

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICOS E ALCALINOS APLICADOS EM LODO DE
FLOTADOR PROVENIENTE DE ABATEDOURO DE FRANGO VISANDO
MELHORAR O POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO**

FELIPPE MARTINS DAMACENO

CASCADEL – PARANÁ
MARÇO DE 2022

FELIPPE MARTINS DAMACENO

**PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICOS E ALCALINOS APLICADOS EM LODO DE
FLOTADOR PROVENIENTE DE ABATEDOURO DE FRANGO VISANDO
MELHORAR O POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus de Cascavel, em cumprimento aos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Edwiges

CASCADEL – PARANÁ

MARÇO DE 2022

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Martins Damaceno, Felipe

Pré-tratamentos térmicos e alcalinos aplicados em lodo de flotor proveniente de abatedouro de frango visando melhorar o potencial bioquímico de metano / Felipe Martins Damaceno; orientadora Mônica Sarolli Silva de Mendonça Costa; coorientador Thiago Edwiges. -- Cascavel, 2022.

76 p.

Tese (Doutorado Campus de Cascavel) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2022.

1. ensaios batelada. 2. hidrólise. 3. resíduo de abate. 4. solubilização do lodo. I. Sarolli Silva de Mendonça Costa, Mônica, orient. II. Edwiges, Thiago, coorient. III. Título.

FELIPPE MARTINS DAMACENO

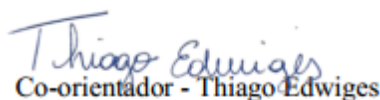
PRÉ-TRATAMENTOS TÉRMICOS E ALCALINOS APLICADOS EM LODO DE FLOTADOR PROVENIENTE DE ABATEDOURO DE FRANGO VISANDO MELHORAR O POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO pela seguinte banca examinadora:



Orientadora - Monica Sarolli Silva de Mendonça Costa

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Co-orientador - Thiago Edwiges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)



Simone Damasceno Gomes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Maria Hermínia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Thiago Morais de Castro

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Cascavel, 04 de março de 2022.

BIOGRAFIA

FELIPPE MARTINS DAMACENO – Nascido em 28 de dezembro de 1993, natural de Palmital, São Paulo. Possui formação técnica em Contabilidade (2010) pela Escola Técnica Professor Mário Antônio Verza, Palmital, São Paulo. Graduado em Engenharia Ambiental (2015) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão, Paraná. Mestre (2018) e doutorando em Engenharia Agrícola pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, vinculado à área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, atuando na linha de pesquisa de Saneamento Ambiental. Foi professor na Universidade Norte do Paraná (2018-2021), campus Cascavel, e professor substituto na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2019-2020), campus Medianeira. Foi tutor da Especialização em Tecnologias da Cadeia Produtiva do Biogás (2021), da UTFPR-MD. Foi bolsista pelo Parque Tecnológico Itaipu (PTI) na modalidade Especialista Visitante – EV I (2021), pelo Programa Binacional de Formação em Gestão para Sustentabilidade. Atualmente, é bolsista em período integral, de nível técnico, no Instituto de Desenvolvimento Rural (IDR-PR).

"Os rios não bebem sua própria água; as árvores não comem seus próprios frutos. O sol não brilha para si mesmo; e as flores não espalham sua fragrância para si. Viver para os outros é uma regra da natureza. (...)

A vida é boa quando você está feliz; mas a vida é muito melhor quando os outros estão felizes por sua causa".

(Papa Francisco)

AGRADECIMENTOS

Ao Deus trino, por cuidar-me, proteger-me e prover-me com todo amparo necessário durante o período do doutoramento, sobretudo, durante essa difícil fase de pandemia.

Ao meu pai, Paulo Sergio Damaceno, pelo exemplo sólido de caráter, honestidade e humildade. À minha mãe, Aparecida Martins Damaceno, pelo amor, afeto, afago e orações. Ao meu irmão, Matheus Martins Damaceno, por me inspirar a ser uma pessoa melhor.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Cascavel, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI), por tornar esse sonho uma realidade.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Medianeira, pela estrutura, a qual foi fundamental para o desenvolvimento desta tese. A todos os funcionários e amigos da UTFPR-MD.

À professora e minha orientadora, Mônica Sarolli S. de M. Costa, que se tornou uma importante referência em minha formação profissional. Serei eternamente grato por seus ensinamentos. Ao meu coorientador, Thiago Edwiges, por toda contribuição na minha formação, por compartilhar seus conhecimentos e por viabilizar o acesso a toda a estrutura utilizada nesta Tese.

Às contribuições da banca examinadora da minha qualificação. Às contribuições e disponibilidade da banca examinadora da minha defesa da Tese.

Damaceno, Felipe Martins. **Pré-tratamentos térmicos e alcalinos aplicados em lodo de flotador proveniente de abatedouro de frango visando melhorar o potencial bioquímico de metano.** Orientadora: Mônica Sarolli S. de M. Costa; Coorientador: Thiago Edwiges. 2022. 77 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - Paraná, 2022.

RESUMO

Resíduos ricos em proteínas e lipídios são gerados diariamente em abatedouros de frangos e podem ser usados para gerar energia por meio da digestão anaeróbia. No entanto, esses resíduos são pouco solúveis e tendem a formar crostas dentro dos reatores, causando redução e atraso à produção de biogás. Além disso, podem gerar dificuldades operacionais por obstrução de tubulações. Essas desvantagens apresentam a possibilidade de serem superadas por meio de pré-tratamentos físicos e químicos. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos de pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos aplicados ao lodo de flotador de abatedouro de frangos (LFAF). A fim de determinar o tipo de pré-tratamento com maior eficácia em relação à solubilização, degradação e produções de biogás e metano, quando aplicado ao LFAF, foram testados pré-tratamentos em duas fases. Na primeira fase, foram avaliados os pré-tratamentos térmicos (120 e 190°C), alcalinos (0,3 e 0,6 g_{NaOH}/g_{VSSsubstrato}) e termoalcalinos (0,6 g_{NaOH}/g_{VSSsubstrato} a 120 e 190°C). Em relação ao controle (lodo bruto), o pré-tratamento térmico reduziu o rendimento de metano em 14,3% (a 120°C) e 35,9% (a 190°C). O pré-tratamento alcalino resultou no melhor desempenho de digestão anaeróbia, sendo que, com 0,3 g_{NaOH}/g_{VSSsubstrato}, houve aumento na solubilização do lodo em 48,1% e, no rendimento de metano, em 20%, quando comparado ao controle. O aumento da concentração de NaOH para 0,6 g_{NaOH}/g_{VSSsubstrato} melhorou a solubilização do lodo em 52,1% e o rendimento de metano em 42,3%, no entanto, atrasou o início da atividade de degradação da matéria orgânica e o pico de produção de biogás em 21 dias. O pré-tratamento termoalcalino apresentou resultados intermediários entre os pré-tratamentos térmico e alcalino. Verificada a maior eficácia dos pré-tratamentos alcalinos, na segunda fase, foram avaliados os pré-tratamentos com NaOH e KOH nas concentrações de 0,02, 0,05, 0,15, 0,25 e 0,5 g / g_{SVsubstrato}. Os pré-tratamentos, nas concentrações de 0,02 e 0,05 g de NaOH e KOH / g_{SVsubstrato}, não melhoraram de forma expressiva as características do substrato e o desempenho da digestão anaeróbia, tanto que a similaridade entre eles e o controle variou de 86 a 99%. Os pré-tratamentos, nas concentrações de 0,15, 0,25 e 0,50 g de NaOH e KOH / g_{SVsubstrato}, resultaram, quando comparados com o controle, em melhorias de 23 a 55% na solubilização do lodo, aumentos entre 8,8 e 53,2%, nas produções de biogás e metano, bem como em maiores eficiências de remoção de proteínas (de 61,7 a 68,1%) e de lipídios (de 89,7 a 93,4%). Os pré-tratamentos com KOH mostraram-se menos inibidores quando comparados com os pré-tratamentos com NaOH, nas concentrações mais elevadas (0,50 g de base por g de sólidos voláteis de lodo).

Palavras-chave: Ensaios batelada; Hidrólise; Resíduo de abate; Solubilização do lodo.

Damaceno, Felipe Martins. **Thermal and alkaline pre-treatments applied to float sludge from a chicken slaughterhouse to improve the biochemical potential of methane.** Orientadora: Mônica Sarolli S. de M. Costa; Coorientador: Thiago Edwiges. 2022. 77 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel - Paraná, 2022.

ABSTRACT

Residues rich in proteins and lipids are generated daily in poultry slaughterhouses and can be used to generate energy through anaerobic digestion. However, these residues are poorly soluble and tend to form crusts inside the reactors, causing a reduction and delay in the production of biogas. In addition, they can generate operational difficulties due to obstruction of pipes. These disadvantages can be overcome through physical and chemical pretreatments. Thus, the objective of this study was to evaluate the effects of thermal, alkaline and thermoalkaline pre-treatments applied to chicken slaughterhouse flotation sludge (CSFS). In order to determine the type of pre-treatment with greater effectiveness in relation to solubilization, degradation and production of biogas and methane, when applied to CSFS, pre-treatments were tested in two phases. In the first phase, the thermal pretreatments (120 and 190 °C), alkaline (0.3 and 0.6 g_{NaOH}/g_{VSsubstrate}) and thermoalkaline (0.6 g_{NaOH}/g_{VSsubstrate} at 120 and 190 °C) were evaluated. In relation to the control (raw sludge), the heat pretreatment reduced the methane yield by 14.3% (at 120 °C) and 35.9% (at 190 °C). The alkaline pre-treatment resulted in the best anaerobic digestion performance, with 0.3 g_{NaOH}/g_{VSsubstrate} increasing sludge solubilization by 48.1% and methane yield by 20% when compared to the control. Increasing the NaOH concentration to 0.6 g_{NaOH}/g_{VSsubstrate} improved sludge solubilization by 52.1% and methane yield by 42.3%, however, it delayed the onset of organic matter degradation activity and the peak of biogas production in 21 days. The thermoalkaline pretreatment showed intermediate results between the thermal and alkaline pretreatments. After the greater effectiveness of alkaline pre-treatments was verified, in the second phase, pre-treatments with NaOH and KOH were evaluated at concentrations of 0.02, 0.05, 0.15, 0.25 and 0.5 g / g_{SVsubstrate}. The pretreatments at concentrations of 0.02 and 0.05 g of NaOH and KOH / g_{SVsubstrate} did not significantly improve the substrate characteristics and the anaerobic digestion performance, so much so that the similarity between them and the control ranged from 86 to 99%. Pre-treatments at concentrations of 0.15, 0.25 and 0.50 g of NaOH and KOH / g_{SVsubstrate} resulted, when compared with the control, in improvements of 23 to 55% in sludge solubilization, increases between 8, 8 and 53.2% in the production of biogas and methane, as well as in higher efficiencies of removing proteins (from 61.7 to 68.1%) and lipids (from 89.7 to 93.4%). KOH pretreatments were less inhibitory when compared to NaOH pretreatments at higher concentrations (0.50 g base per g of sludge volatile solids).

Key-words: Batch tests; Hydrolysis; Slaughter residue; Sludge solubilization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1 Panorama da cadeia produtiva do frango com ênfase nos resíduos do abate	18
3.2 Princípios da digestão anaeróbia	24
3.3 Aspectos limitantes da digestão anaeróbia de resíduos de abatedouros.....	26
3.3.1 Relação C:N baixa e nitrogênio amoniacal.....	27
3.3.2 Formação de sulfeto de hidrogênio.....	28
3.3.3 Excesso de ácidos orgânicos de longas e de curtas cadeias moleculares.....	29
3.3.4 Escumas e espumas.....	30
3.4 Estratégias para a melhorar a digestão anaeróbia de resíduos de abate.....	31
3.4.1 Pré-tratamento químico alcalino.....	32
3.4.2 Pré-tratamento térmico	33
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 Substrato e inóculo	36
4.2 Primeira fase: pré-tratamentos químicos alcalinos, térmicos e termoalcalinos	37
4.3 Segunda fase: pré-tratamentos alcalinos com NaOH e KOH.....	38
4.4 Ensaio batelada.....	39
4.5 Métodos analíticos.....	40
4.5 Análises estatísticas.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos.....	43
5.1.1 Efeito dos pré-tratamentos no lodo de flotor.....	43
5.1.2 Produção diária e acumulada de biogás	45
5.1.3 Influência do pré-tratamento no potencial de metano.....	48
5.1.4 Considerações sobre a primeira fase do ensaio.....	50
5.2 Pré-tratamentos alcalinos utilizando NaOH e KOH	50
5.2.1 Efeito dos pré-tratamentos alcalinos no lodo de flotor	50
5.2.2 Influência dos pré-tratamentos na recuperação energética.....	54
5.2.3 Eficiência de remoção de material orgânico.....	58

5.2.4 Análise multivariada	60
6 CONCLUSÃO.....	64
REFERÊNCIAS	65
Apêndice A.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Produção mundial e brasileira de carne de frango em 2020 (a); destino da produção brasileira de carne de frango em 2020 (b) e; <i>ranking</i> de países que mais exportam carne de frango no mundo em 2020 (c).....	18
Figura 2 Abate de frango por Unidade Federativa do Brasil em 2020.	19
Figura 3 Processos realizados em abatedouros de aves e seus respectivos resíduos.	20
Figura 4 Balanço de massa considerando os resíduos gerados durante o abate de um frango de corte.....	21
Figura 5 Equilíbrio químico entre o dióxido de carbono e os íons bicarbonato e carbonato.	30
Figura 6 Reação de saponificação de um éster de ácido graxo com hidróxido de sódio.	33
Figura 7 Imagens de microscópio óptico (com aumento de 10x) mostrando o efeito do pré-tratamento térmico (134 °C por 2h) no lodo ativado bruto em diferentes concentrações de sólidos totais.	35
Figura 8 Esquema ilustrativo da geração do lodo de flotador em abatedouro de frangos de corte.	36
Figura 9 Pré-tratamentos alcalinos avaliados em diferentes concentrações de NaOH e KOH.	39
Figura 10 Influência dos pré-tratamentos nas concentrações de DQOs (a) e solubilização do LFAF (%) (b).....	44
Figura 11 Produções diária (a) e acumulada de biogás (b) ao longo de 42 dias de digestão anaeróbia em batelada.	46
Figura 12 Efeitos sinérgicos (azul) e antagônicos (vermelho) de pré-tratamentos aplicados ao LFAF com base no controle (preto).....	49
Figura 13 Concentrações de sólidos voláteis dissolvidos (SVD) (a), proteínas dissolvidas (b), DQO solúvel (c) e solubilização do LFAF (d) sem pré-tratamento e com pré-tratamentos alcalinos de NaOH e KOH.	53
Figura 14 Produções volumétricas diárias e acumuladas de biogás do LFAF não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH (em g/gSV _{substrato}).....	55
Figura 15 Valores do pH inicial e final do lodo não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.	60
Figura 16 Dendrograma construído a partir da similaridade entre o lodo não tratado (controle) e os pré-tratamentos com NaOH e KOH.....	61
Figura 17 Gráfico biplot da análise de componentes principais do ensaio batelada do lodo não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Potencial energético brasileiro e paranaense a partir de resíduos do abate de frango em 2013.....	18
Tabela 2 Estimativa da geração de resíduos provenientes do abate de frangos de corte no Brasil e no mundo com base na produção do ano de 2020.....	22
Tabela 3 Caracterização físico-química do lodo de flotor proveniente do abate de frangos (média \pm desvio padrão, n = 3).	22
Tabela 4 Efeito do pH e da temperatura na concentração de amônia livre em efluentes com elevada concentração de nitrogênio amoniacal.	28
Tabela 5 Condições dos pré-tratamentos aplicados ao LFAF	37
Tabela 6 Caracterização do LFAF sem (controle) e com os pré-tratamentos.....	43
Tabela 7 Influências dos pré-tratamentos do LFAF na produção bioquímica de metano (PBM), teor de metano no biogás, produção bioquímica de metano teórico (PBMT) e taxa de biodegradabilidade do substrato	48
Tabela 8 Características do LFAF antes e após a aplicação dos pré-tratamentos alcalinos	51
Tabela 9 Produção acumulada de biogás, teor de metano no biogás, produção acumulada de metano e efeito dos pré-tratamentos em relação ao controle.....	57
Tabela 10 Eficiências de remoção de sólidos voláteis (SV), proteínas e lipídios do LFAF não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

CE – Condutividade elétrica

DQO – Demanda química de oxigênio

DQOs – Demanda química de oxigênio solúvel

LFAF – Lodo de flotor de abatedouro de frangos

L_N – Litros normalizados

LT – Lipídios totais

PB – Proteínas brutas

PBM – Potencial bioquímico de metano

PBMT – Potencial bioquímico de metano teórico

PC - Componentes principais

SF – Sólidos fixos

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

T₉₀ - Tempo necessário para o reator atingir 90% da produção total de biogás

UIA - Unidade Industrial de Aves

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do frango de corte impacta positivamente a economia do Brasil. Apenas as exportações de 2020 (mais de 4,23 milhões de toneladas) renderam 6,1 bilhões de dólares de receita ao País. Nesse mesmo ano, a produção do setor avícola mundial foi de 100,4 milhões de toneladas, das quais 13,8% foram produzidas no Brasil. Esses números tornam o País o maior exportador e terceiro maior produtor de carne de frango do mundo (ABPA, 2021). Contudo, no processo de transformação da matéria-prima em produto comercializável, resíduos potencialmente poluidores são gerados e precisam ser geridos adequadamente, em cumprimento às legislações brasileiras de cunho ambiental (BRASIL, 1998; BRASIL, 2010).

O abate é uma das etapas do processamento de carnes responsável por gerar resíduos com riscos de poluição ambiental e contaminação biológica, principalmente sangue, vísceras, carcaças e lodo de flotador. Dentre os resíduos do abate, o lodo de flotador precisa ser melhor estudado para alinhar harmonicamente a sua grande geração com a sustentabilidade dos abatedouros. Esse material resulta do tratamento físico-químico das águas residuárias provenientes das diversas etapas do abate (linha vermelha).

O lodo de flotador de abatedouro de frango (LFAF) é composto principalmente por proteínas e gorduras (lipídios), advindas do sangue das aves abatidas. Devido à composição química, indústrias de processamento de carnes usualmente transformam o lodo em ração para a nutrição animal. Entretanto, esse processo requer operações que demandam energia (centrifugação, cozimento e secagem), o que o torna oneroso. O processamento de mil toneladas de LFAF requer o consumo de 70 kWh de eletricidade e 639 kWh de combustível, que são, em grande parte, provenientes de fontes fósseis e causam poluição (GOODING; MEEKER, 2016). Além disso, o valor econômico dos alimentos para animais (rações), produzidos a partir de LFAF, está diminuindo devido ao risco de transmissão de encefalopatia espongiforme. Dessa forma, frequentemente, o LFAF é descartado como resíduo agroindustrial (WANG *et al.*, 2018). Portanto, explorar formas alternativas de utilização do LFAF tornou-se crucial para aumentar a sustentabilidade dos frigoríficos.

Diante desse cenário, a digestão anaeróbia torna-se uma estratégia atrativa de tratamento e valorização do LFAF, pois permite a estabilização e a reciclagem da energia contida em resíduos orgânicos biodegradáveis, por meio do biogás. O biogás é considerado uma fonte de energia renovável, com capacidade de complementar matrizes energéticas de modo a reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e, dessa forma, minimizar a emissão de gases de efeito estufa.

Todavia, resíduos ricos em proteínas e lipídios, como os de abate de animais, são naturalmente hidrofóbicos, apresentam taxa de hidrólise lenta, os quais tendem a formar

espumas e crostas nos reatores anaeróbios, além de obstruírem tubulações. Todos esses fatores corroboram para que a bioconversão desses substratos em biogás leve longos períodos, podendo chegar até 60 dias (ALQARALLEH *et al.*, 2019). Mesmo diante desses obstáculos, pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de investigar o processo de digestão anaeróbia de resíduos provenientes do abate de bovinos (HARRIS *et al.*, 2017), suínos (HEJNFELT; ANGELIDAKI, 2009) e aves (YOON *et al.*, 2014; CUETOS *et al.*, 2017), incluindo sangue, vísceras, órgãos e restos de carcaças ou misturas desses materiais. A vertente energética é uma das principais motivações de tais pesquisas, pois o potencial metanogênico teórico de substratos lipídicos e proteicos é de, aproximadamente, 1.014 e 740 $L_{CH_4} \cdot kg^{-1}_{SVadic}$, respectivamente, ao passo que os potenciais teóricos associados aos carboidratos são da ordem de 370 $L_{CH_4} \cdot kg^{-1}_{SVadic}$ (WAN *et al.*, 2011).

Dessa forma, o desafio atual consiste em melhorar a biodisponibilidade desses resíduos, sem inibir o processo. As estratégias mais promissoras envolvem principalmente pré-tratamentos químicos e térmicos ou a combinação dessas estratégias. Os pré-tratamentos químicos, sobretudo os alcalinos, catalisam a hidrólise de polímeros orgânicos (como lipídios e proteínas), convertendo-os em moléculas menores e de mais fácil biodegradabilidade. Por sua vez, pré-tratamentos térmicos podem promover a solubilização de compostos e a sanitização dos resíduos sem utilizar reagentes, o que pode reduzir custos do processo.

Embora existam pesquisas voltadas à recuperação energética de resíduos de origem animal com elevados teores de lipídios e proteínas, estudos sobre a aplicação de pré-tratamentos aos resíduos do abate de aves são escassos na literatura. Tratando-se especificamente do lodo de flotador do abate de frangos, um dos principais resíduos problema dessa cadeia produtiva, ainda existem lacunas que precisam ser preenchidas no âmbito das avaliações de pré-tratamentos alcalinos, térmicos e termoquímico-alcalinos, como estratégias objetivadas em aumentar a produção metanogênica e reduzir o tempo de processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito de pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos, aplicados ao LFAF, a fim de determinar qual deles resulta em maior produção de metano, em menor tempo de digestão anaeróbia.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o LFAF a partir de parâmetros físicos e químicos;
- Avaliar a influência de pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos aplicados ao LFAF;
- Avaliar o efeito inibitório das estratégias de pré-tratamentos aplicados ao LFAF;
- Avaliar a influência de pré-tratamentos alcalinos em diferentes concentrações de NaOH e KOH, na solubilização e na recuperação energética do LFAF.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Panorama da cadeia produtiva do frango com ênfase nos resíduos do abate

A carne de frango é a segunda proteína animal mais consumida no mundo e os principais fatores que contribuem para isso são os preços de mercado e as mudanças nos hábitos alimentares da população, a fim de uma melhor qualidade de vida (COSTA; GARCIA; BRENE, 2015). No Brasil, o consumo *per capita* de carne de frango, em 2007, foi de 37 kg hab.ano⁻¹, ao passo que, em 2017, foi de 45,3 kg hab.ano⁻¹ (ABPA, 2021). Esse crescimento gradativo gerou projeções estatísticas que apontam que, na década de 2020, o consumo mundial da carne de frango irá superar o da carne suína (OCDE/FAO, 2012).

A avicultura de corte é uma das atividades mais desenvolvidas da agroindústria mundial e brasileira (VIEIRA; DIAS, 2005). No ano de 2020, a produção do setor avícola mundial foi de 100,4 milhões de toneladas de carne (Figura 1a). Nesse mesmo ano, a produção total do Brasil foi de 13,845 milhões de toneladas, ficando atrás apenas da China e dos Estados Unidos no *ranking* mundial de produção de carne de frango. Desse montante produzido, 69% foram absorvidos pelo mercado interno e 31% foram exportados (Figura 1b), garantindo ao Brasil o primeiro lugar no *ranking* mundial de exportação de carne de frango, seguido dos EUA e da União Europeia (Figura 1c). Somente as exportações renderam 6.097 milhões de dólares de receita ao País (ABPA, 2021).

