

CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA SENAI: CENTRO DE TECNOLOGIA DA
INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL

CAIO PANETO DIB MELO

Análise do reaproveitamento da casca de laranja e do biogás gerado

Rio de Janeiro
2021

Caio Paneto Dib Melo

Análise do reaproveitamento da casca de laranja e do biogás gerado

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador(a): Elene de Souza Freitas

Coorientador(a): Héctor Napoleão Cozendey da Silva

Rio de Janeiro

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Melo, Caio Paneto Dib.

Análise de reaproveitamento da casca de laranja e do biogás gerado / Caio Paneto Dib Melo. – 2021.
97 f. ; 30 cm.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – SENAI CETIQT, Rio de Janeiro, 2021.

1.Laranja. 2.Biodigestão Anaeróbia. 3.D-Limoneno. 4. Economia Circular. I. Freitas, Elene de Souza (Orientador). II. Silva, Héctor Napoleão Cozende (Coorientador). III. SENAI CETIQT. IV. Título.

Caio Paneto Dib Melo

Análise do reaproveitamento da casca de laranja e do biogás gerado

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Aprovada em:

Aprovado por*:

Orientador: Prof^ª Elene de Souza Freitas, M.Sc .

Coorientador: Prof^º Héctor Napoleão Cozendey da Silva, D.Sc

Banca Examinadora*:

Alex Vazzoler, Dsc., SENAI/CETIQT

Letícia Quinello Pereira, D.Sc., SENAI/CETIQT

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves, Msc., UFRJ

* As assinaturas foram geradas eletronicamente no site <https://www.assinaturagratias.com/>, e encontram-se no final do documento.

Rio de Janeiro

2021

Dedicado à minha família, amigos e professores

AGRADECIMENTOS

À minha família, Deus e todos que contribuíram para desenvolver esse trabalho

“Si vis pacem, para bellum”

RESUMO

Atualmente, a crescente preocupação ambiental aliada a um cenário de crise na matriz energética mundial impulsiona uma busca por fontes renováveis de energia e modelos mais sustentáveis de negócio. Entre as principais frutas cultivadas no mundo, a laranja se destaca como uma das mais consumidas. Os resíduos provenientes do beneficiamento da laranja na indústria de suco geralmente são a casca, polpa, membranas e sementes. Esses resíduos, que normalmente são descartados, possuem em sua composição diversos componentes com potencial econômico e aplicação industrial. Visando a redução de impactos ambientais e uma agregação de valor a um subproduto antes descartado, métodos alternativos de reaproveitamento têm sido estudados, dentre os quais se pode citar sua utilização como biocombustíveis. Um método para a produção de biocombustível é a biodigestão anaeróbia, que tem como produtos o biogás e o digestato. A laranja, no entanto, apresenta alto teor de óleos essenciais, entre eles o D-Limoneno, que podem ser prejudiciais a biodigestão. Para tal intuito, o presente trabalho tem como objetivo analisar os modelos de economia circular e biodigestão anaeróbia no processo de obtenção de suco de laranja, mediante uma pesquisa bibliográfica, para avaliar os possíveis tratamentos empregados para contornar a inibição do D-Limoneno, e sugerir um ciclo fechado nos termos da economia circular para reaproveitamento de resíduos da produção de suco de laranja. Foi observado nos modelos estudados de biorefinaria que os pré-tratamentos convencionais para recuperação do D-Limoneno representam um grande custo energético para o processo, tornando necessária a pesquisa de métodos alternativos como a extração por micro-ondas. Embora a pesquisa do tema tenha aumentado consideravelmente na última década, ainda são necessários mais estudos para desenvolver um modelo que seja economicamente e ambientalmente sustentável.

Palavras-chave: Laranja, Biodigestão anaeróbia, D-Limoneno, Economia circular.

ABSTRACT

Nowadays, the growing environmental concern combined with a crisis scenario in the global energy matrix stimulate a search for renewable energy sources and more sustainable business models. Among the main cultivated fruits in the world, orange stands out as one of the most consumed. Orange waste from processing of oranges in the juice industry usually are peel, pulp, membranes and seeds. These residues, which are usually discarded, have in their composition several compounds with economic potential and industrial application.

With the aim of reducing environmental impacts and adding value to a previously discarded subproduct, alternative methods of reuse have been studied, including its use as biofuels. One of the treatments to biofuels production is anaerobic digestion, which produces biogas and digestate. Orange, however, has a high content of essential oils, D-Limonene among them, which can be harmful to biodigestion. For this purpose, the present thesis aims to analyse the circular economy models and anaerobic biodigestion in orange juice process, through a bibliographical research, to evaluate the possible treatments used to circumvent the inhibition of D-Limonene, and suggest a closed cycle in circular economy concept to reuse of orange juice waste. It was observed in the studied biorefinery models that the conventional pre-treatments for recovery of D-Limonene represent a great energy cost for the process, making it necessary to research for alternative methods, such as micro-wave extracion. Although research on the subject has increased considerably in the last decade, further studies are needed to develop an economically and environmentally sustainable model.

Keywords: Orange, anaerobic digestion, D-limonene, circular economy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção do suco de laranja concentrado e congelado (FCOJ) e dos subprodutos gerados	22
Figura 2 - Matriz elétrica brasileira (Oferta Interna de Energia Elétrica por fonte).....	25
Figura 3 - Definições da economia circular	27
Figura 4 - Diagrama das etapas do processo da digestão anaeróbia.....	30
Figura 5 - Conversão de metano: (a) Formação de metano pelo acetato; (b) formação de metano pelo dióxido de carbono. CoA = coenzima A; CoM = coenzima M.	32
Figura 6 - Pontos importantes para escolha do sistema de biodigestão	37
Figura 7 - Aproveitamento energético para o biogás e biometano.....	38
Figura 8 - Estrutura molecular do Limoneno	40
Figura 9 - Ordem da metodologia do estudo	46
Figura 10 - Ilustração da rede de cooperação entre os autores na área de pesquisa.....	51
Figura 11 - Modelo de reaproveitamento de resíduos do processo de produção do suco de laranja	70
Gráfico 1 - Exportação brasileira de suco de laranja em toneladas de FCOJ (Suco de laranja concentrado e congelado, do inglês Frozen Concentrated Orange Juice) a 66 ° BRIX.....	21
Gráfico 2 - Quantidade de documentos por ano após seleção inicial de documentos.....	50
Gráfico 3 - Quantidade de documentos por país após seleção inicial de documentos	52
Gráfico 4 - Porcentagem de pré-tratamentos utilizados de acordo com a quantidade de documentos analisados	55
Gráfico 5 - Porcentagem de pré-tratamentos nos modelos de economia circular e biodigestão estudados	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Intervalos de temperatura da digestão anaeróbia.....	33
Tabela 2 - Quantidade de documentos por base de dados	48
Tabela 3 - Quantidade de documentos totais utilizados após seleção	49
Tabela 4 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e principais pré-tratamentos utilizados	54
Tabela 5 - Principais modelos de Economia Circular e biodigestão anaeróbia.....	60
Tabela 6 - Potencial de aquecimento global (GWP) nas biorefinarias	66
Tabela 7 - Preço total dos produtos gerados nas biorefinarias	68
Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
CETIQT	Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (do inglês, <i>United States Department of Agriculture</i>)
EMF	Ellen MacArthur Foundation
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
SV	Sólidos Voláteis
OLR	Taxa de Carregamento Orgânico (do inglês, <i>Organic Loading Rate</i>)
GWP	Potencial de Aquecimento Global (do inglês, <i>Global Warming Potential</i>)

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	15
1.1. INTRODUÇÃO	15
1.2. OBJETIVOS	17
1.2.1. Objetivo Geral	17
1.2.2. Objetivos Específicos	17
1.3. JUSTIFICATIVA	18
1.4. DELIMITAÇÃO	19
2. CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. A LARANJA	20
2.1.1. A história da laranja	20
2.1.2. Resíduos da agroindústria de laranja	21
2.1.3. Características físico-químicas dos resíduos da laranja	23
2.1.4. Potencial energético dos resíduos de laranja	25
2.2. ECONOMIA CIRCULAR	25
2.2.1. Economia circular no Brasil e no mundo	27
2.2.2. Economia Circular e biodigestão	28
2.3. BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	30
2.3.1. Hidrólise	31
2.3.2. Acidogênese	31
2.3.3. Acetogênese	31
2.3.4. Metanogênese	32
2.3.5. Principais fatores que influenciam a biodigestão anaeróbia	33
2.3.5.1. Temperatura	33
2.3.5.2. Alcalinidade e pH	35
2.3.5.3. Teor de nutrientes	35
2.3.5.4. Potencial redox	35

2.3.6.	Biodigestor	36
2.3.7.	Produção e utilização do biogás	37
2.3.8.	Digestato	39
2.4.	PRÉ-TRATAMENTO DO D-LIMONENO	39
2.4.1.	Prensagem a frio	41
2.4.2.	Explosão a vapor	41
2.4.3.	Extração Sólido-Líquido – Extração de Soxhlet	42
2.4.4.	Hidrodestilação	43
2.4.5.	Destilação por arraste a vapor	43
2.4.6.	Extração por micro-ondas	43
2.4.7.	Co-digestão	44
3.	CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	46
3.1	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	46
3.1.1	Levantamento de dados	47
3.2	ANÁLISE DE DADOS	48
3.3	SUGESTÃO DE MODELO PARA REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS	49
4.	CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1.	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	50
4.1.1.	Levantamento de dados	50
4.2.	ANÁLISE DE DADOS	53
4.2.1.	Pré-tratamento do D-Limoneno	53
4.2.2.	Modelos de Economia Circular	59
4.2.3.	Sugestão de modelo para reaproveitamento de resíduos	69
5.	CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS	72
5.1.	CONCLUSÃO	72
5.2.	SUGESTÕES FUTURAS	72
	REFERÊNCIAS	74

APÊNDICE A – Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados..87

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

As frutas cítricas estão entre as principais frutas cultivadas no mundo, principalmente nas regiões tropicais e subtropicais, tendo a laranja como a principal fruta cítrica com cerca de 70% do total produzido. O Brasil domina o mercado da laranja, processando cerca de 47% das frutas cítricas do mundo, seguidos pelos Estados Unidos com 29%. Segundo relatório do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (do inglês, *United States Department of Agriculture* - USDA), na temporada 2020/21 a produção de laranja no Brasil está estimada para 16,9 milhões de toneladas, apresentando um crescimento de 14 % em comparação com o ciclo anterior (SHARMA *et al.*, 2017; USDA, 2021).

O principal produto comercial obtido da laranja é o suco, no entanto o processo de fabricação é responsável pela geração de aproximadamente 50 a 60 % de resíduos e subprodutos, tais como óleos essenciais, D-limoneno, águas residuais, o farelo de polpa cítrica. A estimativa de geração desse resíduo se dá em torno de 15 a 25 milhões de toneladas por ano (ANTUNES *et al.*, 2015; MARTÍN *et al.*, 2008).

O resíduo da laranja no processo da indústria do suco é geralmente composto por casca (flavedo e albedo), polpa, membranas e sementes. A alta umidade do resíduo é um dos fatores que dificulta seu aproveitamento, acarretando em problemas de coleta, transporte e armazenamento. Os métodos tradicionais de reaproveitamento do resíduo, como produção de ração animal, incineração ou compostagem, não são viáveis ambientalmente (MARTÍN *et al.*, 2008; SILES *et al.*, 2016; SANTOS, 2016).

Visando a redução de impactos ambientais, surge a necessidade de desenvolver novos métodos e modelos de produção de maneira eficiente, ambientalmente e economicamente sustentáveis. Dentre as soluções propostas, encontra-se o conceito e modelo de Economia circular, que têm como objetivo reestruturar o modelo produtivo propondo a reinserção dos materiais no ciclo produtivo, oferecendo um ciclo de vida maior e possibilidade de restauração, reparação e atualização aos produtos, serviços e processos industriais, proporcionando melhorias na eficiência do ciclo de produção em oposição ao modelo atual produtivo linear,

que se baseia em um sistema de produzir, utilizar e descartar (FOSTER, ROBERTO, IGARI, 2016; OLIVEIRA, LAGO, 2018; EMF, 2017).

Devido às grandes quantidades de resíduos produzidos e as grandes distâncias das propriedades rurais ao centro industrial, reinserir esse resíduo no ciclo produtivo se converte em um problema logístico. Os resíduos cítricos possuem características ideais para conversão em biocombustíveis, como a presença de elevado teor de carboidratos solúveis e insolúveis e fácil biodegradação. A biodigestão anaeróbia é indicada e vem sendo utilizada como um processo-chave para desenvolvimento da economia circular na área rural, visto que os resíduos agroindustriais são apontados como excelente biomassa potencial para produção de energia. A biodigestão anaeróbia pode ser definida como a decomposição de matéria-prima orgânica que ocorre na ausência de oxigênio, através da ação de bactérias metanogênicas, gerando como produtos finais o biogás e biofertilizantes (SANTOS *et al.*, 2020; SANTOS, 2016).

Assim sendo, a biodigestão anaeróbia dos resíduos da casca de laranja aparece como solução para transformação em produtos de alto valor agregado e um método alternativo que possibilitaria uma redução dos danos causados pelo seu acúmulo na natureza, se inserindo nas estratégias da economia circular. O biogás produzido pela biomassa residual da laranja é viável para atender as demandas energéticas nas próprias fábricas, podendo ser utilizada em aquecimento, iluminação, geradores de energia elétrica e em motores, e o efluente (digestato) pode ser reaproveitado como biofertilizante, resultando em sustentabilidade energética para a agricultura e benefícios ambientais (SANTOS, 2016; TOLLER, 2016; WIKANDARI *et al.*, 2015).

Diante do que foi abordado, o presente trabalho tem como proposta analisar os modelos de economia circular e biodigestão anaeróbia de resíduos da produção de suco de laranja, por intermédio de pesquisa bibliográfica, para analisar possíveis pré-tratamentos e identificar tendências e desafios na implantação de um modelo no processo. Com base na pesquisa bibliográfica e na análise realizada, o objetivo final é sugerir um método de reaproveitamento para esses resíduos.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é sugerir um ciclo fechado sob abordagem da economia circular, para reaproveitamento dos subprodutos do processo, com o intuito de incorporar valor econômico ao resíduo e reinserir o mesmo no ciclo produtivo como matéria prima.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Identificar os principais métodos de biodigestão anaeróbia dos resíduos da produção de suco de laranja, assim como suas limitações
- Avaliar a influência do D-Limoneno e os pré-tratamentos utilizados na biodigestão
- Analisar os principais modelos de economia circular em conjunto com a biodigestão

1.3. JUSTIFICATIVA

A alta quantidade de resíduos gerados no processo de fabricação do suco de laranja aliada a grande produção do mesmo no Brasil torna sua reutilização como biomassa e substrato para produção de energia uma alternativa viável, por sua alta disponibilidade de nutrientes e por possuírem alto teor orgânico, tanto para gerar produtos de maior valor agregado quanto para reduzir danos ambientais ocasionados pela agroindústria (SANTOS, 2016; SANTOS *et al.*, 2021).

Atualmente, o cenário da matriz energética brasileira é de crise e instabilidade, devido ao aumento da necessidade por combustíveis fósseis, tornando necessária uma busca por fontes alternativas de energia renovável e limpa, e uma reestruturação do modelo produtivo, visto que o modelo atual linear está esgotando os recursos do planeta (FOSTER, ROBERTO, IGARI, 2016; BORSCHIVER; TAVARES, 2018).

A biodigestão anaeróbia é um processo estabelecido e uma rota viável para tratamento de diversos resíduos agroindustriais, como o bagaço de laranja, e consiste na conversão da biomassa em biogás, gerando também um efluente rico em nutrientes (digestato). O biogás pode ser aproveitado para gerar energia elétrica na própria planta industrial, e o digestato pode ser utilizado como biofertilizante. A biodigestão permite também a possibilidade de obtenção de créditos de carbono, reduzindo as emissões de gases do Efeito Estufa, que podem ser comercializados no mercado internacional (CARVALHO, 2020; SANTOS *et al.*, 2018).

Dessa forma, a utilização de biodigestores pode contribuir na construção de um modelo de produção nos moldes da economia circular para os produtores agrícolas, eliminando a ideia de geração de resíduos, visto que os recursos são geridos de forma circular, promovendo a reutilização, remanufatura e recondicionamento de produtos. É necessário o estudo desse modelo, visando melhorar a eficiência da gestão dos recursos econômicos da agroindústria cítrica, sendo relevante para o desenvolvimento sustentável e para melhorar a eficiência do ciclo produtivo, transformando um produto em fim de vida útil em matéria-prima para um novo produto e energia (CORTEZ *et al.*, 2020; CARVALHO, 2020).

1.4. DELIMITAÇÃO

Atualmente, diversos autores estudam a reutilização dos resíduos agrícolas gerados pelo processamento de frutas. O presente trabalho delimita-se a analisar a biodigestão anaeróbia como alternativa para valorizar os resíduos cítricos, restringindo-se a laranja, através de análise de tratamentos com enfoque na relação da economia circular com a biodigestão, visando otimizar a recuperação de energia e recursos desta biomassa residual da indústria alimentar, de maneira sustentável.

2. CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A LARANJA

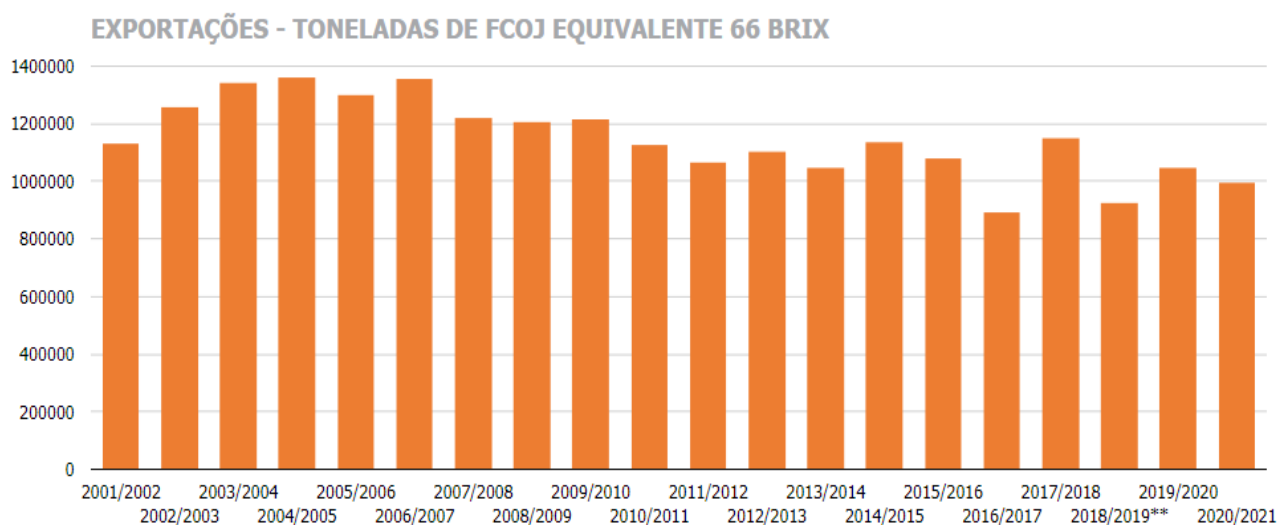
2.1.1. A história da laranja

O cultivo de laranjas data inicialmente de cerca de 2500 a.C na China, também sendo encontradas em Assam, na Índia e em Myanmar. A laranja chegou às Américas por meio de Cristóvão Colombo em 1493, transportando sementes das Ilhas Canárias para o território hoje ocupado pelo Haiti e República Dominicana e hoje é uma das principais frutas cultivadas no mundo (UFRGS SEAD, 2010).

O Brasil é o maior produtor e exportador de laranjas do mundo. O estado de São Paulo é responsável por maior parte da produção nacional e apresentou produção de 12,708 milhões de toneladas em 2019 (USDA, 2021; EMBRAPA, 2019; IBGE, 2019).

O Brasil é o maior produtor de suco de laranja do mundo, destinando mais de 70 % das laranjas produzidas para o processo de fabricação do suco, exportando aproximadamente 98% dessa produção, como demonstrado no Gráfico 1 (CITRUSBR, 2021; USDA, 2021).

Gráfico 1 - Exportação brasileira de suco de laranja em toneladas de FCOJ (Suco de laranja concentrado e congelado, do inglês *Frozen Concentrated Orange Juice*) a 66 ° BRIX¹



Fonte: CITRUSBR (2021)

Na safra de 2017-2018, o Brasil exportou para o exterior cerca de 1,15 milhões de toneladas de suco de laranja concentrado. A produção de laranja no país é concentrada geograficamente no estado de São Paulo e no Triângulo Mineiro, recebendo a denominação de Cinturão Citrícola. O Cinturão Citrícola é responsável por cerca de 80 % da produção nacional (CITRUSBR, 2021).

2.1.2. Resíduos da agroindústria de laranja

A produção de suco de laranja gera grandes quantidades de resíduos. No Brasil, são produzidos cerca de dez milhões de toneladas de resíduos. Após a extração, aproximadamente 40-60% do peso da fruta é descartado como bagaço, composto de casca, semente e polpa, e na ausência de um tratamento adequado podem ocasionar grandes danos ao meio ambiente devido à elevada facilidade de fermentação e biodegradabilidade (ALEXANDRINO *et al.*, 2007; CYPRIANO *et al.*, 2017; SANTOS, 2019).

1 [°]Brix: A escala Brix é utilizada na indústria de alimentos para medir a quantidade aproximada de sólidos solúveis (como açúcar ou sacarose) em sucos de fruta, bem como em outras soluções.

FMC (Food Machinery Company) para espremer a fruta e retirar o suco (YAMANAKA, 2005; ZEMA *et al.*, 2019).

Os principais subprodutos e resíduos do processamento industrial de suco (FCOJ) são o bagaço de laranja (contendo casca), os óleos essenciais (contendo D-limoneno) e pulp-wash. Destaca-se que esses subprodutos possuem valor comercial grande potencial lucrativo. O farelo de polpa cítrica, um subproduto oriundo do bagaço de laranja obtido através do tratamento de resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco, pode ser peletizado e destinado à pecuária como complemento de ração animal (PETRY, 2011; PEREIRA, MOTTA, 2020).

O pulp-wash, que é um suco de grau inferior resultante da polpa retirada no processo de ajuste do teor de polpa do suco, pode ser utilizado como agente de turbidez em bebidas ou biodegradado para produzir enzimas lignocelulolíticas (YAMANAKA, 2005; ALEXANDRINO *et al.*, 2007)

Os óleos essenciais extraídos das cascas de laranja, como o D-Limoneno, possuem diversas aplicações industriais e podem ser utilizados como agentes flavorizantes e conservantes em bebidas, sorvetes e outros alimentos ou na fabricação de medicamentos e cosméticos (FARIAS *et al.*, 2016; PEREIRA, MOTTA, 2020; PANWAR *et al.*, 2021).

