle energy and environmental assessment of bio-CNG utilization from cassava starch wastewater treatment plants in Thailand. **Renewable Energy**, v. 65, p. 64–69, 2014.

PARANHOS, A. G. DE O. *et al.* Methane production by co-digestion of poultry manure and lignocellulosic biomass: Kinetic and energy assessment. **Bioresource Technology**, v. 300, n. September 2019, p. 122588, 2020.

PAUDEL, S. R. *et al.* Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. **Bioresource Technology**, v. 245, n. July, p. 1194–1205, 2017.

PELLERA, F. M.; GIDARAKOS, E. Anaerobic digestion of solid agroindustrial waste in semi-continuous mode: Evaluation of mono-digestion and co-digestion systems. **Waste Management**, v. 68, p. 103–119, 2017.

PHOWAN, P.; DANVIRUTAI, P. Hydrogen production from cassava pulp hydrolysate by mixed seed cultures: Effects of initial pH, substrate and biomass concentrations. **Biomass and Bioenergy**, v. 64, p. 1–10, 2014.

PRAKASHAM, R. S. *et al.* Biohydrogen production from renewable agri-waste blend: Optimization using mixer design. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6143–6148, 2009.

RAHMAN, M. A. *et al.* Anaerobic co-digestions of agro-industrial waste blends using mixture design. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. November 2018, p. 156–164, 2019.

REN, J. *et al.* Performance and microbial community dynamics in a two-phase anaerobic co-digestion system using cassava dregs and pig manure. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 342–351, 2014.

RUIZ, H. A.; THOMSEN, M. H.; TRAJANO, H. L. **Hydrothermal Processing in Biorefineries: Production of Bioethanol and High Added-Value Compounds of Second and Third Generation Biomass**. Province of Ourense: Springer, Cham, 2017.

S. LÓPEZ, J. DIJKSTRA, M.S. DHANOA, A. BANNINK, E. K. AND J. F. **A generic multi-stage compartmental model for interpreting gas production profiles**. [s.l: s.n.].

SÁNCHEZ, A. S. *et al.* Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February 2016, p. 1265–1275, 2017.

SANDERS, W. **Anaerobic hydrolysis digestion of complex substrates**. [s.l: s.n.].

SANTANA, K. V. R.; APOLÔNIO, F. C. S. O.; WISNIEWSKI, A. Valorization of cattle manure by thermoconversion process in a rotary kiln reactor to produce environmentally friendly products. **Bioenergy Research**, v. 13, n. 2, p. 605–617, 2020.

SAWASDEE, V.; HAOSAGUL, S.; PISUTPAISAL, N. Co-digestion of waste glycerol and glucose to enhance biogas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 56, p. 29575–29582, 2019.

SIDDIQUE, M. N. I.; WAHID, Z. A. Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, n. 1, p. 359–371, 2018.

SIEGERT, I.; BANKS, C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 11, p. 3412–3418, 2005.

SIRIWONG, T. *et al.* Cold hydrolysis of cassava pulp and its use in simultaneous saccharification and fermentation (SSF) process for ethanol fermentation. **Journal of Biotechnology**, v. 292, n. December 2018, p. 57–63, 2019.

SRIROTH, K. *et al.* Processing of cassava waste for improved biomass utilization. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 1, p. 63–69, 2000.

STRAATHOF, A. J. J. *et al.* Grand Research Challenges for Sustainable Industrial Biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 37, n. 10, p. 1042–1050, 2019.

SUGIH, A. **Synthesis and properties of starch based biomaterials**. [s.l.] University of

Groningen Synthesis, 2008.

SYAICHURROZI, I.; SUHIRMAN, S.; HIDAYAT, T. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of *Salvinia molesta* and rice straw for biogas production and kinetics. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, n. September, p. 594–603, 2018.

TEGHAMMAR, A. **Biogas Production from Lignocelluloses. Pretreatment, Substrate Characterization, Co-digestion, and Economic Evaluation**. [s.l.] Chalmers University of Technology, 2013.

TEIXEIRA, E. DE M. *et al.* Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

USMANI, Z. *et al.* Bioprocessing of waste biomass for sustainable product development and minimizing environmental impact. **Bioresource Technology**, v. 322, n. October 2020, p. 124548, 2021.

VANCOV, T. *et al.* Potential use of feedlot cattle manure for bioethanol production. **Bioresource Technology**, v. 183, p. 120–128, 2015.

VANDENBERGHE, L. P. S. *et al.* Solid-state fermentation for the synthesis of citric acid by *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 2, p. 175–178, 2000.

VARONGCHAYAKUL, S.; SONGKASIRI, W.; CHAIPRASERT, P. Optimization of Cassava Pulp Pretreatment by Liquid Hot Water for Biomethane Production. **Bioenergy Research**, 2021.

VASCO-CORREA, J. *et al.* Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies. **Bioresource Technology**, v. 247, n. August 2017, p. 1015–1026, 2018.

VRIES, M. DE; BOER, I. J. M. DE. Comparing environmental impacts for livestock products: A review of life cycle assessments. **Livestock Science**, v. 128, n. 1–3, p. 1–11, 2010.

WALL, D. M. *et al.* Optimisation of digester performance with increasing organic loading rate for mono- and co-digestion of grass silage and dairy slurry. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 422–428, 2014.

WANG, XIAOJIAO *et al.* 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.

WANG, XINYING *et al.* Exploring optimal feed to microbes ratio for anaerobic acidogenic fermentation of cassava residue from brewery. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 1111–1122, 2012.

WANG, Z. *et al.* Impact of total solids content on anaerobic co-digestion of pig manure and food waste: Insights into shifting of the methanogenic pathway. **Waste Management**, v. 114, p. 96–106, 2020.

WATTANAKORNSIRI, A.; TONGNUNUI, S. Sustainably Green Composites of Thermoplastic Starch and Cellulose Fibers – a Review. **Solutions**, v. 36, n. 2, p. 1–6, 2012.

WHISTLER, R. L. History and Future Expectation of Starch Use. **Starch: Chemistry and Technology**, p. 1–9, 1984.

WILKINSON, K. G. A comparison of the drivers influencing adoption of on-farm anaerobic digestion in Germany and Australia. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1613–1622, 2011.

XIONG, X. *et al.* Value-added chemicals from food supply chain wastes: State-of-the-art review and future prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, n. June, p. 121983, 2019.

ZHANG, C. *et al.* Low-cost composited accelerants for anaerobic digestion of dairy manure: Focusing on methane yield, digestate utilization and energy evaluation. **Bioresource Technology**, v. 263, n. March, p. 517–524, 2018.

ZHANG, C. *et al.* The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 170–176, 2013. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383–392, 2014.

ZHANG, J. *et al.* Anaerobic digestion of cassava pulp with sewage sludge inocula. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 451–465, 2016.

ZHANG, M. *et al.* Biorefinery approach for cassava-based industrial wastes: Current status and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 50–62, 2016.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.