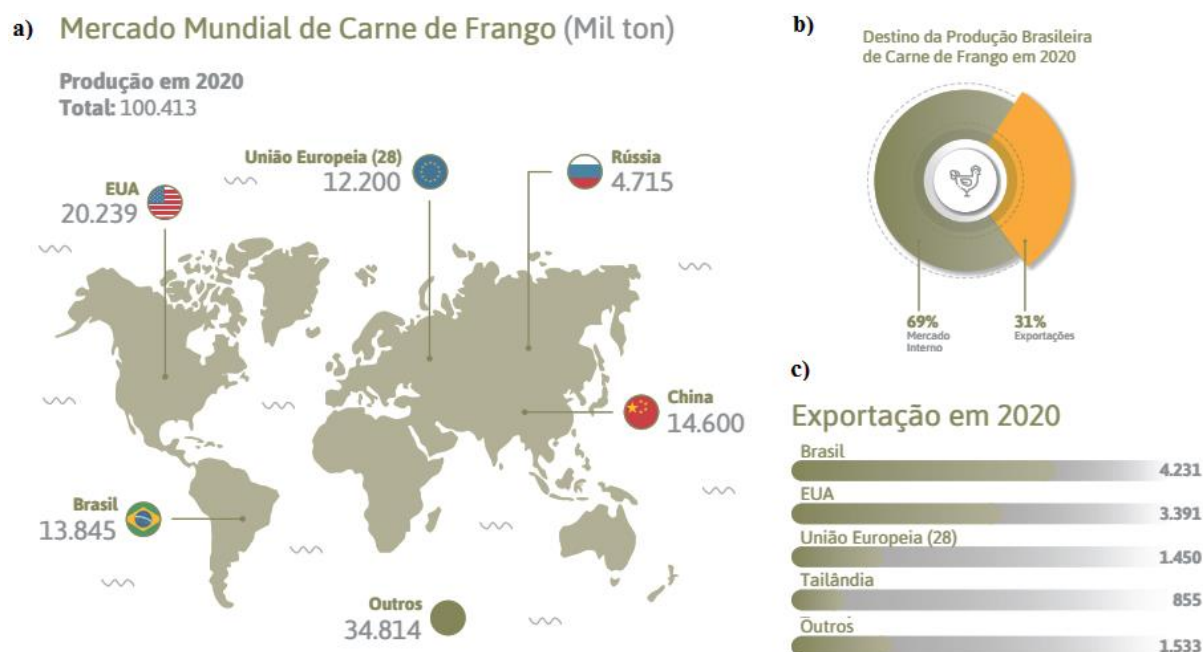


Figura 1 Produção mundial e brasileira de carne de frango em 2020 (a); destino da produção brasileira de carne de frango em 2020 (b) e; ranking de países que mais exportam carne de frango no mundo em 2020 (c).

Fonte: Adaptado de ABPA (2021).

Os Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul foram responsáveis por pouco mais de 35, 15 e 14%, respectivamente, dos abates e da produção total brasileira de 2020 (Figura 2). Depois do Sul, o Sudeste e o Centro-oeste são as regiões brasileiras que mais abatem frangos (ABPA, 2021). A expressiva produção do Sul, sobretudo do Paraná, está intimamente relacionada à expansão das culturas de soja e milho na região, que são insumos básicos para a formulação das rações das aves, bem como às diversas cooperativas e agroindústrias instaladas no Estado; dentre elas, destacam-se, pelo volume de exportação: JBS, Copacol, C. Vale, Cooperativa Agroindustrial Lar, Coopavel, Copagril (ABPA, 2018).



Figura 2 Abate de frango por Unidade Federativa do Brasil em 2020.
Fonte: ABPA (2021).

A produtividade elevada é benéfica à economia do país, pois movimentando negócios da ordem de milhões de dólares e gera empregos para milhões de brasileiros. Contudo, a cadeia produtiva do frango de corte gera quantidades significativas e crescentes de resíduos sólidos, efluentes líquidos e gasosos potencialmente poluidores.

Os impactos adversos associados a esses resíduos devem ser minimizados, de forma que não representem riscos à coletividade e ao meio ambiente. A Lei Federal 6.905 estabelece que lançar resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, em níveis tais que resultem ou possam ocasionar danos à saúde pública e mortandade significativa da fauna e da flora, é crime ambiental (BRASIL, 1998). Por isso, os resíduos devem receber tratamento e destinação final ambientalmente adequada, vislumbrando práticas sustentáveis, como a reciclagem e o aproveitamento energético (BRASIL, 2010).

A cadeia produtiva do frango de corte consiste em fases que envolvem a postura, a incubação dos ovos, o crescimento/engorda e o abate das aves. Dentro dessas fases, grandes quantidades de resíduos orgânicos potencialmente poluidores são geradas.

O abate é uma das etapas do processamento de carnes que precisa de mais atenção, sobretudo pelos riscos de contaminação ambiental e biológica que os resíduos gerados nos abatedouros representam (CUETOS *et al.*, 2008). Quando as aves atingem cerca de 2,8 kg na fase de engorda, são encaminhadas aos abatedouros e/ou frigoríficos. Nessas unidades, uma série de processos industriais garante o beneficiamento e a transformação da matéria-prima em produtos comercializáveis. Como os processos não são completamente eficientes, ocorrem perdas que se traduzem em resíduos do abate. Na Figura 3, são apresentados os principais processos realizados em abatedouros de aves, bem como os resíduos deles provenientes, separados em linhas verde (sem sangue) e vermelha (com sangue).



Figura 3 Processos realizados em abatedouros de aves e seus respectivos resíduos.
Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.* (2018).

Como apresentado na Figura 3, em todas as etapas do abate, são produzidos efluentes líquidos. Novak *et al.* (2016) realizaram o levantamento do potencial energético de águas residuárias, oriundas do abate de frango de 2013, no Brasil e no Paraná, conforme exposto na Tabela 1.

Tabela 1 Potencial energético brasileiro e paranaense a partir de resíduos do abate de frango em 2013.

Produção e potencial	Brasil	Paraná
Produção anual processada (toneladas)	12.759.627,90	3,863,517,37
Produção anual de efluentes (m ³ /ano)	165.875.162,70	50.225.725,81
Potencial de Produção de biogás (m ³ /ano)	1.310.413.785,33	396.783.233,90
Potencial Energético (GWh/ano)	1.873,89	567,40

Fonte: Modificado de Novak *et al.* (2016).

Os dados de Novak *et al.* (2016) apontam que, com tais resíduos, seria possível produzir 567,4 GWh.ano⁻¹ de energia elétrica no Paraná, por meio da conversão do biogás. Partindo do princípio de que um paranaense consome em média 2.604 kWh ano⁻¹ de energia elétrica (EPE, 2014), pode-se constatar que o potencial de biogás, gerado pelas águas residuárias do abate de aves do Estado, seria suficiente para abastecer um município de 217.895 paranaenses.

Os números refletem um grande potencial energético contido nos resíduos de abate de frango que não é aproveitado. Em outras palavras, recursos financeiros estão sendo desperdiçados, uma vez que a agroindústria é extremamente dependente de energia e, na maioria das vezes, os geradores de resíduos pagam para aterros industriais ou usinas de compostagem, a fim de receber seus resíduos.

Nessa mesma linha, Wang *et al.* (2018) realizaram um balanço de massa dos resíduos gerados em abatedouros por ave abatida. Considerando um peso médio de 2,8 kg ave⁻¹, cerca de 1,6 kg ave⁻¹ correspondem aos cortes comercializáveis e a massa restante (1,2 kg ave⁻¹) é resíduo. Na Figura 4, são relacionadas as massas respectivas dos resíduos gerados por ave abatida.

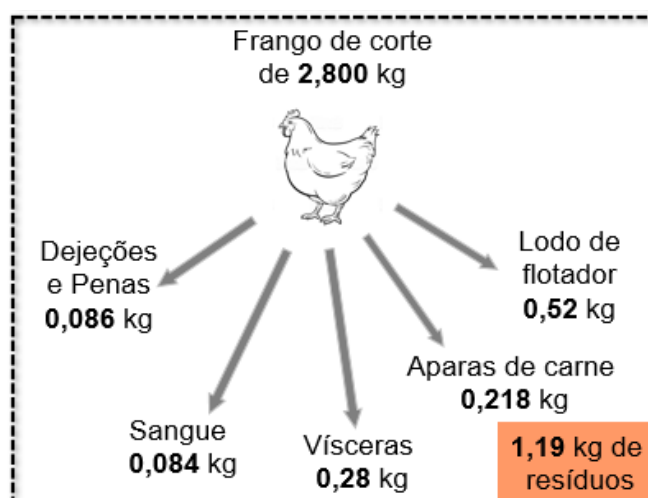


Figura 4 Balanço de massa considerando os resíduos gerados durante o abate de um frango de corte.

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2018).

Com base nos dados de Wang *et al.* (2018), foram relacionadas as produções do Brasil e do mundo com a geração de resíduos decorrentes apenas da fase do abate da cadeia produtiva do frango de corte (Tabela 2) para se ter um vislumbre quantitativo acerca da necessidade de gerenciamento adequado desses resíduos.

Tabela 2 Estimativa da geração de resíduos provenientes do abate de frangos de corte no Brasil e no mundo com base na produção do ano de 2020.

Materiais do abate	Por ave abatida* (kg)	Percentual (%)	Produção do Brasil (ton)	Produção mundial (ton)
Dejeções e penas	0,086	3,1	738.629	5.357.021
Sangue	0,084	3,0	721.452	5.232.439
Vísceras	0,280	10,0	2.404.839	17.441.464
Aparas de carne	0,218	7,8	1.872.339	13.579.426
Lodo de flotador	0,520	18,6	4.466.129	32.391.290
Produtos cárneos	1,612	57,6	13.845.000**	100.413.000**
Total de resíduos	1,188	42,4	10.203.387	74.001.640

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2018)* e ABPA (2021)**.

Dentre os resíduos do abate de frango, o lodo de flotador precisa ser melhor estudado a fim de gerenciá-lo de modo mais sustentável possível, visto que é o resíduo sólido gerado em maiores proporções nos abatedouros e suas características dificultam a sua transformação em outros produtos (YOON *et al.*, 2014). Esse material resulta do tratamento físico das águas residuárias provenientes dos diversos processos do abate, denominada de “linha vermelha”. Os flotadores são utilizados para separar os sólidos em suspensão do efluente líquido por meio de microbolhas que arrastam o material particulado até a superfície, onde são concentrados e removidos por raspadores mecânicos. O material removido segue até uma centrífuga trifásica, que o fraciona em água, óleo e lodo.

O LFAF é rico em materiais lipídicos (triglicerídeos e ácidos graxos caracterizados por longas cadeias carbônicas, tais como óleos, gorduras e graxas). Entretanto, em função da grande quantidade de proteínas e aminoácidos, advindos do sangue das aves abatidas (CUETOS *et al.*, 2017), a relação C:N é baixa (≈ 7). Na Tabela 3, é apresentada uma caracterização desse resíduo.

Tabela 3 Caracterização físico-química do lodo de flotador proveniente do abate de frangos (média \pm desvio padrão, n = 3).

Parâmetros	Unidade	Valor
Sólidos totais	% em matéria natural	36,90 \pm 0,17
Sólidos voláteis	% dos ST	91,98 \pm 0,15
Sólidos fixos	% dos ST	8,02 \pm 0,14
Umidade	% em matéria natural	63,10 \pm 0,27

pH	unidade de pH	6,80 ± 0,37
Carbono orgânico total	% dos ST	51,10 ± 0,07
Nitrogênio total Kjeldahl	% dos ST	7,00 ± 0,15
Fósforo total	g kg.ST ⁻¹	20,65 ± 0,37
Potássio total	g kg.ST ⁻¹	0,45 ± 0,03
Relação C:N	adimensional	7,26 ± 0,14
Lipídios totais	g kg.ST ⁻¹	162,13 ± 30,33
Proteínas totais	g kg.ST ⁻¹	437,5 ± 48,3

Fonte: Adaptado de Damaceno *et al.* (2019).

Devido à composição química do LFAF, algumas plantas de processamento de carnes o convertem em uma espécie de farinha, a qual é utilizada como subproduto para suplementação nutricional de rações para animais. No Brasil, esse processo é regulamentado pela Instrução Normativa do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) nº 34, de 28 de maio de 2008. Contudo, essa transformação requer operações que demandam muita energia, como centrifugação, cozimento e secagem, o que torna esses projetos onerosos a ponto de ser mais econômico terceirizar o seu tratamento ou disposição final ambientalmente adequada. Ou, ainda, utilizar parte desses resíduos a fim de gerar energia para a produção da própria ração (WANG *et al.*, 2018).

Além disso, o valor econômico dos alimentos para animais (rações), produzidos a partir de LFAF, está diminuindo devido ao risco de transmissão de encefalopatia espongiforme. Dessa forma, frequentemente, o lodo de flotador é descartado como resíduo agroindustrial. Portanto, explorar formas alternativas de utilização do lodo de flotador tornou-se crucial para aumentar a sustentabilidade dos frigoríficos (WANG *et al.*, 2018).

A compostagem tem sido utilizada como tecnologia de estabilização e valorização desse e dos demais resíduos da cadeia produtiva do frango de corte no Sul do Brasil (resíduos de incubatório, cama de frango, resíduos de ração, carcaças, tripa lignocelulósica, entre outros). Porém, o aumento gradativo da produção de lodo aliado à sua baixa relação C:N têm causado dificuldades às usinas de compostagem, sobretudo pela falta de materiais vegetais (fontes de carbono) em quantidades necessárias para obter uma relação C:N adequada às leiras, isto é, entre 25 e 35 (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Diante desse cenário, outras tecnologias sustentáveis de tratamento e valorização desses resíduos precisam ser examinadas. Dentre as possibilidades, a digestão anaeróbia destaca-se por permitir o aproveitamento energético desses resíduos por meio do biogás (DAMACENO *et al.*, 2019), um combustível considerado renovável.

3.2 Princípios da digestão anaeróbia

Diante da busca pela redução da emissão de gases de efeito estufa, da elevada demanda e redução das reservas de combustíveis fósseis e do aumento dos seus preços, a digestão anaeróbia tem emergido não somente como uma das soluções capazes de minimizar questões vinculadas ao aquecimento global, mas também como fator capaz de equacionar problemas de segurança energética pela diversificação de matrizes de energia de inúmeros países e possibilitar a gestão sustentável de diversos resíduos orgânicos (EBNER *et al.*, 2016; MAZARELI *et al.*, 2016). Chowdhury *et al.* (2010) relataram que o tratamento anaeróbio aumentou nos polos agroindustriais, nas últimas décadas, principalmente porque as agroindústrias aplicam o biogás em diversos processos de transformação da matéria-prima, proporcionando economia de energia e de recursos financeiros.

Além do biogás, a digestão anaeróbia também produz o digestato. Esse outro subproduto de baixo custo pode ser considerado como um insumo agrícola, uma vez que possui macro e micronutrientes mineralizados ou parcialmente disponíveis, microrganismos benéficos, matéria orgânica e boas condições sanitárias. Todos esses atributos corroboram para melhorias na fertilidade do solo, pois surtem efeitos positivos sobre a física, química e biologia do solo (TEJADA *et al.*, 2014; TEJADA *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbia é um processo biológico, no qual consórcios de microrganismos específicos metabolizam materiais orgânicos por meio de complexas reações bioquímicas que ocorrem na ausência de oxigênio livre (potencial redox < 200 mV). Ao longo do processo, compostos orgânicos complexos, como carboidratos, proteínas e lipídeos, são transformados em moléculas mais simples, até que sejam degradados e convertidos, principalmente, em gases, como metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Parte desses gases desprendem-se do meio, que geralmente é aquoso, originando o biogás. Dessa forma, o material orgânico é parcialmente transformado, removido da fase líquida e transferido para a fase gasosa, proporcionando a estabilização dos resíduos (CHERNICHARO, 1997; FORESTI *et al.*, 1999).

Essas transformações do material orgânico complexo via digestão anaeróbia ocorrem em quatro fases simultâneas no reator, sendo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (BHARATHIRAJA *et al.*, 2016; KUNZ, AMARAL, STEINMETZ, 2019).

Segundo Bharathiraja *et al.* (2016), na primeira fase, grupos de bactérias fermentativas especializadas excretam enzimas que hidrolisam carboidratos a mono e dissacarídeos solúveis (celulase, celobiase, xylanase, amylase, α -Glucosidase, entre outras), proteínas a aminoácidos (protease) e lipídios a ácidos graxos de cadeias carbônicas com 15 a 19 carbonos e glicerina (lipase). A hidrólise é uma fase importante para o processo, pois ela impõe a velocidade global de degradação da digestão anaeróbia como

um todo e sua duração depende das características dos resíduos, sendo os açúcares hidrolisados em horas; as proteínas e os lipídios em dias (JAIN *et al.*, 2015).

Posteriormente, na acidogênese, os produtos da hidrólise são absorvidos, metabolizados e expelidos pelas bactérias na forma de substâncias orgânicas ainda mais simples, como ácidos graxos voláteis de cadeia curta (acético, pirúvico, propiônico, butírico, valérico, entre outros), álcoois e compostos minerais, como CO₂, hidrogênio gasoso (H₂), amônia (NH₃) e gás sulfídrico (H₂S). Aboudi, Álvarez-Gallego e Romero-García (2016) observaram que, se os ácidos voláteis supracitados forem consumidos nas fases subsequentes a uma taxa inferior da qual são produzidos, ocorrem acúmulos que podem prejudicar o sistema por acidificação. Substratos ricos em carboidratos lábeis são rapidamente hidrolisados em ácidos e, por isso, deve-se possuir uma atenção especial com o fornecimento de alcalinidade ao meio reacional quando se deseja submeter esses substratos à digestão anaeróbia.

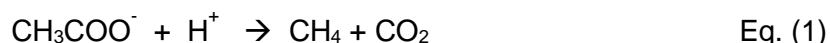
Na acetogênese, os produtos da acidogênese são transformados por meio de reações endotérmicas governadas por bactérias acetogênicas e homoacetogênicas. As bactérias acetogênicas transformam os ácidos orgânicos em álcoois, acetato, formiato, hidrogênio e dióxido de carbono, enquanto as homoacetogênicas utilizam o hidrogênio e o dióxido de carbono para a produção de ácido acético (Quadro 1) (KUNZ; AMARAL; STEINMETZ, 2019).

Composto químico	Reação química
Dióxido de carbono / hidrogênio	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
Ácido fórmico	HCOOH
Ácido acético	CH ₃ COOH
Ácido propiônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Ácido butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
Ácido valérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2$
Ácido isovalérico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} + \text{HCO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2$
Ácido capríco	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 3\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{H}_2$
Glicerina	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$
Ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Etanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$

Quadro 1 Reações químicas das possíveis degradações que ocorrem na acetogênese
Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008).

Por fim, na metanogênese, o metano pode ser produzido pela descarboxilação do acetato (Equação 1), realizada por arqueas metanogênicas acetotróficas (*Methanosarcina*, por exemplo), ou pela redução de CO₂ pelo H₂ (Equação 2), realizada por arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (*Methanobacterium* e *Methanospirillum*, por exemplo), sendo ambas as reações exotérmicas (FORESTI *et al.*, 1999). Além disso, o domínio

arquea é polimórfico e o que o distingue de outros domínios microbiológicos é a sequência de 16S rRNA (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).



É salutar ressaltar que as bactérias acetogênicas, por serem obrigatoriamente produtoras de hidrogênio, devem estar em sintrofia com as bactérias homoacetogênicas e com as arqueas metanogênicas. Isso porque a formação do acetato só é possível quando a pressão parcial de hidrogênio é baixa, portanto, as bactérias homoacetogênicas e as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas devem conviver em sinergia para manter a pressão parcial de hidrogênio abaixo dos limites de inibição da produção do acetato (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

Jain *et al.* (2015) relataram que cerca de 70% do CH₄ produzido na metanogênese advém da via acetoclástica. Contudo, Kunz, Amaral e Steinmetz (2019) atentam para o fato de que esse percentual pode ser mais dinâmico em função do resíduo ou substrato, visto que as metanogênicas acetoclásticas são sensíveis a oscilações de pH e elevadas concentrações de NH₃, características de biomassas agroindustriais que podem favorecer a formação de CH₄ pela via hidrogenotrófica.

Como a digestão anaeróbia é realizada por grupos diversificados de bactérias, qualquer fator que influencie a fisiologia desses microrganismos poderá afetar o desempenho do processo. Assim, interferências adversas refletem diretamente em menores produções de biogás, biogás com alto teor de impurezas e maior tempo para a estabilização dos resíduos. Por isso, para que a fermentação seja eficiente, é importante considerar, ou mesmo controlar, parâmetros como temperatura, pH, ácidos voláteis, alcalinidade, nutrientes, teor de sólidos, tempo de retenção hidráulica, inóculo, entre outros (ROMERO-GUIZA *et al.*, 2016;).

3.3 Aspectos limitantes da digestão anaeróbia de resíduos de abatedouros

Como visto anteriormente, LFAF é rico em materiais orgânicos, como proteínas e lipídios (Tabela 3), nutrientes, como carbono, nitrogênio e fósforo, de maneira que apresenta baixa relação C:N. Essas características podem impor limitações ao processo de digestão anaeróbia (WANG *et al.*, 2018; DAMACENO *et al.*, 2019).

3.3.1 Relação C:N baixa e nitrogênio amoniacal

As baixas relações C:N do lodo estão associadas a resíduos ricos em proteínas, aminoácidos, ureia, ácido úrico, ácido nucleico ou outras moléculas orgânicas nitrogenadas, provenientes do sangue, vísceras e restos de carne, que são incorporados ao lodo de flotor. Reatores operados com substratos contendo baixa relação C:N tendem a produzir menor volume de biogás em função da menor quantidade de carbono, porém, são altamente tamponados e estáveis. Por outro lado, altas relações C:N, apesar de produzirem maior volume de biogás, tendem a ser instáveis e sensíveis (LUCAS JÚNIOR, 1987). Uma relação ideal para o processo de digestão anaeróbia encontra-se na faixa de 20 a 35 (JAIN *et al.*, 2015).

A degradação anaeróbia de materiais ricos em nitrogênio pode acarretar produções elevadas de nitrogênio amoniacal nos reatores. O nitrogênio amoniacal total em soluções aquosas, isto é, a soma de íons de amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3), pode tanto favorecer quanto prejudicar o processo de digestão anaeróbia. Concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a 200 mg L^{-1} beneficiam o processo, visto que os microrganismos utilizam-na como fonte de nitrogênio para desempenhar suas funções vitais, a exemplo da reprodução celular. Além disso, em condições de concentração e pH favoráveis, o nitrogênio amoniacal pode reagir com o CO_2 e com a H_2O , produzindo alcalinidade ao sistema por meio do carbonato de amônio (KHANAL, 2008; BOROWSKI; KUBACKI, 2015). Já em concentrações superiores a 2.000 mg L^{-1} , o nitrogênio amoniacal pode surtir efeito inibitório e, conseqüentemente, causar instabilidade e até mesmo falha no processo (LIU, SUNG, 2002; FUCHS *et al.*, 2018).

No meio reacional, o NH_4^+ e a NH_3 podem coexistir num equilíbrio (Equação 3), que é afetado pela temperatura e o pelo pH (Tabela 4). Faixas de temperatura e pH elevados favorecem a dissociação do amônio em amônia (EMERSON *et al.*, 1975), sendo esta última a forma mais tóxica de nitrogênio amoniacal (MASSÉ *et al.*, 2003). Isso acontece porque a penetração de concentrações elevadas de amônia livre na membrana celular pode causar desequilíbrio aos prótons e/ou deficiência de potássio ao microrganismo (GARCIA; ANGENENT, 2009).

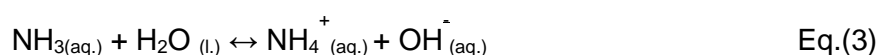


Tabela 4 Efeito do pH e da temperatura na concentração de amônia livre em efluentes com elevada concentração de nitrogênio amoniacal.

N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	pH do meio reacional	Temperatura (°C)	Amônia livre (mg L ⁻¹)
3.000	7	Psicrofílica - 20	14,34
3.000	9	Psicrofílica -20	1.031,68
3.000	7	Mesofílica - 37	46,58
3.000	9	Mesofílica - 37	2.055,77
3.000	7	Termofílica - 55	139,51
3.000	9	Termofília - 55	2.911,66

Fonte: Adaptado de Kunz, Steinmetz e Amaral (2019).

Estudos foram desenvolvidos para avaliar o efeito da concentração da amônia sobre o processo de digestão anaeróbia e chegou-se ao consenso de que a aclimação dos microrganismos é o fator preponderante para a maior ou menor tolerância do sistema. Isso, ao se considerar que a aclimação pode causar a seleção de populações de espécies metanogênicas mais adaptadas às condições extremas (SILVA *et al.*, 2014). Garcia e Angenent (2009) observaram inibição na produção de metano em concentrações de 200 mg.L⁻¹ de amônia livre a 35°C, com pH de 7,6 (digestão de dejetos de suínos); já Rodríguez *et al.* (2011) relataram que níveis de até 375 mg L⁻¹ de amônia livre não afetaram a eficiência do processo anaeróbio.

Além da aclimação dos microrganismos metanogênicos, outras estratégias para controlar a inibição da amônia livre na digestão anaeróbia incluem imobilização de microrganismos no digestor, controle de pH e temperatura, além da diluição de substratos proteicos por meio da codigestão, isto é, a inserção de materiais com elevada concentração de carbono biodegradável para equilibrar a relação C:N (RAJAGOPAL *et al.*, 2013).