As águas residuais de processamento são efluentes líquidos provenientes de diversas etapas do ciclo produtivo, como lavagem de frutas e do maquinário, extração do suco, secagem e esfriamento da casca. O descarte indevido desse tipo de resíduo pode acarretar em sérios problemas ambientais, devido à presença de alta matéria orgânica, óleos essenciais, baixo pH e alto teor de sólidos em suspensão (ZEMA *et al.*, 2019; CORSINO *et al.*, 2021; PANWAR *et al.*, 2021).

2.1.3. Características físico-químicas dos resíduos da laranja

O bagaço de laranja (resíduo gerado pela extração do suco), no qual está contido a casca da mesma, contém aproximadamente 50% do total da fruta. Estes resíduos apresentam como características pH ácido entre 3 e 4, teor de água de 80-90 % e alta concentração de compostos orgânicos (SANTOS, 2016; RUIZ, FLOTATS, 2016).

A utilização dos resíduos cítricos como ração para gado, geralmente sendo prensados, desidratados e peletizados para facilitar o manuseio e transporte, é possível por causa de seu

elevado teor de carboidratos e seu baixo nível de lignificação, que caracterizam aos mesmos um valor nutritivo. Essas características também tornam o resíduo cítrico um bom substrato para a compostagem. As principais limitações da compostagem são: o baixo pH, presença de óleos essenciais e uma rápida taxa de biodegradação, que pode causar problemas anaeróbicos. Os tratamentos térmicos como incineração, pirólise e gaseificação são outras possíveis alternativas para destinação final desses resíduos, contudo, também não são recomendados devido à alta umidade, ao alto custo financeiro e à localização dos grandes centros produtores (áreas agrícolas nas quais não há infraestrutura ou mercado consumidor para aquecimento urbano) (BENEVIDES, 2015; RUIZ, FLOTATS, 2016; CYPRIANO *et al.*, 2017; NEGRO *et al.*, 2017).

Devido ao elevado custo desses métodos tradicionais de reaproveitamento, há interesse das empresas em investir em rotas alternativas para o bagaço de laranja. Em razão de suas características como elevada umidade, elevado teor de polímeros de carboidratos (solúveis e insolúveis), elevado teor de sólidos voláteis e fácil degradação, o aproveitamento desses resíduos como biomassa para produção de energia na conversão em biocombustíveis biológicos, como etanol e biogás, surge como uma alternativa viável (SANTOS, 2019; SANTOS *et al.*, 2021).

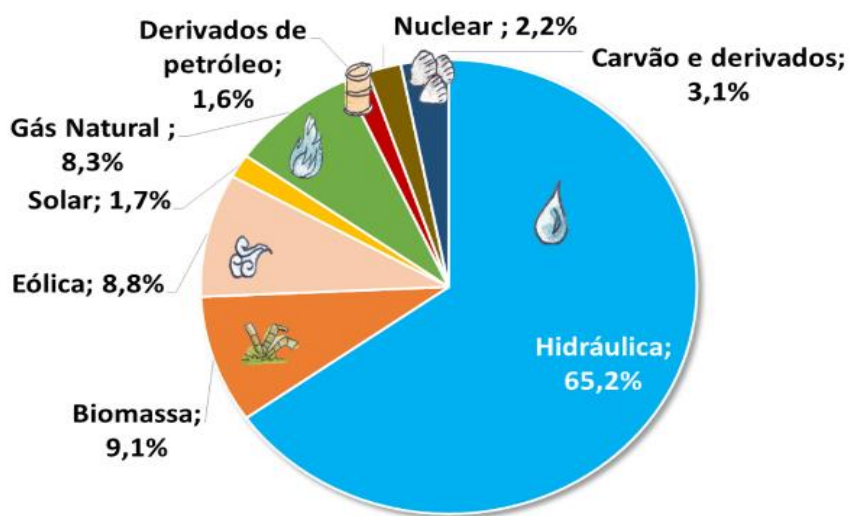
No entanto, o bagaço de laranja possui também características que podem ser desvantajosas e prejudiciais ao processo de digestão anaeróbia, como o pH ácido (3-4) e alto conteúdo de material lignocelulósico. Além disso, possui quantidade significativa de óleo essencial (D-limoneno) nas cascas que pode dificultar a biodegradação e inibir alguns processos biológicos. Entretanto, a utilização na digestão anaeróbia é viável, desde que seja utilizado um inóculo anaeróbio apropriado ou que se realize um pré-tratamento (RUIZ, FLOTATS, 2016; CALABRÒ, PAONE, KOMILIS, 2018; SANTOS, 2019; ROSAS-MENDOZA *et al.*, 2021).

Embora diversos autores (WILKINS *et al.*, 2007; POURBAFRANI, 2010; CYPRIANO, 2015; ANTUNES *et al.*, 2015) tenham realizado com êxito a obtenção de etanol a partir de resíduos de laranja, a fabricação de bioetanol requer um investimento muito grande e não é tão eficaz energeticamente quanto a produção de metano para geração de energia através da biodigestão anaeróbia. Estima-se que a energia gerada pelo bioetanol é de 300 kWh por tonelada de resíduo, enquanto a da biodigestão é de 700 kWh por tonelada. A biodigestão anaeróbia também é capaz de produzir um digestato que pode ser reutilizado como biofertilizante (RUIZ, FLOTATS, 2016; SANTOS, 2016; DE LA TORRE *et al.*, 2019).

2.1.4. Potencial energético dos resíduos de laranja

No Brasil, a utilização de biomassa como fonte de energia é pequena, conforme demonstrado na Figura 2, quando comparado a outras fontes de energia.

Figura 2 - Matriz elétrica brasileira (Oferta Interna de Energia Elétrica por fonte)



Fonte: Balanço Energético Nacional (2021)

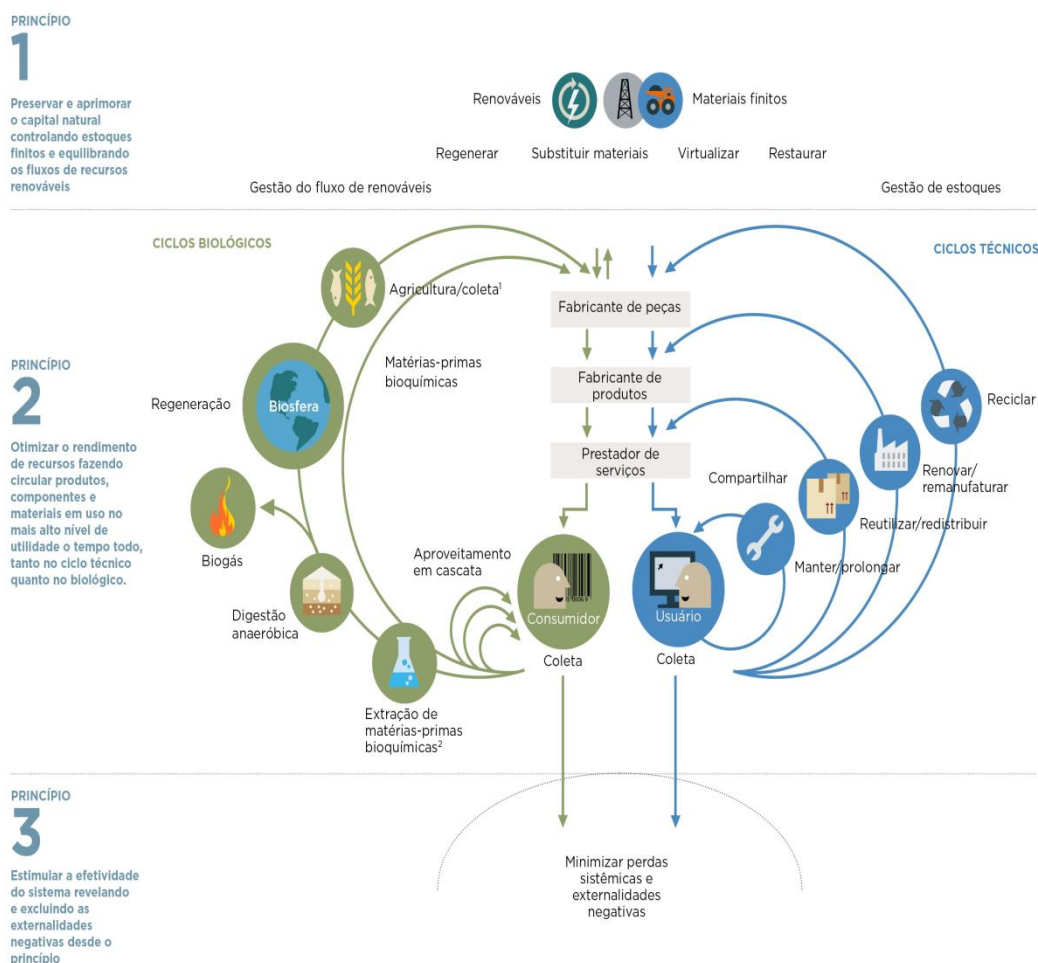
De acordo com o Balanço Energético Nacional 2021, na matriz elétrica brasileira, a fonte de energia mais utilizada é a hídrica que representa cerca de 65,2%, seguida pela biomassa com 9,1 % e a eólica com 8,8 %. As fontes de biomassa utilizadas na matriz energética são de diversas fontes. Devido ao aumento da demanda pelos combustíveis fósseis, o setor vem incentivando a procura por novas fontes de energia renovável e limpa, e o Brasil tem se mostrando um país com grande potencial na produção de energia alternativa da biomassa, pois apresenta ótimas condições naturais (clima e solo) e geográficas (intensa radiação solar) para o cultivo de frutas cítricas, além de ser um dos principais produtores (CYPRIANO *et al.*, 2017; SANTOS, 2019).

2.2. ECONOMIA CIRCULAR

O processo produtivo linear, característico da indústria desde a Revolução Industrial, se baseia em um sistema de produzir, utilizar e descartar, caracterizando impactos ambientais irreversíveis aos ecossistemas e esgotamento dos recursos do mundo. Novas abordagens e modelos surgiram, visando uma produção mais sustentável e menos destrutiva. Entre elas, o conceito de economia circular vem se destacando e sendo pesquisado e incentivado em diversos países, através de políticas públicas e iniciativas que promovam uma transição para o modelo circular que busca reestruturar o modelo produtivo (EMF, 2017; OLIVEIRA, LAGO 2018; KORHONEN, HONKASALO, SEPPÄLÄ, 2018).

A abordagem da economia circular tem como objetivo um crescimento econômico contínuo, aproveitando os recursos naturais e otimizando a eficiência do sistema, focando em gerar benefícios para a sociedade e em conceber oportunidades econômicas, propondo o reaproveitamento de resíduos para criação de novos produtos, em oposição ao processo produtivo linear. Todas as etapas do processo produtivo são englobadas na economia circular, de forma que os processos, serviços e produtos sejam caracterizados para serem mais duráveis, reparáveis e atualizáveis, oferecendo um ciclo de vida maior aos produtos e serviços (EMF, 2017; OLIVEIRA, LAGO 2018).

O modelo de economia circular detalha o uso dos materiais na economia em dois tipos de fluxos: ciclos de nutrientes biológicos e técnicos. Os ciclos de nutrientes biológicos, que constitui os materiais renováveis e biodegradáveis, regeneram os sistemas vivos e são capazes de reconstruir o capital natural, através da intervenção humana ou na ausência da mesma. No ciclo técnico, ocorre recuperação e restauração de produtos, componentes e materiais por meio de processos tecnológicos como reuso, reparo, remanufatura ou reciclagem, exigindo investimento em inovação. Somente nos ciclos biológicos efetivos, o consumo é realizado. Os alimentos são projetados e programados para retornar ao sistema, por meios de processos como a compostagem e a digestão anaeróbia. A Figura 3 ilustra a diferença entre o ciclo técnico e o ciclo biológico, ressaltando ainda os três princípios que regem a Economia Circular (EMF, 2017; OLIVEIRA, LAGO, 2018).

Figura 3 - Definições da economia circular

Fonte: EMF (2017)

Como demonstrado na Figura 3, o ciclo da Economia Circular consiste em um desenvolvimento contínuo, preservando e aprimorando o capital natural, otimiza a produção de recursos, ao oferecer diversos mecanismos de criação de valor. Os recursos são utilizados pelo maior tempo possível, com o máximo valor extraído deles durante o uso, e os materiais e recursos são recuperados e regenerados no final de cada vida útil (EMF, 2017; BLADES *et al.*, 2017; PEREIRA, MOTTA, 2020).

2.2.1. Economia circular no Brasil e no mundo

Os requisitos legais têm ampla atuação no incentivo à Economia Circular. É necessária a participação concreta da gestão pública e de líderes empresariais para garantir mudanças a longo prazo e acelerar a transição para o modelo circular, por meio de políticas públicas (BORSCHIVER, TAVARES, 2018).

Na China, por meio da aprovação em 2008 da Lei de Promoção da Economia Circular, o governo estimula a economia circular por meio do estabelecimento de redes de crédito, benefícios fiscais, rede de investidores e transparência com os consumidores e um dos materiais mais frequentes em fechamentos de ciclo é a biomassa agrícola (AZEVEDO, 2015; FOSTER, ROBERTO, IGARI, 2016).

A União Europeia lançou em 2018 um Plano de Ação para a Economia Circular com metas e propostas legislativas a serem atingidas pelos países até 2020, 2030 e 2050 (BORSCHIVER, TAVARES, 2018; KORHONEN, HONKASALO, SEPPÄLÄ, 2018).

No caso do Brasil, no qual se tem uma matriz energética elétrica bastante dependente de fontes fósseis e recursos hídricos, torna-se necessário a adoções de medidas similares para fomentar o crescimento do país ao desenvolvimento sustentável frente ao contexto mundial. A indústria brasileira percebeu essa mudança e pode-se notar o começo para uma transição na introdução da Economia Circular no Mapa Estratégico da Indústria 2018 – 2022 desenvolvido pela CNI. De acordo com a Ellen MacArthur Foundation (EMF) (2017), para acelerar a transição, o Brasil deve ampliar as condições de inovação para o desenvolvimento e crescimento dos Sistemas de Negócios Circulares. Explorando esse contexto, em conjunto com a biodiversidade, diversidade sociocultural, cultura de inovação e empreendedorismo, o país tem a capacidade de se tornar referência na inovação e geração de valores econômico, ambiental e social do século XXI (BORSCHIVER, TAVARES, 2018; CNI, 2018).

2.2.2. Economia Circular e biodigestão

O modelo linear de produção apresenta como característica negativa um elevado desperdício de energia, ou dissipando energia elétrica ao longo do processo ou tendo a mesma incorporada aos produtos descartados no final de sua vida útil. A economia circular, por outro lado, apresenta como objetivo reduzir a utilização de energia por unidade de produção, acelerando a transição para a energia renovável, tratando tudo envolvido no processo como um recurso valioso. Uma transição para um sistema de produção de energia de base biológica e

renovável ajudaria a equilibrar melhor a situação do fornecimento de energia em todo o mundo (RIBEIRO, KRUGLIANSKAS, 2014; OLIVEIRA, LAGO, 2018; FAGERSTRÖM *et al.*, 2018)

Dentre as alternativas de tratamento para reaproveitamento de resíduos agrícolas, a biodigestão é uma das mais pesquisadas e estimuladas, principalmente em zonas rurais. Um modelo agrícola circular que fomenta a implantação e utilização de biodigestores apresenta vantagens como: produção de biocombustíveis e de energias renováveis; economia financeira para os agricultores; tratamento sustentável e reciclagem de produtos orgânicos; menos poluição do ambiente do ar e da água; economias locais/rurais melhoradas (FAGERSTRÖM *et al.*, 2018; CORTEZ *et al.*, 2020).

A flexibilidade do sistema de digestão anaeróbia e sua capacidade de digerir uma grande variedade de matérias-primas orgânicas, ao mesmo tempo em que proporciona produtos de maior valor agregado, garante a função da digestão anaeróbia como um processo fundamental no desenvolvimento da economia circular na indústria agroalimentar. A utilização de resíduos como matéria-prima transforma um produto em fim de vida útil no início de novos produtos e energias renováveis, realizando um ciclo fechado e possibilitando a capacidade de mais regiões se tornarem autossustentáveis (FAGERSTRÖM *et al.*, 2018; ANTONIOU *et al.*, 2019; CORTEZ *et al.*, 2020).

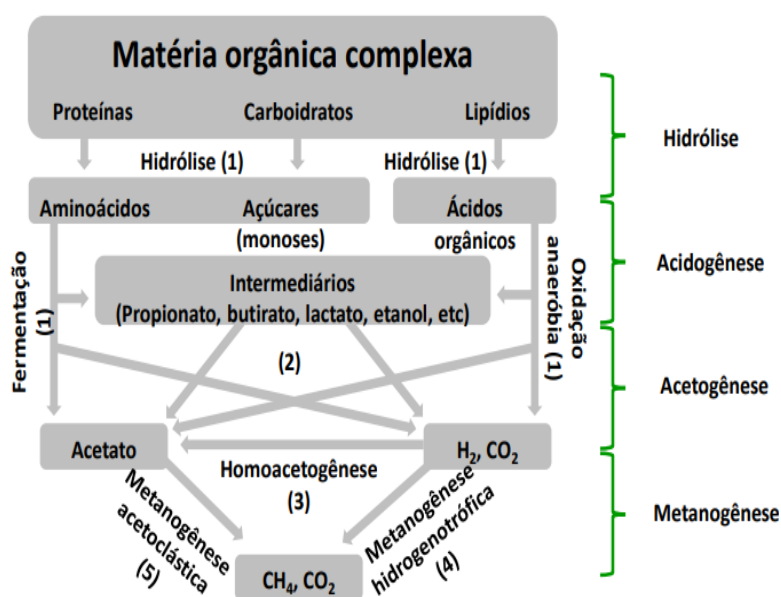
A possibilidade de revender o digestato como biofertilizante, com ou sem posterior tratamento, é mais um exemplo de vantagem da correlação entre biodigestão e economia circular, sendo relatado com sucesso em diversos estudos. Outra vantagem considerável na utilização de biodigestores no sistema de economia circular, é a capacidade para a redução dos gases do efeito estufa (CH_4 , CO_2 , NO_x), ao mesmo tempo em que se fornece uma energia limpa e renovável. Na Suécia, por exemplo, a planta de biogás na cidade Linköping, controlada pela Svensk Biogas, reduziu as emissões de CO_2 e NO_x em mais de 9 mil toneladas e 1,2 toneladas por ano (BLADES *et al.*, 2017; BORSCHIVER, TAVARES, 2018; FAGERSTRÖM *et al.*, 2018; ANTONIOU *et al.*, 2019; CORTEZ *et al.*, 2020).

No Brasil, a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) e o SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas) possuem projetos de incentivo e apoio para a implantação de biodigestores de pequena escala em fazendas (CORTEZ *et al.*, 2020).

2.3. BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia pode ser definida como uma conversão biológica de matéria-prima orgânica, realizado por diferentes espécies de bactérias que operam de forma simbiótica e interdependente. Seus principais produtos são o biogás, cuja composição apresenta principalmente gás carbônico e metano, mas também traços de nitrogênio, hidrogênio e gás sulfídrico, e o digestato, que é um resíduo rico em húmus e nutrientes. As etapas do processo de biodigestão são representadas na Figura 4, sendo possível executar todas as etapas em um mesmo reator ou dividir o processo em dois reatores (processo bifásico ou digestão em dois estágios) (JENDE *et al.*, 2015; TOLLER, 2016; CARVALHO, 2020).

Figura 4 - Diagrama das etapas do processo da digestão anaeróbia



Fonte: EMBRAPA (2018)

A digestão anaeróbia ocorre em ambientes sem a presença de oxigênio e pode ser dividido em quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. As bactérias são classificadas de acordo com a temperatura de operação (mesofílicas entre 25 e 45 °C; e termofílicas entre 45 e 65-75 °C) e quanto ao metabolismo (bactérias anaeróbias facultativas – ocorrem nas primeiras etapas do processo, hidrólise e acidogênese; e bactérias estritamente anaeróbias – ocorrem na metanogênese) (JENDE *et al.*, 2015; CANO, 2018; CARVALHO, 2020).

2.3.1. Hidrólise

Na fase de hidrólise enzimática, enzimas extracelulares, como a protease, a amilase e a lipase, são liberadas no meio pelas bactérias anaeróbias hidrolíticas que realizarão a hidrólise de compostos de alta massa molecular insolúveis em compostos orgânicos simples e solúveis em água capazes de atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas (SANTOS, 2016; LOURENÇO, 2017; KUNZ *et al.*, 2019; EDWIGES, MULLER, MARTINEZ, 2020).

O tempo de duração da hidrólise é variável de acordo com as características do substrato. A hidrólise dos carboidratos é realizada em poucas horas, ao passo que a hidrólise das proteínas e lipídios se faz em alguns dias ou meses. A etapa de hidrólise pode ser considerada a etapa limitante do processo anaeróbio, definindo a eficiência de conversão do substrato em biogás, quando a matéria orgânica presente é complexa e de difícil degradação (AZEITONA, 2012; KUNZ *et al.*, 2019).

2.3.2. Acidogênese

Na fase ácida, os monômeros formados na hidrólise são transformados por bactérias fermentativas acidogênicas em produtos mais simples de menor massa molecular, como ácidos orgânicos voláteis (acético, propiônico, butírico, isobutírico, fórmico), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono. A formação de produtos depende da concentração de íons de hidrogênio e da quantidade de oxigênio dissolvido na mistura. Uma concentração de hidrogênio muito alta acarreta em um acúmulo de ácidos orgânicos, diminuindo o pH e influenciando negativamente na eficiência (SANTOS, 2016, LOURENÇO, 2017; KUNZ *et al.*, 2019).

2.3.3. Acetogênese

Nessa fase, as bactérias acetogênicas são responsáveis por converter o material degradado na hidrólise e acidogênese, em hidrogênio, gás carbônico, acetato e ácidos orgânicos

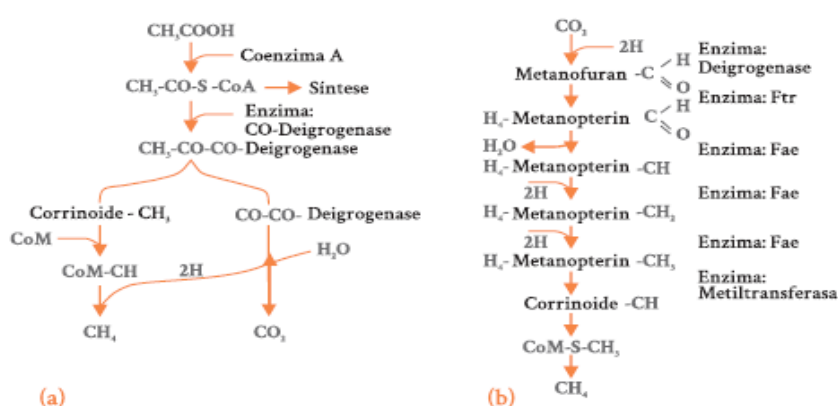
de cadeia curta, através da oxidação dos ácidos orgânicos (LOURENÇO, 2017; SANTOS, 2016).

