



Otimização da digestão anaeróbia de resíduos agrícolas: prospecção científica de alcalinizantes alternativos

Optimization of anaerobic digestion of agricultural residues: scientific prospection of alternative alkalizers

Vitor Marcos Lima dos Santos^a, Guilherme Henrique de Lima Freitas^a, Miriam Cleide Cavalcante de Amorim^a

^a Universidade Federal do Vale do São Francisco-UNIVASF, Programa de Educação Tutorial-PET Saneamento Ambiental, Campus Juazeiro. Av. Antônio C. Magalhães, n. 510, Country Club, Juazeiro, Bahia, Brasil. CEP: 48902-300. E-mail: vitor.marcos.eng.agricola@gmail.com, guilherme.henriquefreitas@discente.univasf.edu.br, miriam.cleide@univasf.edu.br.

ARTICLE INFO

Recebido 04 Set 2023
Aceito 31 Jul 2024
Publicado 08 Out 2024

ABSTRACT

Anaerobic digestion (AD) enables the transformation of waste into value-added products, such as biogas and biomethane, and is being implemented on several agricultural properties in Brazil. When used to treat easily biodegradable materials, it can cause instability, resulting in acidification failure, which can commonly be remedied with chemicals, making the process more expensive. The study aimed to analyze the global panorama of scientific publications on AD of agricultural waste and to conduct a scientific search for articles that evaluate alternative materials or substances to chemical alkalizers capable of stabilizing the pH. The Web of Science, ScienceDirect, and Scopus databases were used to conduct the research. The results demonstrate that studies using the technology are multidisciplinary and have shown significant growth over the years. On the global stage, China predominates in the number of publications, a result associated with the set of public policies of the country aimed at using the biomass generated. In scientific research, diversity was observed in the characteristics and results obtained with alkalizing agents, using carbon-based materials, industrial waste, and agricultural waste with a buffering effect. However, the development of research on this topic has been little explored, making it necessary to develop studies aimed at characterizing and using waste in each location, developing innovative, specific, and viable solutions for each reality. **Keywords:** Acidification, biogas, methane, waste.

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) possibilita a transformação de resíduos em produtos de valor agregado, como biogás e o biometano, sendo implementada em diversas propriedades agrícolas no Brasil. Quando empregada no tratamento de materiais de fácil biodegradabilidade pode ocasionar instabilidade resultando em falha por acidificação, que pode comumente é sanado com o emprego de produtos químicos, que encarece o processo. O estudo objetivou analisar o panorama mundial das publicações científicas acerca da DA de resíduos agrícolas e realizar uma prospecção científica de artigos que avaliem materiais ou substâncias alternativas aos alcalinizantes químicos, capazes de estabilizar o pH. Para realização da pesquisa utilizaram-se o banco de dados da Web of Science, ScienceDirect e Scopus. Os resultados demonstram que os estudos direcionados ao emprego da tecnologia são de caráter multidisciplinar e apresentaram um crescimento significativo ao longo dos anos. No cenário mundial se observa o predomínio chinês no quantitativo de publicações, resultado esse associado ao conjunto de políticas públicas do país voltado para o aproveitamento da biomassa gerada. Na prospecção científica, foi observado diversidade nas características e resultados obtidos com os alcalinizantes,



Journal of Environmental Analysis and Progress © 2016
is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

sendo empregados materiais a base de carbono, resíduos industriais e resíduos agrícolas com efeito tamponante. Todavia, o desenvolvimento de pesquisas nesta temática se demonstrou pouco explorada, tornando necessário o desenvolvimento de estudos voltados à caracterização e ao aproveitamento dos resíduos em cada localidade com o propósito de desenvolver soluções inovadoras, particulares e viáveis para cada realidade.

Palavras-Chave: Acidificação, biogás, metano, resíduos.

Introdução

Durante a produção, colheita, beneficiamento e processamento de produtos agrícolas são gerados diferentes resíduos, que são oriundos de perdas ou resultado dos processos de transformações agroindustriais (Ogbu & Okechukwu, 2023). É necessário o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem minimizar a geração de resíduos durante o processo produtivo, e da aplicação de tratamento adequado, seja para a reutilização eficiente do resíduo, seja para sua reintrodução no processo produtivo ou para sua transformação em novos produtos de valor agregado.