3.3.2 Formação de sulfeto de hidrogênio

O elemento enxofre está presente em águas residuárias de abatedouros (de 0,4 a 1,0% dos sólidos totais) e, por isso, ocorre a produção de compostos sulfurados, principalmente sulfeto de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é produzido após a decomposição de aminoácidos contendo enxofre, tais como cisteína e metionina. O H₂S possui alta solubilidade em água (4 g L⁻¹ a 20 °C) e pode inibir o processo da digestão anaeróbia por permear a membrana celular bacteriana, mesmo em baixas concentrações (50 mg L⁻¹) (YOON *et al.*, 2014).

Além disso, o H₂S pode ser encontrado na forma gasosa e integrar a composição do biogás, atribuindo-lhe odor de podridão e toxicidade. Por ser corrosivo, ele pode causar danificação de dutos, motores e outras estruturas metálicas, os quais são utilizados no processo de canalização e conversão do biogás em energia térmica e/ou elétrica (WANG *et al.*, 2018).

Para minimizar os efeitos adversos provocados pelo H₂S, o pH pode ser elevado a faixas alcalinas, a fim de inibir a competição de bactérias redutoras de sulfato com as arqueas metanogênicas. Outra estratégia consiste na realização da hidrólise proporcionada por pré-tratamentos na presença de íons metálicos (como o Fe²⁺), pois, assim, o H₂S formado é precipitado (YAN *et al.*, 2018).

3.3.3 Excesso de ácidos orgânicos de longas e de curtas cadeias moleculares

Os ácidos graxos ou ácidos orgânicos de longa cadeia molecular, tais como ácidos palmítico, esteárico, cáprico, oleico, entre outros, são produzidos a partir da hidrólise de lipídios no processo da digestão anaeróbia. De acordo com Salama *et al.* (2019), esses ácidos normalmente possuem entre 14 a 24 átomos de carbono e, sob condições anaeróbias, são degradados via β -oxidação em ácidos graxos de cadeia curta, acetato, H₂ e metano.

Essas moléculas podem ser tóxicas às bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio e arqueas metanogênicas, visto que, ao penetrar na célula procarionte, esses ácidos podem inibir atividades enzimáticas e, ainda, solubilizar a bicamada lipídica ou a membrana celular, o que causa a lise celular (MA *et al.*, 2015; PALATSI *et al.*, 2009; KHANAL, 2008). Níveis de concentração de ácido cáprico de 750 a 1008 mg L⁻¹ foram relatados como tóxicos para os microrganismos envolvidos na acetogênese e na metanogênese (MA *et al.*, 2015).

Os ácidos orgânicos de curta cadeia molecular são aqueles que apresentam em torno de cinco ou menos carbonos em sua molécula (acético, fórmico, propiônico, valérico, butírico, láctico, entre outros) e são produzidos a partir da hidrólise de moléculas orgânicas complexas. Níveis elevados de ácidos graxos de curta cadeia molecular no processo de digestão anaeróbia podem reduzir significativamente o pH e inibir seriamente a atividade das arqueas (CUETOS *et al.*, 2013).

O pH é um parâmetro dinâmico ao longo da digestão anaeróbia. No início da fase fermentativa, com a formação de ácidos, o pH do meio é reduzido a 6 ou menos, causando grande produção de CO₂. Depois de aproximadamente três semanas, o pH tende a começar a aumentar, à medida que os ácidos voláteis são degradados a CH₄ (SUTARYO, WARD; MØLLER, 2012; ZONTA *et al.*, 2013).

Variações no pH podem inibir ou favorecer grupos específicos de bactérias, conforme é reduzido ou aumentado. As bactérias acidogênicas adaptam-se bem a oscilações de pH e, por isso, conseguem se desenvolver em faixas de 4 a 8,5. Por outro lado, as bactérias metanogênicas são extremamente sensíveis a variações de pH e apresentam melhor atuação em faixas de 6,7 a 7,5. Valores de pH inferiores a 6,5 inibem o crescimento das bactérias produtoras de metano, ao passo que as produtoras de ácidos voláteis permanecem ativas até o pH 4. Essa maior resiliência das acidogênicas pode causar instabilidade aos reatores por acúmulo de ácidos. Isso porque a taxa de produção de ácidos voláteis aumenta e a taxa de produção de metano não acompanha, devido, principalmente, à limitação do pH sobre as metanogênicas (KUNZ; AMARAL; STEINMETZ, 2019).

Foresti *et al.* (1999) mencionam que, quando há equilíbrio entre as fases acidogênica e metanogênica, o pH se mantém próximo da neutralidade. Além disso, valores de pH mais elevados (acima de 7) fazem com que o CO_2 da fase gasosa seja dissolvido na fase líquida na forma de íons carbonato e bicarbonato, o que atribui efeito tamponante ao sistema e garante um biogás com maior concentração de metano (Figura 5).

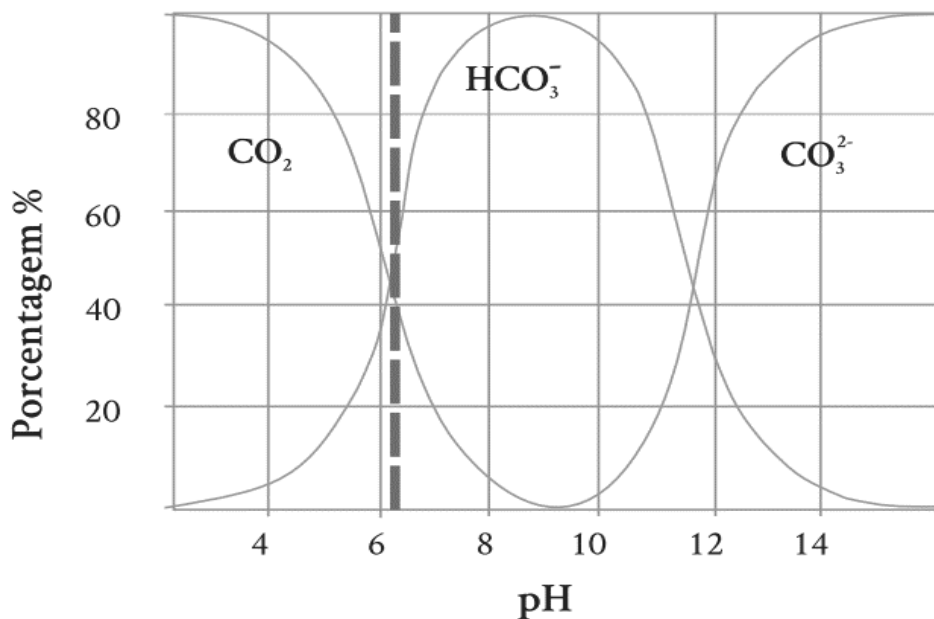


Figura 5 Equilíbrio químico entre o dióxido de carbono e os íons bicarbonato e carbonato. Fonte: Deublein e Steinhauser (2008).

3.3.4 Escumas e espumas

Resíduos ricos em gorduras/lipídios, como os de abate de animais, especificamente o lodo de flotador, são naturalmente hidrofóbicos, menos densos, apresentam taxa de hidrólise bastante lenta e tendem a formar escumas, as quais se concentram na superfície podendo formar crostas no reator (LONG *et al.*, 2012), de modo a prejudicar o transporte do

biogás e obstruir as tubulações. Todos esses fatores corroboram para que a bioconversão de substratos, como o lodo de flotador de abate em biogás, leve longos períodos ou provoque problemas operacionais do reator, onerando o processo (PARK *et al.*, 2017).

Além disso, Suto *et al.* (2006) relatam que a digestão anaeróbia de resíduos lipídicos sob baixas temperaturas pode reduzir a capacidade de degradação de ácidos graxos de cadeias longas e aumentar a formação de espumas que podem reter o biogás na fase líquida do reator. Contudo, de acordo com Pagilla *et al.* (1997) e Ganidi *et al.* (2009), as proteínas contribuem tanto quanto ou mais que os lipídeos para a formação de espuma por causa de suas características de biossurfactante, que reduzem a tensão superficial do substrato e pela formação de sabões de amônio.

A formação severa de espuma pode reduzir de 20 a 50% a produção de biogás (KOUGIAS *et al.*, 2014). Para a prevenção da formação de espuma e espuma, bem como visando melhorar a solubilização dos lipídeos, sugere-se que os resíduos de abatedouro, o que inclui o lodo, passem por algum pré-tratamento que realize a quebra de proteínas em aminoácidos e lipídios em ácidos graxos. Além disso, a temperatura estável e adequada pode auxiliar nesse sentido (WANG *et al.*, 2019).

A temperatura está diretamente correlacionada à cinética das reações bioquímicas que acontecem na digestão anaeróbia, tanto por influenciar a solubilização dos substratos, tornando-os mais disponíveis, quanto por acelerar o metabolismo e crescimento bacteriano, aumentando a dinâmica populacional do reator. Portanto, a temperatura reflete diretamente no tempo de estabilização do resíduo e na produção do biogás.

Temperaturas psicrófilas e oscilações abruptas de temperatura ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), seja na faixa psicrófila, mesofílica ou termofílica, podem debilitar o desempenho das bactérias metanogênicas, impactando a produção de biogás. A faixa de temperatura mesofílica (25 a 35°C) é ideal para essas bactérias (KUNZ; AMARAL; STEINMETZ, 2019).

3.4 Estratégias para a melhorar a digestão anaeróbia de resíduos de abate

A utilização de pré-tratamentos e a codigestão podem auxiliar a superar as barreiras impostas à digestão anaeróbia de resíduos de abate, como o lodo de flotador, discutidas na seção 3.1. Além do mais, essas estratégias podem reduzir o período de digestão anaeróbia, por acelerar a hidrólise, bem como aumentar a produção de biogás devido à disponibilização ou transformações do substrato, catalisadas por reações químicas de moléculas orgânicas de maior recalcitrância (HARRIS; McCABE, 2015).

As estratégias, relatadas pela literatura como mais eficazes, quando aplicadas a resíduos lipídicos e proteicos, são a codigestão (ORRICO *et al.*, 2015; LONGO *et al.*, 2012; LANSING *et al.*, 2010) e os pré-tratamentos químicos (FLORES-JUAREZ *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2003; MASSÉ *et al.*, 2001), térmicos (PARK *et al.*, 2017; BORDELEAU; DROSTE,

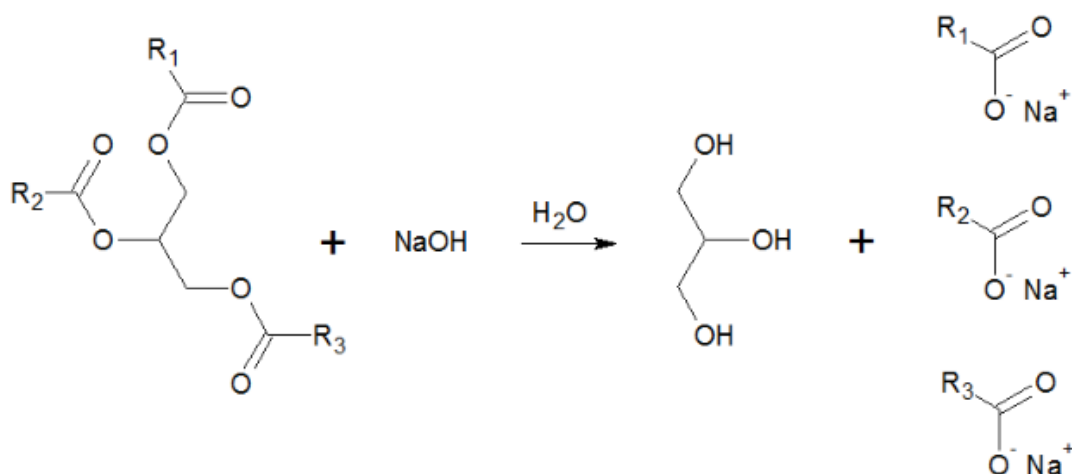
2011; RODRIGUEZ-ABALDE *et al.*, 2011), ultrassônicos (ZEYNALI *et al.*, 2017; CARRÈRE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2008), enzimáticos (MENG *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2015) e combinação desses. Neste trabalho, as aplicações de pré-tratamentos químicos alcalinos e térmicos foram enfatizadas.

3.4.1 Pré-tratamento químico alcalino

Os pré-tratamentos químicos geralmente recorrem aos ácidos sulfúrico e clorídrico, bem como ao hidróxido de sódio; contudo, pré-tratamentos alcalinos apresentam resultados mais eficazes de hidrólise, visto que bases fortes promovem a solubilização de polímeros orgânicos (lipídios, proteínas e polissacarídeos) (FLORES-JUAREZ *et al.*, 2014; HARRIS; McCABE, 2015).

Tratando-se especificamente das proteínas e gorduras, na primeira, a hidrólise alcalina quebra as ligações peptídicas, fazendo com que as proteínas sejam desnaturadas em aminoácidos, enquanto, na segunda, ocorre a separação dos ácidos graxos de cadeia longa do glicerol pela reação de saponificação (MOUNEIMNE *et al.*, 2003). Além disso, os pré-tratamentos químicos alcalinos têm potencial de neutralizar ácidos e evitam quedas abruptas de pH na acidogênese, o que pode ser benéfico ao processo de digestão anaeróbia, se realizado adequadamente (YAO *et al.*, 2013).

Na Figura 6, é possível visualizar a reação de saponificação, utilizando, como exemplo de base, o hidróxido de sódio (NaOH). O éster de ácido graxo ilustrado é constituído de três radicais (R_1 , R_2 e R_3), que representam possíveis ácidos carboxílicos de longas cadeias (por exemplo: palmítico, oleico, linoleico, entre outros). Nos pré-tratamentos químicos alcalinos, o NaOH e o KOH são aplicados em resíduos recalcitrantes, como gorduras e ligninas. Fang *et al.* (2014) alertam que é preciso atenção com a concentração do íon Na^+ da solução de hidróxido de sódio utilizada para o pré-tratamentos, visto que tal cátion pode surtir efeitos adversos para a atividade dos microrganismos anaeróbios em concentrações entre de 6 a 8 g L^{-1} (KANG *et al.*, 2018). Grandes concentrações do cátion Na^+ podem causar alteração da pressão osmótica ou completa desidratação dos microrganismos, inibindo sua atividade por interferir nas funções metabólicas (ZHAO *et al.*, 2017).



Éster de ácido graxo + Base forte → Álcool (glicerol) + Sal de ácido graxo (sabão)

Figura 6 Reação de saponificação de um éster de ácido graxo com hidróxido de sódio.
Fonte: Adaptado de Deb *et al.* (2017).

Segundo Arias *et al.* (2018), a saponificação de gorduras melhora a degradação biológica do produto hidrolisado, haja vista que a despolarização da molécula complexa faz com que a superfície de contato aumente. Além disso, Mouneimne *et al.* (2003) relataram que a saponificação de resíduos gordurosos aumenta a produção de ácidos graxos voláteis.

Kim *et al.* (2003) estudaram o pré-tratamento alcalino em lodo ativado proveniente de esgoto sanitário, utilizando hidróxido de sódio; assim, relataram que 7 g NaOH L⁻¹ elevaram o pH da mistura para 12. Além disso, aumentou a concentração da demanda química de oxigênio solúvel em aproximadamente 478% e, na digestão anaeróbia, apresentou aumento de 9,3%, 13,4% e 12,8%, na degradação de sólidos voláteis, na produção de biogás e no teor de metano, respectivamente. Massé *et al.* (2001) relataram uma redução de 73 ± 7% no tamanho da partícula sólida de resíduos de abate de suínos tratados com hidróxido de sódio, o que aumenta a superfície de contato do sólido e facilita a biodegradação.

3.4.2 Pré-tratamento térmico

Os pré-tratamentos térmicos consistem na utilização de energia térmica para causar agitações moleculares intensas, de modo a promover a hidrólise e, conseqüentemente, causar o aumento da produção metanogênica em menor intervalo de tempo. Além disso, o calor também pode eliminar patógenos resistentes, como vírus, príons e esporos, por exemplo. Nesses casos, os custos energéticos provenientes da fonte de calor devem ser compensados pelo aumento da produção de metano (BOUGRIER *et al.*, 2006).

Amplas faixas de temperaturas foram estudadas, de modo a melhorar a digestibilidade dos substratos (BORDELEAU; DROSTE, 2011). Os pré-tratamentos térmicos

geralmente utilizam temperaturas variando de 60°C a 180°C, uma vez que temperaturas superiores a 200°C podem formar compostos refratários, inibidores ou tóxicos (RODRIGUEZ-ABALDE *et al.*, 2011).

Como as temperaturas do pré-tratamento térmico podem ser elevadas, geralmente o calor é combinado com pressão. Dependendo do tipo de método de aquecimento, o pré-tratamento térmico pode ser chamado de hidrotérmico, explosão a vapor, termobárico ou por micro-ondas (RAJPUT *et al.*, 2018). Park *et al.* (2017) estudaram pré-tratamentos térmicos (de 180, 190, 200, 210 e 220°C) aplicados em resíduos do abate de frangos. Os autores obtiveram resultados mais satisfatórios de produção de metano com o pré-tratamento de 190°C, por 30 min, em autoclave.

Temperaturas elevadas podem incitar reações de Maillard e surtir efeito reverso ao desejado. Tais reações químicas convertem glúcidos e aminoácidos em melanoídnas – compostos recalcitrantes de coloração escura que dificultam a degradação biológica (RODRIGUEZ-ABALDE *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012).

Pré-tratamentos térmicos podem também induzir a uma liberação de produtos inibidores que dificultam o processo de digestão anaeróbia por proporcionarem toxicidade às arqueas metanogênicas, tais como grandes concentrações de amônia e matéria orgânica solúvel inerte (PHOTHILANGKA *et al.*, 2008).

Segundo Choi *et al.* (2018), o pré-tratamento de lodo ativado a 180°C, durante 76 min (condição ótima observada), proporcionou incrementos à solubilidade de proteínas, carboidratos e ácidos voláteis, nas ordens de 1,4, 3,3 e 10,1 vezes, respectivamente, quando comparado com o mesmo substrato não tratado termicamente. Tais incrementos de solubilidade, oriundos da hidrólise térmica, causaram 17% de aumento no rendimento metanogênico, sem apresentar indícios de formação de materiais refratários. Tonanzi *et al.* (2021) acrescentaram que, além da solubilização, o pré-tratamento térmico proporciona desintegração física da fração sólida do substrato (Figura 7), aumentando a superfície de contato disponível à biodegradação.

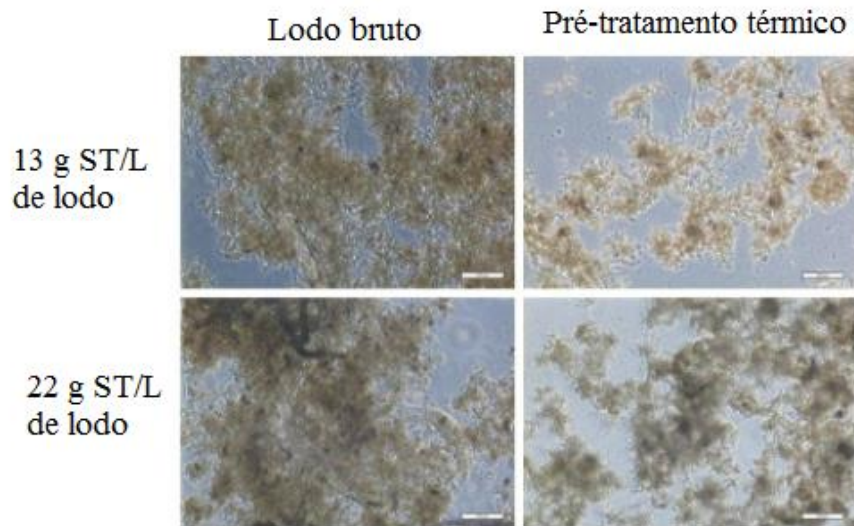


Figura 7 Imagens de microscópio óptico (com aumento de 10x) mostrando o efeito do pré-tratamento térmico (134°C por 2h) no lodo ativado bruto em diferentes concentrações de sólidos totais. Fonte: Adaptado de Tonanzi *et al.* (2021).

Já quando se recorre a temperaturas inferiores a 100°C, existe a necessidade de prolongar o tempo do pré-tratamento térmico para atingir bons resultados. Isso porque, na faixa térmica próxima a 60°C, por exemplo, a agitação molecular não tem efeito significativo, entretanto, ocorre o beneficiamento de microrganismos termofílicos hidrolíticos, os quais demandam mais tempo para produzir enzimas (CARRÈRE *et al.*, 2016).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nas dependências do Laboratório de Processos e Biocombustíveis, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Medianeira, Paraná e laboratórios adjuntos.

4.1 Substrato e inóculo

O LFAF foi coletado na Unidade Industrial de Aves (UIA) da Região Oeste do Paraná. A UIA gera esse resíduo diariamente na unidade de tratamento físico-químico da linha vermelha do abatedouro. No esquema ilustrado na Figura 8, são apresentadas as etapas realizadas na UIA, o que inclui a geração do efluente com sangue, vísceras e outros resíduos do abate, passando pelo tratamento preliminar (peneiras e tanque de equalização) e físico-químico no flotador, local em que o material flotado é recolhido e encaminhado à centrífuga tridecanter (separa água, óleo e lodo) para que o lodo sólido seja separado da fração líquida pela centrifugação.



Figura 8 Esquema ilustrativo da geração do lodo de flotador em abatedouro de frangos de corte.

O inóculo utilizado para os ensaios de digestão anaeróbia foi fornecido pelo Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás (CIBiogás), localizado em Foz do Iguaçu, Paraná. A base do inóculo foi composta de lodo de biodigestor abastecido com dejeções

suínícolas, lodo de biodigestor abastecido com dejeções de bovinos e dejetos de bovinos na proporção 1: ½ : ½ em base úmida, respectivamente.

Para fornecer diversidade bacteriana permitindo a degradação satisfatória da maioria dos componentes orgânicos, o inóculo foi aclimatado sendo alimentado semanalmente com uma mistura de substratos orgânicos, que continha leite em pó (25%), proteína de soja (10%), farinha de milho (20%), grama seca (25%) e óleo vegetal (20%) a uma taxa de carregamento orgânico de 0,5 gVS L⁻¹ d⁻¹ (EDWIGES *et al.*, 2018). A aclimação do inóculo, alimentando-o com substratos orgânicos mistos, é uma estratégia para manter os microrganismos biologicamente ativos. A utilização de um inóculo aclimatado em laboratório faz-se necessária, haja vista que ainda não existem reatores anaeróbios estáveis operando em escala real e em temperatura mesofílica (37°C) na região Oeste do Paraná.

4.2 Primeira fase: pré-tratamentos químicos alcalinos, térmicos e termoalcalinos

Os pré-tratamentos foram realizados com uma mistura de 250 mL de água destilada e 25 g de LFAF (em base seca). O teor de ST da mistura foi ajustado para 10% (KHAN e AHRING, 2021). Seis pré-tratamentos diferentes, com três repetições, foram aplicados à biomassa, conforme apresentado na Tabela 5. O tratamento controle (lodo sem pré-tratamento) também foi avaliado.

Tabela 5 Condições dos pré-tratamentos aplicados ao LFAF

Pré-tratamento	Temperatura	Concentração de NaOH (g _{NaOH} / g _{SVsubstrato})	Descrição
Controle	25 °C	0,0	Lodo sem nenhum pré-tratamento
T120	120 °C	0,0	Pré-tratamento térmico, a 120 °C
T190	190 °C	0,0	Pré-tratamento térmico, a 190 °C
Q0,3	25 °C	0,3	Pré-tratamento químico alcalino com concentração de 0,3 g _{NaOH} /g _{SVadic}
Q0,6	25 °C	0,6	Pré-tratamento químico alcalino com concentração de 0,6 g _{NaOH} /g _{SVadic}
TQ120/0,6	120 °C	0,6	Pré-tratamento termoalcalino, com 0,6 g _{NaOH} /g _{SVadic} a 120 °C
TQ190/0,6	190 °C	0,6	Pré-tratamento termoalcalino, com 0,6 g _{NaOH} /g _{SVadic} a 190 °C

Dois pré-tratamentos térmicos foram realizados a 120°C e 190°C (T120 e T190). Essas temperaturas foram usadas com base em relatos anteriores (HARRIS; MCCABE, 2015; PARK *et al.*, 2017). Além disso, no abatedouro onde o lodo foi coletado, o processo

de centrifugação do lodo ocorreu a 100°C para melhorar a recuperação do óleo, o qual é comercializado pela agroindústria. Portanto, temperaturas mais baixas não seriam tão eficazes quanto o pré-tratamento com calor. As misturas foram colocadas em recipiente de vidro e aquecidas em estufa de circulação forçada (CIENLAB, CE-205/36, BRASIL). Os recipientes foram completamente selados para evitar a perda de conteúdo volátil. Os tempos de exposição foram 60 min e 15 min, para T120 e T190, respectivamente. Em seguida, a mistura foi resfriada, colocando-se o recipiente em água gelada.