Nesta etapa existem dois grupos de bactérias acetogênicas: as bactérias acetogênicas produtoras obrigatórias de hidrogênio e as homoacetogênicas. As primeiras produzem ácido acético, CO_2 e H_2 partindo de ácidos graxos intermediários, como o propionato e butirato, álcoois ou outros ácidos orgânicos maiores, que são formadoras de altas quantidades de hidrogênio; as segundas são anaeróbias restritas e catalisam a formação de acetato a partir de CO_2 e H_2 . Para que a reação de formação desses ácidos seja termodinamicamente favorável, ela deve acontecer em conjunto ao consumo de H_2 pelas arqueas metanogênicas (DEUBLEIN, STEINHAUSER, 2008; KUNZ *et al.*, 2019; SANTOS, 2019).

2.3.4. Metanogênese

Na fase final, as bactérias arqueas metanogênicas realizam a transformação do hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético (CH_3COOH) em metano, conforme demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - Conversão de metano: (a) Formação de metano pelo acetato; (b) formação de metano pelo dióxido de carbono. CoA = coenzima A; CoM = coenzima M.



Fonte: KUNZ *et al.* (2019)

Dois grupos de bactérias arqueas metanogênicas são utilizados na transformação de metano: as acetoclásticas e as hidrogenotróficas. O primeiro grupo (*Methanosarcina* spp. e *Methanosaeta* spp.) converte o acetato em metano, representando cerca de 70 % do biogás

produzido no digestor; o segundo (*Methanobrevibacter*, *Methanogenium*, *Methanobacterium* spp. e *Methanococcus* spp.) converte o hidrogênio em metano. As arqueas metanogênicas possuem um tempo de reprodução maior do que os microorganismos envolvidos nas etapas iniciais, podendo variar de um a doze dias para multiplicação (BARBOSA, LANGER, 2011; SANTOS, 2016; EDWIGES, MULLER, MARTINEZ, 2020).

2.3.5. Principais fatores que influenciam a biodigestão anaeróbia

Os fatores e condições mais importantes que influenciam na digestão anaeróbia são as características físico-químicas do substrato, como quantidade de sólidos voláteis e umidade. Para garantir um bom rendimento na biodigestão anaeróbia, deve-se garantir o equilíbrio entre os tipos de microrganismos envolvidos ao assegurar que os parâmetros de operação que influenciam o sistema, como a temperatura e o pH, estejam em condições ideais (EDWIGES, MULLER, MARTINEZ, 2020)

2.3.5.1. Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes a serem controlados na digestão anaeróbia. De acordo com Santos (2019), a temperatura influencia diretamente na velocidade de reações enzimáticas e taxa de difusão do substrato, afetando o rendimento de metano e a qualidade do efluente final. Existem três faixas de temperaturas na operação de um digestor anaeróbio, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Intervalos de temperatura da digestão anaeróbia.

Faixas de temperatura	Intervalo (°C)
Psicrofílica	15-25
Mesofílica	25-45
Termofílica	45-60

Fonte: Adaptado de DEUBLEIN, STEINHAUSER (2008)

De acordo com as gamas de temperatura citadas acima, os microorganismos são classificados em: psicrófilos, mesófilos e termófilos. Em geral, existem dois intervalos de temperatura que proporcionam as melhores condições para reatores anaeróbios, a fase mesofílica e termofílica. A maioria dos micro-organismos metanogênicos pertence à faixa mesofílica (KUNZ *et al.*, 2019; TEGEGNE, 2019).

As bactérias mesofílicas atuam entre 25°C e 45°C, porém a geração de biogás apresenta produtividade otimizada em temperaturas maiores que 32°C, pois a temperatura ideal para produção de metano em condições mesofílicas é entre 35°C e 37°C (KARLSSON *et al.*, 2014; CARVALHO, 2020).

As bactérias termofílicas atuam entre 45°C e 60°C. Devido ao calor, os microrganismos apresentam atividade entre 25% e 50% mais alta do que na digestão mesofílica, tornando a velocidade da digestão maior e gerando até 15 % mais biogás do que o processo mesofílico para os mesmos tempos de retenção. No entanto, as condições termofílicas apresentam altos custos de aquecimento, o que pode tornar o processo suscetível a perturbações, porque a temperatura ótima para esses microrganismos é próxima da temperatura máxima suportada por eles, resultando em morte ou em inibição. Temperaturas baixas, porém não críticas, podem desequilibrar o processo e afetar negativamente o rendimento de metano (KARLSSON *et al.*, 2014; CARVALHO, 2020).

O melhor intervalo de temperatura para produção de biogás é em torno de 30 a 45 °C, pois nessa faixa a produção de biogás ocorre de maneira mais eficiente, necessitando de menos energia para manter a quantidade de calor dentro do biodigestor. O aumento de temperatura resulta em um crescimento da solubilidade de compostos orgânicos que, por consequência, aprimora as velocidades de reações bioquímicas e eleva a taxa de eliminação de patógenos. Porém, mudanças na temperatura podem ocasionar a dissociação da amônia, que pode ter um efeito inibitório na digestão, visto que a amônia é tóxica às arqueas metanogênicas (DEUBLEIN, STEINHAUSER, 2008; KUNZ *et al.*, 2019).

Devido à alta sensibilidade das bactérias metanogênicas a mudanças bruscas de temperatura, a temperatura não deve oscilar mais que um intervalo de 2°C, sendo que essas alterações podem acarretar perdas de ao menos 30 % na produção de biogás e falhas no reator (ROCHA, 2016; LOURENÇO, 2017; DEUBLEIN, STEINHAUSER, 2008).

2.3.5.2. Alcalinidade e pH

O pH é um parâmetro importante a ser controlado na digestão anaeróbia, pois os micro-organismos necessitam de diferentes valores para se desenvolver. A faixa de pH necessária para sobrevivência das bactérias metanogênicas gira entre 6,5 a 8,0, e o pH ideal para uma eficiência maior no processo compreende de 6,8 a 7,5, enquanto as bactérias fermentativas (hidrolíticas e acidogênicas) atuam em uma faixa ideal de 5,0 a 6,3, podendo atuar em valores mais baixos. Assim sendo, pode-se dizer que é preferível que o pH do sistema seja neutro (ROCHA, 2016; LOURENÇO, 2017; SANTOS, 2019).

A alcalinidade pode ser descrita como uma medida da quantidade de substâncias básicas presentes no meio. Quanto mais elevada a alcalinidade, a capacidade tampão do processo é aumentada, promovendo um pH estável. Nos sistemas anaeróbicos, a neutralização de ácidos orgânicos voláteis e CO₂ ocorre devido à existência de bicarbonatos ou carbonatos no meio, agindo como tampão de alcalinidade (KARLSSON *et al.*, 2014; ROCHA, 2016).

No decorrer do processo de degradação da proteína, ocorre acumulação da amônia que resulta em um aumento do pH final em relação ao inicial no fim do processo (AZEITONA, 2012; LOURENÇO, 2017).

2.3.5.3. Teor de nutrientes

Devido as necessidades fisiológicas das bactérias, é necessário que o substrato contenha concentrações de macronutrientes como Carbono (C), Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Enxofre (S) para seu desenvolvimento no processo anaeróbio, recomendando uma relação entre relação ideal entre eles, respectivamente, de 600:15:5:3 dentro de um reator anaeróbio. Alguns micronutrientes também são necessários, como Níquel, Cobalto, Ferro e Selênio, para um melhor desenvolvimento do processo (DEUBLEIN, STEINHAUSER, 2008; SANTOS, 2019; CARVALHO, 2020).

2.3.5.4. Potencial redox

O potencial de redução ou potencial redox é um importante parâmetro a ser considerado e deve ser conservado em níveis baixos. Para monoculturas de bactérias metanogênicas, é ideal que o potencial redox seja igual ou inferior a -250 mV. Portanto, é necessário que agentes oxidantes não sejam fornecidos ao sistema por meio de efluente, visto que esses estimulariam um aumento no valor do potencial redox, aproximando-o à gama de valores oxidantes (AZEITONA, 2012; DEUBLEIN, STEINHAUSER, 2008).

2.3.6. Biodigestor

O biodigestor é composto por uma câmara fechada, na qual ocorre a degradação da biomassa na presença de bactérias anaeróbias. Os biodigestores podem ser classificados de diversas maneiras: pelo regime de alimentação (batelada ou contínuo), forma de alimentação (ascendente ou laminar), concentração de sólidos no reator (digestão sólida $>20\%$, semissólida 10 a 15% e úmida $<10\%$) e sistema de agitação (mistura completa, parcial ou sem mistura). Um reator em batelada recebe alimentação somente no início do processo e apresenta alimentação e produção de gás descontínuas. Para o processo ser considerado contínuo, o sistema deve possuir alimentação sem interrupção para que haja produção de gás constante (MESSA *et al.*, 2016; LOURENÇO, 2017; KUNZ *et al.*, 2019).

Segundo Deublein e Steinhauser (2008), as condições ótimas para os microrganismos envolvidos no processo somente são alcançadas por meio de um digestor de dois estágios, onde a hidrólise/acidificação e a acetogênese/metanogênese ocorrem em estágios separados. Em caso de digestores de um único estágio, as exigências a serem atendidas devem ser das bactérias metanogênicas devido ao fato de apresentarem crescimento lento e maior sensibilidade aos fatores ambientais.

O biodigestor é projetado e construído de acordo com as condições de operação mais apropriadas para a produção de biogás através da degradação da matéria orgânica, ou seja, para que as bactérias metanogênicas degradem o material num ambiente ausente de luz e oxigênio. Os principais pontos a serem considerados para se escolher um digestor são demonstrados na Figura 6 (LOURENÇO, 2017; OLIVEIRA, 2009).

Figura 6 - Pontos importantes para escolha do sistema de biodigestão

Tecnologia	Pontos-chave	Opções
Sistema de alimentação	Tipo de biodigestor e de matéria-prima para alimentação	Alimentação descontínua para biodigestores de batelada Alimentação contínua ou semicontínua para fluxo em pistão/digestores CSTR Sistema de alimentação sólido ou líquido, dependendo do conteúdo da matéria seca do substrato
Temperatura do reator	Risco para patógenos*	Temperatura mesofílicas quando não há risco de patógenos Temperaturas termofílicas quando houver risco de patógenos (ex.: lixo orgânico doméstico)
Número de fases	Composição de substratos, risco de acidificação	Sistemas de uma fase quando não há risco de acidificação Sistema de duas fases para substratos com um elevado teor de açúcar, amido, proteínas ou de difícil degradação
Sistema de agitação	Matéria-prima seca para alimentação	Agitadores mecânicos para alta concentração de sólidos no biodigestor Sistemas de agitação mecânica, hidráulica ou pneumática para baixa concentração de sólidos no biodigestor

Fonte: JENDE *et al* (2015)

A melhor tecnologia a ser utilizada, como demonstrado na Figura 6, varia de acordo com diversos fatores, como as características do substrato, nível de investimento e local de instalação. Os digestores normalmente escolhidos para substratos agroindustriais são os reatores de mistura contínua (CSTR), os reatores com fluxo em pistão ou pistonado (Plug flow reactor) e as lagoas cobertas, com destaque para as lagoas anaeróbias com misturador (JENDE *et al.*, 2015; KUNZ *et al.*, 2019).

2.3.7. Produção e utilização do biogás

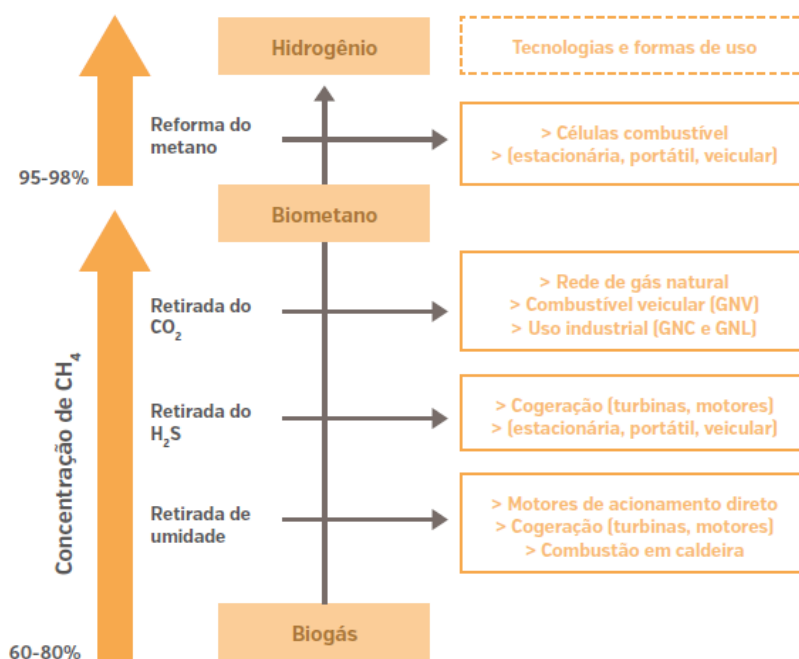
A composição do biogás depende de características como o tipo e quantidade de resíduo empregado como substrato de fermentação, condições de degradação e as condições operacionais do biodigestor (fatores climáticos, tamanho e temperatura). O biogás apresenta em sua composição: metano (CH_4), gás carbônico (CO_2) e, em menores quantidades, gás sulfídrico (H_2S), umidade (H_2O) e outros gases como o nitrogênio (N_2). Para utilização energética, o potencial energético é determinado pela quantificação do gás metano (CH_4), que varia entre 50 e 72% da composição total. Quanto maior a concentração de metano no biogás, mais elevado o seu poder calorífico será. O poder calorífico do biogás apresenta variação de acordo com sua composição, podendo variar de 22.500 a 25.000 kJ/m³ para uma quantidade de metano 35.8000

kJ/m^3 (SOUZA *et al.*, 2010; BARBOSA, LANGER, 2011; JENDE *et al.*, 2015; SANTOS, 2016).

O biogás gerado pode ser empregado como fonte de energia direta na queima em caldeiras, motogeradores e turbinas a biogás, ou utilizado na produção de gás natural e cogeração de energia elétrica, através do uso em geradores ou turbinas (SANTOS, 2016; SANTOS *et al.*, 2018).

Existe também a possibilidade de aprimorar o biogás para biometano através de um processo de purificação do mesmo para que a proporção dos componentes apresente aproximadamente 98 % de metano dentro das plantas de tratamento de biogás, permanecendo com as mesmas características do gás natural. Após a conversão, o mesmo pode ser utilizado em caldeiras, ou ser injetado em redes de gás natural e para abastecimento veicular, conforme demonstrado na Figura 7, que ilustra como se dá o aproveitamento energético do biogás de acordo com a concentração de metano e os pós-tratamentos realizados (SANTOS, 2016; NEGRO *et al.*, 2017; SANTOS, 2019; CARVALHO, 2020).

Figura 7 - Aproveitamento energético para o biogás e biometano



Fonte: JENDE *et al* (2015)

Dentre as alternativas consideradas para o aproveitamento final do biogás, Negro *et al.* (2017) obteve como resultado que o aproveitamento e aprimoramento para biometano para uso no setor de transportes mostrou-se a melhor opção, em comparação com a combustão de biogás em motor estacionário para produção de eletricidade. O biometano possui também a vantagem de possuir uma pegada de carbono menor do que o gás natural, pois é derivado de resíduos orgânicos.

2.3.8. Digestato

O digestato é caracterizado como o efluente, líquido rico em matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo), gerado pela biodigestão, e pode ser utilizado como biofertilizante no solo. O material não apresenta odor, e por isso não atrai agentes proliferadores e causadores de doenças e pragas. Esses biofertilizantes apresentam baixo custo e não geram problemas relacionados à acidez e degradação do solo (BARBOSA, LANGER, 2011; CESAR, SANTOS, CARVALHO, 2016).

O digestato também possui uma maior eficiência de absorção de nutrientes. Os macronutrientes e micronutrientes presentes se encontram principalmente na forma mineral, tornando-os mais facilmente acessíveis às raízes das plantas, em comparação com os nutrientes do esterco bruto e da lama (FAGERSTRÖM *et al.*, 2018).

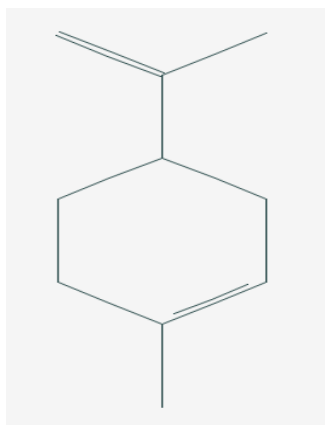
A qualidade do digestato e o seu potencial para uso agrônômico como biofertilizante depende de fatores como: características dos resíduos utilizados como substrato; tipo de biodigestor e tecnologia de biodigestão utilizada; eficiência dos sistemas de pré-tratamento do substrato e/ou do tratamento do digestato; diluição dos substratos e digestato com água (JENDE *et al.*, 2015).

2.4. PRÉ-TRATAMENTO DO D-LIMONENO

O Limoneno, de forma molecular $C_{10}H_{16}$, demonstrada na Figura 8, e de nomenclatura IUPAC 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, é um hidrocarboneto cíclico insaturado pertencente à família dos terpenos, que possui um carbono quiral. Assim sendo, o Limoneno

apresenta dois isômeros ópticos: o D-Limoneno e o L-Limoneno. Encontrado geralmente nas cascas das frutas cítricas, trata-se de um líquido incolor, volátil e oleoso (AZAMBUJA, 2017).

Figura 8 - Estrutura molecular do Limoneno



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2021)

A presença de D-Limoneno nos óleos da casca da laranja (*Citrus vulgaris/aurantium/sinensis*) é em torno de 90%. O D-Limoneno pode ser utilizado na fabricação de alimentos, medicamentos como agentes aromatizantes, cosméticos e produtos domésticos (MARTÍN *et al.*, 2010; WIKANDARI *et al.*, 2015; PANWAR *et al.*, 2021).

O limoneno se apresenta como um agente tóxico à biodigestão anaeróbia dos resíduos da laranja, devido a sua natureza de agir como inibidor bacteriano prejudicando o desenvolvimento das bactérias metanogênicas e, como resultado, a produção de biogás (FORGÁCS, 2012; RUIZ, FLOTATS, 2014, 2016; WIKANDARI *et al.*, 2015, CALABRÒ *et al.*, 2016; ZEMA *et al.*, 2018a; CARVALHO *et al.*, 2019).

Ruiz e Flotats (2016) concluíram que para concentrações maiores que 200 mg/kg de limoneno no biodigestor, o D-limoneno das cascas cítricas apresenta efeito inibidor devido ao cimenho produzido a partir do limoneno durante a biodigestão.

Forgács *et al.* (2012) provou que o D-limoneno tem efeito inibidor na digestão anaeróbia: em concentrações de 400 $\mu\text{L L}^{-1}$, o D-limoneno afeta a digestão anaeróbia mesofílica, enquanto o processo termofílico mostra inibição na faixa entre 450 e 900 $\mu\text{L L}^{-1}$.

Segundo GODFROID *et al.* (2013), para uma eficiente fermentação ou biodigestão da biomassa de laranja, o Limoneno precisa ser reduzido para abaixo de 3000 ppm.

Assim sendo, podem ser aplicadas alternativas para melhorar a digestão anaeróbia de resíduos cítricos, sendo as mais conhecidas e estudadas: um pré-tratamento para extração e remoção do D-Limoneno ou um tratamento de co-digestão anaeróbia para diluir a concentração (NEGRO *et al.*, 2017).

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados em remoção, recuperação e conversão em compostos menos tóxicos. O método de recuperação é o mais indicado, devido ao alto valor econômico do limoneno (MARTÍN *et al.*, 2010; WIKANDARI *et al.*, 2015).

Os métodos tradicionais utilizados para recuperação incluem prensagem a frio, hidrodestilação, explosão a vapor, destilação por arraste a vapor e extração com solvente, enquanto os métodos alternativos inovativos incluem extração com micro-ondas, extração com ultrassom, extração de fluido supercrítico, entre outros que ainda estão sendo investigados (MARTÍN *et al.*, 2010; FORGÁCS *et al.*, 2012, WIKANDARI *et al.*, 2015; NEGRO *et al.*, 2016b, TEIGISEROVA *et al.*, 2021).