Desta forma, a Digestão Anaeróbia (DA) é um destes processos, e que tem a especificidade de não só transformar os resíduos, minimizando seu potencial poluidor, bem como gerar novos produtos de valor agregado, como biofertilizantes e biogás. Consiste em um processo de sucessivas transformações biológicas, que pode ser simplificado em quatro etapas microbianas complexas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese), que tem como objetivo principal a produção de combustível gasoso (biometano), através de um conjunto de bactérias e arqueas (Kunz, Steinmetz & Amaral, 2019). Com o aprimoramento da tecnologia ao longo dos anos, diversos modelos de reatores e tratamentos foram desenvolvidos visando aumentar sua eficiência e difundir sua utilização (Palma et al., 2018). O desempenho dos sistemas de DA é influenciado por múltiplos fatores pelas características do substrato, comunidades microbianas incorporadas e condições operacionais, como pH e temperatura.

Os resíduos gerados pelo setor agrícola são variáveis em função da cultura produzida e do seu posterior processamento, variando desde materiais de fácil biodegradabilidade, como frutas e vegetais (Ma et al., 2020), às biomassas lignocelulósicas como as palhas, caules e cascas (Tiwari et al., 2021). No entanto, a DA dessas matérias-primas facilmente biodegradáveis na prática resultam em instabilidade e menor produção de biogás, até mesmo falha por acidificação. Sendo resultado principalmente do rápido acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs), que resulta em uma redução do pH, que compromete a atividade dos microrganismos metanogênicos, sendo este processo potencializado, conforme se aumenta a

taxa de carga orgânica do reator (Wang et al., 2017; Buitrón, Martínez-Valdez & Ojeda, 2019).

Diversos estudos abordam o uso de produtos químicos alcalinos no ajuste da acidificação. No entanto, estes apresentam limitações, pois a acidificação pode ocorrer novamente quando estes forem esgotados (Wang et al., 2017; Palma et al., 2018). Além disso, pode comprometer a viabilidade econômica da produção de biogás, devido ao aumento do custo com estes reagentes comumente empregados para otimizar o processo de DA (Egwu, Uchenna-Egwu & Ezeokpube, 2021; Cruz et al., 2022).

Uma solução apresentada por diversos pesquisadores para controlar a acidificação são os sistemas de duas fases que acontece em dois reatores contendo diferentes atividades e funções, com as reações de hidrólise e acidificação associadas à fermentação ocorrem no primeiro reator, e as reações acetogênicas e metanogênicas ocorrem no segundo reator (Buitrón, Martínez-Valdez & Ojeda, 2019; Li et al., 2019). A separação de fases reduz acentuadamente os requisitos químicos em sistemas metanogênicos, devido à minimização dos eventos de instabilidade, o que aumenta, drasticamente, os custos de investimento e operação (Palma et al., 2018). Este fato não se configura como uma alternativa economicamente viável para tratamentos de resíduos agrícolas em pequena escala.

Analisando as características das plantas de biogás brasileiras, Muhl & Oliveira (2022) diagnosticaram que as existentes no setor agrícola do Brasil são pequenas e dispersas, principalmente nas regiões sudeste, sul e centro-oeste do país, as quais apresentam características edafoclimáticas e resíduos distintos em cada localidade do país, como elucidado no estudo de Santos, Couto & Vieira (2021) que chamam a atenção do potencial de produção de biogás a partir da vinhaça no estado de Minas Gerais, ao passo que Barizon (2020) destaca o potencial do Paraná para resíduos de origem animal. Desta forma, necessita de soluções simples, eficientes e economicamente viáveis a fim de permitir a implementação e uso da tecnologia voltada à produção de biogás.

O estudo objetivou analisar o panorama mundial das publicações científicas sobre a DA de resíduos agrícolas, e realizar uma prospecção de artigos que avaliem materiais ou substâncias

alternativas aos alcalinizantes químicos capazes de estabilizar o pH durante o processo de digestão anaeróbia de resíduos agrícolas. Além disso, visou identificar e explorar as possíveis inovações existentes para o problema de acidificação de reatores de fase única.

Material e Métodos

O estudo consistiu em uma pesquisa descritiva, de caráter exploratório, com abordagem quantitativa, de artigos abordando a DA de resíduos agrícolas. A pesquisa foi realizada entre os meses de janeiro e abril de 2023, e adotou uma estrutura metodológica organizada em seis etapas. A primeira consistiu na definição das bases de dados, sendo utilizadas a Web of Science (WOS), a ScienceDirect e a Scopus, uma vez que são portais mundialmente conhecidos, que contemplam um conjunto de dados bibliográficos de variadas áreas de conhecimento.

A segunda etapa consistiu na escolha das palavras-chave, em idioma inglês, que foram selecionadas a partir de uma busca preliminar nas bases de dados da WOS e Scopus, onde foi definido três grupos de palavras que apresentaram relação: com o "Processo e produto" da DA; com a "tecnologia e parâmetro" dos alcalinizantes; e com a origem do "Resíduo" a ser submetido ao tratamento. Foram selecionadas as expressões com maior número de artigos retornados.