Dois pré-tratamentos alcalinos foram realizados com NaOH nas concentrações de 0,3 e 0,6 $\text{g}_{\text{NaOH}} / \text{g}_{\text{SV}}$ (Q0,3 e Q0,6) durante 60 min. O NaOH utilizado nos pré-tratamentos foi de padrão analítico, com pureza de 99,1%. Dois pré-tratamentos termoalcalinos também foram testados por meio da implementação de uma combinação de estratégias anteriores: 0,6 $\text{g}_{\text{NaOH}} / \text{g}_{\text{SV}}$ a 120°C e 190°C (TQ120/0,6 e TQ190/0,6). A mistura, contendo LFAF, NaOH e água destilada foi adicionada a um recipiente selado com um tempo de exposição de 60 min, para TQ120/0,6, e 15 min, para TQ190/0,6 (períodos superiores a 15 min, a 190°C desse pré-tratamento, causaram destruição do recipiente de vidro que continha a mistura). Os pré-tratamentos alcalinos e termoalcalinos foram aplicados de acordo com os métodos descritos por Harris e McCabe (2015) e Arias *et al.* (2018). Não houve separação de fases após os pré-tratamentos. O potencial bioquímico do metano foi determinado usando a mistura homogeneizada sem correção de pH.

4.3 Segunda fase: pré-tratamentos alcalinos com NaOH e KOH

Na segunda fase, ênfase foi dada aos pré-tratamentos alcalinos com NaOH e KOH em cinco concentrações para cada base, sendo elas: 0,02, 0,05, 0,15, 0,25 e 0,5 $\text{g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ e 0,02, 0,05, 0,15, 0,25 e 0,5 $\text{g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ (Figura 9). Os pré-tratamentos foram realizados com uma mistura de 250 mL de solução alcalina (água destilada + base) e 25 g de LFAF (em base seca), com três repetições para cada concentração. O teor de ST da mistura foi ajustado para 10% (KHAN e AHRING, 2021). Os reagentes utilizados eram de padrão analítico; a pureza do NaOH foi de 99,1% e do KOH foi de 85%. Após adicionar o LFAF às diferentes soluções de NaOH e KOH, a mistura foi homogeneizada e ficou em reação durante um período de 60 minutos. O material resultante foi utilizado como substrato no ensaio batelada.

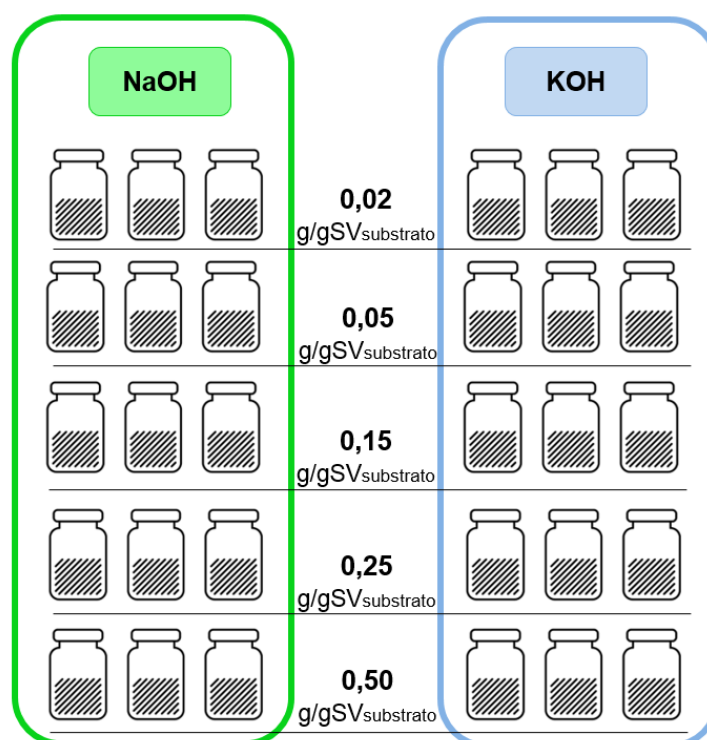


Figura 9 Pré-tratamentos alcalinos avaliados em diferentes concentrações de NaOH e KOH.

4.4 Ensaio batelada

Após a aplicação dos pré-tratamentos, o teste de produção bioquímica de metano (PBM) foi realizado de acordo com Holliger *et al.* (2016). A proporção entre inóculo e substrato (RIS) utilizada foi fixada em 3:1 em massa de sólidos voláteis. O experimento foi realizado em frascos reatores de vidro de 125 mL (com volume suficiente de *headspace* para armazenamento do biogás) e conduzido em temperatura mesofílica (37°C) até o momento em que a produção diária de biogás representasse menos de 1% da produção acumulada de biogás.

Além dos tratamentos avaliados, três reatores adicionais foram usados para avaliar a atividade biológica do inóculo, utilizando celulose microcristalina (Sigma-Aldrich, 20 µm de diâmetro) como amostra de referência, a fim de validar a eficácia do inóculo utilizado nos testes. Outros três frascos reatores foram abastecidos apenas com inóculo para que fosse possível descontar (dos demais tratamentos) a produção endógena de biogás. Após preenchimentos dos frascos reatores, eles foram expurgados com Nitrogênio gasoso (N₂), visando criar imediatamente uma condição ambiental livre de oxigênio.

O biogás foi quantificado por meio do deslocamento do gás em uma seringa de vidro de 100 mL (Hamilton / Gastight) até que a pressão interna dos frascos fosse equivalente à pressão atmosférica (pressão manométrica). O volume de biogás produzido foi monitorado diariamente, tendo sido padronizado nas condições normais de temperatura e pressão por meio da Equação 4.

$$V_0 = V \cdot \frac{(P_L - P_W) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad \text{Eq.(4)}$$

Em que:

V_0 = volume de biogás padronizado (mL);

V = volume de biogás registrado (mL);

P_L = pressão atmosférica no momento do registro (mbar);

P_W = pressão de vapor da água (mbar);

T_0 = temperatura normalizada (273 K);

P_0 = pressão normalizada (1,013 mbar);

T = temperatura ambiente (K).

A pressão de vapor de água (P_w) também foi considerada, pois superestima entre 2 e 8% o volume do biogás produzido em condições normais de temperatura e pressão (STRÖMBERG, NISTOR, LIU, 2014). O cálculo da pressão de vapor de água foi realizado por meio da equação de Antoine (Equação 5), que considera a temperatura ambiente (T).

$$P_W = 10^{8,1962 - \frac{1730,63}{T - 39,724}} \quad \text{Eq. (5)}$$

4.5 Métodos analíticos

Os substratos (antes e depois dos pré-tratamentos) e os digestatos foram caracterizados por meio de análises físico-químicas. Os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis dissolvidos foram determinados pelos métodos gravimétricos, baseados na secagem, filtração e ignição da amostra (APHA, 2012). As DQOs também foram determinadas de acordo com *Standard Methods* (APHA, 2012). O grau de solubilização da DQO foi calculado pela Equação (6), na qual $DQOS_i$ é a demanda química de oxigênio solúvel antes do pré-tratamento, $DQOT_i$ é a demanda química de oxigênio total antes do pré-tratamento, $DQOS_t$ é a demanda química de oxigênio solúvel após o pré-tratamento (PARK *et al.*, 2017).

$$\text{solubilização da DQO} = \frac{DQO_{St} - DQO_{Si}}{DQO_{Ti} - DQO_{Si}} \quad \text{Eq.(6)}$$

As leituras de pH e CE foram realizadas com um pHmêtro e um condutivímetro de bancada. Para medir o pH das amostras sólidas (lodo), foram preparadas soluções aquosas de proporção 1:5 (massa:volume) e agitadas por 30 min (TEDESCO *et al.*, 1995).

O Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) foi determinado por meio da digestão das amostras com ácido sulfúrico, seguido da destilação, utilizando o destilador de Kjeldahl e titulação com H₂SO₄ 0,0025 mol (APHA, 2012).

O teor de lipídios foi obtido por extração contínua em aparelho do tipo Soxhlet usando o éter de petróleo como solvente extrator e quantificado por gravimetria (CECCHI, 1999). A proteína bruta foi estimada a partir do NTK como o produto do NTK e 6,25 (um fator de conversão de nitrogênio em proteína, FAO, 2002). O teor de proteínas solúveis foi determinado para a fração líquida dos pré-tratamentos, após centrifugação. O conteúdo total de carboidratos foi estimado por meio da composição aproximada pela diferença entre 100 e a soma da porcentagem de lipídios, proteínas, cinzas e água (FAO, 2002).

O PBM teórico (PBMT, em L_N kg_{VS}⁻¹) foi calculado a partir do potencial teórico de metano de carboidratos, lipídios e proteínas (Equação 7), assumindo a composição elementar específica de cada macromolécula (NIELFA *et al.*, 2015). A biodegradabilidade dos diferentes resíduos foi avaliada dividindo o PBM medido com o PBM teórico (TRIOLO *et al.*, 2011).

$$PBMT = 415x \text{ carboidratos (\%SV)} + 496x \text{ proteínas(\%SV)} + 1014x \text{ lipídios(\%SV)} \quad \text{Eq.(7)}$$

As eficiências de remoção de material orgânico foram calculadas a partir das concentrações iniciais (C_i, antes da digestão anaeróbia) e finais (C_f, depois da digestão anaeróbia) de ST, SV, DQO, lipídios e proteínas (Equação 8) (JIN *et al.*, 2016).

$$E (\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad \text{Eq.(8)}$$

A determinação da composição do biogás foi realizada quinzenalmente por meio de cromatografia gasosa (Clarus 680, Perkin Elmer) com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna empacotada Plot Q com comprimento de 30 metros e diâmetro interno de 0,32 milímetros. A vazão de 30 mL min⁻¹ de Hélio (He) foi utilizada como arraste. A calibração do cromatógrafo foi realizada com gás padrão de biogás contendo 2 ± 0,02% de

oxigênio, $8 \pm 0,1\%$ de nitrogênio, $55 \pm 1,0\%$ de metano e $35 \pm 0,7\%$ de dióxido de carbono. A amostragem do biogás foi realizada em seringas de vidro próprias para gases.

4.5 Análises estatísticas

O delineamento experimental aplicado tanto na primeira quanto na segunda fase foi inteiramente casualizado, com três repetições para cada tratamento. Os dados obtidos foram avaliados individualmente mediante medidas de tendência central e dispersão, bem como por análise de variância e teste de comparação múltipla de médias de Tukey com 5% de significância. Quando conveniente, as variáveis foram estudadas em conjunto mediante técnicas de análise multivariada, tais como a análise de cluster e de componentes principais. A análise de cluster foi utilizada para agrupar os tratamentos com maior ou menor similaridade. Para a formação dos clusters, foi utilizado o método hierárquico de ligação média a partir da matriz de distâncias euclidianas. Os critérios de seleção das componentes principais (PC) foram o percentual de explicação da variância total superior a 70% (FERREIRA, 2011) e os autovalores superiores a 1 ($\lambda \geq 1$), isto é, critério de Kaiser.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos

5.1.1 Efeito dos pré-tratamentos no lodo de flotador

Na Tabela 6, são apresentadas as características do lodo de flotador (controle) e do substrato após aplicação dos pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos. O substrato controle apresentou pH próximo da neutralidade (7,4) e elevado teor de matéria orgânica (91,3% de VS em matéria seca), dos quais 38,8% são proteínas e 21,7% lipídeos provenientes do sangue e da gordura dos frangos abatidos, respectivamente. Essas características tornam a composição química do lodo de flotador diferente dos resíduos lignocelulósicos ou de lodo ativado, tradicionalmente submetidos aos pré-tratamentos térmicos, químicos e termoquímicos (CAMPO *et al.*, 2018; EDWIGES *et al.*, 2019). Contudo, tal composição orgânica o torna uma fonte potencial para a produção de bioenergia a partir do aumento e/ou aceleração da conversão em biogás.

Tabela 6 Caracterização do LFAF sem (controle) e com os pré-tratamentos

Trat.	Controle	T120	T190	Q0,3	Q0,6	TQ120/0,6	TQ190/0,6
pH	7,4±0,0 ^d	7,2±0,0 ^e	7,1±0,0 ^e	12,6±0,0 ^b _c	12,7±0,0 ^a	12,5±0,0 ^b	12,4±0,1 ^b _c
ST (%)	10,1±0,1 ^b	9,5±0,6 ^b	9,3±0,3 ^b	10,7±0,1 ^b	12,7±0,1 ^a	13,1±0,4 ^a	13,2±0,0 ^a
SV (% ST)	91,3±0,2 ^a	90,5±0,9 ^a	91,2±1,3 ^a	57,1±0,3 ^b	44,7±0,9 ^d	47,5±2,8 ^c	44,9±0,5 ^d
Cinzas (% ST)	8,7±0,2 ^d	9,5±0,9 ^d	8,8±1,3 ^d	42,9±0,3 ^c	55,3±0,9 ^a	52,5±2,8 ^b	55,1±0,5 ^a
PB (% SV)	38,8±3,2 ^a	38,6±0,5 ^a	37,9±0,2 ^a	28,0±0,9 ^c	39,1±0,4 ^a	30,5±1,6 ^b _c	32,0±0,5 ^b
LT (% SV)	21,7±3,5 ^b _c	21,9±0,9 ^b _c	29,5±0,5 ^a	27,9±1,2 ^a _b	28,2±0,5 ^a _b	26,9±4,0 ^a _b	23,7±3,1 ^b _c

Trat.: tratamentos; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; PB: proteína bruta; LT: lipídios totais; T120 e T190: pré-tratamentos térmicos a 120 e 190°C; Q0,3 e Q0,6: pré-tratamentos alcalinos com 0,3 e 0,6 gNaOH / gSV_{substrato}; TQ120/0,6 e TQ190/0,6: pré-tratamentos termoalcalinos a 120 e 190°C com 0,6 gNaOH / gSV_{substrato}. Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com p <0,05). Média ± desvio padrão, n = 3.

O pré-tratamento térmico (T120 e T190) causou reduções sutis no pH do substrato quando comparado ao controle (Tabela 6), refletindo a produção de ácidos orgânicos a partir da hidrólise térmica, conforme já relatado por Jin *et al.* (2016). Os conteúdos de ST e SV do substrato pré-tratado termicamente foram estatisticamente iguais aos do controle (p <0,05),

indicando que não houve perdas significativas de matéria orgânica por volatilização durante os pré-tratamentos a 120°C e 190°C.

Os pré-tratamentos alcalino (Q0,3 e Q0,6) e térmico-alcalino (TQ120 / 0,6 e TQ190 / 0,6) resultaram em aumento do pH da mistura inicial de 7,4 para 12,4 e 12,7 nas misturas pré-tratadas, respectivamente. Esse aumento pode ser causado pela liberação de ânions hidroxila em meio aquoso (FANG *et al.*, 2014). A adição de NaOH resultou no aumento do conteúdo de ST nos pré-tratamentos alcalinos e térmico-alcalinos. Além disso, o teor de cinzas aumentou significativamente ($p < 0,05$) nesses pré-tratamentos. O sódio (Na^+) é um metal alcalino-terroso caracterizado como mineral, cujo ponto de ebulição é de aproximadamente 883°C (KANG *et al.*, 2018) e, por isso, permanece na mistura após calcinação a 550°C para a determinação das cinzas.

Os pré-tratamentos exerceram efeitos significativos ($p < 0,05$) com relação aos teores de proteínas e lipídeos. Contudo, as variações observadas não seguiram um padrão claro quando analisadas a partir da fração sólida. Nesse caso, é importante observar a fração líquida das amostras.

Todos os pré-tratamentos melhoraram a solubilidade dos compostos presentes no lodo de flotador. As concentrações DQOs foram aumentadas em 1,2 (T120), 2,2 (T190), 11,3 (Q0,3), 12,1 (Q0,6), 9,4 (TQ120 / 0,6) e 10,2 (TQ190 / 0,6) vezes, em comparação com as concentrações de DQOs do controle (8,1 g/L) (Figura 10).

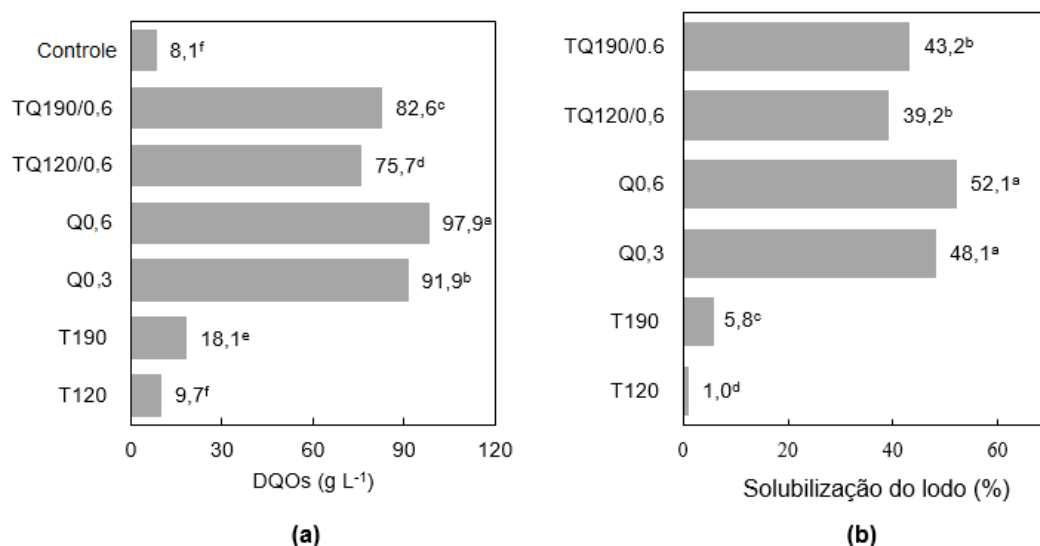


Figura 10 Influência dos pré-tratamentos nas concentrações de DQOs (a) e solubilização do LFAF (%) (b).

Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$). Média \pm desvio padrão, $n = 3$.

A partir da DQO total do controle (180,7 g L⁻¹) e das DQOs dos substratos pré-tratados termicamente, verificou-se que o aquecimento aumentou minimamente a solubilização do lodo em 1,0% (120°C) e 5,8 % (190°C) (Equação 6). O pré-tratamento com

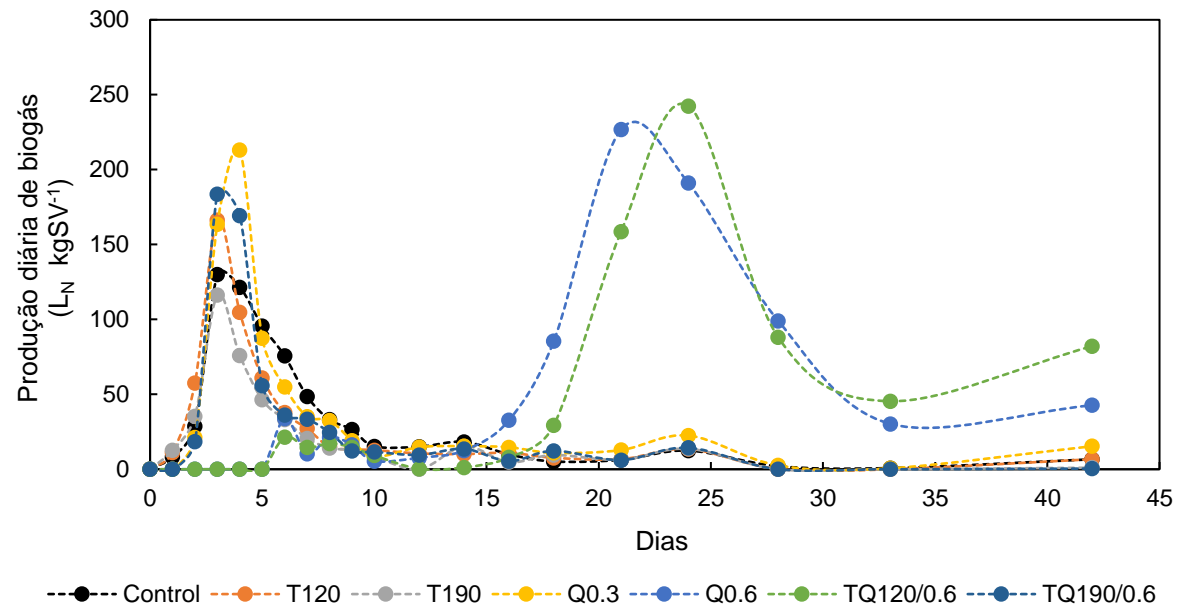
calor despolariza as moléculas orgânicas, desnaturando lipídios e proteínas, o que aumenta, assim, sua solubilidade (ARIAS *et al.*, 2018). No entanto, o pré-tratamento térmico aplicado aos substratos ricos em proteínas, como o lodo de flotador, pode ter efeitos adversos, a exemplo da redução da solubilidade devido à transformação de proteínas em substâncias refratárias de coloração escura (Apêndice 1), chamadas melanoidinas (ALQARALLEH *et al.*, 2019). Isso poderia explicar as menores porcentagens de solubilização do lodo observadas para os pré-tratamentos térmicos. Yin *et al.* (2019) relataram que a solubilização de proteínas de resíduos alimentares é reduzida na presença de melanoidinas.

Ao contrário disso, os pré-tratamentos alcalinos resultaram em taxas de solubilização mais altas se comparadas com os pré-tratamentos térmicos (entre 1 e 5,8%), isto é, entre 48,1% (Q0,3) e 52,1% (Q0,6), enquanto os pré-tratamentos térmicos-alcalinos resultaram em taxas mais baixas, entre 39,2% (TQ120 / 0,6) e 43,2% (TQ190 / 0,6). A hidrólise alcalina é conhecida por causar saponificação de lipídios. A saponificação consiste na formação de sais de ácidos graxos (sabão) com alta solubilidade, o que também corrobora os melhores resultados, observados por Ruffino *et al.* (2016). Campo *et al.* (2018) relataram as taxas de solubilização de 25 a 30% do lodo ativado após o pré-tratamento alcalino com 0,04 a 0,08 g_{NaOH}/g_{ST}. O desempenho inferior observado nos pré-tratamentos térmicos-alcalinos em comparação aos pré-tratamentos alcalinos pode estar relacionado ao efeito da temperatura nas proteínas do lodo. Yin *et al.* (2019) relataram que a concentração de proteínas solúveis reduziu 31%, 54% e 77% na presença de 0,1, 0,2 e 0,4 g de melanoidina por grama de sólidos do substrato total, respectivamente.

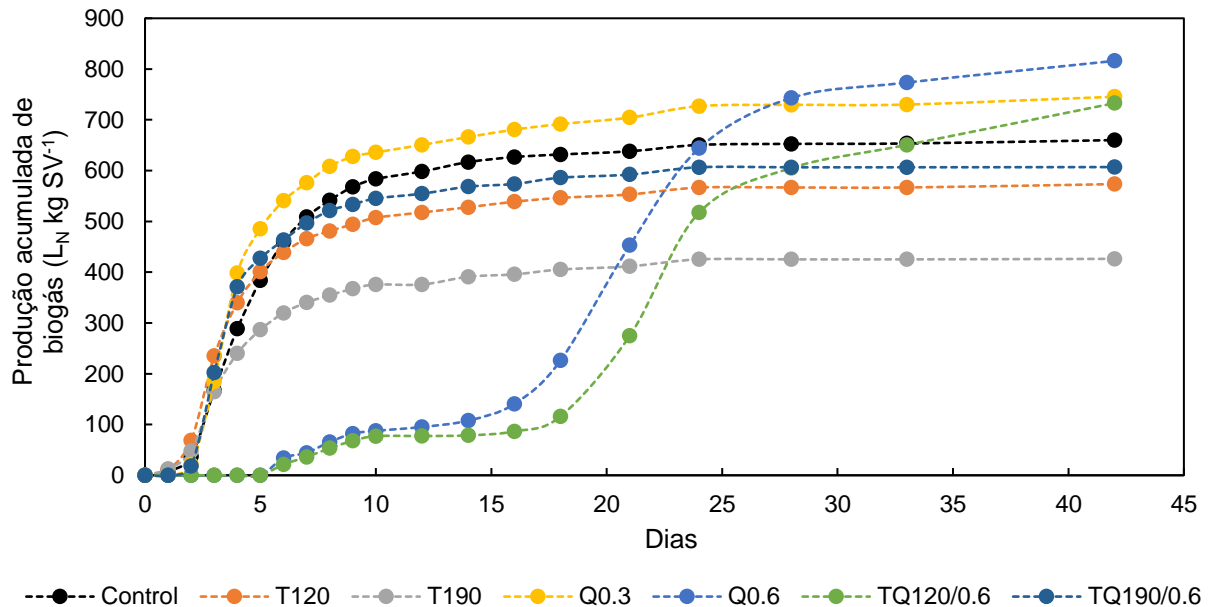
5.1.2 Produção diária e acumulada de biogás

O pH, ST e SV do inóculo utilizado no ensaio batelada foi de 7,8; 3,6% e 63,2% dos ST, respectivamente. Já o pH das amostras pré-tratadas, após a adição do inóculo, variou de 7,9 a 9,4 para os testes em batelada.