2.4.1. Prensagem a frio

A prensagem a frio é um dos tratamentos mais antigos para extração de óleo essencial. Os resíduos de laranja são prensados mecanicamente, por uma prensa de rosca cônica, utilizando agulhas para lacerar as glândulas de óleos contidas nas cascas para liberar o óleo essencial. O óleo liberado é incorporado em uma emulsão aquosa e segue para uma etapa de centrifugação para recuperar o óleo essencial. A prensagem a frio não necessita de aplicação de calor, o que resulta na permanência dos compostos voláteis no óleo, mas apresenta rendimentos mais baixos em comparação com os outros pré-tratamentos (NEGRO *et al.*, 2016a, TEIGISEROVA *et al.*, 2021)

2.4.2. Explosão a vapor

A explosão a vapor é um pré-tratamento físico-químico realizado em condições elevadas de temperatura, através da injeção direta de vapor em alta pressão em um ambiente fechado por curtos períodos de tempo. A explosão a vapor resulta no rompimento dos polímeros complexos

da matriz contidos na biomassa e em uma hidrólise parcial dos carboidratos, aumentando a biodegradabilidade e, consequentemente, a produção de metano. Em relação à celulose, esse processo envolve a descristalização e despolimerização parcial, enquanto, no tocante à hemicelulose e lignina, o processo envolve a destruição de uma parte da fração de xilana e uma ruptura incompleta da matriz lignina-carboidrato. A ruptura da glândula do óleo essencial conduz à liberação de D-limoneno, que é transferido pelo vapor e segue para uma etapa de condensação. A principal vantagem é a possibilidade de utilização de um solvente não tóxico como a água, mas as condições extremas do processo requerem uma extensa quantidade de energia e, por consequência, um alto custo de investimento, fazendo com que o tratamento possa ser adotado apenas em instalações de grande porte (FORGÁCS *et al.*, 2012; NEGRO *et al.*, 2016; ZEMA *et al.*, 2018b)

2.4.3. Extração Sólido-Líquido – Extração de Soxhlet

A extração sólido-líquido, ou lixiviação, é um pré-tratamento, realizado em temperatura ambiente, em que utiliza como base a forte afinidade que um solvente lipofílico possui com substâncias terpênicas para recuperar o D-Limoneno, que é lipofílico por natureza ($Kow^2 = 4,2$). Nesse tratamento, o resíduo é colocado em contato com um solvente líquido para separar o óleo essencial do mesmo. A principal desvantagem desse processo é a presença do solvente orgânico no óleo extraído e nos resíduos de laranja, apresentando elevado risco de toxicidade, tanto para reutilização do D-Limoneno quanto para a digestão anaeróbia, sendo necessário mais uma etapa para remover o solvente orgânico. Em comparação com outros solventes, como clorofórmio, etanol, éter dietílico, acetato de etila, diclorometano e acetona, o hexano ($Kow = 3,60$) é o que apresenta maior afinidade com o D-Limoneno, pois apresenta valores de Kow

2 Kow : Coeficiente de partição água-octanol, definido como a razão das concentrações de um soluto entre dois solventes, um solvente hidrofóbico (octanol) e um hidrofílico (água). O Kow expressa uma medida de lipofilicidade ou hidrofobicidade dos compostos. Os valores Kow negativos são típicos de moléculas muito hidrofílicas, enquanto valores Kow positivos denotam compostos lipofílicos e valores Kow próximos de zero demonstram uma dupla natureza (hidrofílica e lipofílica) do solvente

semelhantes (WIKANDARI *et al.*, 2015; NEGRO *et al.*, 2016a, 2016b; BATTISTA *et al.*, 2020)

2.4.4. Hidrodestilação

A hidrodestilação é um método convencional de extração do D-Limoneno, por meio de aparelho do tipo Clevenger, capaz de realizar uma separação de compostos voláteis e não-voláteis em temperatura menor que a de um dos líquidos puros. O tratamento consiste em uma evaporação de líquidos imiscíveis, que se baseia na temperatura de ebulição da mistura ser inferior à temperatura de ebulição dos componentes. Após o tratamento, uma etapa posterior de decantação é requerida para separar o óleo essencial da água, tornando o processo simples e com alta seletividade. Entretanto, são necessários longos tempos de extração para a técnica apresentar melhores rendimentos, o que pode resultar na alteração de compostos termolábeis presentes no óleo (NEGRO *et al.*, 2016a; ZEMA *et al.*, 2018b)

2.4.5. Destilação por arraste a vapor

A destilação por arraste a vapor é um método convencional para recuperação ou remoção do D-Limoneno. O resíduo de laranja é exposto ao vapor d'água, ocorrendo uma expansão das células e a pressão interna resulta em um rachamento da membrana celular. O óleo essencial, contendo o D-Limoneno, é liberado e transportado pelo vapor por evaporação. Em seguida, pode-se separar os compostos reduzindo a temperatura e a solubilidade em uma etapa de condensação. O vapor d'água e de óleo essencial são coletados em um recipiente conhecido por “frasco florentino”. Como desvantagem, o tratamento requer tempos extensos de remoção de óleos essenciais e não apresenta possibilidade de automação (NEGRO *et al.*, 2016a; MARTÍN *et al.*, 2018, ZEMA *et al.*, 2018b)

2.4.6. Extração por micro-ondas

A extração por micro-ondas é um método novo e mais utilizado em escala laboratorial. A extração é caracterizada e definida pela emissão de uma frequência de ondas eletromagnéticas que varia de 0,3 a 300 GHz e comprimentos de onda entre 1 cm a 1 m. A radiação penetra na matriz das amostras, alterando a estrutura celular do sólido ao interagir e aquecer moléculas polares, promovendo a vibração das moléculas e, por consequência, facilitando a extração e recuperação de compostos orgânicos como o óleo essencial. A extração ocorre devido ao fato dos micro-ondas aquecerem a umidade presente nas células, aumentando a pressão interna e facilitando a extração de metabólitos, pela hidrólise causada na celulose. A frequência e o comprimento de onda mais utilizados em processos são, respectivamente, 2.450 MHz e 12,5 cm. Existem diversas formas de extração de micro-ondas, tais como: Extração assistida por micro-ondas (MAE, do inglês *microwave-assisted extraction*), destilação acelerada por micro-ondas (MAD, do inglês *microwave-accelerated distillation*), destilação por arraste a vapor de micro-ondas (MSD, do inglês *microwave steam distillation*), hidro-difusão e gravidade de micro-ondas (MHG, do inglês *microwave hydrodiffusion and gravity*). As vantagens apresentadas na utilização de micro-ondas são: menor quantidade de solvente utilizado, maior velocidade de extração, diminuição do tempo de extração, intensificação da transferência de massa, alta eficiência, menores impactos ambientais e proteção dos compostos termolábeis presentes no óleo de temperaturas elevadas (MAMMA, CHRISTAKOPOULOS, 2014; NEGRO *et al.*, 2016a; GONZALEZ-RIVERA *et al.*, 2016; TEIGISEROVA *et al.*, 2021).

2.4.7. Co-digestão

Alternativamente, no entanto, existe também a possibilidade de um tratamento de co-digestão anaeróbia para diluir a concentração de D-limoneno. A digestão de uma mistura homogênea de substratos de origens diferentes (co-substratos) é chamada de co-digestão e mostra-se como uma alternativa viável para melhorar a eficiência do processo e aumentar a produção de biogás. Em 90% das 7.600 plantas de biogás na Alemanha, a co-digestão de biomassa com esterco e estrume foi capaz de elevar o rendimento da produção de biogás em até quatro vezes (ASLANZADEH, ÖZMEN, 2008; MARTÍN *et al.*, 2010; JENDE *et al.*, 2015; NEGRO *et al.*, 2017).

Os resíduos de fruta, como a laranja, por apresentarem altas quantidades de matéria orgânica facilmente biodegradável, são ideais para serem misturados com os lodos de estações de tratamento de águas residuárias, esterco animal e resíduos biológicos como inóculos. O

inóculo fornece uma comunidade microbiana capaz de digerir a matéria orgânica e atua no processo inicial de biodegradação das moléculas orgânicas. Santos *et al* (2018), a partir da utilização da combinação de Bagaço de Laranja com um inóculo de lodo anaeróbio granular industrial obtido de um reator UASB, apresentaram potencial de geração de metano de 85,9 $\text{Nml}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$ na biodigestão anaeróbia realizada em condições mesófilas.

Segundo Negro *et al.* (2017), a co-digestão de resíduos de laranja com esterco animal, algas ou com outros resíduos semelhantes, favorece o controle do processo, aumenta a produção de energia e representa uma chance para melhor manejo de substratos difíceis, especialmente o próprio esterco.

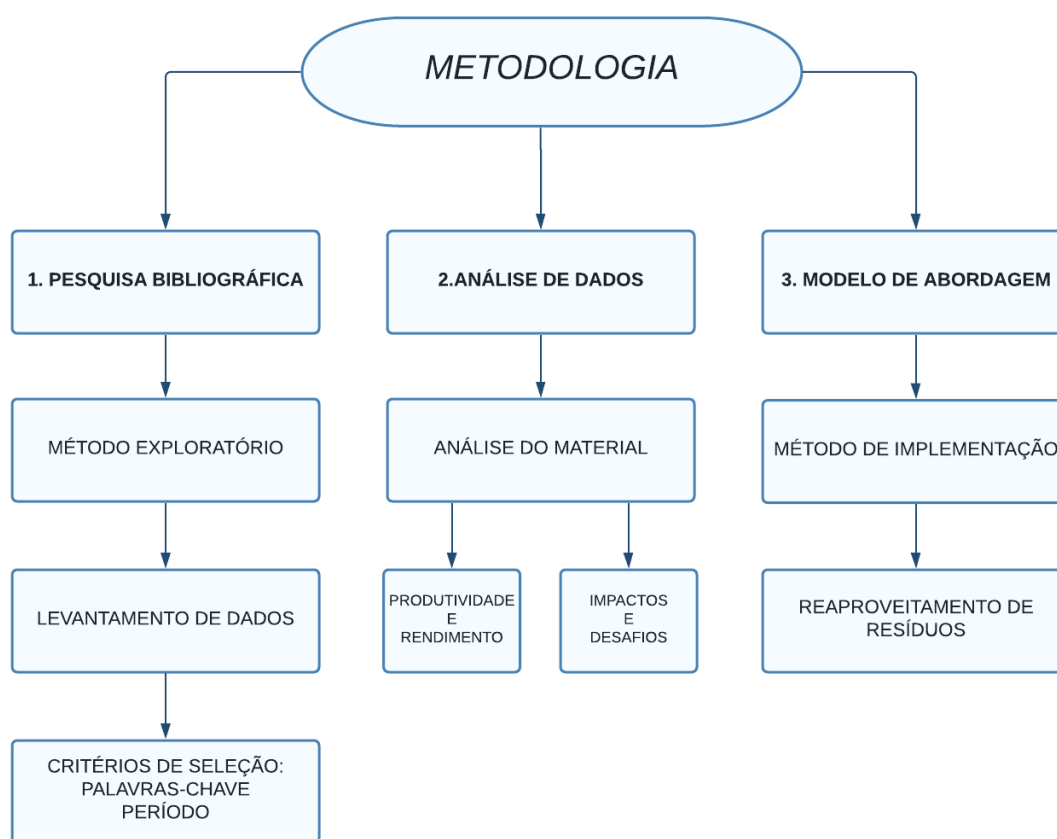
No entanto, a utilização de esterco pode afetar o uso do digestato como fertilizante agrícola, tornando necessária uma etapa posterior de tratamento térmico para a eliminação de coliformes fecais e parasitas. Conforme recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS), uma exposição ao calor acima de 50°C durante sete dias é indicada. Os seguintes tratamentos podem ser realizados: higienização do digestato com calor residual, compostagem térmica (mistura do material digerido com substratos secos de elevado teor de carbono e eventual fornecimento de aeração adicional) ou realização de um processo termofílico de digestão anaeróbia (JENDE *et al.*, 2015).

A partir dos dados apresentados até então, pode-se perceber a viabilidade e as vantagens de se reaproveitar, seguindo um modelo circular, os resíduos da laranja como substrato para um tratamento como a digestão anaeróbia, agregando valor e retornando-os ao ciclo de produção. Existe também a necessidade de se estudar o reaproveitamento desses resíduos, englobando a dinâmica da economia circular, para aumentar a sustentabilidade dos processos.

3. CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Nesse capítulo, será detalhada a metodologia que foi adotada para realizar a pesquisa, incluindo o tipo de pesquisa, as técnicas de coleta e análise de dados e as limitações do estudo. O trabalho desdobra-se principalmente por meio de uma pesquisa bibliográfica, de método exploratório. A ordem da metodologia empregada na pesquisa e suas etapas são demonstradas na Figura 9.

Figura 9 - Ordem da metodologia do estudo



Fonte: Elaboração própria (2021)

A metodologia se dividirá em três etapas: Pesquisa bibliográfica, análise de dados e sugestão de implementação. Essas etapas serão detalhadas nos tópicos a seguir.

3.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica pode ser descrita como a pesquisa que é realizada a partir do registro disponível (proveniente de pesquisas anteriores), objetivando a discussão de um tema com base em referências teóricas publicadas em documentos bibliográficos, como livros, artigos, teses, entre outros, buscando também, conhecer e analisar conteúdos científicos sobre um determinado tema, assunto ou problema como parte da investigação empírica. (GIL, 2008; SEVERINO, 2013).

O procedimento bibliográfico de caráter exploratório se enquadra no presente estudo, pois se utilizou um levantamento de dados em fontes secundárias para seleção e classificação de documentos bibliográficos, tais como artigos, periódicos, livros, teses, patentes, dissertação e monografia de graduação, como instrumento principal para coleta de dados na elaboração da pesquisa.

3.1.1 Levantamento de dados

O levantamento de dados para esse projeto foi realizado através de uma pesquisa na internet buscando publicações nacionais e internacionais, de idioma inglês e português, relacionadas ao tema proposto. Serviram como instrumento para coleta de documentos as bases de dados Science Direct e Google Scholar, para artigos; Google Patents e Espacenet, para patentes; Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD) e Networked Digital Library of Theses and Dissertations (NDLTD) para teses. As publicações foram escolhidas, usando como critérios de seleção, palavras-chave e período de publicação. Com relação ao período, foram selecionados publicações e trabalhos avaliados em meio acadêmico durante os anos de 2010 a 2021.

A busca foi desenvolvida utilizando operadores booleanos, através da combinação das seguintes palavras-chave: “Resíduos de laranja” OR “Suco de laranja” OR “Resíduos cítricos”; AND “Biodigestão Anaeróbia”; AND “Economia circular” (ou em inglês, “orange waste” OR “orange juice” OR “citrus waste”; AND “anaerobic digestion” AND “circular economy”). Foram utilizadas, de maneira complementar, duas dessas palavras-chave, como em “Biodigestão Anaeróbia” e “Resíduos de Laranja”, para selecionar documentos que envolvessem um pré-tratamento para o D-Limoneno; e “Economia circular” e “Resíduos de Laranja”, para selecionar documentos que envolvessem alternativas englobando a economia circular e a laranja em um sentido mais amplo do que o tratado no presente trabalho.

3.2 ANÁLISE DE DADOS

Foram encontrados 494 documentos na base de dados Science Direct e, com auxílio do programa Publish or PerishTM, 1000 documentos no banco de dados Scholar Google. A busca por teses e patentes trouxeram poucos resultados. Para seleção e classificação do material, foram aplicados filtros para seleção de documentos. A seleção inicial foi aplicada pela leitura de títulos, resumos e palavras-chaves, restando 60 documentos do Schoolar Google, 7 do Science Direct, 4 do BDTD, 5 do NDLTD e 2 do Google Patents como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Quantidade de documentos por base de dados

Bases de dados	Quantidade de documentos	Quantidades de documentos após seleção
Schoolar Google	1000	60
Science Direct	494	7
BDTD	4	4
NDLTD	+1000	5
Google Patents	+1000	2

Fonte: Elaboração própria (2021)

Depois de uma exclusão de trabalhos duplicados e de uma leitura crítica minuciosa para selecionar apenas aqueles que atendessem aos objetivos da pesquisa e construir a fundamentação teórica, foram separados 72 documentos para a análise final, como demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantidade de documentos totais utilizados após seleção

Documentos	Quantidade
Artigos	59
Teses	11
Patentes	2
Total	72

Fonte: Elaboração própria (2021)

Posteriormente, os documentos selecionados foram organizados em forma de tabelas de duas maneiras: a primeira discutindo as alternativas para tratamento do D-Limoneno em conjunto com o rendimento da técnica e sua influência na biodigestão. A segunda, identificando os modelos envolvendo a economia circular e a biodigestão de resíduos de laranja, discutindo as principais tendências, desafios e barreiras analisados.

3.3 SUGESTÃO DE MODELO PARA REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS

Na etapa final do trabalho, com base nos modelos de economia circular e biodigestão anaeróbia analisados, foi realizada uma sugestão de fechamento de ciclo e reaproveitamento dos resíduos da produção de suco de laranja.

4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

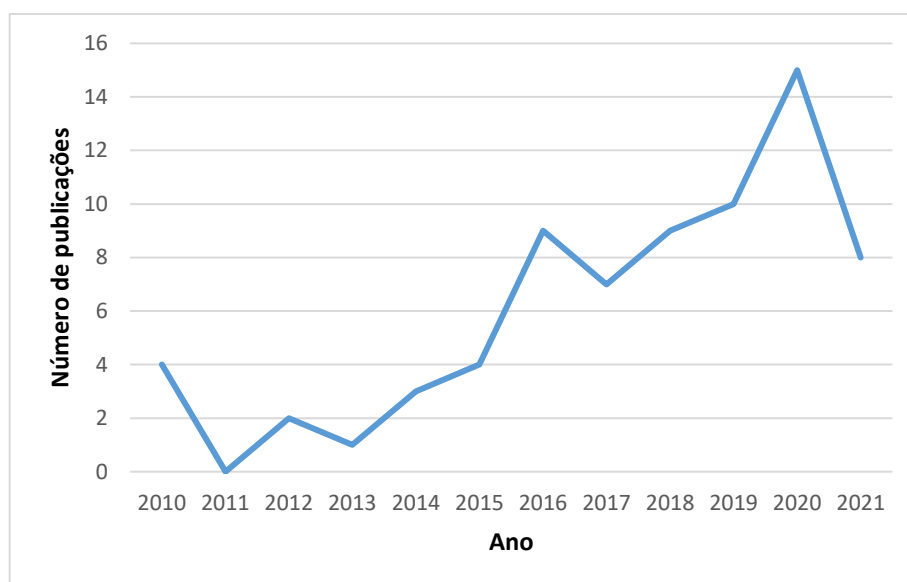
4.1. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão detalhados a análise e a discussão dos resultados da pesquisa, assim como a sugestão de implementação de um modelo de economia circular.

4.1.1. Levantamento de dados

O levantamento de dados realizado indica um crescimento da pesquisa, como demonstrado no Gráfico 2, no tema no período de 2010 até 2021, condizendo com os resultados obtidos por Jiménez-Castro *et al* (2020a), que demonstraram um aumento na pesquisa de recuperação de bioenergia produzida a partir de resíduos de laranja.

Gráfico 2 - Quantidade de documentos por ano após seleção inicial de documentos

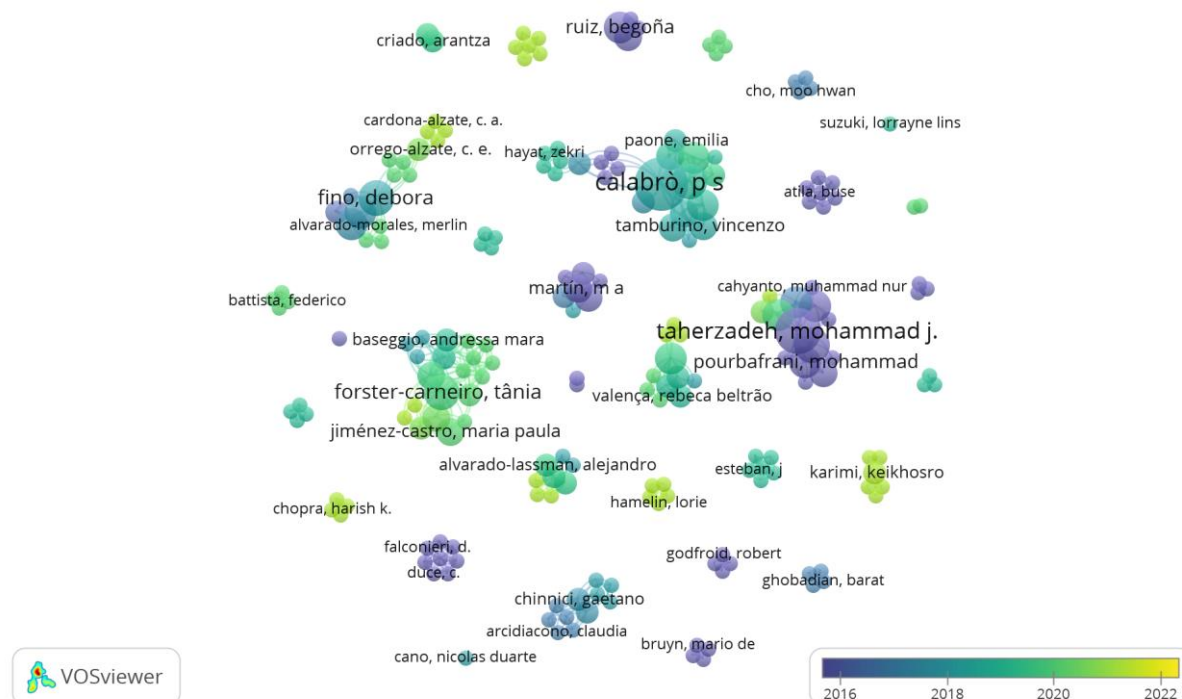


Fonte: Elaboração própria (2021)

Como evidenciado pelo Gráfico 2, 2020 foi o ano com o maior número de documentos publicados na área de pesquisa estudada, que tem como possível explicação uma maior

tendência na pesquisa de novos tratamentos para o resíduo. Houve uma queda significativa no número de documentos em 2021, fato esse que pode ser explicado como uma possível consequência da pandemia de coronavírus que se iniciou em 2020 levando a um grande período de quarentena da população mundial. Com o objetivo de detalhar a importância dos autores e dos países na área de pesquisa, foi realizado, por intermédio do software VOSviewerTM, a criação de um mapa da rede de cooperação entre os autores após seleção inicial. A ilustração da rede de cooperação é demonstrada na Figura 10.

Figura 10 - Ilustração da rede de cooperação entre os autores na área de pesquisa

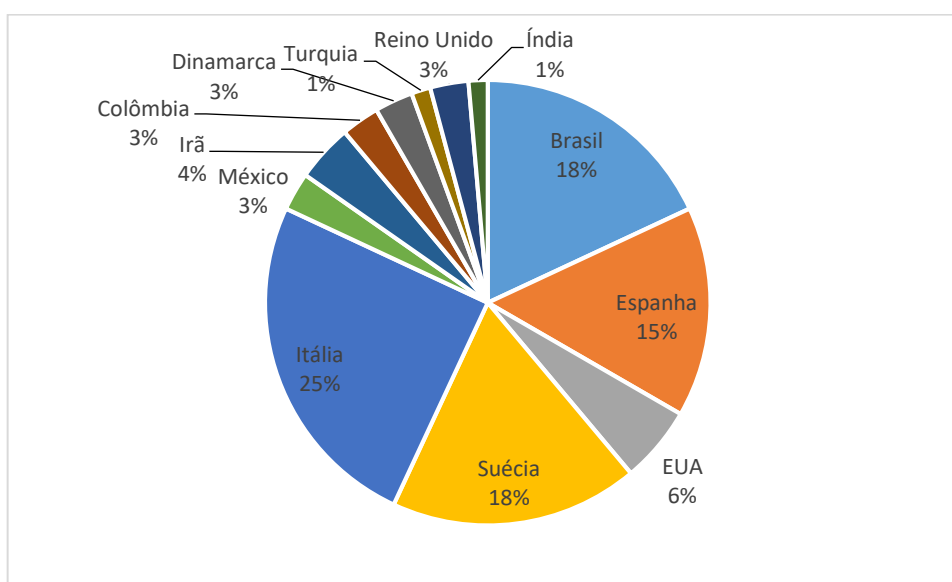


Fonte: Elaboração própria pelo VosviewerTM(2021)

Como evidenciado na Figura 10 e no Gráfico 3, os locais que apresentam maior densidade de publicação, sinalizado no mapa pelos pontos mais azulados, estão localizadas na Itália, que apresenta 25 % das publicações, associadas a P. S. Calabrò e colegas, do “Dipartimento di Ingegneria Civile, dell’Energia dell’Ambiente e dei Materiali” da “Università degli Studi Mediterranea di Reggio Calabria (UNIRC)”, e por V. Negro, do “Department of Applied Science and Technology” da “Politecnico di Torino”, liderando a contribuição de documentos para o tema, gerando cerca de 18 documentos de 2015 até os dias atuais. A Itália possui uma indústria cítrica importante na região Sul e na Sicília, com algumas empresas utilizando a digestão anaeróbia para tratamento de resíduos.

A Suécia é o segundo país a apresentar mais contribuição para a área de pesquisa, com 18 % dos documentos estudados, fato que pode ser explicado devido ao fato desse país investir em tecnologias de biogás desde o início dos anos 70. M. J. Taherzadeh e colegas, do “Swedish Centre for Resource Recovery” da “University of Borås”, que pesquisam a produção de biocombustíveis de resíduos de laranja a partir de 2010 até os dias atuais. Em colaboração com o mesmo, Niklasson, Pourbafrani, Forgács, Wikandari, Lukitawesa estudaram os resíduos cítricos e maneiras de se contornar a inibição do D-Limoneno na digestão anaeróbia. A Suécia, com a University of Borås e Chalmers University of Technology, também se destaca como o país com mais teses e dissertações realizadas sobre o tema, entre as instituições de ensino, na área de pesquisa com 4 trabalhos.