Para o levantamento das palavras-chave, foi realizado uma busca de termos em inglês e seus sinônimos, relacionados com o objeto do estudo, visando ampliar o número de resultados por meio de vocábulos semelhantes (Tabela 1.). A partir do banco de vocábulos levantados, se obteve 74 combinações de palavras-chave, e, destas, apenas três conjuntos de termos de busca apresentaram resultados promissores para a prospecção, conforme a Tabela 2.

Tabela 1. Grupos de palavras utilizadas na busca de artigos abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Grupo	Palavras
Processo e produto	Biogas, Biomethane, "Alternative fuel", Biofuel, Biodigestion, "Anaerobic digestion"
Tecnologia e parâmetro	pH, "Hydrogen potential", Acidity, Acidification, "Buffer effect", Corrective, Alkalinizing, Alkaline
Resíduo	Farm, Farming, Agroindustry, Agrobusiness, Lignocellulosic,

Agricultural, "Plant residue",
Agriculture

A terceira etapa foi a montagem e escolha dos termos de busca (Tabela 2.), realizada por meio da combinação aleatória das palavras dos três grupos, com o emprego dos operadores booleanos AND e OR, utilizando como parâmetro para a análise o quantitativo de artigos encontrados. A quarta etapa se caracterizou pela seleção do intervalo temporal a ser aplicado que foi definido a partir dos resultados obtidos com os termos de busca do grupo de palavras que remete ao "processo e produto" da DA, sendo utilizado como parâmetro o quantitativo de resultados obtidos e sua distribuição ao longo dos anos.

Tabela 2. Termos de busca utilizados na análise de artigos abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Finalidade	Termos de busca
Cenário mundial das publicações sobre DA de resíduos agrícolas	"anaerobic digestion" AND (agriculture OR agricultural OR farm OR farming) (agricultural OR agriculture OR farming OR farm) AND acidification AND "anaerobic digestion"
Prospecção de alcalinizantes alternativos	(agriculture OR agricultural OR farm OR farming) AND pH AND (Biogas OR Biomethane) (agricultural OR agriculture OR farming OR farm) AND (alkalinizing OR alkaline) AND "anaerobic digestion"

A quinta etapa consistiu na análise dos resultados retornados (Figura 1), considerando o título, resumo e palavras-chave, sendo realizada a exclusão dos artigos que não apresentaram relação com o objeto de estudo, bem como aqueles que estavam duplicados. As informações coletadas em cada base de dados foram reunidas e organizadas em posição, título e grau de relação dos artigos, visando filtrar e facilitar a busca dos artigos.

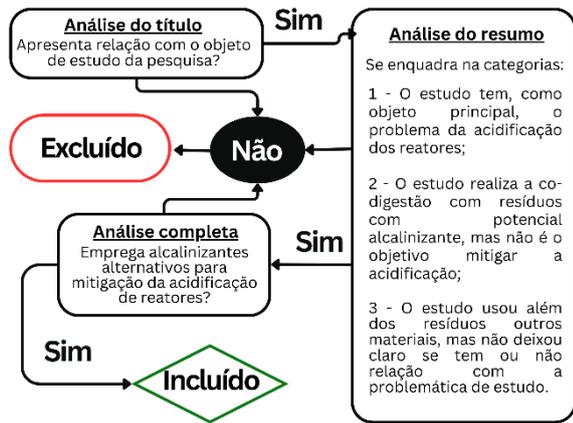


Figura 1. Critérios de análise dos artigos abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas identificados nas buscas em bases de dados. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

A sexta etapa se baseou na leitura dos artigos de forma completa, a fim de selecionar, especificamente, apenas aqueles que se relacionavam com o uso de alcalinizantes alternativos aos químicos no processo de digestão anaeróbia.

Resultados e Discussão

Cenário mundial das publicações científicas

Para evidenciar as tendências globais das pesquisas relacionadas a DA de resíduos agrícolas, empregou os termos de busca “anaerobic digestion AND (agriculture OR agricultural OR farm OR farming)”. Um total de 14.865 artigos foram recuperados onde as bases da WOS, Scopus e ScienceDirect contemplam, respectivamente, 68,8% (10.223 artigos), 24,4% (3.632 artigos) e 6,8% (1.010 artigos). Ao examinar a série histórica temporal (Figura 2) se percebeu, a partir de 2020,

uma redução significativa no número de publicações na base da WOS, podendo ser um resultado direto da pandemia gerada pelo COVID-19.