O lodo de flotador não tratado (controle) resultou em um pico de produção diária de biogás de 130 L_N kg SV⁻¹ após 3 dias de digestão (Figura 11a). A produção de biogás acumulada foi de 660 L_N kg SV⁻¹ (Figura 11b) e, após 12 dias, a produção de biogás acumulada atingiu o tempo de digestão técnica (T₉₀). O T₉₀ corresponde ao tempo necessário para o reator atingir 90% da produção total de biogás e pode ser um parâmetro útil, quando considerado como o tempo de retenção hidráulica (TRH) para a digestão anaeróbia contínua (EDWIGES *et al.*, 2019).



(a)



(b)

Figura 11 Produções diária (a) e acumulada de biogás (b) ao longo de 42 dias de digestão anaeróbia em batelada.

Os pré-tratamentos térmicos T120 e T190 resultaram em picos diários de biogás de 166 e 116 L_N kg SV^{-1} , respectivamente, após 3 dias de digestão (Figura 11a). Em comparação com o controle, os pré-tratamentos térmicos não influenciaram o tempo de pico do biogás; no entanto, T120 resultou em um pico 21,8% superior e T190 em um pico 8,3% inferior. A produção de biogás acumulada dos pré-tratamentos térmicos T120 e T190 foi de 573 e 426 L_N kg SV^{-1} (Figura 11b), atingindo T_{90} após 12 e 13 dias, respectivamente. Embora os pré-tratamentos térmicos tenham resultado em T_{90} semelhante ao controle, a produção acumulada foi reduzida, principalmente em T190. Esse comportamento possivelmente está

relacionado à conversão de componentes orgânicos dissolvidos em moléculas refratárias (ZHANG *et al.*, 2020). Temperaturas elevadas (acima de 100°C) podem causar a reação de Maillard, que transforma o grupo funcional carbonila (C = O) de carboidratos e amino (-NH₂) de proteínas e aminoácidos em moléculas não biodegradáveis, as quais são potencialmente inibitórias da digestão anaeróbia (ALQARALLEH *et al.*, 2019).

Os pré-tratamentos alcalinos Q0,3 e Q0,6 resultaram em picos de biogás de 213 e 226 L_N kg SV⁻¹, após 4 e 21 dias de digestão, respectivamente (Figura 11a). Em comparação com o controle, os pré-tratamentos alcalinos atrasaram o pico do biogás; no entanto, eles aumentaram o pico de biogás em 49,9% (Q0,3) e 58,2% (Q0,6). A produção de biogás acumulada foi de 745 L_N kg SV⁻¹, para Q0,3, e 816 L_N kg SV⁻¹, para Q0,6 (Figura 11b), atingindo T90 após 15 (Q0,3) e 28 dias (Q0,6). A maior concentração de NaOH em Q0,6 teve influência direta na taxa de biodegradação do substrato, pois altos níveis de Na⁺ no meio de reação podem inibir a atividade biológica ou retardar o início da produção de biogás. É possível que 0,6 gNaOH / gSV_{substrato} utilizado em Q0,6 tenha causado a necessidade de um período maior de aclimação dos microrganismos.

O gradiente de salinidade do Na⁺ é conhecido por atrasar o processo anaeróbio. Atrasos semelhantes no pré-tratamento alcalino aplicado a resíduos de carcaça de frango foram relatados por Arias *et al.* (2018). De acordo com Lu *et al.* (2019), os microrganismos envolvidos nos processos de tratamento anaeróbio mostraram ser halotolerantes, pois resistem e se desenvolvem em concentrações de 1 a 6% de salinidade. No entanto, isso requer um período de adaptação mediado pelos mecanismos osmóticos das células. As células microbianas regulam a adição de solutos compatíveis ou acumulam potássio intracelular, o que aumenta o gradiente de concentração. Assim, eles mitigam a desintegração celular causada por plasmólise e desidratação, ambas associadas a diferenças na pressão osmótica devido a altas concentrações de sais (SIERRA *et al.*, 2018).

Os pré-tratamentos térmico-alcalinos TQ120/0,6 e TQ190/0,6 resultaram em picos de biogás de 242 e 183 L_N kg SV⁻¹, após 24 e 3 dias de digestão (Figura 11a). Em comparação com o controle, o pré-tratamento térmico-alcalino TQ120/0,6 resultou em um pico de biogás atrasado; no entanto, o pico do biogás aumentou 67,6% e TQ190/0,6 aumentou o pico em 53,5%. A produção de biogás acumulada foi de 732 L_N kg SV⁻¹, para TQ120/0,6, e 606 L_N kg SV⁻¹, para TQ190/0,6 (Figura 11b), atingindo T90 após 33 e 10 dias, respectivamente. Ao contrário do pré-tratamento TQ120/0,6, o TQ190/0,6 não resultou em um comportamento inibitório característico causado pela salinidade, embora também tenha recebido uma concentração de 0,6 gNaOH/gVS_{substrato}. Os compostos refratários podem influenciar a redução da produção de biogás devido à diminuição das moléculas biodegradáveis no meio de reação, mas íons metálicos, como Na⁺, podem se ligar a essas moléculas refratárias em condições de alta temperatura (> 100°C) (ZHANG *et al.* 2020), mitigando atrasos na produção de biogás.

5.1.3 Influência do pré-tratamento no potencial de metano

O PBM do lodo de flotador não tratado (controle) foi de 429 L_N CH₄ kg SV⁻¹, com um conteúdo médio de metano de 64,9%. Damaceno *et al.* (2019b) relataram valor semelhante de 475 L_N CH₄ kg SV⁻¹ para o mesmo tipo de substrato. Os resultados de PBM e PBMT indicaram que a biodegradabilidade do controle foi de 74,5% (Tabela 7), mostrando que aproximadamente 25% de seu conteúdo não pôde ser recuperado energeticamente.

Tabela 7 Influências dos pré-tratamentos do LFAF na produção bioquímica de metano (PBM), teor de metano no biogás, produção bioquímica de metano teórico (PBMT) e taxa de biodegradabilidade do substrato

Tratamentos	PBM (L _N kg VS ⁻¹)	Metano (%)	PBMT (L _N kg VS ⁻¹)	Biodegradabilidade (%)
Controle	429±07 ^c	64,9±0.3 ^c	576±24 ^{bc}	74,5 ^b
T120	367±45 ^d	64,0±0.1 ^c	577±5 ^{bc}	63,6 ^c
T190	275±35 ^e	64,5±0.2 ^c	622±3 ^a	44,2 ^d
Q0,3	515±07 ^b	69,0±0.3 ^b	545±7 ^c	94,5 ^a
Q0,6	610±07 ^a	74,9±0.6 ^a	615±3 ^{ab}	99,2 ^a
TQ120/0,6	570±69 ^b	77,8±1.2 ^a	601±25 ^{ab}	94,8 ^a
TQ190/0,6	429±05 ^c	70,7±0,1 ^b	583±18 ^{bc}	73,6 ^b

A biodegradabilidade foi estimada pelo PBM/PBMT.

Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$). Média ± desvio padrão.

Os pré-tratamentos térmicos resultaram em um PBM de 367 e 275 L_N CH₄ kg SV⁻¹ para os pré-tratamentos T120 e T190, ambos inferiores ($p < 0,05$) ao PBM do controle. Cuetos *et al.* (2010) observaram uma redução abrupta na conversão de resíduos de matadouro em metano após o pré-tratamento térmico a 145°C por 25 min. O conteúdo médio de metano no biogás, nos pré-tratamentos térmicos, foi semelhante ao do controle e inferior ao dos outros pré-tratamentos. Esses níveis mais baixos de metano no biogás podem estar relacionados a diminuições no pH do meio reacional, que causam maior produção de moléculas livres de CO₂ no biogás devido ao desequilíbrio químico entre carbonatos e dióxido de carbono (ZONTA *et al.*, 2013). As taxas de biodegradabilidade dos pré-tratamentos T120 e T190 foram de 63% e 43%, respectivamente. Assim, os pré-tratamentos térmicos prejudicaram o desempenho da digestão anaeróbia, pois a taxa de biodegradabilidade do controle foi maior (74,5%). Isso culminou nos efeitos antagônicos de -4,3%, para T120, e -35,9%, para a produção de metano relacionada com T190 (Figura 12).

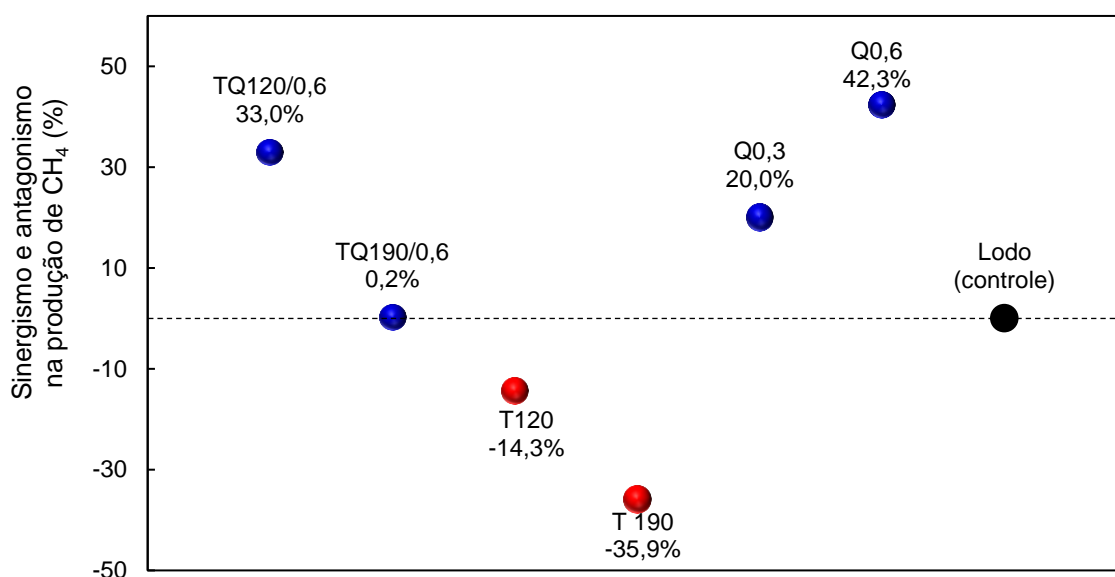


Figura 12 Efeitos sinérgicos (azul) e antagônicos (vermelho) de pré-tratamentos aplicados ao LFAF com base no controle (preto).

Os pré-tratamentos alcalinos resultaram em um PBM de 515 (Q0,3) e 610 $L_N CH_4 kg SV^{-1}$ (Q0,6), ambos superiores ao controle (429 $L_N CH_4 kg SV^{-1}$). O Q0,6 resultou no maior PBM ($p < 0,05$). O conteúdo médio de metano no biogás, com os pré-tratamentos alcalinos Q0,3 e Q0,6, foram 69% e 74,9%, respectivamente, e as taxas de biodegradabilidade foram 94,5% e 99,2%, respectivamente. Portanto, verificou-se que o NaOH disponibilizou quase todo o conteúdo de lodo orgânico para biodegradação. Isso culminou em um efeito sinérgico de 20,0%, para Q0,3, e 42,3%, para Q0,6. No entanto, Du *et al.* (2019) relataram riscos ambientais relacionados ao descarte final de digeridos de pré-tratamentos com NaOH devido à salinização do solo e da água causada pelo sódio.

Os pré-tratamentos térmicos alcalinos resultaram em um PBM de 570 (TQ120 / 0,6) e 429 $L_N CH_4 kg SV^{-1}$ (TQ190/0,6). Os teores médios de metano do biogás, nos pré-tratamentos termoalcalinos TQ120/0,6 e TQ190/0,6, foram 77,8% e 70,7%, respectivamente; as taxas de biodegradabilidade foram 94,8% e 73,6%, respectivamente. Embora o pré-tratamento TQ120/0,6 tenha apresentado um efeito sinérgico de 33%, em termos de produção de metano, o TQ190/0,6 apresentou sinergismo irrelevante. Os pré-tratamentos termoalcalinos foram relativamente menos eficientes em comparação com os pré-tratamentos alcalinos; além do consumo do reagente e da energia térmica no primeiro, os rendimentos e a biodegradabilidade foram menores em relação ao segundo. Os pré-tratamentos termoalcalinos foram menos atrativos porque seus benefícios, em termos de recuperação de metano, não correspondem aos consumos de reagente e de energia térmica.

5.1.4 Considerações sobre a primeira fase do ensaio

Apesar dos pré-tratamentos térmicos, alcalinos e termoalcalinos causarem alterações químicas ao lodo de flotador de abatedouro de frango, resultando em diferentes níveis de produção de metano e biodegradabilidade da biomassa, os pré-tratamentos térmicos e termoalcalinos não aumentaram o rendimento de metano ou resultaram na inibição da hidrólise do substrato. Os pré-tratamentos alcalinos resultaram no melhor desempenho de digestão anaeróbia.

O pré-tratamento com 0,3 g_{NaOH}/gVS aumentou a solubilização do lodo em 48,1% e o rendimento de metano em 20%, quando comparado ao controle. O aumento na concentração de NaOH para 0,6 g_{NaOH}/gVS melhorou a solubilização do lodo em 52,1% e o rendimento de metano em 42,3%. Porém, a maior concentração de NaOH inibiu a atividade inicial de degradação da matéria orgânica, com T90, aumentando de 15 para 28 dias, o que revela uma concentração limite para esse tipo de substrato. Além de fornecer uma taxa mais alta de degradação, o pré-tratamento, com uma concentração menor de NaOH, pode diminuir a entrada de produtos químicos e melhorar a viabilidade econômica de usinas de biogás em escala real. Dessa forma, avaliar uma gama maior de concentrações e outros tipos de bases aplicadas ao lodo de flotador é necessário, uma vez que o pré-tratamento alcalino se mostrou mais eficaz para esse substrato proteico e lipídico. Essas análises são apresentadas a seguir.

5.2 Pré-tratamentos alcalinos utilizando NaOH e KOH

5.2.1 Efeito dos pré-tratamentos alcalinos no lodo de flotador

Na Tabela 8, são apresentadas as características do tratamento controle (LFAF sem pré-tratamento) e dos pré-tratamentos alcalinos nas diferentes concentrações de NaOH e KOH. Todos os pré-tratamentos causaram elevação ao pH devido ao aumento da concentração das bases. Contudo, os pré-tratamentos com NaOH resultaram em valores de pH sutilmente superiores (de 7,51 a 13,06), quando comparados aos pré-tratamentos com KOH (de 7,34 a 12,73). Embora as duas bases sejam classificadas como monobases, isto é, possuem um único radical OH⁻ na molécula, o NaOH é mais forte que o KOH devido ao seu maior grau de dissociação da ligação iônica (LEE; HAN, 2013; HAMIDAH *et al.*, 2021). Enquanto a constante de dissociação (K_b) a 20°C do NaOH é de 6,3x10⁻¹, a do KOH é de 3,16x10⁻¹, o que implica maior força do NaOH quando comparado com KOH (SPOHRER; WYATT, 2020). Isso faz com que os valores de pH dos pré-tratamentos com NaOH sejam maiores, mesmo em molaridades iguais aos pré-tratamentos com KOH.

Tabela 8 Características do LFAF antes e após a aplicação dos pré-tratamentos alcalinos utilizando NaOH e KOH de 0,02 a 0,50 g / gSV_{substrato}

Tratamento	pH	CE (mS/cm)	ST (%)	SV (%)	NTK (%)	PB (%SV)	LT (%SV)
Controle	7,19 ^f	2,9 ^g	10,1 ^d	91,4 ^a	5,7 ^a	35,8 ^a	22,8 ^a
NaOH 0,02	7,51 ^e	5,2 ^f	10,4 ^d	90,1 ^a	5,1 ^b	31,9 ^b	22,1 ^a
NaOH 0,05	9,61 ^d	5,3 ^f	10,1 ^d	87,8 ^a	5,0 ^b	31,2 ^b	17,8 ^b
NaOH 0,15	10,87 ^c	19,5 ^d	10,8 ^{cd}	71,1 ^c	4,5 ^{cd}	28,1 ^{cd}	4,6 ^e
NaOH 0,25	11,45 ^b	39,4 ^b	11,5 ^{bc}	63,8 ^d	4,3 ^d	26,9 ^d	5,0 ^e
NaOH 0,50	13,06 ^a	75,8 ^a	12,8 ^a	53,0 ^e	3,3 ^e	20,6 ^e	3,1 ^g
KOH 0,02	7,34 ^e	5,1 ^f	10,8 ^{cd}	90,4 ^a	5,1 ^b	31,9 ^b	23,0 ^a
KOH 0,05	9,50 ^d	5,2 ^f	10,3 ^d	87,3 ^a	4,9 ^{bc}	30,6 ^{bc}	20,4 ^a
KOH 0,15	10,57 ^c	18,4 ^e	10,5 ^d	77,4 ^b	4,7 ^{cd}	29,4 ^{cd}	9,7 ^c
KOH 0,25	10,66 ^c	38,7 ^c	11,8 ^b	65,7 ^d	4,4 ^d	27,5 ^d	6,7 ^d
KOH 0,50	12,73 ^a	74,7 ^a	13,5 ^a	49,3 ^e	3,6 ^e	22,5 ^e	4,4 ^f

CE: condutividade elétrica; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis; NTK: nitrogênio total kjeldahl; PB: proteína bruta; LT: lipídios totais.

Teste de comparação múltipla de médias de Tukey ($p < 0,05$). (média \pm desvio padrão, $n = 3$)

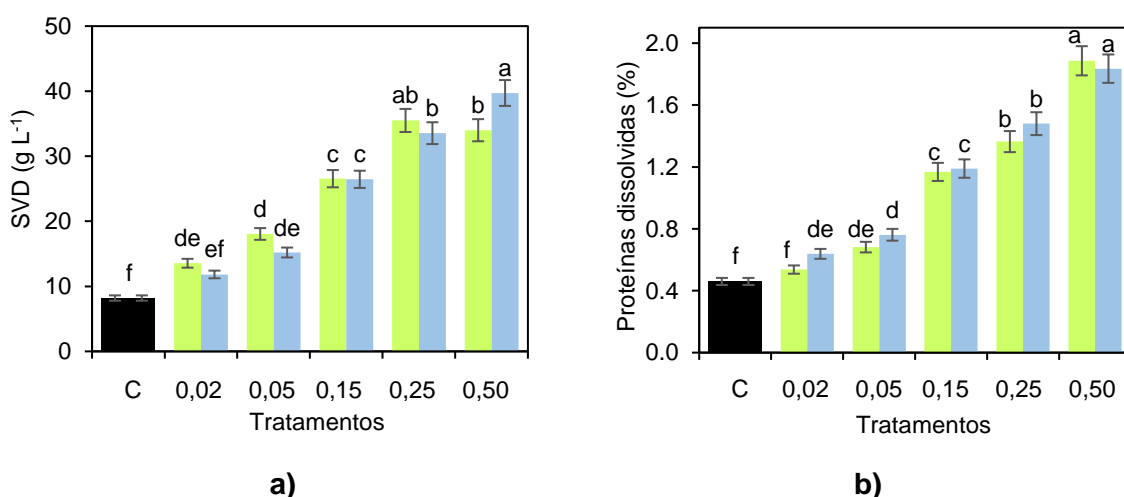
A CE da amostra controle foi de 2,9 mS/cm, enquanto a CE dos pré-tratamentos variou de 5,2 a 75,8 mS/cm, quando o NaOH foi utilizado, e de 5,1 a 75,7 mS/cm quando o KOH foi utilizado. O comportamento da CE foi análogo ao do pH, isto é, os pré-tratamentos causaram aumento da capacidade de conduzir eletricidade com o aumento da concentração do NaOH e KOH. O grau de dissociação da base é diretamente proporcional à sua capacidade de conduzir eletricidade, por isso, bases mais fortes apresentam CE mais elevadas devido ao maior número de íons dissolvidos no meio. Isso explica os resultados maiores de CE nos pré-tratamentos com NaOH, quando comparados com os pré-tratamentos com KOH nas mesmas concentrações. Vale apontar, ainda, que a CE, aparentemente, não é um dos parâmetros cruciais para a atividade metanogênica, pois Baek *et al.* (2021) relataram desempenhos na produção de metano igualmente satisfatórios em condições de baixa (6,5 mS/cm) e alta (304 mS/cm) condutividade elétrica. Entretanto, os íons Na⁺ e K⁺, em concentrações elevadas, podem afetar o desempenho da digestão anaeróbia por desintegração do substrato (o que é positivo) ou por causar danos às membranas da célula microbiana (o que é negativo) (MOUNEIMNE *et al.*, 2003; DIAMANTIS *et al.*, 2021).

Os aumentos das concentrações do NaOH e KOH, nos pré-tratamentos, resultaram em incrementos progressivos, nos teores de ST, e decréscimos nos teores de SV, NTK e proteínas. Os comportamentos desses parâmetros não revelam de forma clara os efeitos

dos pré-tratamentos no lodo devido à massa das bases adicionadas. Isso porque os reagentes básicos adicionados aumentaram o teor de ST e reduziram os teores de SV (por serem minerais), NTK e de proteínas. Dessa forma, a análise da fração líquida torna-se mais efetiva para a compreensão dos efeitos dos pré-tratamentos no que tange à solubilização do lodo (GUO *et al.*, 2022).

Já o efeito dos pré-tratamentos alcalinos nos teores de lipídios, foi observado na fração sólida. As concentrações de 0,15 a 0,5 g de NaOH e KOH por $\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ resultaram em reduções expressivas no teor de lipídios em comparação com o controle (Tabela 8). Isso pode ser explicado pela reação de saponificação parcial, a qual quebra os triglicerídeos em gliceróis e sabão (ELALAMI *et al.*, 2020).

Na Figura 13, são apresentados os resultados de sólidos voláteis dissolvidos (SVD), DQOs, proteínas dissolvidas e solubilização do lodo para os pré-tratamentos estudados. A concentração de SVD do controle foi de $8,2 \text{ g L}^{-1}$. Os pré-tratamentos exerceram efeitos significativos ($p < 0,05$), no aumento da concentração dos SVD, indicando a hidrólise química dos compostos orgânicos complexos do lodo (DIAMANTIS *et al.*, 2021). Os pré-tratamentos com NaOH resultaram em incrementos de SVD da ordem de 5 a 26 g L^{-1} , quando comparados ao controle. Já os pré-tratamentos com KOH, resultaram em incrementos de SVD, que variaram de 4 a 32 g L^{-1} , quando comparados ao controle. Observou-se, ainda, que, apesar do tratamento $0,5 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ ter resultado em uma concentração média de SVD ligeiramente maior que o tratamento $0,25 \text{ g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, ambos foram estatisticamente iguais (Figura 13a), revelando possibilidade de economia de reagente.



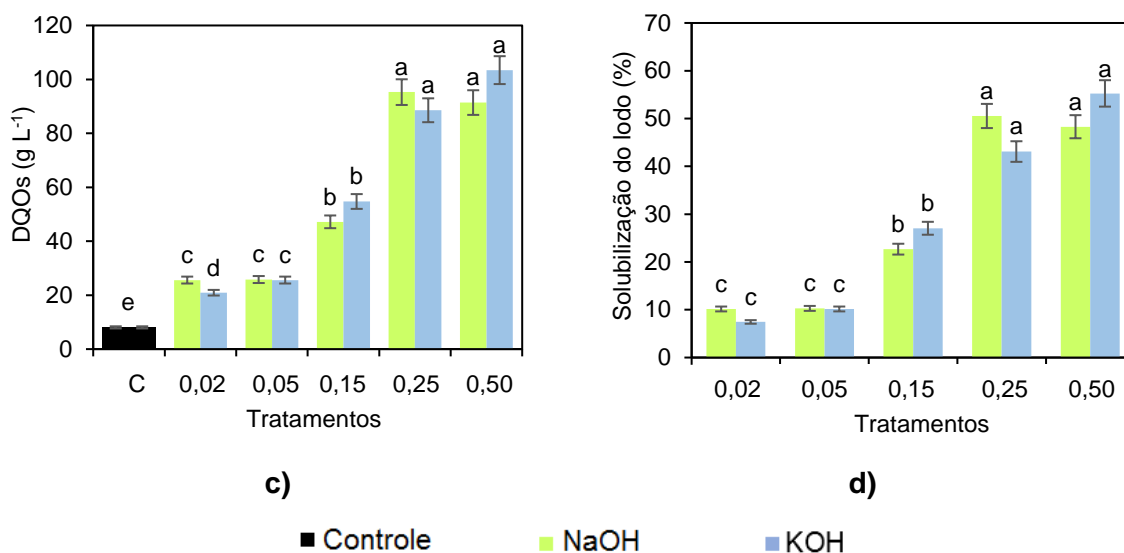


Figura 13 Concentrações de sólidos voláteis dissolvidos (SVD) (a), proteínas dissolvidas (b), DQO solúvel (c) e solubilização do LFAF (d) sem pré-tratamento e com pré-tratamentos alcalinos de NaOH e KOH.