Gráfico 3 - Quantidade de documentos por país após seleção inicial de documentos



Fonte: Elaboração própria (2021)

Como constatado pelo Gráfico 3, a Espanha também possui grande relevância na área, representando 15 % dos documentos selecionados, sendo estes associados a M. A. Martín, do “Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering” da “University of Cordoba (UCO)”, e B. Ruiz, do Centro de Tecnologia AINIA, em conjunto com X. Flotats, da “Universitat Politècnica de Catalunya”, que desenvolveram artigos importantes e bastante citados na literatura sobre a digestão anaeróbia de resíduos cítricos e o efeito do D-Limoneno no processo. A Espanha, assim como a Itália, possui uma indústria cítrica forte.

O Brasil, embora seja o maior produtor mundial de laranja, ainda está começando a desenvolver trabalhos e pesquisas relevantes correlacionadas ao tema. As contribuições para o

tema destacam-se pelas publicações da professora T. Forster-Carneiro, da UNICAMP, que desenvolveu trabalhos importantes entre 2018 a 2020 sobre valorização de resíduos de laranja em conjunto com D. Lachos-Perez e M.P. Jiménez-Castro, e pela Dra. L. A. dos Santos, da UFPE.

4.2. ANÁLISE DE DADOS

4.2.1. Pré-tratamento do D-Limoneno

Os principais pré-tratamentos ou alternativas para contornar a inibição causada pela presença de óleos essenciais nos resíduos de laranja, assim como seu efeito no rendimento do biogás, são demonstrados na Tabela 4.

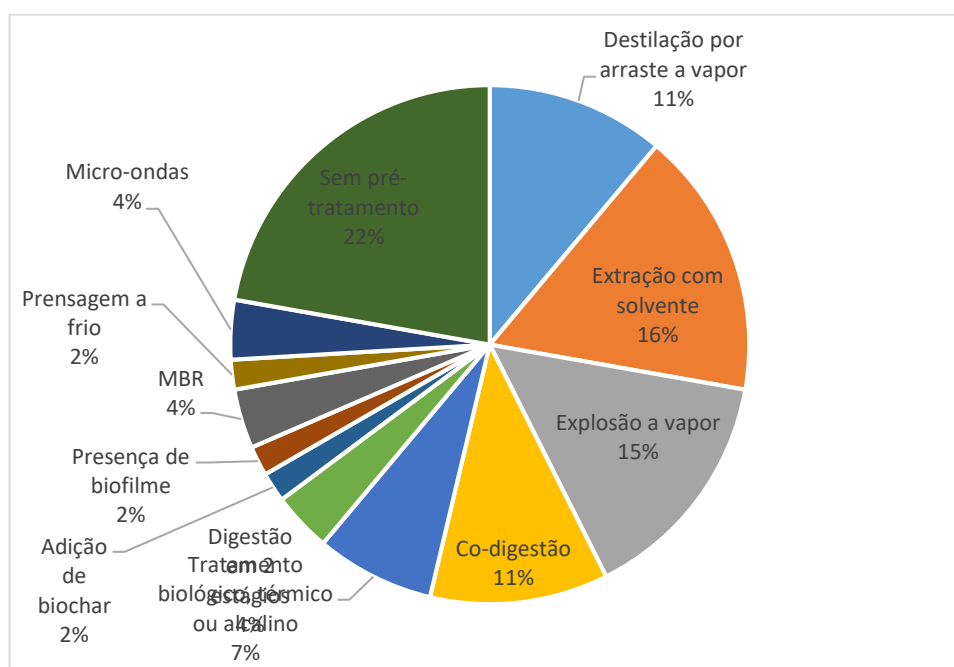
Tabela 4 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e principais pré-tratamentos utilizados

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
SANTOS <i>et al.</i> , 2021	Bagaço de laranja	Sem pré-tratamento	Reatores em batelada de 250 mL Condições mesófilas (37°C) ,60 dias Inóculo:lodo anaeróbio granular	Composição de biogás: 67% CH ₄	88 NmL _{CH₄} /g _{SV}
ROKAYA <i>et al.</i> , 2019	Resíduo de casca de laranja Dp < 2 mm	Destilação por arraste vapor para remoção de óleos essenciais e Pré-tratamento com adição de H ₂ O ₂	Reatores de 500 mL, batelada, 55°C, 31 dias	Aumento de 441 % na produção do metano Remoção de 90 % dos óleos essenciais	750 ml NmL _{CH₄} /g _{SV}
JIMÉNEZ-CASTRO <i>et al</i> , 2020b	Resíduo de casca de laranja triturada	Digestão em 2 estágios	Condições mesofílicas – 35 °C, 46 dias Reatores de 2 estágios de 4,3 L OLR: 0.36 g _{DQO} /L.d Inóculo: lodo anaeróbio mesofílico TRH: 25,8 dias	Aumento da concentração de metano no biogás para 60 % Sem inibição por D-Limoneno	790 NmL _{CH₄} /g _{SV} no reator metanogênico
RUIZ <i>et al.</i> , 2016	Resíduo de casca de laranja fresca e esmagada, dp = 2-3 mm	Extração com solvente etanol	Digestão batelada: Reatores de 2 L, condições mesofílicas, 38 °C, 20 dias Inóculo mesofílico	Recuperação de aproximadamente 100 % de D-Limoneno 34 % de aumento na produção de metano Balanço energético favorável	465 ± 22 NmL _{CH₄} /g _{SV}
RUIZ, 2015	Resíduo de casca de laranja	Co-digestão de cascas de laranja e tangerina com esterco de frango e porco	Digestão Semi-Contínua: Reatores CSTR de 36 L de volume total, 38 °C, 138 dias OLR: 2,2 kgVS/m ³ ·d	A co-digestão diluiu com sucesso o D-Limoneno, mas a degradação desse levou à produção de outros compostos tóxicos	227,1 NmL _{CH₄} /g _{SV}

Fonte: Elaboração Própria (2021)

Como demonstrado na Tabela 4 e no Apêndice A, os trabalhos em que se realizaram pré-tratamentos ou outras alternativas para se contornar a inibição pelo D-Limoneno, ocasionaram em um aumento do rendimento do processo. Os processos mais utilizados dentre os documentos estudados, foram os tratamentos convencionais, como extração com solvente com 16 %, explosão a vapor com 15 % e destilação por arraste a vapor com 11 %, conforme demonstrado no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Porcentagem de pré-tratamentos utilizados de acordo com a quantidade de documentos analisados



Fonte: Elaboração Própria (2021)

Como demonstrado no Gráfico 4, pode-se perceber uma tendência na pesquisa de novos tratamentos para contornar a inibição do D-Limoneno na biodigestão. No entanto, cabe ressaltar que muitos desses métodos não recuperam o D-Limoneno, como os métodos tradicionais, nem possuem aumento de produtividade e rendimento nas mesmas proporções.

Ruiz *et al* (2016) alcançaram um aumento de 34 % na produção de metano para 465 NmL CH_4/g SV, ao utilizar o etanol como solvente para extrair o D-Limoneno com um rendimento de extração de mais de 99 %. Wikandari *et al* (2015) obtiveram um aumento de 350 % para 217 NmL CH_4/g SV utilizando hexano como solvente e uma taxa de recuperação de 82 %, mas relatou que o hexano ou outro solvente orgânico pode representar uma inibição pior para a

digestão que o D-Limoneno se o mesmo não for removido após o pré-tratamento. Cabe ressaltar também que o hexano apresenta mais afinidade com o D-Limoneno que o etanol, logo a presença desse no óleo essencial extraído por hexano é maior do que o obtido pela extração com etanol e que, se o objetivo for a recuperação do D-Limoneno, a extração com hexano é recomendada.

A destilação por arraste a vapor apresentou aumentos consideráveis no rendimento de metano e na biodegradabilidade. Martín *et al* (2010, 2018) e Siles *et al* (2016) obtiveram uma taxa de remoção de 70 % do D-Limoneno presente no resíduo, mas rendimentos de metano menores em comparação com os outros tratamentos convencionais (280 – 332 NmL_{CH₄} / g_{SV}). Ortiz-Sanchez *et al* (2019) e Rokaya *et al* (2019) obtiveram rendimentos melhores de recuperação, com cerca de 90 %, afetando consequentemente o rendimentos de metano que chegaram aos valores de $447,82 \pm 8,91$ NmL CH₄ / g_{SV} e 750 NmL_{CH₄}/g_{SV}, respectivamente. O aumento de 441 % na produtividade obtida pelo método pode ser explicado pelo emprego de outro pré-tratamento além da destilação que foi o tratamento com Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) antes da digestão.

A explosão a vapor, com ou sem hidrólise ácido-diluída, dentre os tratamentos estudados, se destaca na alta capacidade de recuperação do D-Limoneno, com mais de 90 % de rendimento, o que resultou em aumentos consideráveis na produtividade de metano. Forgács *et al.* (2012) relataram que um pré-tratamento por explosão a vapor a 150°C por 20 minutos removeu 94,3 % do D-Limoneno para diferentes opções de tratamento de dejetos e resíduos orgânicos da casca de laranja, aumentando a produção de metano em 426 % para uma quantidade de 537 NmL_{CH₄}/g_{SV}. A explosão a vapor também pode utilizar ácidos como catalisadores para melhorar a taxa de hidrólise e a recuperação do D-Limoneno, sendo conhecida como explosão a vapor com hidrólise ácido-diluída. Pourbafrani *et al.* (2010) relataram que um pré-tratamento de explosão a vapor com hidrólise ácido-diluído a 150° C por 6 minutos foi capaz de remover 99 % do D-Limoneno presente nos resíduos cítricos.

Um dos métodos de explosão a vapor para recuperação do D-Limoneno é caracterizado na patente número WO 2013/063251 (GODFROID *et al.*, 2013) , de título “Suitable conversion of citrus peel waste”. Segundo essa patente, as cascas cítricas, após terem seu tamanho reduzido, são misturadas em um tanque com água e ácido e, em seguida, explodidas numa extrusora pressurizada ou em um Jet Cooker em elevadas temperaturas e pressão. As cascas, posteriormente, são levadas para uma câmara flash, onde se ventila o vapor d’água e Limoneno em um condensador em que se separa o limoneno e a água. A remoção da fração de

pectina do tanque flash é realizada por centrifugação, precipitação ou filtração e os resíduos remanescentes podem ser fermentados em um biodigestor anaeróbico, gerando biocombustíveis que podem ser utilizados para geração de energia.

No entanto, os pré-tratamentos convencionais de recuperação do D-Limoneno exigem um alto consumo de energia. A utilização de ácidos fortes (H_2SO_4) no pré-tratamento de explosão a vapor com hidrólise ácida exige uma consequente neutralização. As condições extremas de pressão e temperatura da explosão a vapor, com ou sem hidrólise ácida, requerem equipamentos caros. A utilização do hexano ou de outro solvente na extração sólido-líquido pode ocasionar toxicidade à digestão e riscos à saúde humana e ao meio ambiente, tornando necessário mais uma etapa para retomada do solvente. A destilação por arraste a vapor e a hidrodestilação necessitam de temperaturas elevadas e longos tempos de extração que podem alterar os componentes do óleo e causar perda de moléculas mais voláteis. Para maximizar o rendimento do processo e diminuir os impactos ambientais, é importante minimizar o consumo de energia durante o pré-tratamento. Nesses quesitos, o pré-tratamento pelo método de extração assistida por micro-ondas vem ganhando destaque nos últimos anos, por apresentar menor consumo de energia, utilizar menos quantidade de solvente e menor tempo de extração, além de apresentar altos rendimentos (MAMMA, CHRISTAKOPOULOS, 2014; SHARMA *et al.*, 2017; GONZALEZ-RIVERA *et al.*, 2016; TEIGISEROVA *et al.*, 2021).

A co-digestão com outros substratos é uma alternativa viável para contornar a inibição pelo D-Limoneno, sendo utilizada em 11 % dos documentos analisados. Os motivos se dão desde ao menor custo até vantagens relacionadas a etapa de digestão, como uma relação C/ N mais balanceada, maior controle do processo e diluição de compostos inibidores presentes no sistema. No entanto, esse tratamento não é adequado em altas OLRs (do inglês, *Organic Loading Rate* - Taxa de Carregamento Orgânico) e, por consequência, é incapaz de tratar quantidades maiores de resíduos de laranja, além de que, como demonstrado por Ruiz (2015) e Negro *et al* (2020), em alguns casos ainda se torna necessário um pré-tratamento, pois o D-Limoneno é degradado em compostos que são capazes de inibir a digestão.

A digestão anaeróbia de efluentes cítricos, como as águas residuais do processamento, também pode ser promissora e apresenta resultados interessantes, mas o teor de óleo essencial deve ser adequadamente administrado devido a inibição por D-Limoneno. É importante ressaltar que o pré-tratamento para recuperação do D-Limoneno nesse tipo de resíduo é mais difícil e caro, logo a co-digestão com outros substratos é um método mais recomendado para

água de processamento, mas que precisa ser estudado com mais cautela (ROSAS-MENDOZA *et al.*, 2018; ZEMA *et al.*, 2019)

Diversos autores testaram e estudaram a ensilagem como pré-tratamento visando aumentar o rendimento da digestão anaeróbia e reduzir a quantidade de óleo essencial, mas os resultados não foram satisfatórios. A ensilagem acarretou em perda de sólidos (SV) de 25 a 30 %, reduzindo a produtividade do biogás. Portanto, a ensilagem só deve ser utilizada em último recurso, caso os resíduos precisem de armazenamento devido à falta de capacidade do processo (CALABRÒ, PANZERA, 2017, 2018; CALABRÒ, PAONE, KOMILIS, 2018; CALABRÒ *et al.*, 2020a; SANTOS, 2019)

Calabrò e colegas estudaram a viabilidade de um tratamento alcalino em conjunto com a adição de carvão ativado granular, obtendo bons resultados de produtividade e composição do biogás, mas somente em OLRs baixos de 2-3 g_{SV} / L · d (CALABRÒ *et al.*, 2019a; 2019b; CALABRÒ *et al.*, 2020b; CALABRÒ, PAONE, KOMILIS, 2018).

A utilização do licor do processo de carbonização hidrotérmica (HTC) como substrato para a biodigestão anaeróbia apresentou bons rendimentos, e cabe ressaltar que é possível utilizar o biochar produzido pela HTC antes da biodigestão para aumentar a produção do biogás (ERDOGAN *et al.*, 2015; MARTINEZ *et al.*, 2016).

O tratamento que apresentou o maior rendimento na análise foi a digestão em dois estágios empregada por Jiménez-Castro *et al.* (2020b), que aumentou o rendimento de metano em 61 % em comparação com a digestão em um estágio para 790 NmL_{CH₄}/ g_{SV} no reator metanogênico. Esses resultados e os de Lukitawesa *et al* (2018) comprovam que a digestão em dois estágios com filtração e recirculação é uma abordagem com potencial para solucionar o problema de inibição em altos OLRs. No entanto, deve-se levar em consideração que a construção de um segundo reator aumenta os custos do processo. Lukitawesa (2020) sugeriu utilizar o primeiro reator (estágio 1) para produção de Ácidos Graxos Voláteis (AGVs) com o intuito de aumentar a rentabilidade do processo, visto que os AGVs são produtos de maior valor econômico e, por estarem na fase líquida, são mais fáceis de manusear. Porém, para evitar uma inibição por feedback dos mesmos, se torna necessário uma etapa posterior de extração contínua de AGVs do primeiro estágio da digestão. Os AGVs possuem diversas aplicações na indústria química, podendo servir para a produção de biocombustíveis, remoção de nitrogênio e para a síntese de diversos produtos, como biopolímeros, biodiesel, produtos químicos reduzidos

(JIMÉNEZ-CASTRO, 2020; BATTISTA *et al.*, 2020; LUKITAWESA *et al.*, 2018, 2021; LUKITAWESA, 2020; ERYILDIZ, LUKITAWESA, TAHERZADEH, 2021).

Outros métodos de tratamento estão sendo estudados visando contornar esse alto gasto energético, como a utilização de solventes verdes (OZTURK, WINTERBURN, GONZALEZ-MIQUEL, 2019), como CPME (éter ciclopentilmetílico, do inglês *Cyclopentyl methyl ether*) e 2-MeTHF (2-metil-tetrahidrofurano), que apresentaram rendimentos de extração melhores que o hexano, e o uso de um biorreator de biomassa, que obteve taxa de 95 % de remoção de D-Limoneno e aumento da produtividade em até seis vezes (WIKANDARI, 2014; WIKANDARI *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2021).

É importante ressaltar que o D-Limoneno possui um alto valor econômico e tem diversas aplicações, como na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos. Portanto, tratamentos de recuperação do mesmo são preferíveis, tanto para melhorar o rendimento da biodigestão, quanto para se obter um produto lucrativo com grande apelo comercial.

4.2.2. Modelos de Economia Circular

Os principais modelos de economia circular e digestão anaeróbia são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais modelos de Economia Circular e biodigestão anaeróbia

(continua)

Referências	Modelos	Condições operacionais	Resultados
LOHRASBI <i>et al.</i> , 2010	Biorefinaria para produção de etanol e biogás a partir de resíduos cítricos, Com recuperação do D-Limoneno por explosão a vapor com hidrólise ácida-diluída	Estimativa: 100.000 ton resíduos / ano Pré-Tratamento com 99 % de taxa de remoção do Limoneno Fermentação, Digestão Anaeróbia, Purificação do biogás TRH de 20 dias BMP: 0.35 Nm ³ CH ₄ /kg vs	Rendimento total do processo: 39,5 L de etanol, 44,8 Nm ³ de metano e 8 kg de limoneno por tonelada de resíduo (20% de matéria seca). Investimento de capital fixo: 15.828.000 USD Custo de produção: 2.926.000 USD/ano ROI de 5 % para 15 anos
CRIADO, 2019	MARTÍN, Biorefinaria integrada para produção de biogás e recuperação de D-Limoneno (extração sólido-líquido com hexano), a partir de resíduos do processo de suco de laranja	Estimativa: 5kg / s de laranjas (155 000 ton resíduos/ano) BMP: 0.35 m ³ /kg Integração: Produção de suco, Extração de limoneno, produção de biogás, purificação de biogás turbina a gás (ciclo de Brayton) e uso do gás de combustão para fornecer energia dentro do processo	Investimento da instalação integrada: 59 M € Custo de produção: 41,7 M € / ano Produção: 77760 m ³ de suco por ano, 519 ton/ano de limoneno e 5,83 GWh de potência A instalação pode fornecer energia própria para o funcionamento da moagem e centrífuga
CRIADO, 2020	MARTÍN, Biorefinaria integrada para produção de biogás e recuperação de D-Limoneno (explosão à vapor ou extração por solvente) a partir de resíduos do processo de suco de laranja	Estimativa: 5kg / s de laranjas (155 kt / ano) Produção do suco, pré-tratamento do D-Limoneno, Digestão Anaeróbia, Purificação do biogás, tratamento do Digestato, turbina a gás (ciclo de Brayton) ou ciclos combinados BMP: 0.35 m ³ /kg	A utilização de explosão a vapor e a instalação de uma turbina a gás é o conjunto de tecnologias recomendado para melhorar a sustentabilidade desta indústria Custo de investimento: 47 M € Custo de produção: 23 M €/ano Produção: 77760 m ³ de suco por ano, 519 ton de limoneno/ano e 4,2 GWh de potência

Tabela 5 - Principais modelos de Economia Circular e biodigestão anaeróbia

(continua)

Referências	Modelos	Condições operacionais	Resultados
BATTISTA <i>et al.</i> , 2020	“Biorrefinaria em cascata” em escala de laboratório, com foco no pré-tratamento para recuperação do D-Limoneno, Fermentação escura para produção de AGV e digestão anaeróbia	Pré-tratamento de recuperação do D-Limoneno, Fermentação escura, Digestão Anaeróbia	Pré-tratamento: extração com hexano a 85 ° C e com uma relação solvente / resíduo de 2: 1 Fermentação: rendimento de 0,35 g AGV / gTS a uma concentração de TS de 15% p / pe após 5 dias de fermentação Digestão Anaeróbia: produção específica de metano de 365 mL _{CH4} / g _{SV} .
SANTIAGO <i>et al.</i> , 2020	Biorefinaria para valorização de resíduos cítricos, com foco ambiental e na recuperação de D-Limoneno, com produção de biogás e digestato.	Estimativa: 100 kg/ h 4 cenários divididos em: Seções : 1. Extração de D-Limoneno; 2. Purificação I) 1. Hidro-destilação, 2.Decantação e Destilação II) 1.Prensagem a frio, 2.Centrifugação e Decantação III) 1.extração com etanol, 2.Destilação IV) 1.extração com hexano, 2.Evaporação	Rendimento: D-Limoneno: 3,3 kg Biogás: 4,3 Nm ³ Digestato: 68,6 kg Valor dos produtos: 19 139 \$/ton O cenário II apresenta o melhor perfil ambiental, devido aos menores requisitos de energia em toda a estratégia de recuperação. No entanto, esse cenário apresenta os menores rendimentos de D-limoneno, biogás e digestato
ORTIZ <i>et al.</i> , 2020	Avaliação comparativa do Ciclo de Vida em quatro cenários. I) carvão e aterro como fonte de energia e descarte II) Incineração das cascas III) Digestão Anaeróbia IV) além da energia do biogás, o digestato se torna um fertilizante para uso nas plantações de laranja	Estimativa: 1 L de Suco	A incineração é a opção mais adequada para a realidade socioeconômica colombiana Os resultados do presente estudo sugerem que a incineração é uma opção melhor do que a digestão em uma fábrica de produção de suco de laranja de pequena e média escala na Colômbia, embora os cenários de digestão anaeróbia apresentem mais benefícios ambientais

Tabela 5 - Principais modelos de Economia Circular e biodigestão anaeróbia

(continua)