Letras diferentes representam tratamentos estatisticamente diferentes (Tukey com $p < 0,05$).

O teor de proteínas dissolvidas aumentou de forma mais expressiva nos pré-tratamentos com concentrações de 0,15, 0,25 e 0,50 g de NaOH e KOH por $g_{SVsubstrato}$ (Figura 13b). Nesses tratamentos, os teores de proteínas solúveis aumentaram 2,3, 2,7 e 3,8 vezes, respectivamente, quando comparados ao tratamento controle (0,44% de proteínas solúveis). Esse aumento ocorre devido à quebra de ligações peptídicas provocada pela hidrólise alcalina, fazendo com que as proteínas sejam desnaturadas em aminoácidos solúveis (ARIAS *et al.*, 2018). Shao *et al.* (2012) pré-trataram biossólido com solução de NaOH de 5 N por oito dias e observaram que a solubilização de compostos orgânicos melhorou em 44%; a concentração de proteínas solúveis aumentou 3 vezes.

A concentração de DQOs do controle foi de $9,1 g L^{-1}$. Todos os pré-tratamentos utilizados aumentaram a DQOs do LFAF, sobretudo, nas concentrações de 0,25 e 0,50 g de NaOH e KOH por g SV do substrato (Figura 13c). Nessas concentrações, a DQOs variou de 89 a $103 g L^{-1}$ e foram estatisticamente iguais ($p < 0,05$). Esse aumento significativo da DQOs do substrato, em parte, pode ser explicado pela reação entre as bases e os ésteres de ácido graxo que resultam na produção de sais de ácidos graxos de cadeia longa (ou sabões) e glicerol. O hidrolisado resultante, além de altamente solúvel, é mais biodegradável devido à despolimerização de moléculas complexas e aumento da área de superfície para degradação microbiana (ARIAS *et al.*, 2018).

Com o aumento da DQOs do lodo a partir dos pré-tratamentos, a solubilização do lodo foi de 10, 10, 23, 51 e 48% nos tratamentos 0,02, 0,05, 0,15, 0,25 e 0,50 $g_{NaOH}/g_{SVsubstrato}$ e de 7, 10, 27, 43 e 55%, nos tratamentos de KOH, respectivamente (Figura 13d). Cabe salientar que os resultados dos pré-tratamentos nas concentrações de 0,25 e 0,50 gramas de NaOH e KOH foram estatisticamente iguais ($p < 0,05$) em relação à

solubilização do lodo. Resultados semelhantes foram relatados por Park *et al.* (2022), ao pré-tratarem lodo ativado de estação de tratamento de efluentes com NaOH até o pH de 7, 9, 10, 11 e 12, com solubilização do substrato de 12, 20, 30, 39 e 58%. Lee e Han (2013) obtiveram solubilizações de 40, 37 e 15% de lodo ativado pré-tratado, com NaOH, KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 1 mol L^{-1} , respectivamente.

De modo geral, em todos os pré-tratamentos, sejam com NaOH ou KOH, o melhor efeito de solubilização do LFAF foi observado nas concentrações de 0,25 e 0,50 $\text{g/g}_{\text{SVsubstrato}}$. Além disso, os resultados obtidos nessas concentrações foram relativamente semelhantes, considerando que a concentração mássica foi dobrada. Isso permite a inferência de que concentrações superiores a 0,50 $\text{g/g}_{\text{SVsubstrato}}$ não resultariam em solubilizações expressivas de constituintes do lodo, além de onerar a estratégia a ponto de inviabilizá-la economicamente (DIAMANTIS *et al.*, 2021). Ademais, Park *et al.* (2022) relataram que altos teores de solubilização não significam, necessariamente, maiores produções de metano, visto que compostos intermediários potencialmente inibidores das atividades microbianas podem ser formados, tais como ácidos orgânicos de cadeia curta e longa em grandes concentrações.

5.2.2 Influência dos pré-tratamentos na recuperação energética

As produções volumétricas diárias e acumuladas de biogás do LFAF não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH são apresentadas na Figura 14. O pico de produção de biogás do tratamento controle ocorreu no 10º dia e foi de 57 $\text{mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$. A produção volumétrica acumulada de biogás do controle foi de 569 $\text{mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ e o T_{90} foi atingido após 23 dias de incubação. Damaceno *et al.* (2019) relataram uma produção de biogás semelhante (652 $\text{mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$) para o mesmo lodo. No primeiro ensaio, a produção de biogás foi de 576 $\text{mL}_N/\text{g}_{\text{SV}}$ para o controle. As diferenças de produções de biogás observadas podem estar relacionadas à idade do lodo e ao manejo aplicado a ele nos abatedouros. Lodos que não são frescos podem sofrer degradações de constituintes orgânicos, durante o período de acondicionamento, implicando menores conversões de biogás durante o teste.

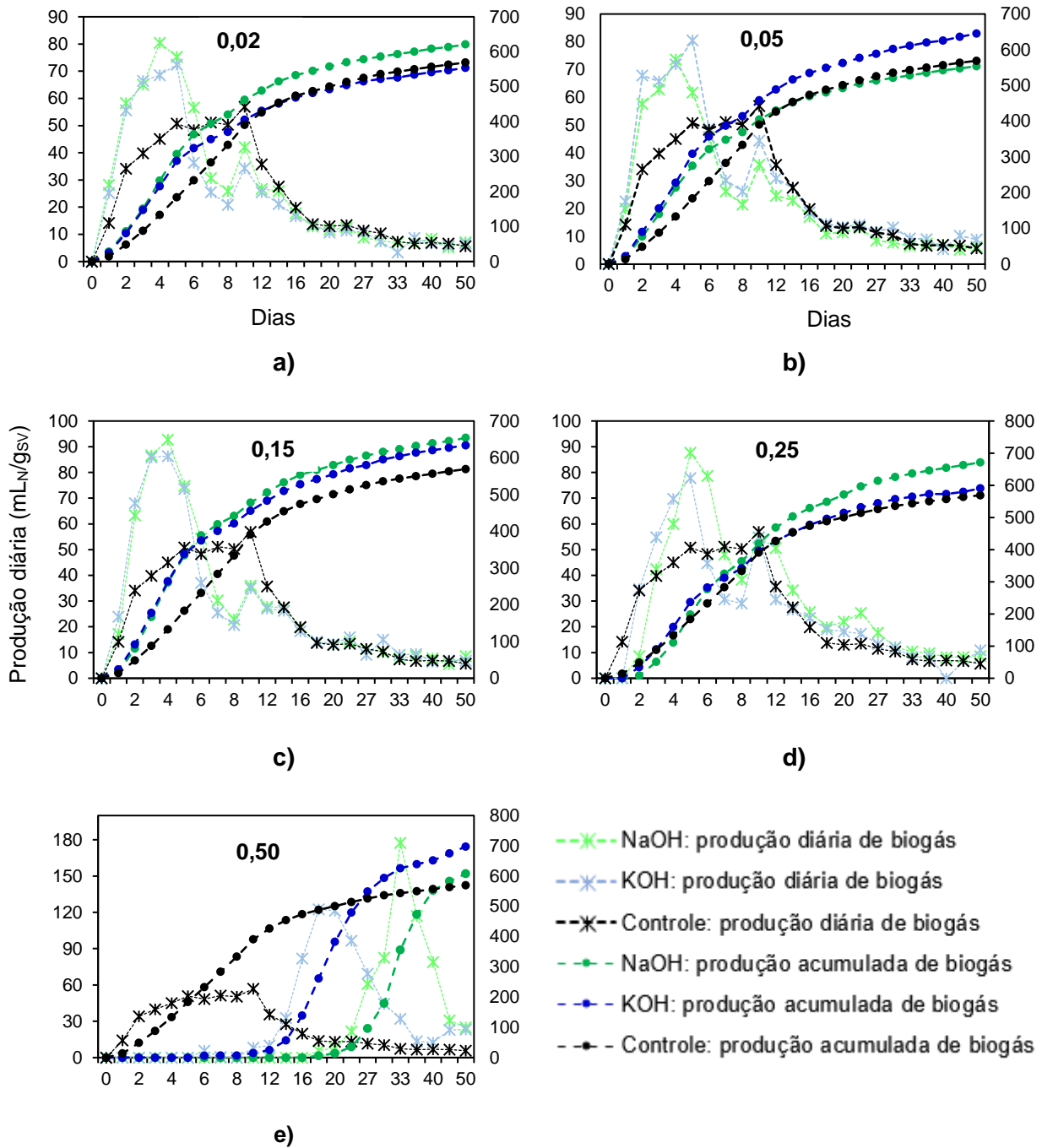


Figura 14 Produções volumétricas diárias e acumuladas de biogás do LFAF não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH (em g/g_{SV}_{substrato}).

Todos os pré-tratamentos com NaOH resultaram em antecipação do pico de produção de biogás em relação ao controle, exceto o pré-tratamento cuja concentração foi de 0,50 g/g_{SV}_{substrato}. Os picos para os pré-tratamentos de 0,02, 0,05 e 0,15 g_{NaOH}/g_{SV}_{substrato} ocorreram no 4º dia e foram de 80, 74 e 93 mL_N/g_{SV}, enquanto as produções volumétricas totais foram 621, 554 e 654 mL_N/g_{SV}, respectivamente. O T₉₀ do pré-tratamento de 0,02 g_{NaOH}/g_{SV}_{substrato} ocorreu em 20 dias; dos pré-tratamentos de 0,05 e 0,15 g_{NaOH}/g_{SV}_{substrato}, efetivaram-se em 23 dias. O pico para o pré-tratamento de 0,25 g_{NaOH}/g_{SV}_{substrato} ocorreu no 5º dia e foi de 88 mL_N/g_{SV}, com produção volumétrica total de 671 mL_N/g_{SV} e T₉₀ em 27 dias.

Maior atraso na produção de biogás foi observado no pré-tratamento $0,50 \text{ g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, pois o pico ocorreu no 33º dia e foi de $177 \text{ mL}_\text{N}/\text{g}_{\text{SV}}$, com produção volumétrica total de $608 \text{ mL}_\text{N}/\text{g}_{\text{SV}}$ e T_{90} em 40 dias. Apesar desse pré-tratamento ter sido efetivo na solubilização do lodo (Figura 13), não resultou em melhores produções dentro do período de análise e retardou a produção (PARK *et al.*, 2022). Possivelmente, isso ocorreu devido à alta concentração de Na^+ (FANG *et al.*, 2011).

De modo semelhante aos pré-tratamentos com NaOH, os pré-tratamentos com KOH também resultaram em antecipação do pico de produção de biogás, exceto o pré-tratamento cuja concentração foi de $0,50 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$. Os picos, para os pré-tratamentos de 0,02, 0,05, 0,15, 0,25 e $0,50 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, ocorreram no 5º, 5º, 4º, 5º e 18º dia e foram de 73, 81, 86, 78 e $123 \text{ mL}_\text{N}/\text{g}_{\text{SV}}$; as produções volumétricas totais foram 554, 645, 634, 591 e $698 \text{ mL}_\text{N}/\text{g}_{\text{SV}}$, respectivamente. O T_{90} do pré-tratamento $0,50 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ ocorreu aos 40 dias de teste, enquanto os demais pré-tratamentos com KOH ocorreram entre 20 e 23 dias. O K^+ pode ser a razão de atrasos, pois, apesar de ele ser um cátion essencial para regular a pressão osmótica intracelular, em concentrações elevadas, podem induzir o efluxo de K^+ das células, causando desequilíbrio da pressão osmótica e, finalmente, lise e morte celular (HOU *et al.*, 2021). Zhang *et al.* (2016) e Gagliano *et al.* (2017) pontuaram que o K^+ , como um osmólito alternativo favorável nas células, pode ser transportado através do sistema único de bomba de potássio na membrana celular, atenuando efeitos adversos de resíduos altamente salinos (mais de 20 g L^{-1} de Na^+). Portanto, pesquisas futuras, utilizando pré-tratamentos, que combinem NaOH com KOH, podem ser elucidativas nesse aspecto.

Em síntese, todos os pré-tratamentos mostraram-se eficazes na produção de biogás, pois causaram aumento às conversões do LFAF. Além disso, também anteciparam os picos de produção, exceto nas concentrações de $0,50 \text{ g}$ de NaOH e KOH por $\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$. Fang *et al.* (2011) estudaram o efeito inibitório na digestão anaeróbia de melaço e dejetos de vaca. Os autores relataram que o rendimento de metano foi reduzido 50% quando as concentrações de Na^+ e K^+ foram de cerca de 11 e 28 g/L , respectivamente. Em concentrações idênticas, o cátion de Na^+ é mais inibitório que o de K^+ , o que justifica o maior atraso para iniciar a produção de biogás no pré-tratamento $0,50 \text{ g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ (22 dias), quando comparado com o pré-tratamento $0,50 \text{ g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$ (9 dias) (Figura 14e). Isso pode ser explicado pela diferença na função biológica desses cátions nas células microbianas. O sódio afeta negativamente os mecanismos de oxidação, causa desequilíbrios osmóticos nas células e está envolvido no transporte de substâncias e íons através da membrana celular, enquanto o potássio é necessário particularmente para a atividade oxidativa (PAYNE, 1960). Apesar disso, os microrganismos metanogênicos possuem potencial de adaptação às condições extremas (KOLMERT *et al.*, 1997; LU *et al.*, 2019), o que pode explicar o atraso para iniciar a produção de biogás nos pré-tratamentos com maiores concentrações de sódio e potássio ($0,50 \text{ g}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$). Uma possível alternativa

para contornar esse atraso seria aclimatar o inóculo em condições de elevadas concentrações de sódio ou potássio.

Na Tabela 9, são apresentados os resultados de produção acumulada de biogás, teor de metano no biogás, produção acumulada de metano e efeito dos pré-tratamentos em relação ao controle. Quando se comparam todas as concentrações de pré-tratamentos com NaOH e KOH, o pré-tratamento 0,50 g_{KOH}/g_{SVsubstrato} destacou-se com a maior produção de biogás (697,6 mL_N/g_{SV}), apesar de ter levado praticamente o dobro do tempo para atingir o T₉₀ quando comparado com os demais tratamentos.

Tabela 9 Produção acumulada de biogás, teor de metano no biogás, produção acumulada de metano e efeito dos pré-tratamentos em relação ao controle

Tratamento	Produção de biogás (mL _N /g _{SV})	Teor de CH ₄ (%)	Produção de CH ₄ (mL _N /g _{SV})	Varição da produção de CH ₄ em relação ao controle (%)	Efeito
Controle	569,2 ^d	65,8 ^{de}	374,4 ^c	-	-
NaOH 0,02	620,9 ^{bc}	64,9 ^e	402,9 ^{bc}	+7,6	sinérgico
NaOH 0,05	554,0 ^d	65,5 ^{de}	363,0 ^c	-3,0	antagônico
NaOH 0,15	654,0 ^b	66,4 ^d	434,5 ^{bc}	+16,1	sinérgico
NaOH 0,25	671,4 ^b	70,2 ^c	471,3 ^b	+25,9	sinérgico
NaOH 0,50	607,8 ^{bc}	78,2 ^b	475,1 ^b	+26,9	sinérgico
KOH 0,02	553,8 ^d	64,7 ^e	358,0 ^c	-4,4	antagônico
KOH 0,05	645,0 ^b	65,2 ^{de}	420,8 ^{bc}	+12,4	sinérgico
KOH 0,15	633,9 ^{bc}	66,1 ^{de}	418,8 ^{bc}	+11,9	sinérgico
KOH 0,25	590,7 ^c	68,9 ^c	407,2 ^{bc}	+8,8	sinérgico
KOH 0,50	697,6 ^a	82,2 ^a	573,5 ^a	+53,2	sinérgico

Os maiores teores de metano foram obtidos nos pré-tratamentos 0,50 g_{KOH}/g_{SVsubstrato} (82,2%) e 0,50 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} (78,2%), destacando-se do controle (65,8%). De modo geral, o teor de metano nos tratamentos apresentou uma tendência de aumento conforme a concentração da base foi maior (Tabela 9). Isso pode ser explicado pela elevação do pH e fornecimento da alcalinidade ao sistema, o que atribui maior estabilidade à atividade metanogênica e menor formação de CO₂ livre devido à sua conversão em metano (HOU *et al.*, 2021). Li *et al.* (2017) realizaram pré-tratamento de lodo de esgoto com Ca(OH)₂, até pH 10, em escala piloto e relataram teores de metano de 75,4% no biogás. Os elevados teores de metano, provocados pelos pré-tratamentos alcalinos, podem melhorar potencialmente o aproveitamento energético do biogás (LIU *et al.*, 2021).

Os elevados teores de metano, nos tratamentos supracitados, fizeram com que as produções volumétricas totais de metano também se destacassem. Com a produção de

aproximadamente 573 mL_N/g_{SV} do pré-tratamento 0,50 g_{KOH}/g_{SVsubstrato}, observou-se um efeito sinérgico devido ao incremento de 53,2% sobre a produção volumétrica de metano do tratamento controle. Para os pré-tratamentos nas concentrações de 0,50 e 0,25, g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} apresentaram produções volumétricas de metano de 475 e 471 mL_N/g_{SV}, respectivamente, o que resultou em efeitos sinérgicos de 26,9 e 25,9% quando comparados com o controle. Vale chamar a atenção para o fato de que os pré-tratamentos com 0,50 e 0,25 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} resultaram em produções volumétricas estatisticamente iguais ($p < 0,05$). Portanto, pode-se afirmar que o pré-tratamento 0,25 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} é mais atrativo que o mais concentrado em termos de aproveitamento energético, tendo em vista a economia de metade do reagente. Os únicos pré-tratamentos que apresentaram efeitos antagônicos foram 0,05 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} (-3 %) e 0,02 g_{KOH}/g_{SVsubstrato} (-4,4%), sendo estatisticamente iguais ao controle em termos de produção de metano.

5.2.3 Eficiência de remoção de material orgânico

Na Tabela 10, são apresentadas as eficiências de remoção de SV, lipídeos e proteínas do controle e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH. Enquanto o tratamento controle resultou em uma eficiência de remoção de SV de 23,2%, os pré-tratamentos com NaOH e KOK resultaram em eficiências médias de 22,5 e 24,2%, respectivamente. Dentre os pré-tratamentos com NaOH, a maior eficiência de remoção de SV foi obtida na concentração de 0,25 g/g_{SVsubstrato} (25,2%) e a menor foi de 0,50 g/g_{SVsubstrato} (19,6%). Dentre os pré-tratamentos com KOH, a maior eficiência de remoção de SV foi obtida na concentração de 0,50 g/g_{SVsubstrato} (26,4%) e a menor foi de 0,15 g/g_{SVsubstrato} (22,4%). Considerando todos os pré-tratamentos avaliados, as maiores eficiências de remoção de SV foram obtidas com 0,50 g_{KOH}/g_{SVsubstrato} (26,4%) e 0,25 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato} (25,1%). Como esperado, esses também foram os pré-tratamentos que resultaram em maiores produções volumétricas de biogás (Tabela 9). Isso porque os SV removidos correspondem aos materiais orgânicos do substrato, que foram convertidos em metano, dióxido de carbono, água e outros gases (biogás) pela atividade dos microrganismos (XIAO *et al.*, 2020).

Tabela 10 Eficiências de remoção de sólidos voláteis (SV), proteínas e lipídios do LFAF não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.

Tratamento	Remoções		
	SV (%)	Proteínas (%)	Lipídios (%)
Controle	23,2±0,2 ^d	60,4±0,7 ^{cd}	75,0±0,7 ^d
NaOH 0,02	22,4±0,4 ^e	53,0±0,3 ^f	81,0±0,3 ^c
NaOH 0,05	21,6±0,2 ^f	57,5±0,4 ^{de}	81,6±1,8 ^c
NaOH 0,15	23,8±0,0 ^c	61,7±1,3 ^{bc}	89,7±0,7 ^b
NaOH 0,25	25,2±0,0 ^b	63,9±0,6 ^{bc}	90,9±0,9 ^{ab}

NaOH 0,50	19,6±0,0 ^f	61,8±0,3 ^{bc}	90,9±1,2 ^{ab}
KOH 0,02	22,9±0,1 ^d	54,0±0,3 ^{ef}	82,8±1,4 ^c
KOH 0,05	25,0±0,1 ^b	57,4±0,5 ^{de}	83,7±1,6 ^c
KOH 0,15	22,4±0,0 ^e	62,5±0,9 ^{bc}	90,3±1,1 ^{ab}
KOH 0,25	24,0±0,1 ^c	65,0±0,5 ^{ab}	93,4±1,3 ^a
KOH 0,50	26,4±0,1 ^a	68,1±0,1 ^a	92,7±0,9 ^{ab}

As eficiências de remoção de proteínas e lipídios do tratamento controle foram de 60,4 e 75,0%, respectivamente. A remoção de lipídios (75,0 a 93,4%) foi maior que a remoção de proteínas (53,0 a 68,1%) em todos os tratamentos. Isso pode ser um indicativo de que os pré-tratamentos alcalinos foram mais eficientes na hidrólise dos lipídios quando comparados com a das proteínas, tornando-os mais disponíveis à biodegradação (DIAMANTIS *et al.*, 2021). Liu *et al.* (2021) relataram que os pré-tratamentos térmicos são altamente eficientes na desnaturação de proteínas de lodo ativado. Jian *et al.* (2021) pré-trataram lodo de indústria de papel e celulose com calor e NaOH separadamente; assim, relataram que a concentração de proteínas com o pré-tratamento alcalino (pH = 11) foi de 4.600 mg/L, enquanto, com o pré-tratamento térmico, foi de 5.900 mg/L. Esses resultados indicaram que proteínas foram solubilizadas mais efetivamente pelo calor que pela base. Contudo, como observado na primeira fase do ensaio, temperaturas elevadas (>100°C) podem converter essas proteínas em substâncias recalcitrantes (ALQARALLEH *et al.*, 2019). Os pré-tratamentos com 0,15, 0,25 e 0,50 g/g_{SVsubstrato} de NaOH e KOH melhoraram a remoção de proteínas (61,7 a 68,1%) em comparação com o controle (60,4%). Com relação à remoção dos lipídios, todos os pré-tratamentos resultaram em melhores eficiências de remoção (81,0 a 93,4%) quando comparados com o controle (75,0%).

Após a adição dos substratos sem e com pré-tratamento ao inóculo, os valores de pH oscilaram entre 7,86 e 9,41 (Figura 15). Os valores de pH do final variaram de 7,70 até 8,03. As bases causaram elevação do pH do substrato de forma diretamente proporcional ao acréscimo da concentração do pré-tratamento quer seja de NaOH ou KOH, no início. Ao final do processo de digestão anaeróbia, os valores de pH eram menores em relação ao início e possuíam baixa variação (0,33), inclusive, o controle. Zou *et al.* (2020) realizaram pré-tratamento térmico-alcalino (com NaOH e Ca(OH)₂ a 80°C) em lodo ativado e obtiveram resultados semelhantes. O declínio do pH deve-se principalmente à formação dos ácidos orgânicos voláteis, os quais liberam íons H⁺ no meio reacional, reduzindo a concentração de radicais OH⁻ por meio da formação de água. Os ácidos são convertidos em outras moléculas e alcalinidade é produzida, o que promove equilíbrio e estabilidade do pH ao meio (ZOU *et al.*, 2020).

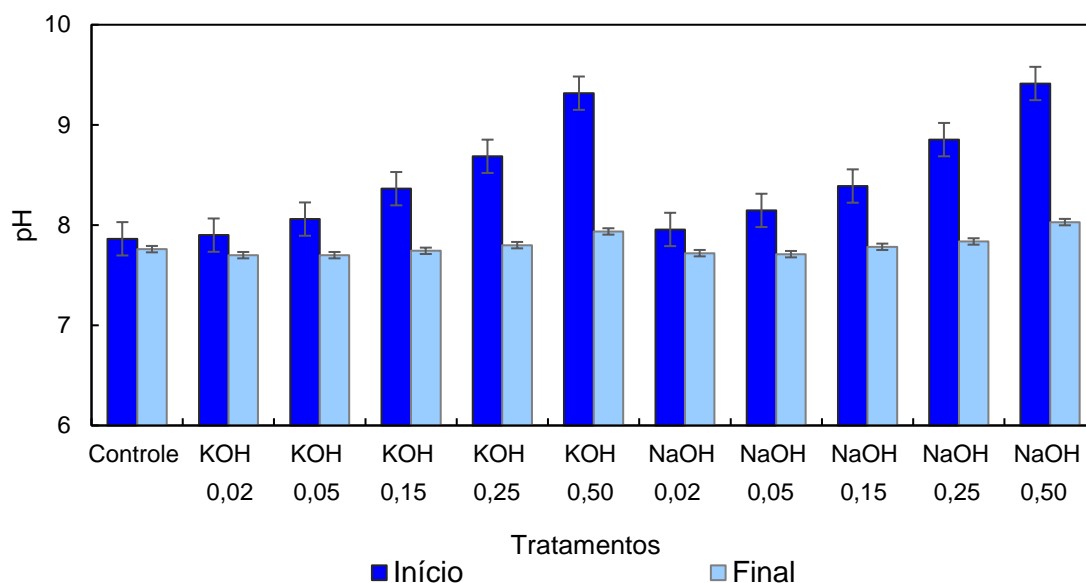


Figura 15 Valores do pH inicial e final do lodo não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.

5.2.4 Análise multivariada

Os testes de Tukey evidenciaram que os pré-tratamentos foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) entre si, na maior parte das vezes. Dessa forma, a aplicação da análise multivariada de Cluster, considerando todas as variáveis anteriores, permitiu mensurar o grau de similaridade entre os pré-tratamentos e o controle (Figura 16). O dendrograma distinguiu claramente três clusters. O primeiro cluster (lado esquerdo da Figura 16) agrupou os pré-tratamentos 0,02 e 0,05 $\text{g}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, 0,02 e 0,05 $\text{g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, e o controle com similaridade superior a 86%. Isso indica que esses pré-tratamentos alteraram de forma sutil as propriedades do LFAF e, portanto, influenciaram de modo menos significativo o desempenho da digestão anaeróbia quando comparados com o controle. Elalami *et al.* (2020) relataram que a saponificação está diretamente relacionada com a dose de NaOH (ou outro químico alcalino). Teoricamente, 3 mol de NaOH são necessários para produzir sabão a partir de 1 mol de triglicerídeos, o que corresponde a 11 mmol de NaOH/g de lipídios (ou 0,4401 g de NaOH/g de lipídios). Dessa forma, é possível dizer que o KOH e NaOH, nas concentrações de 0,02 e 0,05 $\text{g}/\text{g}_{\text{SVsubstrato}}$, não são eficazes para a saponificação dos lipídeos no lodo. Apesar disso, Zhang *et al.* (2021) relataram que concentrações relativamente baixas de base (de 0,02 a 0,08 $\text{g}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{ST}}$) foram eficazes na solubilização da matéria orgânica insolúvel em formas de carbono orgânico solúvel e destruição dos flocos de lodo a partir do íon hidroxila.

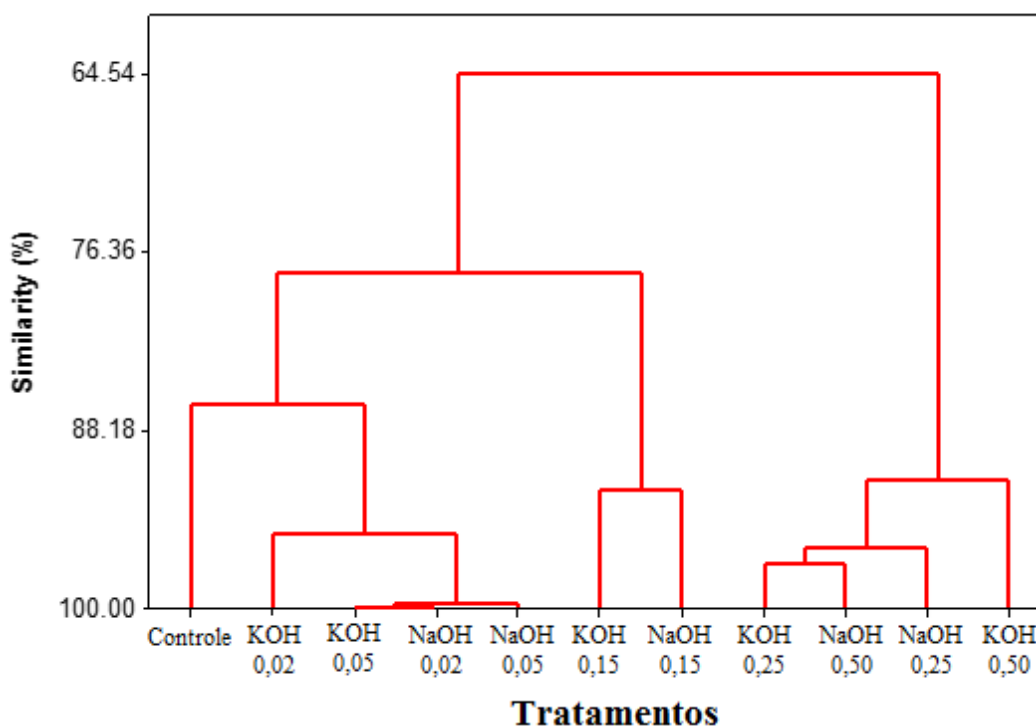


Figura 16 Dendrograma construído a partir da similaridade entre o lodo não tratado (controle) e os pré-tratamentos com NaOH e KOH.

O segundo cluster (ao centro da Figura 16) foi constituído pelos pré-tratamentos 0,15 g de KOH e NaOH / gSV_{substrato}, os quais resultaram em mais de 91% de similaridade; logo, a diferença causada entre as espécies alcalinas nessas concentrações foi de 9%, apenas. Quando se compara o segundo com o primeiro cluster (lado esquerdo da Figura 16), a semelhança entre ambos foi de mais de 77%. O terceiro cluster (lado direito da Figura 16) foi constituído pelos pré-tratamentos 0,25 e 0,50 g de KOH e NaOH / gSV_{substrato}, os quais resultaram em 90% de similaridade no mínimo. Quando se compara o terceiro cluster com os dois outros, observa-se maior distinção (similaridade de 64,5%), em função das concentrações mais elevadas de KOH e NaOH.

A fim de resumir os efeitos dos pré-tratamentos no desempenho da digestão anaeróbia, foi aplicada a análise de componentes principais, utilizando as variáveis respostas avaliadas (Figura 17). Os dois primeiros componentes principais juntos explicaram 84,2% da variabilidade dos dados, sendo que 72,0% foram explicados pelo primeiro componente (CP1) e 12,2% pelo segundo componente (CP2).

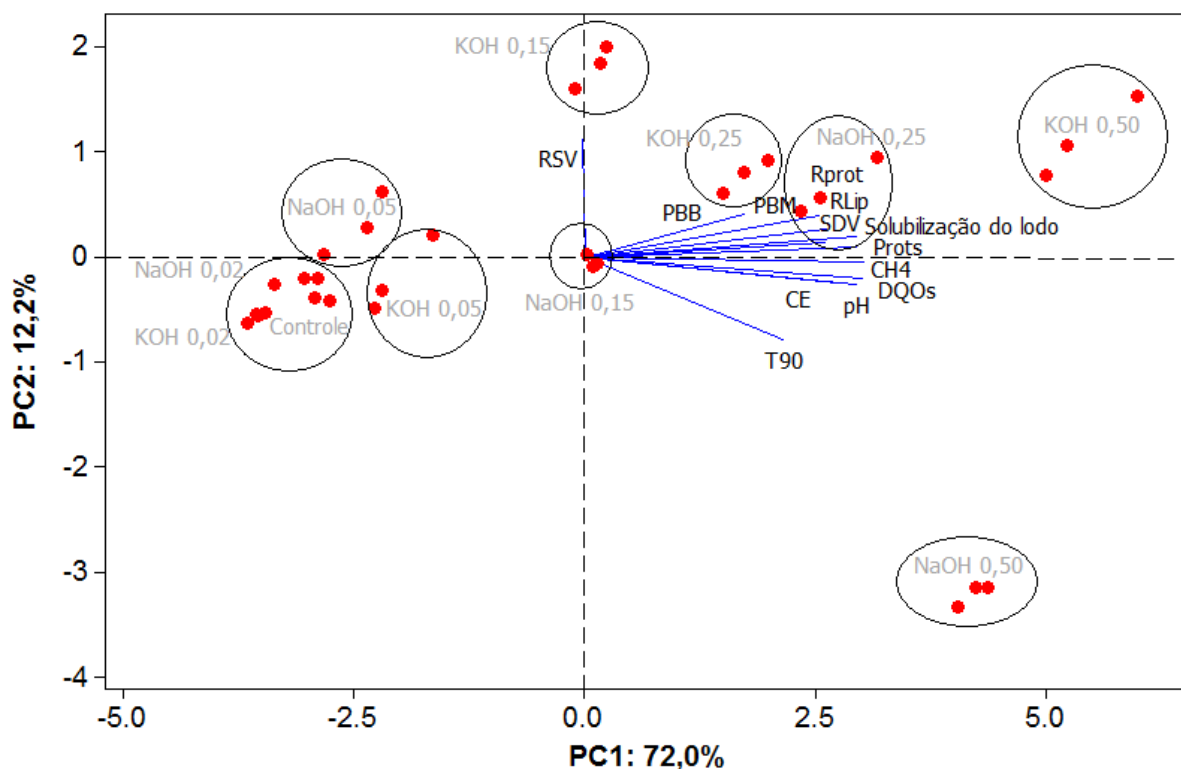


Figura 17 Gráfico biplot da análise de componentes principais do ensaio batelada do lodo não tratado (controle) e dos pré-tratamentos com NaOH e KOH.

RSV: remoção de sólidos voláteis; Rprot: remoção de proteínas; RLip: remoção de lipídios; SDV: sólidos dissolvidos voláteis; Prots: proteínas solúveis; DQOs: demanda química de oxigênio solúvel; PBB: produção bioquímica de biogás; PBM: produção bioquímica de metano; CH₄: teor de metano no biogás; CE: condutividade elétrica; T₉₀: Tempo necessário para o reator atingir 90% da produção total de biogás.

O primeiro componente principal (PC1) correlacionou-se positivamente com as variáveis pH, CE, SVD, DQO e proteínas solúveis, remoção de proteínas e lipídios, produções de biogás e metano, e T₉₀. Dessa forma, os pré-tratamentos, agrupados do lado direito do PC1 (0,25 e 0,50 g de NaOH e KOH / gSV_{substrato}), apresentam os maiores valores dessas variáveis. De todas essas variáveis, a condutividade elétrica (como uma medida indireta dos cátions Na⁺ e K⁺) e o T₉₀ elevados foram aspectos negativos no desempenho da digestão anaeróbia, pois causaram inibição e atrasos às produções de biogás. Por outro lado, esses mesmos pré-tratamentos, de maior concentração alcalina, melhoraram as solubilizações dos componentes orgânicos do lodo, as remoções das proteínas e lipídios, bem como as produções de biogás e metano. Resultados semelhantes foram relatados por Gagliano *et al.* (2017), Arias *et al.* (2018) e Park *et al.* (2022), em estudos de pré-tratamentos alcalinos, em resíduos proteicos e lipídicos.

Dentre o NaOH e KOH, o primeiro tem sido o pré-tratamento alcalino mais relatado em estudos na literatura (CARRÈRE *et al.*, 2010). No entanto, a substituição de NaOH por KOH pode reduzir o impacto do sódio para o uso agrônômico do biofertilizante ou digestato,

uma vez que esse elemento pode aumentar a salinidade do solo e atuar como dispersor de argilas (BOLZONELLA *et al.*, 2018).

O segundo componente principal (CP2) correlacionou-se positivamente apenas com a variável remoção de SV. Os tratamentos, que se localizaram no quadrante positivo desse componente, apresentaram baixa variação numérica na remoção de SV nos pré-tratamentos, isto é, de 21,6 a 25,0%. Valores semelhantes de remoção foram reportados por Xiao *et al.* (2020).

6 CONCLUSÃO

O lodo de flotador sem qualquer tipo de pré-tratamento mostrou-se uma fonte de biomassa com elevado potencial de aproveitamento energético. A primeira fase do estudo revelou que os pré-tratamentos térmicos (120 e 190°C) não surtiram efeito satisfatório, visto que as produções de biogás e de metano foram inferiores às aquelas apresentadas pelo lodo sem pré-tratamento (controle). Os pré-tratamentos alcalinos (0,3 e 0,6 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato}) melhoraram a solubilização do lodo de 48 a 52% e aumentaram de 20 a 42% a produção de metano. Os pré-tratamentos termoalcalinos resultaram em desempenhos intermediários entre os pré-tratamentos térmicos e alcalinos. Apesar dos desempenhos satisfatórios dos pré-tratamentos alcalinos, a concentração maior de NaOH (0,6 g_{NaOH}/g_{SVsubstrato}) retardou a produção de biogás, possivelmente, devido às inibições provocadas pelo sódio que atua de forma adversa na célula microbiana.

A segunda fase do estudo demonstrou que os pré-tratamentos, nas concentrações de 0,02 e 0,05 g de NaOH e KOH por g de sólidos voláteis de lodo, não melhoraram de forma expressiva as características do substrato e o desempenho da digestão anaeróbia, tanto que a similaridade entre eles com o controle foi superior a 86%. Os pré-tratamentos, nas concentrações de 0,15, 0,25 e 0,50 g de NaOH e KOH por g de sólidos voláteis de lodo, resultaram, quando comparados com o controle, em melhorias de 23 a 55% na solubilização do lodo, aumento entre 8,8 e 53,2%, nas produções de biogás e metano, bem como maiores eficiências de remoção de proteínas (de 61,7 a 68,1%) e lipídios (de 89,7 a 93,4%). Os pré-tratamentos com KOH mostraram-se menos inibidores quando comparados com os pré-tratamentos com NaOH, na concentração de 0,50 g de base por g de sólidos voláteis de lodo.

Pensando em aplicações futuras desses resultados e nos efeitos adversos do sódio no digestato, investigações de ensaios de digestão anaeróbia em reatores semicontínuos e/ou contínuos, alimentados com lodo de flotador pré-tratamento com KOH (em concentrações entre 0,15 e 0,25 g/g_{SVsubstrato}), poderiam ser realizadas futuramente a fim de examinar a viabilidade econômica do sistema e seus efeitos nos aspectos operacionais do reator.

REFERÊNCIAS

- ABOUDI, K.; ÁLVAREZ-GALLEGO, C. J.; ROMERO-GARCÍA, L. I. Evaluation of methane generation and process stability from anaerobic co-digestion of sugar beet by-product and cow manure. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s.l.], v. 121, n. 5, p.566-572, 2016.
- ABPA, Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório anual de 2017**. Associação Brasileira de Proteína Animal, São Paulo, 2018.
- ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; SAMAR, P.; COX, H. H. J.; AHRING, B. K.; IRANPOUR, R. Anaerobic co-digestion of municipal, farm, and industrial organic wastes: a survey of recent literature. **Water Environment Research**, [s.l.], v. 78, n. 6, p.607-636, 2006.
- ALONSO, R. M.; RÍO, R. S. del; GARCÍA, M. P. Thermophilic and mesophilic temperature phase anaerobic co-digestion (TPAcD) compared with single-stage co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 93, p.107-115, October, 2016.
- ALQARALLEH R.M., KENNEDY K., DELATOLLA R. Microwave vs. alkaline-microwave pretreatment for enhancing thickened waste activated sludge and fat, oil, and grease solubilization, degradation and biogas production, **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v.233, n.1, p.378-392, March, 2019.
- ALQARALLEH, R.M.; KENNEDY, K.; DELATOLLA, R.; M. SARTAJ. Thermophilic and hyper-thermophilic co-digestion of waste activated sludge and fat, oil and grease: evaluating and modeling methane production. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], n.1, v. 183, p. 551-561, December, 2016.
- ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [s.l.], v.3, p.117-129, June, 2004.
- ANTHONISEN, C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G. Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, [s.l.], v.48, n.5, p.835-852, May, 1976.
- APHA, American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, Washington, American Water Works Association, 22 ed., 2012.
- ARIAS, J. Z.; REUTER, T.; SABIR, A.; GILROYED, B. H. Ambient alkaline hydrolysis and anaerobic digestion as a mortality management strategy for whole poultry carcasses, **Waste Management**, [s.l.], v.81, p.71-77, November, 2018.
- AYLIN, A.B.; YENIGÜN, O.; ERDİNÇLER, A. Ultrasound assisted biogas production from co-digestion of wastewater sludges and agricultural wastes: comparison with microwave pre-treatment. **Ultrason. Sonochem.**, [s.l.], v.40, p. 193-200, January, 2017.
- BAEK, G.; ROSSI, R.; SAIKALY, P. E.; LOGAN, B. E. The impact of different types of high surface area brush fibers with different electrical conductivity and biocompatibility on the rates of methane generation in anaerobic Digestion. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v.787, n.15, p. 147683, 147683, September, 2021.
- BHARATHIRAJA, B.; SUDHARSANAA, T.; BHARGHAVI, A.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEENKUMAR, R. Biohydrogen and Biogas – An overview on feedstocks and enhancement process. **Fuel**, [s.l.], v.185, n. 1, p.810-828, December, 2016.

BOLZONELLA, D.; FATONE, F.; GOTTARDO, M.; FRISON, N. Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: techno-economic assessment of full scale applications. **J. Environ. Manag.**, [s.l.], v.216, p. 111-119, June, 2018.

BORDELEAU, E. L.; DROSTE, R. L. Comprehensive review and compilation of pretreatments for mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, [s.l.], v. 63, n. 2, p. 291-296, [s.m.], 2011.

BOROWSKI, S.; KUBACKI, P. Co-digestion of pig slaughterhouse waste with sewage sludge. **Waste Management**, [s.l.], v. 40, p.119-126, June, 2015.

BRASIL. Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605; e dá outras providências.** Brasília, DF, 2010.

BRASIL. Lei Federal nº 6.905, de 12 de fevereiro de 1998. **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.** Brasília, DF, 1998.

CAMPO G., CERUTTI A., ZANETTI M., SCIBILIA G., LORENZI E., RUFFINO B. Enhancement of waste activated sludge (WAS) anaerobic digestion by means of pre- and intermediate treatments, technical and economic analysis at a full-scale WWTP, **Journal Environmental Management**, [s.l.], v.216, p.372-382, June, 2018.

CARMO, D. L. DO; SILVA, C. A. Methods of quantification of carbon and organic matter in organic waste. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v.36, n.4, p.1211-1220, Agosto, 2012.

CARRÈRE, H.; ANTONOPOULOU, G.; AFES, R.; PASSOS, F.; BATTIMELLI, A.; LYBERATOS, G.; FERRER, I. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab scale research to full-scale application. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 199, p. 386-397, January, 2016.

CARRÈRE, H.; DUMAS, C.; BATTIMELLI, A.; BATSTONE, D.J.; DELGENÈS, J.P.; STEYER, J.P.; FERRER, I. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.183, n.1-3, p. 1-15, November, 2010.

CAVALEIRO, A. J.; FERREIRA, T.; PEREIRA, F.; TOMMASO, G.; ALVES, M. M. Biochemical methane potential of raw and pre-treated meat-processing wastes. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.129, p. 519-525, February, 2013.

CECCHI, H. M. **Theoretical and practical fundamentals in food analysis.** Campinas, UNICAMP, 1999.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** 1ª ed. vol. 5, Belo Horizonte, MG: SEGRAC, 1997.

CHO, H. S.; MOON, H. S.; LIM, J. Y.; KIM, J. Y. Effect of long chain fatty acids removal as a pretreatment on the anaerobic digestion of food waste. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s.l.], v.15, n.1, p.82-89, January, 2013.

CHOI, J.; HAN, S.; LEE, C. Enhancement of methane production in anaerobic digestion of sewage sludge by thermal hydrolysis pretreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 259, p. 207-213, July, 2018.

CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T. SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], n.2, v. 101, p. 439-449, January, 2010.

COSTA, L. de S.; GARCIA, L. A. F.; BRENE, P. R. A. A indústria de frango de corte no mundo e no Brasil e a participação da indústria avícola paranaense neste complexo. **Ciências Sociais em Perspectiva**, [s.l.], v.14, n. 27, p. 319- 341, 2015.

CUETOS, M. J.; GÓMEZ, X.; OTERO, M.; MORÁN, A. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v.40, n.1, p. 99-106, May, 2008.

CUETOS, M. J.; MARTINEZ, E. J.; MORENO, R.; GONZALEZ, R.; OTERO, M.; GOMEZ, X. Enhancing anaerobic digestion of poultry blood using activated carbon. **Journal of Advanced Research**, [s.l.], v.8, n.3, p. 297-307, May, 2017.

CUETOS, M.J.; GOMEZ, X.; OTERO, M.; MORAN, A. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield. **Waste Management**, [s.l.], v.10, n.30, p. 1780-1789, October, 2010.

CUETOS, M.J.; GOMEZ, X.; E.J. MARTINEZ, J. FIERRO, M. OTERO. Feasibility of anaerobic co-digestion of poultry blood with maize residues. **Bioresource Technology**, [s.l.], n.144, p. 513-520, September, 2013.

DAMACENO F.M., BULIGON E.L., RESTREPO J.C.P.S., CHIARELOTTO M., NIEDZIALKOSKI R.K., COSTA L.A.D.M., JUNIOR J.L., COSTA M.S.D.M.S. Semi-continuous anaerobic co-digestion of flotation sludge from broiler chicken slaughter and sweet potato: Nutrients and energy recovery, **Science of the Total Environment**, [s.l.], v.683, p.773-781, September, 2019.

DAMACENO F.M., CHIARELOTTO M., RESTREPO J.C.P.S., BULIGON E.L., COSTA L.A.D.M., JUNIOR J.L., COSTA M.S.S.D.M. Anaerobic co-digestion of sludge cake from poultry slaughtering wastewater treatment and sweet potato: Energy and nutrient recovery, **Renewable Energy**, [s.l.], v.133, p.489-499, April, 2019.

DEB A., FERDOUS J., FERDOUS K., UDDIN M. R., MAKSUDUR R. KHAN & Md., RAHMAN W. Prospect of castor oil biodiesel in Bangladesh: Process development and optimization study. **International Journal of Green Energy**, [s.l.], v.14, n.12, p.1063-1072, August, 2017.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

DIAMANTIS, V.; EFTAXIAS, A.; STAMATELATOU, K.; NOUTSOPOULOS, C.; VLACHOKOSTAS, C.; AIVASIDI, A. Bioenergy in the era of circular economy: Anaerobic Digestion technological solutions to produce biogas from lipid rich wastes, **Renewable Energy**, [s.l.], v.168, p.438-447, May, 2017.

DU, J.; QIAN, Y.; XI, Y.; LÜ, X. Hydrothermal and alkaline thermal pretreatment at mild temperature in solid state for physicochemical properties and biogas production from anaerobic digestion of rice straw. **Renewable Energy**, [s.l.], v.139, p. 261-267, August, 2019.

EBNER, J. H.; LABATUT, R. A.; LODGE, J. S.; WILLIAMSON, A. A.; TRABOLD, T. A. Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. **Waste Management**, [s.l.], n. 52, p. 286-294, June, 2016.

EDWIGES T., BASTOS J.A., ALINO J.H.L., D'AVILA L., FRARE L.M., SOMER J.G. Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v.7, n.6, p. 103495, December, 2019.

EDWIGES T., FRARE L., MAYERA B., LINS L., TRIOLO J. M., FLOTATS X., COSTA M.S.S.M. Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste, **Waste Management**, [s.l.], v.71, p.618-625, January, 2018.

ELALAMI, D.; CARRERE, H.; ABDELOUAHDI, K.; GARCIA-BERNET, D.; PEYDECASTAING, J.; VACA-MEDINA, G.; OUKARROUM, A.; ZEROUAL, Y.; BARAKAT, A. Mild microwaves, ultrasonic and alkaline pretreatments for improving methane production: Impact on biochemical and structural properties of olive pomace. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.299, p. 122591, March, 2020.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual of Chemical analyzes of soils, plants and fertilizers**, Brasília, Embrapa, 1rd ed., 1999.

EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, R. E.; THURSTON, R. V. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, [s.l.], v. 32, n.12, p. 2379-2383, December, 1975.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário estatístico de energia elétrica 2014**. 2014.

FANG, C.; BOE, K.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure; focusing on sodium and potassium inhibition. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.102, n.2, p.1005-1011, January, 2011.

FANG, W.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; JIN, S.; LI, D.; ZHANG, M.; XU, X. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.168, p. 167-172, September, 2014.

FAO. **Food and Nutrition Paper 77: Food Energy, In: Methods of Analysis and Conversion, Factors**. Food and agriculture organization of the united nations: Rome, 2002. Disponível em: https://www.sennutricion.org/media/Docs_Consenso/Food_energy_methods_of_analysis_and_conversion_factors-FAO_2002.pdf. Acesso em: 15 de março de 2020.

FERREIRA, A.; KUNH, S. S.; PAULO A. CREMONEZ; JONATHAN DIETER; JOEL G. TELEKEN; SILVIO C. SAMPAIO; PETERSON D. KUNH. Brazilian poultry activity waste: Destinations and energetic potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 81, p.3081-3089, January, 2018.