Referências	Modelos	Condições operacionais	Resultados
NEGRO <i>et al.</i> , 2017	Análise de Ciclo de Vida de técnicas tradicionais de gerenciamento de resíduos de laranja em comparação com outras estratégias (incineração, pirólise, mono-digestão e co-digestão anaeróbia)	Estimativa: 1000 kg de resíduo de laranja Comparação LCA de impactos ambientais Extração do limoneno por explosão à vapor Co-digestão com algas marinhas e estrume animal	Os cenários de co-digestão são a melhor alternativa, considerando a contribuição para o aquecimento global e os efeitos de mitigação do esgotamento de recursos Dentre as opções de aproveitamento do biogás, o aprimoramento para biometano para uso no setor de transportes mostrou-se a melhor
ORTIZ-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2019	Biorefinaria para extração de óleos essenciais e pectina, e produção de biogás A partir de Resíduos de Casca de Laranja (RCL)	Estimativa: 240 ton / dia Extração de óleo essencial: Destilação por arraste a vapor Extração de pectina: hidrólise ácida com ácido cítrico Digestão Anaeróbia: Inóculo desgaseificado, condição mesofílica Substrato: sólido restante pós-extração de pectina	Biogás: 77,72 Nm ³ por tonelada de RCL Pectina: 22, 75 kg por tonelada de RCL Óleo essencial: 6,07 kg por tonelada de RCL Valor dos produtos: 331,16 \$ /ton A quantidade de energia gerada pela combustão do biogás em um motor de combustão interna pode fornecer cerca de 17,54% da energia térmica necessária à biorrefinaria, tornando necessárias fontes externas Retorno do investimento: 10 anos
VAEZ <i>et al.</i> , 2021	Biorefinaria para extração de pectina e produção de biogás e etanol, a partir de resíduos de polpa e casca	Pré-tratamento com ácido diluído (H ₂ SO ₄) a 94 °C por 60 min para extração de pectina Fermentação Digestão Anaeróbia mesofílica dos resíduos pós-tratamento por 50 dias	Rendimento da biorefinaria: 244 kg de pectina, 26,5 L de etanol e 36 m ³ de metano por tonelada de resíduo de laranja Valor dos produtos: US \$ 2.472,9 / ton de resíduos de laranja

Tabela 5 - Principais modelos de Economia Circular e biodigestão anaeróbia

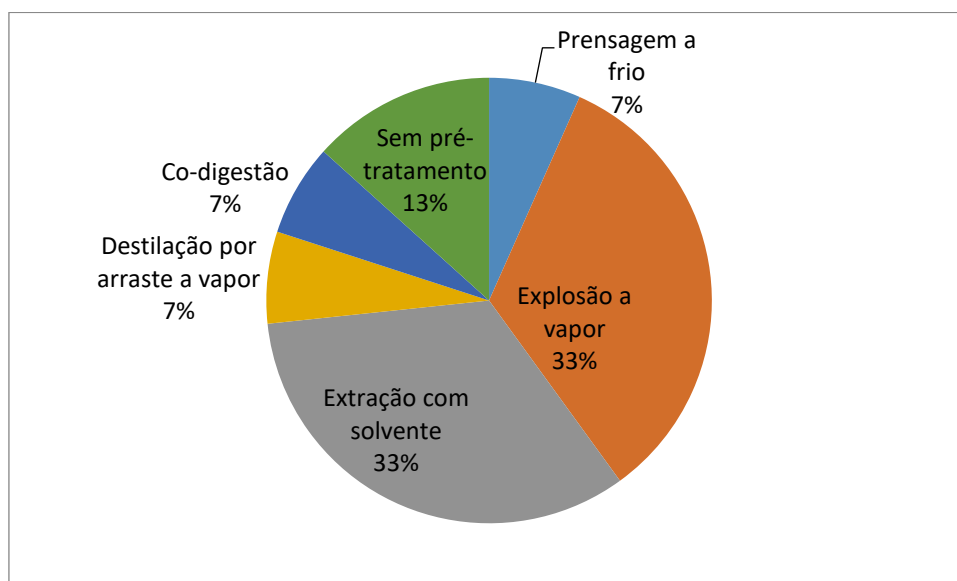
(conclusão)

Referências	Modelos	Condições operacionais	Resultados
JOGLEKAR <i>et al.</i> , 2019	Avaliação do ciclo de vida de de uma biorefinaria para produção de etanol e biogás a partir de resíduos cítricos, com recuperação do D-Limoneno por explosão à vapor com hidrólise ácida-diluída	Estimativa: 2,5 ton / hora Explosão a vapor com hidrólise ácida-diluída e flashing – 99 % de recuperação de D-Limoneno Fermentação Digestão anaeróbia dos resíduos (vinhaça) da fermentação	Rendimento da biorefinaria: 125 kg de Limoneno, 390 kg de Etanol, 558 Nm ³ de Metano e 803 Nm ³ de CO ₂ GWP geral de 937,3 kg de CO ₂ equivalente para 2,5 ton de CW processado, sendo que 60 % do GWP é da etapa de pré-tratamento
SUZUKI, 2019	Avaliação ambiental e financeira de rotas de produção de D-limoneno, pectina e biogás (biometano) a partir de resíduos de casca de laranja	Estimativa: 111,1 kg/s de casca de laranja Extração com vapor d'água para recuperação do D-Limoneno Extração da pectina com hidrólise ácida com H ₂ SO ₄ Digestão Anaeróbia Aprimoramento para biometano	Rendimento da biorefinaria: 1,49 kg/s de D-limoneno, 4,59 kg/s de pectina e 52,38 MW com biometano Valor dos produtos: 3225, 9 milhões de dólares/ano A pectina é o produto mais valioso seguido pelo D-Limoneno, mas o processo de extração é a que mais causa impactos ambientais A recuperação de D-limoneno foi o processo mais viável ambientalmente
FORGÁCS, 2012	Biorefinaria para produção de biogás e recuperação de D-Limoneno a partir de resíduos cítricos	Estimativa: 10000 ton / ano Pré-tratamento: explosão a vapor com 94,3 % de taxa de remoção Digestão anaeróbia	Rendimento da biorefinaria: 107,4 m ³ de metano e 8,4 L de D-limoneno por tonelada de resíduo Custo de equipamento: 1.000.000 USD Custo operacional: 230.000 USD / ano
SAADATINA-VAZ, KARIMI, DENAYER, 2021	Biorefinaria para produção de biogás, biobutanol, etanol, biohidrogênio e acetona	Estimativa: 1 kg de resíduo de laranja Pré-tratamento hidrotérmico Hidrólise enzimática Fermentação de acetona-butanol-etanol (ABE) do licor e do hidrolisado Digestão anaeróbia do resíduo sólido da hidrólise	Rendimento da biorefinaria: 42,3 g de biobutanol, 33,1 g de acetona, 3,4 g de bioetanol, 104,5 L de biohidrogênio, 37,9 L de biometano, 19,4 g de ácido acético e 20 g de ácido butírico por kg de resíduo de laranja, o equivalente a 4560 kJ de energia

Fonte: Elaboração Própria (2021)

Como demonstrado na Tabela 5, a maior parte dos modelos de economia circular e digestão anaeróbia envolve a utilização do conceito de biorefinaria para o tratamento de resíduos de laranja. Os modelos que utilizam pré-tratamentos para recuperação do D-Limoneno aparecem na maioria dos casos, como indicado no Gráfico 5.

Gráfico 5 - Porcentagem de pré-tratamentos nos modelos de economia circular e biodigestão estudados



Fonte: Elaboração Própria (2021)

Ao contrário de outras pesquisas (NEGRO *et al.*, 2017), Ortiz *et al.* (2020) obtiveram como resultado ao realizar uma avaliação comparativa de ciclo de vida em possíveis cenários para tratamento de resíduos de laranja, que a incineração é uma alternativa melhor de investimento para uma fábrica de produção de suco de laranja de pequeno e médio porte na Colômbia do que um processo solo de digestão anaeróbia, embora a produção de biogás e a utilização do digestato como fertilizante apresente melhores indicadores ambientais. A incineração, entretanto, além de aumentar a geração de gases do efeito estufa, torna necessária uma etapa custosa de secagem aos resíduos de laranja, que apresentam elevado teor de umidade (NEGRO *et al.*, 2016; DE LA TORRE *et al.*, 2019).

A análise de ciclo de vida realizada por Negro *et al.* (2017) indicou que um processo de mono-digestão anaeróbia é menos sustentável ambientalmente que a incineração, devido às emissões de CH₄ vazadas do reator e ao CH₄ não-queimado no motor estacionário, que representam 40 % das emissões totais na etapa de processamento. Em razão disso, é necessário de-

envolver abordagens que integrem outras aplicações e processos, capaz de aproveitar o potencial da biomassa gerando outros produtos a partir do resíduo, como o D-Limoneno e a pectina, maximizando o valor do resíduo, assegurando melhor desempenho financeiro e ambiental ao processo. Saadatinavaz, Karimi, Denayer (2021) estimaram que é possível produzir de forma rentável, além de biogás, biobutanol, etanol, biohidrogênio e acetona. Vaez *et al* (2021) estimaram que uma biorefinaria focada na produção de pectina, em conjunto com produção de biogás e etanol, pode aumentar o valor total dos produtos em até 75 vezes, em comparação com um enfoque apenas na digestão anaeróbia. Battista *et al* (2020) também demonstraram em uma biorefinaria a nível de laboratório focada na produção de AGVs, com recuperação de D-Limoneno e produção de biogás, pode ser mais rentável que apenas a digestão anaeróbia dado ao alto valor comercial que os Ácidos Graxos Voláteis possuem. A produção de AGVs, como demonstrada anteriormente, é viável e pode ser estimulada.

Os modelos de economia circular estudados (ORTIZ-SANCHEZ *et al.*, 2019; CRIADO, MARTÍN, 2019; SANTIAGO *et al.*, 2020), em sua maioria, apresentaram como principal barreira a alta demanda energética, especialmente nos processos de recuperação de óleo essencial. Como demonstrado no Gráfico 5, 66 % das biorefinarias estudadas utilizaram como pré-tratamento para extrair o D-Limoneno a explosão a vapor ou a extração com solvente, que é condizente com os resultados apresentados na seção 4.2.1 de que esses processos apresentam como desvantagem um alto gasto energético e requerem alto custo de investimento e operação. Cerca de 50 % do custo de instalação da biorefinaria proposta por Criado, Martín (2019) e 60 % do Potencial de aquecimento global (do inglês, *Global Warming Potential* - GWP) equivalente para 2500 kg de resíduo processado na biorefinaria estudada por Joglekar *et al* (2019) são representados pelo pré-tratamento do D-Limoneno, o que faz com que esses processos sejam rentáveis apenas para altas escalas de processamento de resíduo de laranja (acima de 240 ton/dia) e apresentem indicadores ambientais ruins, como demonstrado na Tabela 6, sendo necessárias mais pesquisas para se alcançar rendimentos melhores e diminuir os impactos ambientais, principalmente para indústrias de médio e pequeno porte.

Tabela 6 - Potencial de aquecimento global (GWP) nas biorefinarias

Referência	Processo e tratamento utilizado	Potencial de aquecimento global (GWP)
ORTIZ <i>et al.</i> , 2020	Digestão anaeróbia sem pré-tratamento	1774 kg CO ₂ eq / ton de resíduo
NEGRO <i>et al.</i> , 2017	Co-digestão de resíduo de laranja com estrume animal e aprimoramento para biometano	- 260 kg CO ₂ eq / ton de resíduo
SANTIAGO <i>et al.</i> , 2020	Digestão anaeróbia com prensagem a frio	102,3 a 138,6 kg CO ₂ eq / ton de resíduo
SANTIAGO <i>et al.</i> , 2020	Digestão anaeróbia com extração por hexano	3502,4 a 3515,6 kg CO ₂ eq /ton de resíduo
JOGLEKAR <i>et al.</i> , 2019	Digestão anaeróbia com explosão a vapor e hidrólise ácida	375 kg CO ₂ eq/ton de resíduo

Fonte: Elaboração Própria (2021)

Embora as alternativas com recuperação do D-Limoneno possam diminuir os impactos ambientais, as condições extremas de alguns pré-tratamentos podem aumentar esses mesmos impactos em relação a um sistema que apresente apenas a digestão anaeróbia, como demonstrado na Tabela 6. Para contornar o requisito energético da recuperação do D-Limoneno, Suzuki (2019) propôs uma biorefinaria que utiliza a extração por vapor de água, um processo simples sem condições extremas de pressão e temperatura, utilização de produtos químicos e geração de efluentes, tornando o pré-tratamento viável ambientalmente. É possível melhorar o desempenho e a eficiência do processo, substituindo esses métodos convencionais por outras tecnologias, como a extração assistida por micro-ondas que apresentou uma redução nos valores de indicadores ambientais, quando comparada com tecnologias bastante utilizadas como a destilação por arraste a vapor e a hidrodestilação, melhores rendimentos e tempo de processamento. No entanto, embora apresente potencial, os estudos para viabilidade econômica da extração assistida por micro-ondas em escala industrial ainda estão em estados iniciais (GONZALEZ-RIVERA *et al.*, 2016, SHARMA *et al.*, 2017; JOGLEKAR *et al.*, 2019; TEIGISEROVA *et al.*, 2021)

Um método que utiliza microndas em uma biorefinaria para separação de compostos orgânicos dos resíduos cítricos é descrito pela patente de número US 9,382,339 B2 de título “Microwave assisted citrus waste biorrefinery”, que descreve uma biorefinaria para produção de pectina, D-Limoneno e flavanóides, utilizando um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas de resíduos cítricos a baixa temperatura para extrair óleos essenciais. Uma das vantagens apresentadas do método de extração do D-Limoneno, uma destilação por arraste a vapor assistida por micro-ondas, é a desnecessidade de acrescentar água extra, utilizando-se apenas água do material cítrico. A extração de Flavanoides também é facilitada pela remoção dessa água interna (CLARK *et al.*, 2015)

A co-digestão aparece como outra possível solução para substituir a alta despesa da etapa de pré-tratamento. As vantagens associadas e o elevado número de possibilidades de utilização de substratos diversos, como algas marinhas, esterco animal e resíduos indústrias, tornam o processo mais atrativo economicamente e ambientalmente, ao mesmo tempo em que promovem a economia circular e recuperam energia (NEGRO *et al.*, 2017, 2020)

Embora a digestão anaeróbia de resíduos cítricos seja um tema que vem sendo muito discutido na última década, como demonstrado na seção 4.1.1, poucos modelos e estudos (NEGRO *et al.*, 2017; CRIADO, MARTÍN, 2020; ORTIZ *et al.*, 2020; SANTIAGO *et al.*, 2020) englobaram e se aprofundaram na possível utilização posterior do digestato gerado como fertilizante na agricultura, condizendo com o pouco número de trabalhos que tratem dessa possível aplicação para esse resíduo da digestão anaeróbia. A utilização do mesmo é vista como essencial para um fechamento de ciclos nos modelos que enquadrem a economia circular e digestão anaeróbia. No entanto, como desvantagem, Negro *et al* (2017) apontaram um potencial de eutrofização pela lixiviação do nitrato após o uso do digestato no solo. Santiago *et al.* (2020), considerando o digestato como mais um subproduto a ser revendido, conseguiram estimar um valor dos produtos quase 10 vezes maior em comparação com a segunda biorefinaria mais rentável (VAEZ *et al.*, 2021), como demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Preço total dos produtos gerados nas biorefinarias

Referência	Preço total dos produtos
SANTIAGO <i>et al.</i> , 2020	19 139 \$/ ton de resíduo
VAEZ <i>et al.</i> , 2021	2472,9 \$/ton de resíduo
CRIADO, MARTÍN, 2020	532,45 \$/ ton de resíduo
ORTIZ-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2019	331,16 \$ / ton de resíduo
CRIADO, MARTÍN, 2019	214,23 \$/ ton de resíduo
LOHRASBI <i>et al.</i> , 2010	159 \$ / ton de resíduo
FORGÁCS, 2012	153,92 \$/ ton de resíduo

Fonte: Elaboração Própria (2021)

O menor custo do preço total dos produtos, como demonstrado na Tabela 7, é outro fator que dificulta a implementação das biorefinarias em escalas menores, aliada ao alto custo energético dos processos. Para ajudar a contornar essas necessidades energéticas dos modelos de biorefinaria, o aprimoramento para biometano e sua utilização na própria indústria ou no setor de transportes é capaz de minimizar os gastos energéticos da planta e reduzir os impactos ambientais causados pela liberação do gás na atmosfera, sendo capaz de gerar cerca de 0,47 MW / kg de resíduo de laranja. A utilização de biometano na própria planta é uma maneira de alcançar um fechamento de ciclo da economia circular e aumentar a rentabilidade do processo (LOHRASBI *et al.*, 2010; NEGRO *et al.*, 2017; SUZUKI, 2019).

A implementação de um modelo de economia circular em conjunto com biodigestão anaeróbia nas indústrias de laranja apresentam algumas barreiras que impedem a evolução, como faltas de incentivo por parte do poder público e o alto custo de investimento para uma planta de pequeno e médio porte. Não existem citações na literatura sobre uma empresa que tenha realizado a integração de ambos como estratégia para destinação de resíduos, tanto nacionalmente quanto internacionalmente. Existem, no entanto, empresas que empreguem outros tipos de modelos de economia circular para tratamento e valorização dos resíduos cítricos (CORTEZ *et al.*, 2020; ORTIZ *et al.*, 2020).

A empresa espanhola Citrotecno desenvolveu com êxito uma planta multifuncional sob uma abordagem do tipo cascata, para tratar e valorizar de 120 a 150 mil toneladas de resíduos

cítricos em pellets de ração para gado, óleos essenciais, bioetanol e, por fim, purificando a água usada para o processo (RAIMONDO *et al.*, 2018).

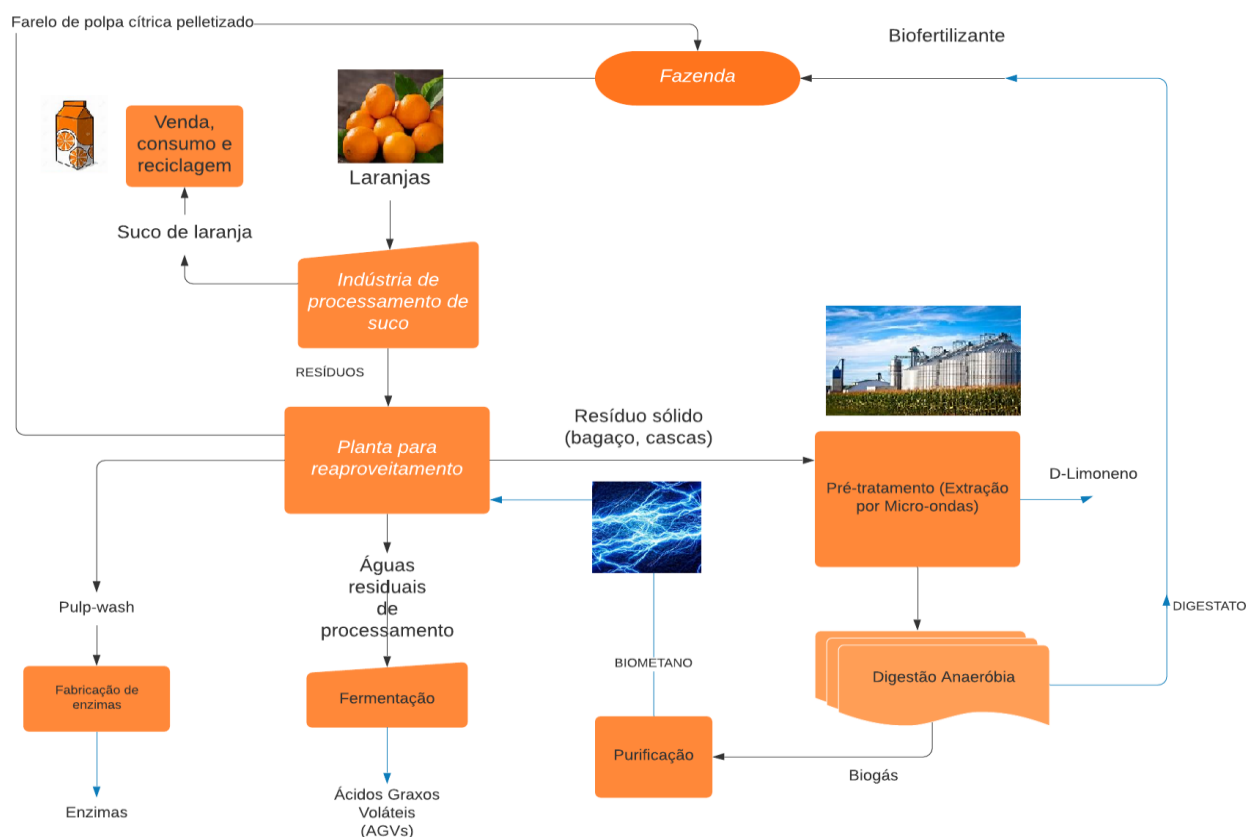
Valenti *et al* (2017) e Raimondo *et al* (2018) apontaram que as principais barreiras para a implementação de um modelo de reaproveitamento de subprodutos cítricos por instrumento da digestão anaeróbia na Sicília (Itália) são a falta de cooperação entre as empresas interessadas dentro da cadeia de abastecimento e a distância entre as empresas e a planta de reaproveitamento, que geram um maior custo logístico com transporte. Portanto, é essencial para o sucesso do empreendimento diminuir a distância das indústrias e das plantas, visando aumentar o retorno financeiro e facilitar o investimento. O capital garantido, contrato de curta duração com risco reduzido são apontados como facilitadores que melhorariam a disposição dos empresários da região em co-investir em uma planta multifuncional.

A produção de biocombustíveis e produtos pode ser duplicada se forem realizadas, ao invés de coleta de apenas resíduos pós-produção de suco, uma integração de toda a cadeia produtiva com coleta dos resíduos gerados nas etapas de colheita, transporte e armazenamento. Pereira, Motta (2020) apontaram que uma integração da cadeia produtiva, seguindo o modelo de economia circular e incorporando tecnologias da indústria 4.0, pode potencializar a produção e a sustentabilidade na empresa de suco Citrino. Empresas referências do setor no Brasil como a Louis Dreyfus Company utilizam indicadores de desempenho em todas as etapas do processo, desde a colheita no campo até a venda ao cliente. Os resíduos cítricos possuem grande potencial energético, sendo estimado um potencial de geração de $97,51 \times 10^3$ MWh/ano somente para o estado de São Paulo e uma capacidade de mitigação de gases do efeito estufa de $9,05 \times 10^3$ t CO₂eq / ano, quando substituir a energia elétrica da matriz energética brasileira (TAGHIZADEH-ALISARAEI *et al.*, 2017; JIMÉNEZ-CASTRO, 2020; LDC, 2020; PEREIRA, MOTTA, 2020).

4.2.3. Sugestão de modelo para reaproveitamento de resíduos

O modelo para reaproveitamento de resíduos da produção de suco de laranja sugerido pode ser descrito na Figura 11.

Figura 11 - Modelo de reaproveitamento de resíduos do processo de produção do suco de laranja



Fonte: Elaboração Própria (2021)

Conforme demonstrado na Figura 11, o reaproveitamento de resíduos após a produção de suco poderá ser realizado através das seguintes etapas de destinação:

Os resíduos sólidos compostos por bagaço e casca de laranja devem seguir para uma planta industrial, com uma distância de 20 a 25 km da indústria de suco. Será realizado um pré-tratamento para recuperação do D-Limoneno, por intermédio de uma extração por Micro-ondas. Em seguida, os resíduos serão convertidos pelo processo de biodigestão anaeróbica em biogás e digestato. O digestato poderá ser utilizado como biofertilizante na própria fazenda onde se realizou a colheita de laranjas ou vendido e trocado por resíduos animais que poderão servir de co-substrato com fazendeiros nas proximidades. O biogás passará por uma etapa de purificação em que será aprimorado para biometano e, em seguida, utilizado para suprir as necessidades energéticas da planta de reaproveitamento ou da indústria de processamento de suco.