FLORES-JUAREZ, C. R.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, A.; JCÁRDENAS-MIJANGOS, J.; MONTOYA-HERRERA, L.; MORA-TOVAR, L. A. G.; BUSTOS-BUSTOS, E.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F.; MANRÍQUEZ-ROCHA, J. Chemically pretreating slaughterhouse solid waste to increase the efficiency of anaerobic digestion. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s.l.], v.118, n.4, p.415-419, October, 2014.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. *In*: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 29-52.

FRANKE-WHITTLE, I.H.; INSAM, H. Treatment alternatives of slaughterhouse wastes, and their effect on the inactivation of different pathogens: a review. **Crit Rev Microbiol**, [s.l.], v.39, p. 139-151, May, 2013.

FUCHS, W.; WANG, X.; GABAUER, W.; ORTNER, M.; LI, Z. Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v.97, p.186-199, December, 2018.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, [s.l.], v.4, p.160-177, March, 2010.

GAGLIANO, M.C.; ISMAIL, S.B.; STAMS, A.J.M.; PLUGGE, C.M.; TEMMINK, H.; VAN LIER, J.B. Biofilm formation and granule properties in anaerobic digestion at high salinity. **Water Research**, [s.l.], v.121, p. 61-71, September, 2017.

GANIDI, N.; TYRREL, S.; CARTMELL, E. Anaerobic digestion foaming causes – a review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 23, p. 5546-5554, December, 2009.

GARCIA, M. L.; ANGENENT, L. T. Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 43, n. 9, p. 2373-2382, May, 2009.

GRONROOS, A.; PIRKONEN, P.; RUPPERT, O. Ultrasonic depolymerization of aqueous carboxymethylcellulose. **Ultrason Sonochem**, [s.l.], v. 11, n.1, p. 9-12, January, 2004.

GOODING C.H., MEEKER D.L. Review: Comparison of 3 alternatives for large-scale processing of animal carcasses and meat by-products, **The Professional Animal Scientist**, [s.l.], v. 32, p. 259-270, February, 2016.

GUO, G.; LI, Y.; ZHOU, S.; CHEN, Y.; QIN, Y.; LI, Y.-Y. Enhanced degradation and biogas production of waste activated sludge by a high-solid anaerobic membrane bioreactor together with in pipe thermal pretreatment process. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.346, p. 126583, February, 2022.

HAMIDAH, I.; SOLEHUDIN, A.; HAMDANIA, A.; HASANAH, L.; KHAIRURRIJAL, K.; KURNIAWAN, T.; MAMAT, R.; MARYANTI, R.; NANDIYANTO, A. B. D.; HAMMOUTI, B. Corrosion of copper alloys in KOH, NaOH, NaCl, and HCl electrolyte solutions and its impact to the mechanical properties. **Alexandria Engineering Journal**, [s.l.], v.60, n.2, p.2235-2243, April, 2021.

HARRIS, P. W.; McCABE, B. K. Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. **Applied Energy**, [s.l.], v.155, p.560-575, October, 2015.

HEJNFELT, A.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v.33, n.8, p.1046-1054, August, 2009.

HIERHOLTZER, A.; AKUNNA, J.C. Modelling sodium inhibition on the anaerobic digestion process. **Water Science Technology**, [s.l.], v.66, n.7, p. 1565-1573, 2012.

HOLLIGER, C.; ALVES, M.; ANDRADE, D.; ANGELIDAKI, I.; ASTALS, S.; BAIER, U.; BOUGRIER, C.; BUFFIÈRE, P.; CARBALLA, M.; WILDE, V. DE; EBERTSEDER, F.; FERNÁNDEZ, B.; E. FICARA, I. FOTIDIS, J.-C. FRIGON, H.F. DE LACLOS, D.S.M. GHASIMI, G. HACK, M. HARTEL, I. WIERINCK. Towards a standardization of biomethane potential tests, **Water Science Technology**, [s.l.], v. 74, p. 2515-2522, February, 2012.

- HOU, T.; ZHAO, J.; LEI, Z.; SHIMIZU, K.; ZHANG, Z. Supplementation of KOH to improve salt tolerance of methanogenesis in the two-stage anaerobic digestion of food waste using pre-acclimated anaerobically digested sludge by air-nanobubble water. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.346, p. 126360, February, 2021.
- HUANG, X.; YUN, S.; ZHU, J.; DU, T.; ZHANG, C.; LI, X. Mesophilic anaerobic co-digestion of aloe peel waste with dairy manure in the batch digester: Focusing on mixing ratios and digestate stability. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 218, p. 62-68, October, 2016.
- JENDE, O.; PLATZER, C.; CABRAL, C. B. G.; HOFFMANN, H.; ROSENFELDT, S.; COLTURATO, L. F. DE D. B.; THILO BURKARD, T.; LINNENBERG, C.; STINNER, W.; ZÖRNER, F.; SCHRÖDER, E. S. **Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás**. Probiogás, Ministério das Cidades, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH. Brasília, DF, Ministério das Cidades, 2015.
- JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v.52, p.142-154, December, 2015.
- JIAN, Z.; YUAN-FANG, P.; WAN-LI, W.; QIN, W.; GONG-NAN, X.; HONG-FEI, L.; TIAND, X.; SHUANG-FEI, W. Black liquor increases methane production from excess pulp and paper industry sludge. **Chemosphere**, [s.l.], v.280, p. 130665, October, 2021.
- JIN Y., LI Y., LI J. Influence of thermal pretreatment on physical and chemical properties of kitchen waste and the efficiency of anaerobic digestion, **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v.180, p.291-300, September, 2016.
- KANG X., YONGMING S., LI L., XIAOYING K., ZHENHONG Y. Improving methane production from anaerobic digestion of Pennisetum Hybrid by alkaline pretreatment, **Bioresource Technology**, [s.l.], v.255, p.205-212, May, 2018.
- KANG, X.; YONGMING, S.; LI, L.; XIAOYING, K.; ZHENHONG, Y. Improving methane production from anaerobic digestion of Pennisetum Hybrid by alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 255, p.205-212, January, 2018.
- KHANAL, S. K. **Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications**. John Wiley & Sons, 2008.
- KIM, J.; PARK, C.; KIM, T-H; LEE, M.; KIM, S.; KIM, S.-W.; LEE, J. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s.l.], v.95, n.3, p. 271-275, February, 2003.
- KOLMERT, Å.; HENRYSSON, T.; HALLBERG, R.; MATTIASSON, B. Optimization of sulphide production in an anaerobic continuous biofilm process with sulphate reducing bacteria. **Biotechnol. Lett.**, [s.l.], v.19, n.10, p. 971-975, June, 1997.
- KOUGIAS, P.G.; BOE, K.; O-THONG, S.; KRISTENSEN, A.; ANGELIDAKI, I. Anaerobic digestion foaming in full-scale biogas plants: a survey on causes and solutions. **Water Sci Technol**, [s.l.], v. 4, n.69, p. 889-895, July, 2014.
- KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

KWIATKOWSKA, B.; BENNETT, J.; AKUNNA, J.; WALKER, G. M.; BREMNER, D. H. Stimulation of bioprocesses by ultrasound. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 29, n.6, p. 768-80, November, 2011.

LANSING, S.; MARTIN, J. F.; BOTERO, R. B.; SILVA, T. N.; SILVA, E. D. Methane production in low-cost, unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.101, n.12, p.4362-4370, June, 2010.

LAZARO, C. Z.; VICH, D. V.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Hydrogen production and consumption of organic acids by a phototropic microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v.37, n.16, p. 11691-11700, August, 2012.

LEE, I.; HAN, J.-I. The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production, **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v.20, n.6, p.1450-1455, November, 2013.

LI, C.; WANG, X.; ZHANG, G.; YU, G.; LIN, J.; WANG, Y. Hydrothermal and alkaline hydrothermal pretreatments plus anaerobic digestion of sewage sludge for dewatering and biogas production: Bench-scale research and pilot-scale verification. **Water Research**, [s.l.], v.117, n.15, p.49-57, June, 2017.

LI, H.; LI, C.; LIU, W.; ZOU, S. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic Digestion. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.123, p. 189-194, November, 2012.

LIU, H.; LI, X.; ZHANG, Z.; NGHIEM, L. D.; GAO, L.; WANG, Q. Semi-continuous anaerobic digestion of secondary sludge with free ammonia pretreatment: Focusing on volatile solids destruction, dewaterability, pathogen removal and its implications. **Water Research**, [s.l.], v.202, n.1, p.117481, June, 2021.

LIU, T.; SUNG, S. Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. **Water Science Technology**, [s.l.], v. 45, p. 113-120, May, 2002.

LIU, X.; WANG, Q.; TANG, Y.; PAVLOSTATHIS, S.G. Hydrothermal pretreatment of sewage sludge for enhanced anaerobic digestion: Resource transformation and energy balance. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v.410, p.127430, April, 2021.

LONG, J. H.; AZIZ, T. N.; REYES III, F. L. de los; DUCOSTE, J. J. Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 90, n. 3, p. 231-245, May, 2012.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **The Journal Biological Chemistry**, [s.l.], v.193, n. 1, p.265-275, November, 1951.

LU, Q.; YU, Z.; YU, S.; LIANG, Z.; LI, H.; SUN, L.; WANG, S. Organic matter rather than salinity as a predominant feature changes performance and microbiome in methanogenic sludge digesters. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.377, p. 349-356, September, 2019.

LUCAS JÚNIOR, J. de. **Estudo comparativo de biodigestores modelo indiano e chinês**. 1987. 114p. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1987.

MA, J.; Q. ZHAO, L.L.M. LAURENS, E.E. JARVIS, N.J. NAGLE, S. CHEN. Mechanism, kinetics and microbiology of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion of algal biomass. **Biotechnol Biofuels**, [s.l.], v.8, p. 141, September, 2015.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Potafos, 1997.

MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; QUIROGA, G.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; GÓMEZ, L.; GARCÍA, M.M. Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production. **Waste Management**, [s.l.], v. 32, n. 10, p.1821-1825, October, 2012.

MARTÍNEZ, E. J.; FIERRO, J.; SÁNCHEZ, M. E.; GÓMEZ, X. Anaerobic co-digestion of FOG and sewage sludge: Study of the process by Fourier transform infrared spectroscopy. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v.75, p.1-6, November, 2012.

MASSÉ, L.; KENNEDY, K. J.; CHOU, S. Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.77, n.2, p.145-155, April, 2001.

MASSÉ, L.; MASSÉ, D. I.; KENNEDY, K. J. Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. **Process Biochemistry**, [s.l.], v.38, n.9, p.1365-1372, April, 2003.

MAZARELI, R. C. da S.; DUDA, R. M.; LEITE, V. D.; OLIVEIRA, R. A. de. Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed. **Waste Management**, [s.l.], v.52, p.112-121, June, 2016.

MENG, Y.; LI, S.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; LI, X. Effect of lipase addition on hydrolysis and biomethane production of Chinese food waste. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.179, p.452-459, March, 2015.

MENG, Y.; LUAN, F.; YUAN, H.; CHEN, X.; LI, X. Enhancing anaerobic digestion performance of crude lipid in food waste by enzymatic pretreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.224, p 48-55, January, 2017.

MÉZES, L.; BIRÓ, G.; SULYOK, E.; PETIS, M.; BORBÉLY, J.; TAMÁS, J. **Novel Approach on the basis of FOS/TAC method**. Oradea, 2011.

MOUNEIMNE, A. H.; CARRÈRE, H.; BERNET, N.; DELGENÈS, J. P. Effect of saponification on the anaerobic digestion of solid fatty residues. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.90, n.1, p. 89-94, October, 2003.

NIELFA A., CANO R., FDZ-POLANCO M. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. **Biotechnology Report**, [s.l.], v.5, p.14-21, March, 2015.

NOVAK, A. C.; SCHNEIDER, A. H.; SIMÃO, C. A. F.; FRÖHLICH, C. E.; SYDNEY, E. B.; BOSCH, E.; LOFHAGEN, J. C. P.; BAZZO, J.; WILDAUER, L. D. B. S.; MAKISHI, L. M. M.; SOUZA, M. de; STUMM, M. G. **Oportunidades da cadeia produtiva de biogás para o estado do Paraná**. Observatórios Sistema FIEP/SENAI, 2016.

OCDE/FAO – Organização para a cooperação e desenvolvimento/Organização das nações unidas para a alimentação e agricultura. **Agricultura Outlook 2012-2021**. 2012.

OLIVEIRA, L. S. B. L.; OLIVEIRA, D. S. B. L.; BEZERRA, B. S.; PEREIRA, B. DE S.; BATTISTELLE, R. A. G. Environmental analysis of organic waste treatment focusing on composting scenarios. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v.155, n. 1, p.229-237, July, 2017.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A; LUCAS JÚNIOR, J. de. Biodigestão anaeróbia dos resíduos da produção avícola: cama de frangos e carcaças. **Engenharia Agrícola**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.546-554, Junho, 2010.

PAGILLA, K.R.; CRANEY, K.C.; KIDO, W.H. Causes and effects of foaming in anaerobic sludge digesters. **Water Sci Technol**, [s.l.], n.36, p. 463-470, September, 1997.

PALATSI, J.; M. LAURENI, M.V. ANDRÉS, X. FLOTATS, H.B. NIELSEN, I. ANGELIDAKI. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.20, n.100, p. 4588-4596, October, 2009.

PARK, S.; KIM, M. Innovative ammonia stripping with an electrolyzed water system as pretreatment of thermally hydrolyzed wasted sludge for anaerobic digestion. **Water Research**, [s.l.], v.68, p.580-588, January, 2015.

PARK, S.; YOON, Y.-M.; HAN, S. K.; KIM, D.; KIM, H. Effect of hydrothermal pre-treatment (HTP) on poultry slaughterhouse waste (PSW) sludge for the enhancement of the solubilization, physical properties, and biogas production through anaerobic digestion. **Waste Management**, [s.l.], v.64, p. 327-332, June, 2017.

PAYNE, W.J. Effects of sodium and potassium ions on growth and substrate penetration of a marine pseudomonad. **Journal Bacteriology**, [s.l.], v.80, n.5, p. 696-700, November, 1960.

PENTEADO, E. D.; LAZARO, C. Z.; SAKAMOTO, I. K.; ZAIAT, M. Influence of seed sludge and pretreatment method on hydrogen Production in packed-bed anaerobic reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v.38, n.14, p.6137-6145, May, 2013.

PHOTHILANGKA, P.; SCHOEN, M. A.; WETT, B. Benefits and drawbacks of thermal prehydrolysis for operational performance of wastewater treatment plants. **Water Science and Technology**, [s.l.], v. 58, n.8, p. 1547-1553, October, 2008.

RAJAGOPAL, R.; MASSÉ, D.; SINGH, G. A critical review of the inhibition of anaerobic digestion by excess ammonia. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 143, p. 632-641, September, 2013.

RAJPUT, A. A.; ZESHAN, C. V. Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 221, p. 45-52, September, 2018.

RIPPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digester of High-Strength Waste., **Journal Water Pollution Control Federation**, [s.l.], v.58, n.5, p.406-411, May, 1986.

RODRÍGUEZ, D. C.; BELMONTE, M.; PEÑUELA, G.; CAMPOS, J. L.; VIDAL, G. Behaviour of molecular weight distribution for the liquid fraction of pig slurry treated by Anaerobic digestion, **Environmental Technology**, [s.l.], v.32, n. 4, p. 419-425, June, 2011.

RODRIGUEZ-ABALDE, A.; FERNANDEZ, B.; SILVESTRE, G.; FLOTATS, X. Effects of thermal pretreatments on solid slaughterhouse waste methane potential. **Waste Management**, [s.l.], v. 31, n. 7, p. 1488-1493, July, 2011.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M.; ASTALS, S. The role of additives on anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v.58, p.1486-1499, May, 2016.

ROSS, S. A.; WESTERFIELD, R. W.; JAFFE, J. **Administração Financeira**. São Paulo: Atlas, 2002.

RUFFINO B., CAMPO G., CERUTTI A., ZANETTI M., LORENZI E., SCIBILIA G., GENON G. Preliminary technical and economic analysis of alkali and Low temperature thermo-alkali pretreatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge, **Waste Biomass Valorization**, [s.l.], v.7, n.4, p.667-675, April, 2016.

SALAMA, E.; SAHA, S.; KURADE, M.B.; DEV, S.; CHANG, S. W.; JEON, B. Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s.l.], v.70, p. 22-42, January, 2019.

SILVA, M. L. B. da; CANTÃO, M. E.; MEZZARI, M. P.; MA, J.; NOSSA, C. W. Assessment of Bacterial and Archaeal Community Structure in Swine Wastewater Treatment Processes. **Environmental Microbiology**, [s.l.], v.70, n.1, p.77-87, July, 2014.

SHAHRIARI, H.; M. WARITH, M. HAMODA, K.J. KENNEDY. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. **Waste Management**, [s.l.], v.1, n.32, p. 41-52, January, 2012.

SHAO, L.; WANG, X.; XU, H.; HE, P. Enhanced anaerobic digestion and sludge dewaterability by alkaline pretreatment and its mechanism. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v.24, n.10, p. 1731-1738, March, 2012.

SIERRA, J. D. M.; OOSTERKAMP, M. J.; SPANJERS, W. W. H.; LIER, J. B. van. Impact of long-term salinity exposure in anaerobic membrane bioreactors treating phenolic wastewater: Performance robustness and endured microbial Community. **Water Research**, [s.l.], v.141, n. 15, p. 172-184, September, 2018.

SMAGOWSKA, B.; PAWLACZYK-ŁUSZCZYNSKA, M. Effects of ultrasonic noise on the human body: a bibliographic review. **International Journal of Occupational Safety and Ergonomics**, [s.l.], v. 19, n.2, p. 195-202, January, 2013.

SPOHRER, C.; WYATT, Z. **Polyprotic Acids & Bases**. LibreTexts libraries, 2020. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Acids_and_Bases/Monoprotic_Versus_Polyprotic_Acids_And_Bases/Polyprotic_Acids_and_Bases_1](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Monoprotic_Versus_Polyprotic_Acids_And_Bases/Polyprotic_Acids_and_Bases_1). Acesso em: 25 jan. 2022.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, [s.l.], v. 34, n.11, p. 1939-1948, November, 2014.

SUTARYO, S.; WARD, A. J.; MØLLER, H. B. Thermophilic anaerobic co-digestion of separated solids from acidified dairy cow manure. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 114, p. 195-200, June, 2012.

SUTO, P.; GRAY, D. M. D.; LARSEN, E.; HAKE, J. Innovative anaerobic Digestion investigation of fats, oils, and grease. **Proceedings of the Water Environment Federation**, [s.l.], v.22, n.22, p. 858-879, January, 2006.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; WOLKWEISS, S. J. **Analysis of soil, plants and other materials**. Porto Alegre, 1995.

- TEJADA, M.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; GÓMEZ, I.; FRANCO-ANDREUA, L.; BENÍTEZ, C.; PARRADO, J. Use of biofertilizers obtained from sewage sludges on maize yield. **European Journal of Agronomy**, [s.l.], v.78, p.13-19, August, 2016.
- TEJADA, M.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; GÓMEZ, I.; PARRADO, J. Degradation of chlorpyrifos using different biostimulants/biofertilizers: Effects on soil biochemical properties and microbial community. **Applied Soil Ecology**, [s.l.], v.84, p.158-165, December, 2014.
- TONANZI, B.; GALLIPOLI, A.; ANNESINI, M. C.; PENNA, C. L.; GIANICO, A.; BRAGUGLIA, C. M. Pre-treatments and anaerobic hydrolysis as strategical key steps for resource recovery from sludge: The role of disintegration degree in metals leaching. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v.9, n.1, p. 104649, February, 2021.
- TRIOLO J.M., SOOMER S.G., MØLLER B.H., WEISBJERG M.R., JIANG X.Y. A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: influence of lignin concentration on methane production potential, **Bioresource Technology**, [s.l.], v.102, n.20, p. 9395-9402, October, 2011.
- TSAPEKOS, P.; KOUGIAS, P.G.; FRISON, A.; RAGA, R.; ANGELIDAKI, I. Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.216, p. 545-552, September, 2016.
- VIÉITEZ, E. R.; GHOSH, S. Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 16, n.5, p. 299-309, May, 1999.
- WAN, C.; ZHOU, Q.; FU, G.; LI, Y. Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease. **Waste Management**, [s.l.], v.31, n.8, p. 1752-1758, August, 2011.
- WANG SHUNLI; UMAKANTA JENA; KESHAV C. DAS. Biomethane production potential of slaughterhouse waste in the United States. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], v. 173, p. 143-157, October, 2018.
- WANG, J.; WANG, S. S.; LI, Z. J.; GU, S. S.; WU, X. Y.; WU, F. Ultrasound irradiation accelerates the lipase-catalyzed synthesis of methyl caffeate in an ionic liquid. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s.l.], v.111, p. 21-28, January, 2015.
- WANG, Z.; WANG, W.; ZHANG, X.; ZHANG, G. Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.162, n.2, p.799-803, March, 2009.
- XIAO, B.; TANG, X.; YI, H.; DONG, L.; HAN, Y.; LIU, J. Comparison of two advanced anaerobic digestions of sewage sludge with high-temperature thermal pretreatment and low-temperature thermal-alkaline pretreatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.304, p. 122979, May, 2020.
- XIE, S.; FROST, J.P.; LAWLOR, P.G.; WU, G.; ZHAN, X. Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic Digestion. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 19, n.102, p. 8748-8755, October, 2011.
- YAO, Y.; HE, M.; REN, Y.; MA, L.; LUO, Y.; SHENG, H.; XIANG, Y.; ZHANG, H.; LI, Q.; AN, L. Anaerobic digestion of poplar processing residues for methane production after alkaline treatment. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.134, p. 347-352, April, 2013.

- YIN J., LIU J., CHEN T., LONG Y., SHEN D. Influence of melanoidins on acidogenic fermentation of food waste to produce volatility fatty acids, **Bioresource Technology**, [s.l.], v.284, p.121-127, July, 2019.
- YOON, Y.-M.; KIM, S.-H.; OH, S.-Y.; KIM, C.-H. Potential of anaerobic digestion for material recovery and energy production in waste biomass from a poultry slaughterhouse. **Waste Management**, [s.l.], v.34, n.1, p.204-209, January, 2014.
- YU, Q.; LIU, R.; LI, K.; MA, R. A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v.107, p. 51-58, June, 2019.
- ZEYNALI, R.; KHOJASTEHPOUR, M.; EBRAHIMI-NIK, M. Effect of ultrasonic pre-treatment on biogas yield and specific energy in anaerobic digestion of fruit and vegetable wholesale Market waste. **Sustainable Environment Research**, [s.l.], v. 27, n.6, p. 259-264, November, 2017.
- ZHANG D.; FENG Y., HUANG H., KHUNJAR W., WANG Z-W. Recalcitrant dissolved organic nitrogen formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge, **Environment International**, [s.l.], v.138, p. 105629, May, 2020.
- ZHANG, G.; ZHANG, P.; YANG, J.; LIU, H. Energy-efficient sludge sonication: power and sludge characteristics. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n.18, p. 9029-9031, December 2008.
- ZHANG, L.; ZHU, K.; LI, A. Differentiated effects of osmoprotectants on anaerobic syntrophic microbial populations at saline conditions and its engineering aspects. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v.288, p. 116-125, March, 2016.
- ZHANG, S.; GUO, H.; DU, L.; LIANG, J.; LU, X.; LI, N.; ZHANG, K. Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion: focused on high-solid state. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.185, p. 171-177, June, 2015.
- ZHAO, J.; LIU, Y.; WANG, D.; CHEN, F.; LI, X.; ZENG, G.; YANG, Q. Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion. **Waste Management**, [s.l.], v.67, p. 308-314, September, 2017.
- ZHAO, X.; SUN, Q.; QIN, Z.; LIU, K.; KONG, B. Ultrasonic Pretreatment promotes diacylglycerol production from lard by lipase-catalysed glycerolysis and its physicochemical properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v.48, p.11-18, November, 2018.
- ZONTA, Z.; ALVES, M. M.; FLOTATS, X.; PALATSI, J. Modeling inhibitory effects of long chain fatty acid sinthean aerobic digestion process. **Water Research**, [s.l.], n.47, v.3, p.1369-1380, March, 2013.
- ZOU, X.; YANG, R.; ZHOU, X.; CAO, G.; ZHU, R.; OUYANG, F. Effects of mixed alkali-thermal pretreatment on anaerobic digestion performance of waste activated sludge. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v.259, n.20, p.120940, June, 2020.

Apêndice A: Fotografia da primeira fase: lodo de flotador de abatedouro de frango pré-tratado com a base (Q0,60 - 0,60 gNaOH/gSVsubstrato), sem pré-tratamento (Controle) e pré-tratado com calor (T190 – temperatura a 190 °C).