As águas de processamento cítrico seguirão para uma etapa de fermentação escura³ com o intuito de produzir ácidos graxos voláteis (AGVs), que é um produto com diversas aplicações na indústria química.

O Pulp-wash será aplicado na fabricação de enzimas. As enzimas poderão ser vendidas para aumentar a lucratividade do modelo ou então utilizadas na etapa de fermentação das águas de processamento cítrico

O farelo de polpa cítrico será pelletizado e revendido ou trocado por co-substratos para a digestão anaeróbia.

³ Fermentação escura: Conversão fermentativa de um determinado substrato em biohidrogênio e ácidos orgânicos, realizada por microrganismos anaeróbios facultativos ou obrigatórios na ausência de luz.

5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES FUTURAS

5.1. CONCLUSÃO

A partir dos resultados gerados, é possível concluir que as principais redes de colaboração entre os autores estão na Itália, Suécia, Espanha e que estes países se destacam na produção de documentos que tratem de digestão anaeróbia e resíduos de laranja, pré-tratamentos e modelos que englobem biorefinaria e economia circular. O Brasil está começando a elaborar trabalhos relevantes sobre o assunto e, como principal produtor e exportador, apresenta grande potencial no desenvolvimento de modelos sustentáveis.

A grande variedade de produtos que podem ser gerados do resíduo cítrico, assim como o elevado potencial comercial apresentado, torna o conceito de biorefinaria para produção de diversos produtos, como o D-Limoneno, a pectina e ácidos graxos voláteis, uma solução como sistema de gestão para maximizar o valor do processo como um todo, em comparação apenas com a digestão anaeróbia. Os pré-tratamentos convencionais para recuperação do D-Limoneno são processos viáveis economicamente e com ótimo rendimento, mas que apresentam elevados riscos ambientais dado ao elevado gasto energético. Portanto, são necessários mais estudos para criar um projeto de biorefinaria mais sustentável ambientalmente e economicamente.

Neste contexto, pode-se concluir que a utilização de tecnologias inovativas e modernas de tratamento, como a extração por micro-ondas e a extração por solventes verdes, tem se mostrado promissoras do ponto de vista ambiental e podem melhorar o rendimento econômico, estimulando a valorização dos resíduos. O modelo sugerido apresenta um grande potencial econômico, por elaborar a produção de diversos produtos com alto valor comercial a partir de resíduos antes descartados, e pode solucionar o problema de alto gasto energético na etapa de pré-tratamento do D-Limoneno. No entanto, são necessárias mais pesquisas para determinar a viabilidade da biorefinaria sugerida.

5.2. SUGESTÕES FUTURAS

- Explorar e pesquisar a utilização do digestato como biofertilizante, assim como sua rentabilidade e características.
- Realizar a simulação do modelo sugerido, assim como uma análise financeira e de ciclo de vida para determinar se o processo é viável economicamente e ambientalmente
- Estudar a viabilidade de uma biorefinaria contendo uma digestão em dois estágios

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRINO, A.M *et al.* Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.364-368, Campinas, 2007.
- ANTONIOU, N. *et al.* Contribution to Circular Economy options of mixed agricultural wastes management: Coupling anaerobic digestion with gasification for enhanced energy and material recovery. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 505-514, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.055. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.055>.
- ANTUNES, D. P. C *et al.* Produção de bioetanol de segunda geração a partir do hidrolisado do albedo da laranja como fonte de biomassa lignocelulósica. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014** (= Blucher Chemical Engineering Proceedings) v.1, n.2, p.305-312. São Paulo, 2015. ISSN 2359-1757, DOI: 10.5151/chemengcobeq2014-0206-26537-171359
- ASLANZADEH S., ÖZMEN P. **Biogas production from municipal waste mixed with different portions of orange peel**. Master Thesis. p. 1–39. Sweden: University of Borås, School of Engineering, 2009. Disponível em: <https://hb.diva-portal.org/smash/get/diva2:1311488/FULLTEXT01>
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS – CITRUSBR. **A indústria brasileira de suco de laranja**. Disponível em: <<https://citrusbr.com/estatisticas/exportacoes/>>. Acesso em: 10/09/2021.
- AZAMBUJA, W. **ÓLEOS ESSENCIAIS**. Limoneno. 2017. Disponível em: <<http://www.oleosessenciais.org/limoneno/>>. Acesso em: 01 de novembro de 2019.
- AZEITONA, D. C. L. **Efeitos de Pré-tratamentos Térmicos na Digestão Anaeróbia Termófila de Resíduos de Casca de Batata**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal. Disponível em: <https://run.unl.pt/bitstream/10362/8521/1/Azeitona_2012.pdf> Acesso em: 01/03/2019.
- AZEVEDO, J. L. A Economia Circular Aplicada no Brasil: Uma Análise dos Instrumentos Legais Existentes para a Logística Reversa. **XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**,

16 p, Rio de Janeiro – RJ, 2015. Disponível em: https://www.inovarse.org/sites/default/files/T_15_036M.pdf. Acesso em: 20/03/2021

A FEIRA - UFRGS SEAD. **História da laranja**. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/laranja/historia-da-laranja>> Acesso em 10/01/2019.

BARBOSA, G.; LANGER, M. Uso de biodigestores em propriedades rurais: uma alternativa à sustentabilidade ambiental. **Unoescc & Ciência – ACSA**, Joaçaba, v. 2, n. 1, p. 87-96, 2011.

BATTISTA, F. *et al.* Valorization of Residual Orange Peels: Limonene Recovery, Volatile Fatty Acids, and Biogas Production. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 17, p. 6834–6843, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01735.

BEN - BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2021: Ano base 2020. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: 292 p. EPE, 2021.

BENEVIDES, L.C. **Pirólise do bagaço de laranja: Análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. Dissertação de Mestrado. São Mateus, Universidade Federal do Espírito Santo, 79 f, 2015.

BLADES, L. *et al.* Circular Biogas-Based Economy in a Rural Agricultural Setting. **Energy Procedia**, v.123, p. 89-96, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.25. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.255>

BORSCHIVER, S.; TAVARES, A. Economia Circular e o Setor energético. **Boletim de conjuntura do setor energético**, FGV ENERGIA, Rio de Janeiro, p. 1-7, jun 2018

CALABRÒ, P. S.; PAONE, E.; KOMILIS, D. Strategies for the sustainable management of orange peel waste through anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 212, p. 462–468, 2018.

CALABRÒ, P. S.; PANZERA, M. F. Biomethane production tests on ensiled orange peel waste. **International Journal of Heat and Technology**, v. 35, n. Special Issue 1, p. S130–S136, 2017.

CALABRÒ, P. S.; PANZERA, M. F. Anaerobic digestion of ensiled orange peel waste: Preliminary batch results. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 6, n. December, p. 355–360, 2018.

CALABRÒ, P. S. *et al.* Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results. **Waste Management**, v. 48, p. 440–447, 2016.

CALABRÒ, P. *et al.* Semi-Continuous Anaerobic Digestion of Orange Peel Waste: Effect of Activated Carbon Addition and Alkaline Pretreatment on the Process. **Sustainability**, v. 11, n. 12, p. 3386, 2019a.

CALABRÒ, P. S. *et al.* Improvement of semi-continuous anaerobic digestion of pre-treated orange peel waste by the combined use of zero valent iron and granular activated carbon. **Biomass and Bioenergy**, v. 129, n. July, p. 105337, 2019b.

CALABRÒ *et al.* Optimization of orange peel waste ensiling for sustainable anaerobic digestion. **Renewable Energy**, v. 154, p. 849–862, 2020a.

CALABRÒ, P. S. *et al.* Semi-continuous anaerobic digestion of orange peel waste: Preliminary results. In: NADDEO VINCENZO; AND BALAKRISHNAN, M.; KWANG-HO, and C. (org.). **Advances in Science, Technology and Innovation**. Cham: Springer International Publishing, p. 309–311, 2020b. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-13068-8_77

CANO, Nicolas Duarte. **Produção de metano a partir do licor pré-tratado a partir da casca de laranja em reator em batelada**. 2018. 1 recurso online (93 p.). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP

CARVALHO, A. *et al.* Effect of Minimizing d-Limonene Compound on Anaerobic Co-digestion Feeding Mixtures to Improve Methane Yield. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 1, p. 75–83, 2019.

CARVALHO, R. V. **Tratamento de Resíduos Sólidos Orgânicos: análise do potencial de geração de biogás proveniente da digestão anaeróbia da casca de tangerina**. 2020. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Rio de Janeiro, 2020

CESAR, G.; SANTOS, B.S; CARVALHO, G.L. USO DE BIODIGESTORES PARA FINS ENERGÉTICOS EM PROPRIEDADES RURAIS. **Revista Científica Semana Acadêmica**. Fortaleza, ano MMXVI, N°. 000085, 2016. Disponível em: <https://semanaacademica.com.br/artigo/uso-de-biodigestores-para-fins-energeticos-em-propriedades-rurais>. Acesso em: 18/12/2020)

CLARK, J. H. *et al.* **MICROWAVE ASSISTED CITRUS WASTE BOREFINERY**. Great Britain n. US 9,382,339 B2. Depositante: University of York. Concessão: 2016.

CORTEZ, S. C. et al. BARREIRAS E FACILITADORES NA INTERSECÇÃO DO USO DE BIODIGESTORES NA ECONOMIA CIRCULAR. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, [S.l.], v. 9, p. 94-120, ago. 2020. ISSN 2238-8753. Disponível em: <http://www.portaldeperiodicos.unisul.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/9618>.

Acesso em: 09 set. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v9e0I202094-120>.

CORSINO, S. F. et al. Optimization of acetate production from citrus wastewater fermentation. **Water Resources and Industry**, v. 25, p.100140, 2021

CRIADO, A., MARTÍN, M. Integrated facility for the use of oranges as a source for power, chemicals and juice. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 51, *Special Issue B*, p. 93–96, 2019. DOI: 10.34049/bcc.51.B.005..

CRIADO, A., MARTÍN, M. Integrated Multiproduct Facility for the Production of Chemicals, Food, and Utilities from Oranges. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 2020, v. 59, n. 16, p. 7722-7731, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00476.

CYPRIANO, D. Z. *et al.* A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176–191, 2017.

CYPRIANO, D. Z. **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado**. 2015. 1 recurso online (112 p.). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/248428>>. Acesso em: 16 dez. 2020.

DEUBLEIN, D., STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction**. Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 450 p. 2008. ISBN 9783527621705

DE LA TORRE, I. *et al.* Utilisation / upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.103, p. 5975–5991, 2019.

EDWIGES, T., MULLER, R., MARTINEZ, D.G. **Fundamentos da Digestão Anaeróbia de Substratos Agroindustriais**. Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil). Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial – UNIDO. 38 p, 2020

Ellen MacArthur Foundation (EMF). **Economia circular**. 2017. Disponível em: <<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/pt/economia-circular-1/conceito>>. Acesso em: 21/02/2019

EMBRAPA. Produção de laranja no Brasil. 2019. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base de Dados/index_pdf/dados/brasil/laranja/b1_laranja.pdf> Acesso em 10/02/2019

EMBRAPA Suínos e Aves. **Curso de Geração e utilização de biogás a partir de resíduos agropecuários**. 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cursos/2018/capacitacao-na-geracao-e-utilizacao-de-biogas-por-meio-de-biodigestores>. Acesso em: 05/01/2020.

ERDOGAN, E. *et al.* Characterization of products from hydrothermal carbonization of orange pomace including anaerobic digestibility of process liquor. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 35–42, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.115.

ERYILDIZ, B., LUKITAWESA, TAHERZADEH, M. J. Effect of pH, substrate loading, oxygen, and methanogens inhibitors on volatile fatty acid (VFA) production from citrus waste by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 302, n. January, p. 122800, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122800. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122800>. Acesso em: 10/10/2021

FARIAS, S.C.E. *et al.* Uso da laranja lima e seus resíduos no desenvolvimento de novos produtos. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 10, n. 1, p.69-96, 2016.

FAGERSTRÖM, a. *et al.* **The role of Anaerobic Digestion and Biogas in the Circular Economy**. Murphy, J.D. Ed. IEA Bioenergy Task 37, 2018.

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. **ENGEMA - Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente**, p17, São Paulo, 2016. Disponível em:< <http://engemasp.submissao.com.br/18/anais/arquivos/115.pdf>>. Acesso em: 16/09/2020

FORGÁCS, G. *et al.* Methane production from citrus wastes: Process development and cost estimation", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 2, p. 250–255, 2012. DOI: 10.1002/jctb.2707.

FORGÁCS, G. **Biogas Production from Citrus Wastes and Chicken Feather: Pretreatment and Co-digestion**. 76 f. PhD dissertation. Chalmers University of Technology, Department of Chemical and Biological Engineering, Göteborg, Sweden, 2012. Disponível em: <https://research.chalmers.se/en/publication/157608%0Ahttp://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/157608.pdf>. Acesso em: 09/10/2021

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. - São Paulo: Atlas, 2008 ISBN 978-85-224-5142-5

GODFROID, R.; PALTA, D.; NARAYAN-SARATHY, S; SMALL, W. B. **SUSTAINABLE CONVERSION OF CITRUS PEEL WASTE**. USA no WO 2013/063251 A1. Depositante: FRITO-LAY NORTH AMERICA, INC. Depósito: 25 out. 2012. Concessão: 2 maio 2013

GONZÁLEZ-RIVERA, J. *et al.* Novel configurations for a citrus waste based biorefinery: From solventless to simultaneous ultrasound and microwave assisted extraction. **Green Chemistry**, v. 18, n. 24, p. 6482–6492, 2016.

IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistêmico de produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>

JENDE, O. *et al.* **Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil: substratos, digestores e uso de biogás**. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Probiogás: Projeto Brasil – Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil – Brasília, DF. Ministério das Cidades, 83 p, 2015 ISBN: 978-85-7958-039-0

JIMÉNEZ-CASTRO, M. P. *et al.* Bioenergy production from orange industrial waste: a case study. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 6, p. 1239–1253, 2020a. DOI: 10.1002/bbb.2128.

JIMÉNEZ-CASTRO, M. P. *et al.* Two-stage anaerobic digestion of orange peel without pre-treatment: Experimental evaluation and application to São Paulo state. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020b. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104035.

JIMÉNEZ-CASTRO, M. P. **Valorization of orange peels through two-stage mesophilic anaerobic reactors for biogas production: Valorização de cascas de laranja através de reatores anaeróbios mesofílicos de fases separadas para produção de biogás**. 2020. 1 recurso online (101 p.) Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP

JOGLEKAR, S. N. *et al.* Process of fruit peel waste biorefinery: a case study of citrus waste biorefinery, its environmental impacts and recommendations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 34, p. 34713–34722, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-04196-0.

KARLSSON, T. *et al.* **Manual básico de biogás**. Editora Univates, Lajeado, Rio Grande do Sul, 69 p, 2014. ISBN 978-85-8167-073-7

KUNZ, A. *et al.* **Fundamentos da Digestão Anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato.** Editora Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 209p., 2019. ISBN 978-85-93823-01-5

KORHONEN, J., HONKASALO, A., SEPPÄLÄ, J. Circular Economy: The Concept and its Limitations. **Ecological Economics**, v. 143, p. 37–46, 2018. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2017.06.041.

LDC (Louis Dreyfus Company). **Relatório de Sustentabilidade de Sucos 2019.** Louis Dreyfus Company. 2020

LOHRASBI, M. *et al.* Bioresource Technology Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7382–7388, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.078. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.078>. Acesso em: 09/10/2010

LOURENÇO, V A. **Produção de biogás via co-digestão anaeróbia de efluente da parboilização do arroz e resíduos sólidos orgânicos.** 2017. 57f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

LUKITAWESA. Methane and Volatile Fatty Acid Production from Toxic Substrates. 2020. 101 f. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy. Swedish Centre for Resource Recovery, University of Borås, Borås, Sweden, 2020.

LUKITAWESA *et al.* Effect of effluent recirculation on biogas production using two-stage anaerobic digestion of citrus waste. **Molecules**, v. 23, n. 12, p. 1–11, 2018.

LUKITAWESA *et al.* Semi-continuous production of volatile fatty acids from citrus waste using membrane bioreactors. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 67, p. 102545, 2021. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102545. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102545>. Acesso em: 10/10/2021

MAMMA, D., CHRISTAKOPOULOS, P. Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, n. 4, p. 529–549, 2014.

MARTÍN, M. A. *et al.* **Orange Peel: Organic Waste or Energetic Resource?** RAMIRAN, Technologies/systems for different manure and organic waste treatment options. Université Ibn Tofail. Faculté des Sciences. Kenitra (Maroc), 2008.

MARTÍN, M. A. et al. Biomethanization of orange peel waste. **Bioresource Technology**, v.101, n.23, p. 8993–8999, 2010.

MARTÍN, M. A. *et al.* Thermophilic anaerobic digestion of pre-treated orange peel: Modelling of methane production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 245–253, 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2018.05.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.008>. Acesso em: 15/10/2021

MARTINEZ, J. *et al.* Influence of biochar addition in the anaerobic digestion of complex substrates: sewage sludge and orange peels. **Third Symposium on Urban Mining and Circular Economy producing (SUM2016)**, p.24-26, 2016

MESSA, R. V. *et al.* O biodigestor e seus benefícios na propriedade rural. **Agronomia – 10º SEAGRO – Semana Acadêmica de Agronomia**. FAG, p. 103–106, 2016.

National Center for Biotechnology Information. **Limonene**. PubChem Compound Summary for CID 22311, Limonene. 2021. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Limonene>. Acesso em: 18/03/2018

NEGRO, V *et al.* Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 806–815, 2016a. DOI:10.1016/j.biortech.2016.05.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.006>. Acesso em: 18/10/2021

NEGRO, V. *et al.* Life cycle assessment of orange peel waste management. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 148–158, 2017. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.08.014.

NEGRO, V. *et al.* Recovery of D-limonene through moderate temperature extraction and pyrolytic products from orange peels. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1186–1191, 2016b. DOI: 10.1002/jctb.5107.

NEGRO, V. *et al.* Co-digestion of orange peels and marine seaweed with cattle manure to suppress inhibition from toxicants. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020. DOI: 10.1007/s13399-020-00912-w.

OLIVEIRA, R.D. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouros e as possibilidades no mercado de carbono**. 2009. 98f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia elétrica) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, M. M.; LAGO, A. Repensando a Cadeia Produtiva: Uma abordagem com base no conceito de economia circular. **VI Simpósio da Ciência do Agronegócio**, 2018, Porto Alegre - RS. Serviços Ecossistêmicos no Agronegócio, 2018.

ORTIZ, D. L.*et al.* Sustainable management of peel waste in the small-scale orange juice industries: A Colombian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121587, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121587. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121587>. Acesso em: 28/10/2021

ORTIZ-SANCHEZ, M. *et al.* Integral use of orange peel waste through the biorefinery concept: an experimental, technical, energy, and economic assessment. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 2, p. 645–659, 2021. DOI: 10.1007/s13399-020-00627-y.

OZTURK, B., WINTERBURN, J., GONZALEZ-MIQUEL, M. Orange peel waste valorisation through limonene extraction using bio-based solvents. **Biochemical Engineering Journal**, v. 151, 2019.

PANWAR, D. *et al.* Unraveling the scientific perspectives of citrus by-products utilization: Progress towards circular economy. **Trends in Food Science and Technology**, v. 111, n. October 2020, p. 549–562, 2021

PEREIRA, G. S., MOTTA, M. G. D. **Indústria 4.0 e economia circular: uma transformação digital e sustentável na engenharia, com aplicação no setor de alimentos e bebidas**. Projeto de Final de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 93 f, 81 p, 2020.

PETRY, F.T.S. **Geleia light elaborada artesanalmente a partir do resíduo da filtração do suco de laranja**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

POURBAFRANI, M. *et al.* Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4246–4250, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.077. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>. Acesso em: 10/09/2018

POURBAFRANI, M. **Citrus Waste Biorefinery : Process Development, Simulation and Economic Analysis**. 2010. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy - Chalmers University of Technology, Department of Chemical and Biological Engineering, Göteborg, Sweden, 2010

RAIMONDO, M. *et al.* Making virtue out of necessity: Managing the citrus waste supply chain for bioeconomy applications. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 12, p. 1–20, 2018. DOI: 10.3390/su10124821.

RIBEIRO, F. M., KRUGLIANSKAS, I. A Economia Circular no contexto europeu: conceito e potenciais de contribuição na modernização das políticas de resíduos sólidos. **XVI ENGEMA - Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente**, p. 16, 2014.

RODRIGUES, B. C. G. *et al.* Limonene removal using a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass bioreactor. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. June, p. 102225, 2021. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102225

ROCHA, C. M. **Proposta de Implantação de um Biodigestor Anaeróbio de Resíduos Alimentares**. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Engenharia da UFJF. Universidade Federal de Juiz de Fora, 61 f, Juiz de Fora, 2016

ROKAYA, B. *et al.* Biogas production by an anaerobic digestion process from orange peel waste and its improvement by limonene leaching: Investigation of H₂O₂ pre-treatment effect. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 00, n. 00, p. 1–9, 2019.

ROSAS-MENDOZA, E. S. *et al.* Anaerobic digestion of citrus industry effluents using an Anaerobic Hybrid Reactor. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 7, p. 1387–1397, 2018. DOI: 10.1007/s10098-017-1483-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1483-1>.

ROSAS-MENDOZA, E. S. *et al.* Batch and semi-continuous anaerobic digestion of industrial solid citrus waste for the production of bioenergy. **Processes**, v. 9, n. 4, p. 1–16, 2021. DOI: 10.3390/pr9040648.

RUIZ, B. Effect of limonene on anaerobic digestion of citrus waste and pretreatments for its improvement. 2015.PhD Thesis. 196 f. Universitat Politècnica de València, Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, València, Espanha, 2015. Disponível em: <https://riunet.upv.es/handle/10251/58769>. Acesso em: 10/10/2021

RUIZ, B. *et al.* Assessment of different pre-treatment methods for the removal of limonene in citrus waste and their effect on methane potential and methane production rate. **Waste Management and Research**, v. 34, n. 12, p. 1249–1257, 2016. DOI: 10.1177/0734242X16661053.

RUIZ, B., FLOTATS, X. Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2063–2079, 2014. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.06.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.026>. Acesso em: 09/10/2021

RUIZ, B., FLOTATS, X. Effect of limonene on batch anaerobic digestion of citrus peel waste. **Biochemical Engineering Journal**, v. 109, p. 9–18, 2016. DOI: 10.1016/j.bej.2015.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2015.12.011>. Acesso em: 09/07/2019

SAADATINAVAZ, F.; KARIMI, K.; DENAYER, J. F. M. Hydrothermal pretreatment: An efficient process for improvement of biobutanol, biohydrogen, and biogas production from orange waste via a biorefinery approach. **Bioresource Technology**, v. 341, n. August, p. 125834, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1692975>

SANTIAGO, B. *et al.* Identification of environmental aspects of citrus waste valorization into D-limonene from a biorefinery approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, n. October, 2020. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105844.

SANTOS, Í. V. V. S. **Biodigestão Anaeróbia dos Resíduos da Agroindústria de Citrus em consórcio com dejetos de suínos**. 2016. 50 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Energia da Biomassa) – Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2016.

SANTOS, L. A. *et al.* Aproveitamento energético de bagaço de laranja e casca de maracujá in natura da agroindústria de suco para produção de metano. **CIAGRO 2021**, [S. l.], p. 1-15, II CONGRESSO INTERNACIONAL DA AGROINDÚSTRIA, 2021. DOI: 10.31692/iiciagro.0218.

SANTOS, L. A. *et al.* Methane generation potential through anaerobic digestion of fruit waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120389.

SANTOS, L.A. **Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas**. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

SANTOS, L. A. *et al.* Produção de biogás a partir de bagaço de laranja. **Revista Geama**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 22-27, 2018. ISSN 2447-0740. Disponível em: <<http://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/2139>>. Acessado em 11 de novembro 2018.

SEVERINO, A. J. **Metodologia do trabalho científico** [livro eletrônico] .1. ed. -- São Paulo : Cortez, 2013. ISBN 978-85-249-2081-3.

SILES, J. A. *et al.* Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 173–182, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.056. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.056>. Acesso em: 05/11/2021

SHARMA, K. *et al.* Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. **Nutrition**, v. 34, p. 29–46, 2017.

SOUZA, O. *et al.* Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.4, p.438–443, 2010

SUZUKI, L. L. **Análise técnico-econômica e ambiental de processos de valorização do resíduo da indústria de suco de laranja**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

TAGHIZADEH-ALISARAEI, A. *et al.* Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 1100–1112, 2017 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.102>

TEGEGNE, K. **Studies on biogas production from fruit peels: banana, orange and papaya peels and their mixture with cow dung supplement**. Thesis for the degree master of Science. Department of Chemistry, Bahir Dar University, Bahir Dar, Ethiopia, 2019.

TEIGISEROVA, D. A. *et al.* A step closer to circular bioeconomy for citrus peel waste: A review of yields and technologies for sustainable management of essential oils. **Journal of Environmental Management**, v. 280, n. November 2020, p. 111832, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111832. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111832>. Acesso em: 28/10/2021

TOLLER, M. A Transformação de Resíduos Agroindustriais Através de Biodigestores: Uma Gestão Sócio-Ambiental. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**. v.5, p. 42-50, 2016

USDA. **Citrus: World Markets and Trade**, United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, 2021

VAEZ, S. *et al.* An optimal biorefinery development for pectin and biofuels production from orange wastes without enzyme consumption. **Process Safety and Environmental Protection**,

v. 152, p. 513–526, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.06.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.013>.

VALENTI, F. *et al.* Use of citrus pulp for biogas production: A GIS analysis of citrus-growing areas and processing industries in South Italy. **Land Use Policy**, v. 66, n. March, p. 151–161, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.04.041>

WIKANDARI, R. Effect of fruit flavors on anaerobic digestion: inhibitions and solutions. 2014. 150 f. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, University of Borås, Swedish Centre for Resource Recovery, Borås, Sweden, 2014.

WIKANDARI, R. *et al.* Biogas production from citrus waste by membrane bioreactor. **Membranes**, v. 4, n. 3, p. 596–607, 2014. DOI: 10.3390/membranes4030596.

WIKANDARI, R. *et al.* Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene. **Bio Med Research International**. v. 2015, p.1-6, 2015. DOI: 10.1155/2015/494182.

WILKINS M. R. *et al.* Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. **Proc. Biochem.**, v.42, n12, p. 1614-1619, 2007

YAMANAKA, H. T. **Cítricos (Série P+L)**. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, São Paulo, 45p, 2005. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/downloads/sucos_citricos.pdf> Acessado em 10 de novembro de 2018.

ZEMA, D. A. *et al.* Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: An environmentally sound way of citrus waste management in agro-ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 401–408, 2018a.

ZEMA, D. A. *et al.* Valorisation of citrus processing waste: A review. **Waste Management**, v. 80, p. 252–273, 2018b. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.09.024.

ZEMA, D. A. *et al.* Wastewater management in citrus processing industries: An overview of advantages and limits. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 12, p. 1–23, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w11122481>

APÊNDICE A – BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS DA LARANJA E PRÉ-TRATAMENTOS UTILIZADOS

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
ROSAS-MENDOZA <i>et al., 2018</i>	Efluente hidrolisado de frutas e vegetais + Efluentes cítricos	Presença de bio- filme no reator para substituir o trata- mento	Digestão contínua: Condição mesofílica, Reator anaeróbio híbrido (AHR) de 6 L, 158 dias, 35 °C: OLR: 5 - 10 g COD/ Ld	Inibição por D-Limoneno, diminuindo a remo- ção de DQO e os rendimentos de metano Remoção de DQO total e solúvel de aproxima- damente 85%	50 - 300 NmL _{CH4} / g DQO _{rem}
ROSAS-MENDOZA <i>et al., 2021</i>	80 % Estrume de Gado 20 % Resíduos sólidos industrial cítrico	Sem pré-tratamento	Mesofílicas, 35°C Reator anaeróbico de 220 L, operando em digestões de modo semi-contínuo e em batelada Inóculo: Estrume de gado	Batelada: Tratamento de 22 L Remoção de DQO: 50 % Remoção de SV: 44 % Semi-contínuo: Tratamento de 220 L Remoção de DQO: 24 % Remoção de SV: 35 %	Batelada: 382 NmL _{CH4} /g _{SV} Semi-contínuo: 24 NmL _{CH4} /g _{SV}
MARTINEZ <i>et al., 2016</i>	Resíduo de casca de laranja fresca e esma- gada d _p < 2 mm	Adição de 10 g / L de biochar	Sem especificação	Redução da fase lag em 44%	204 NmL _{CH4} /g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
ERDOGAN <i>et al.</i> , 2015	Licor (fase aquosa) da Carbonização Hidrotérmica (HTC) a 190°C do bagaço de laranja	Sem pré-tratamento	Batelada, 14 dias, 42 ° C Inóculo mesofílico Reator: seringa de vidro de 100 mL OLR de 100 mg _{DQO}	O licor da HTC é um bom substrato para digestão anaeróbia	213,6 mL _{CH₄} / g _{DQO}
SANTOS, 2016	Resíduo de bagaço de laranja	Sem pré-tratamento	Reatores em batelada, condições mesofílicas, 600 ml, 60 dias, 26 °C Inóculo: Dejetos suínos Concentração: 25 % Resíduos de laranja, 10 % Dejetos suínos e água destilada	Taxa de remoção de DQO: 97 %	98,05 NmL _{CH₄} / g _{DQO}
RUIZ, FLOTATS, 2015	Resíduo de casca de laranja	Sem pré-tratamento	Digestão batelada: Reatores de 2 L, condições mesofílicas, 38 °C Inóculo mesofílico	O D-Limoneno apresenta inibição para concentrações maiores que 200 mg/kg de D-Limoneno no biodigestor A moagem do resíduo pode aumentar o efeito inibidor, liberando o D-Limoneno no meio e diminuindo a cinética da reação	356 NmL _{CH₄} /g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
RUIZ <i>et al.</i> , 2016	Resíduo de casca de laranja fresca e esmagada, dp = 2-3 mm	Tratamento biológico com fungos do gênero <i>Penicillium</i> em temperatura ambiente	Digestão batelada: Reatores de 2 L, condições mesofílicas, 38 °C, 40 dias Inóculo mesofílico	Remoção de 22% de D-Limoneno em 7 dias a 25 ° C Não apresentou efeitos na digestão anaeróbia ou aumento de produtividade	374 NmL CH_4 /g SV
RUIZ <i>et al.</i> , 2016	Resíduo de casca de laranja fresca e esmagada, dp = 2-3 mm	Destilação por arraste a vapor	Digestão batelada: Reatores de 2 L, condições mesofílicas, 38 °C, 20 dias Inóculo mesofílico	Recuperação de 44% de D-Limoneno em 180 min a 16 mL / min de fluxo de vapor, 100 ° C e 1 atm 36 % de aumento na produção de metano Alto gasto energético	473 ± 24 NmL CH_4 /g SV
RUIZ, 2015	Resíduo de casca de laranja cortada 1-2 cm	Remoção mecânica do flavedo e co-digestão com esterco de vaca	Digestão Semi-Contínua: Reatores CSTR de 36 L de volume total, 38 °C, 146 dias OLR: 4,12 kg $_{VS}$ / m 3 ·d	O pré-tratamento mecânico aumentou a produtividade em 48 % e permitiu trabalhar com maior OLR A co-digestão acrescentou nutrientes e alcalinidade a mistura	120 NmL CH_4 /g SV
RUIZ, 2015	Resíduo de casca de laranja	Extração com solvente etanol Co-digestão com esterco de vaca (95 % Resíduo de Laranja + 5 % esterco de vaca)	Digestão Semi-Contínua: Reatores CSTR de 36 L de volume total, 38 °C, 207 dias OLR: 3,5 kg VS / m 3 d	94 % de recuperação do D-Limoneno	286 NmL CH_4 /g SV

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
CARVALHO <i>et al.</i> , 2017	Resíduo de casca de laranja moída, Dp = 0,85 mm	Remoção do flavedo da casca e hidrólise térmica	Condição mesofílica, reatores semi-contínuos (CSTR) de 16 litros Co-digestão com lodo de esgoto (Lodo 70:30 Resíduo), 37 °C, 315 dias	A redução de D-Limoneno aumentou o rendimento de metano em torno de 70%	301 NmL _{CH4} / g _{SV}
MARTÍN <i>et al.</i> , 2018	Resíduo de casca de laranja fresca e esmagada d _p < 2 mm	Destilação por arraste a vapor	Condições termofílicas, 2 reatores de 3,5 L (CSTR) 52,5 °C por 120 dias	70 % de recuperação de Limoneno em 1 h Biodegradabilidade de até 96,7% em DQO	Não especificado
MARTÍN <i>et al.</i> , 2010	Resíduo de casca de laranja cortado Dp < 2 mm	Destilação por arraste a vapor	Reatores CSTR de 3,5 L, 5 dias, Mesofílica (37°C) Termofílica (55°C) Inóculo: lodo granular	Remoção de 70 % do D-Limoneno Remoção de 84-90% de DQO	Mesofílica: 230 NmL _{CH4} / g _{SV} Termofílica: 332 NmL _{CH4} / g _{SV}
SANTOS <i>et al.</i> , 2018	Bagaço de laranja	Sem pré-tratamento	Reatores em batelada de 250 mL Condições mesófilas (37°C) ,47 dias. Inóculo: lodo anaeróbio granular	O inóculo favoreceu e acelerou a formação de biogás com metano de alta qualidade (acima de 54%).	85,92 NmL _{CH4} / g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
SANTOS, 2019	Bagaço de laranja Cortado em 2 x 2 cm	Sem pré-tratamento	Reatores em batelada, 250 mL, 37 °C, condições mesofílicas, 60 dias Inóculo: lodo anaeróbio indus- trial Tratamento: Ensilagem aos 21 dias	Remoção de DQO: 86 % Composição: 70 % CH ₄ , 30 % CO ₂	170 NmL _{CH₄} / g _{SV}
SANTOS <i>et al.</i> , 2020	Bagaço de laranja Cortado em 2 x 2 cm	Sem pré-tratamento	Mesofílica, Reatores de 250 mL em bate- lada por 60 dias, Inóculo: lodo anaeróbio granu- lar industrial	Remoção de DQO de 79,2 %	128 NmL _{CH₄} / g _{SV}
CALABRÒ <i>et al.</i> , 2016	Resíduo de casca de la- ranja moída, Dp < 1 mm	1.Sem pré-tratamento 2.Co-digestão com re- síduo biológico alimen- tar	Digestão: batelada, Reatores de 500 mL 30 dias, 35 °C para teste mesofí- lico e 55°C para teste termofí- lico Inóculo: mistura de lodos Co-digestão em condições me- sofílicas	A presença de concentrações cada vez mais altas de óleo essencial causa uma fase lag temporária na metanogênese	Mesofílica: 370 NmL _{CH₄} / g _{SV} Termofílica: 300 NmL _{CH₄} / g _{SV} Co-digestão: 396 NmL _{CH₄} / g _{SV}
CALABRÒ, PA- ONE, KOMILIS, 2018	Resíduo de casca de la- ranja	Aeração, Tratamento térmico, Tratamento alcalino	Reator de 1,1 L, 37 dias, Condi- ção mesofílica (35 °C) Inóculo: Digestato líquido	Remoção de 80 % de D-Limoneno Os pré-tratamentos estudados não afetaram o rendi- mento da produção de biogás	500 NmL _{CH₄} / g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
CALABRÒ, PAN-ZERA, 2018	Resíduo de casca de laranja ensilado por 37 dias	Sem pré-tratamento	Reator de 1,1 L, 37 dias, Condição mesofílica (35 °C) Inóculo: Digestato líquido	A ensilagem permite o armazenamento do resíduo, mas ocorre perda de sólidos durante o processo (até 30,6% de VS são perdidos) e, assim, a produção potencial de metano é reduzida	365 NmL _{CH4} / g _{SV}
CALABRÒ <i>et al.</i> , 2019b	Resíduo de casca de laranja	Pré-tratamento alcalino e adição de carvão ativado granular (GAC) e Ferro Valente Zero (ZVI)	Digestão Semi-contínua: reatores de 1,1 L, mesofílica (35 °C) OLR: 3 g SV /L.D	Composição de biogás: 61% CH4	200 NmL _{CH4} / g _{SV}
ZEMA <i>et al.</i> , 2018a	Casca de laranja	Sem pré-tratamento	Digestão semi-contínua: Reator de planta piloto de 84 L, 43 dias 42 ° C (mesofílico), 51 ° C (termofílico) OLR: 0,64 - 2,5 gTVS / (L·d)	A digestão termofílica foi completamente inibida em OLR menor (1,96 gTVS / (L·d)) comparada às condições mesofílicas (2,5 gTVS / (L·d))	Condições termofílicas: 120 NmL _{CH4} / g _{SV} Condições mesofílicas: 460 NmL _{CH4} / g _{SV}
SILES <i>et al.</i> , 2016	Resíduo de casca de laranja cortada, Dp < 2 mm	Destilação por arraste a vapor	Digestão termofílica: Reatores de 3,5 L, 45°C 120 dias Inóculo: lodo granular	70 % de taxa de remoção do D-Limoneno Remoção de DQO 84–90%	280 NmL _{CH4} / g _{DQO}
POURBAFRANI <i>et al.</i> , 2010	Resíduo de laranja após passar por pré-tratamento e fermentação (vinhaça)	Explosão a vapor com hidrólise ácido-diluída	Digestão batelada: Condição termofílica, reatores de 2 L, 55 °C por 50 dias Inóculo termofílico	Recuperação de D-limoneno em 99 % Composição do biogás: 41 % CH4 , 59 % CO2	360 NmL _{CH4} / g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
LUKITAWESA <i>et al.</i> , 2018	Resíduos cítricos (laranja)	Digestão em 2 estágios, com filtração e recirculação do efluente	OLR: 5 g VS / (L dia) 120 dias Primeiro estágio: STR de 2 L, Inóculo lodo termofílico, 55°C Segundo estágio: UASB de 0,5 L, Inóculo lodo anaeróbico granulado, 37 °	Remoção de DQO de 79 – 81 % A combinação de digestão em dois estágios, filtração e recirculação de efluentes pode ser aplicada com sucesso à digestão anaeróbia de resíduos cítricos com altos OLRs.	160-203 NmL _{CH4} / g _{SV}
BATTISTA <i>et al.</i> , 2020	Cascas de laranja d _p < 2 mm	Extração com solvente n-hexano	Condições mesofílicas, 37 °C, 50 dias Reatores em batelada de 0,5 L, Inóculo anaeróbico mesofílico	Ambos os testes alcançaram a produtividade de metano, mas os resíduos não-tratados precisaram do dobro do tempo para atingir a produção final. O hexano representa a melhor escolha como solvente no pré-tratamento	355–365 NmL _{CH4} / g _{SV}
ORTIZ-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2019	Resíduo de casca de laranja d _p < 2 mm	Destilação por arraste a vapor	Batelada Inóculo desgaseificado Substrato: sólido restante pós-extração de óleos essenciais e pectina Condições mesofílicas	Taxa de remoção: 0,84 ± 0,01% p / p. com Recuperação de 90 % de D-Limoneno	447,82 ± 8,91 NmL CH ₄ / g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(continua)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
NEGRO <i>et al.</i> , 2020	Cascas de laranja (CL) e algas marinhas (AM) com esterco de gado (EG)	Co-digestão de cascas de laranja e algas marinhas com esterco de gado em substituição ao pré-tratamento	Digestão em batelada e CSTR Condição termofílica, 55 °C Inóculo termofílico: Digestato de esterco diluído de reator CSTR Contínuo: Quatro CSTRs com um volume total de 2,0 L TRH de 15 dias	A presença de D-limoneno a 0,2% v / v inibe a geração de metano	Batelada: 1. Monodigestão de CL:398,4 NmL _{CH4} / g _{SV} 2. Co-digestão CL (70 % VS) e AM (30% VS)=375.2 NmL _{CH4} / g _{SV} Contínuo: 1. Co-digestão de CL (53.5 % VS) com EV (46.5 % VS) : 264,5 NmL _{CH4} / g _{SV} 2. Co-digestão de CL com AM e EV: 212.3 NmL _{CH4} / g _{SV}
WIKANDARI, 2014	Pasta de resíduo de laranja moída com meio basal	Biorreator de Membrana (MBR)	Digestão Semi-contínua: Reatores de 500 mL, 55°C, 75 dias OLR: 3 g SV / L / dia Inóculo: Lodo termofílico	Aumento da produtividade em 6 vezes Composição do bigás: 79 % CH ₄	330 NmL _{CH4} /g _{SV}
WIKANDARI <i>et al.</i> , 2015	Resíduo de casca de laranja cortado	Extração com solvente hexano	Batelada: Condições termofílicas, Reatores de 120 ml, 55 ° C, 33 dias Inóculo: Lodo termofílico	Recuperação de D-Limoneno em 82 % Aumento de 350 % de produtividade	217 NmL _{CH4} /g _{SV}

Tabela 8 - Biodigestão anaeróbia de resíduos da laranja e pré-tratamentos utilizados

(conclusão)

Referência	Substrato	Pré-tratamento	Condições operacionais	Resultados principais	Potencial de metano
FORGÁCS <i>et al.</i> , 2012	Resíduo de laranja	Explosão a vapor	Digestão batelada: Reatores de 2L, 55°C, 45 dias Inóculo anaeróbico termofílico Digestão semi-contínua: co-digestão com resíduos sólidos municipais (30 % resíduos cítricos) 3 reatores CSTR de 5 L, OLR de 3 kg _{SV} / m ³ dia, com HRT de 21 dias	Recuperação do D-Limoneno em 94, 3 % Aumento do rendimento de metano em 426 % Composição do biogás: 41 % CH ₄ , 59 % CO ₂ O D-limoneno tem um efeito inibitório na digestão anaeróbia: em concentrações de 400 µL / L, para a digestão anaeróbia mesofílica, enquanto o processo termofílico mostra inibição entre 450 e 900 µL L ⁻¹	Batelada: 537 NmL _{CH₄} /g _{SV} Semi-contínua: 555 NmL _{CH₄} /g _{VS}
VAEZ <i>et al.</i> , 2021	Resíduos de polpa e casca de laranja após passar por tratamento para recuperação de pectina D _p entre 0,85 mm e 0,180 mm	Sem pré-tratamento	Digestão mesofílica a 37 ° C em garrafas de vidro escuro de 118 mL, 50 dias Inóculo: lodo mesofílico	Os resíduos de laranja não tratados têm potencial de produção de biogás maior por possuírem componentes, como açúcares livres, pectina e proteínas nas amostras não tratadas, que podem ser convertidos em biogás. Composição do biogás – 41-52% CH ₄	Casca tratada: 151.3 NmL _{CH₄} /g _{SV} Casca não-tratada: 176.8 mL _{CH₄} /g _{SV} Polpa não-tratada: 192 mL _{CH₄} / g _{SV}

Fonte: Elaboração Própria (2021)



Datas e horários baseados no fuso horário (GMT -3:00) em Brasília, Brasil
Sincronizado com o NTP.br e Observatório Nacional (ON)
Certificado de assinatura gerado em 10/12/2021 às 02:50:33 (GMT -3:00)

TCCFINALformatado3.pdf

 ID única do documento: #b871c7cd-0270-414b-adfe-dde659f75b5f

Hash do documento original (SHA256): b1f4c551d49ebb54b58bda96818c2b0440c55d17f8773df25e6e81708172ed88

Este Log é exclusivo ao documento número #b871c7cd-0270-414b-adfe-dde659f75b5f e deve ser considerado parte do mesmo, com os efeitos prescritos nos Termos de Uso.

Assinaturas (5)

- ✓ **Elene de Souza Freitas (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 12:03:25 (GMT -3:00)
- ✓ **Alex Vazzoler (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 13:10:33 (GMT -3:00)
- ✓ **Idila Rafaela Carvalho Gonçalves (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 07:11:14 (GMT -3:00)
- ✓ **Letícia Quinello Pereira (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 09:15:14 (GMT -3:00)
- ✓ **Héctor Napoleão Cozendey da Silva (Participante)**
Assinou em 10/12/2021 às 16:05:03 (GMT -3:00)

Histórico completo

Data e hora

10/12/2021 às 12:03:25
(GMT -3:00)

Evento

Elene de Souza Freitas (Autenticação: e-mail ESfreitas@cetiqt.senai.br; IP: 191.162.144.72) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.



Data e hora

Evento

10/12/2021 às 07:11:14
(GMT -3:00)

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves (Autenticação: e-mail idila@eq.ufrj.br; IP: 177.192.0.225) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

10/12/2021 às 02:50:35
(GMT -3:00)

Caio Paneto Dib Melo solicitou as assinaturas.

10/12/2021 às 09:15:14
(GMT -3:00)

Letícia Quinello Pereira (Autenticação: e-mail lquinello@cetiqt.senai.br; IP: 187.67.33.36) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

10/12/2021 às 13:10:33
(GMT -3:00)

Alex Vazzoler (Autenticação: e-mail avazzoler@cetiqt.senai.br; IP: 177.54.100.191) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

10/12/2021 às 16:05:03
(GMT -3:00)

Héctor Napoleão Cozendey da Silva (Autenticação: e-mail HNSilva@cetiqt.senai.br; IP: 201.18.248.99) assinou. Autenticidade deste documento poderá ser verificada em <https://verificador.contraktor.com.br>. Assinatura com validade jurídica conforme MP 2.200-2/01, Art. 10o, §2.

10/12/2021 às 16:05:05
(GMT -3:00)

Documento assinado por todos os participantes.