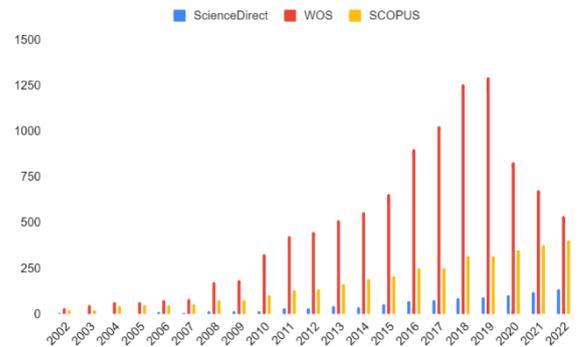
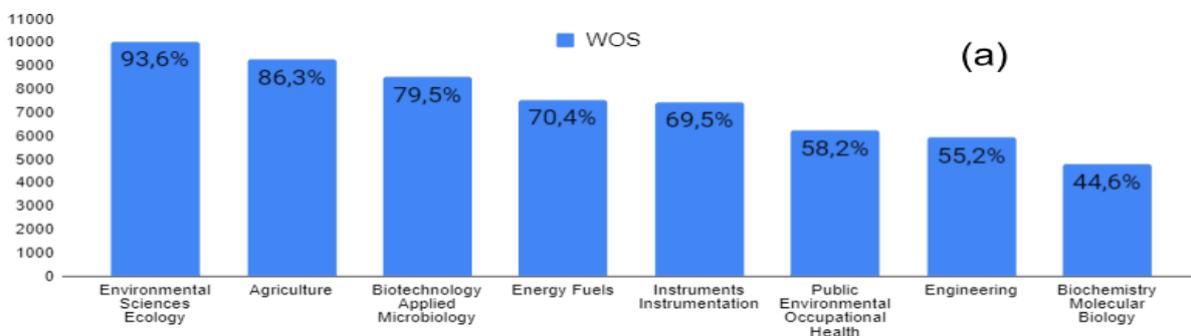


Figura 2. Distribuição temporal das publicações sobre a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Ao analisar a distribuição dos artigos retornados nas buscas da WOS e Scopus, bancos de dados que apresentaram um número significativo de artigos (93,2%), por área de pesquisa (Figura 3), relacionados à DA de resíduos agrícolas, é observado a forte ligação da temática com a área de ciências ambientais em ambos os bancos de dados. Contudo, outras categorias possuem destaque, como Agricultura, Biotecnologia aplicada, Energia, Instrumentação, Engenharia e outras.

Se observa que os filtros por área de pesquisa são comumente empregados em artigos de prospecção a fim de permitir ao pesquisador resultados condizentes com o domínio científico a qual estes se enquadram (Santos, Santana & Lima, 2021).



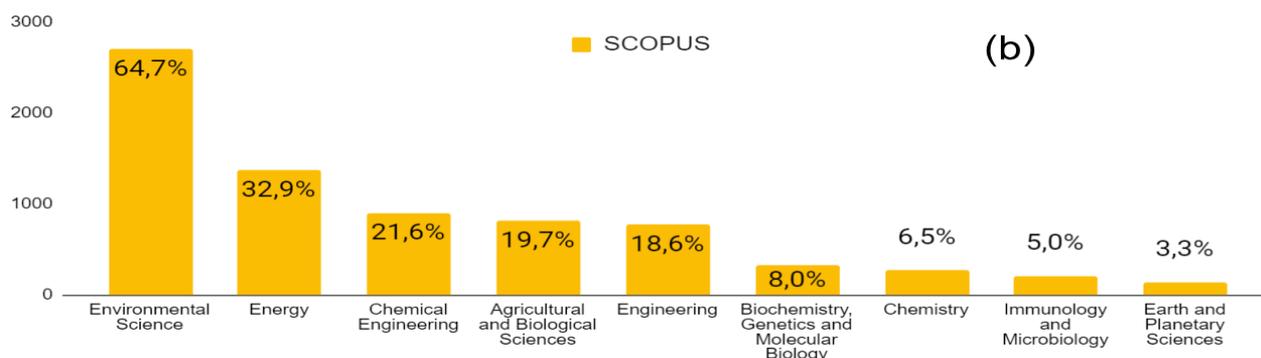


Figura 3. Distribuição dos artigos depositados nas bases de dados, (a) Web Of Science e (b) Scopus, por área de pesquisa. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Porém, no que tange ao processo de DA, este pode ser visto por meio de diversas perspectivas científicas, visto que compreende um processo dinâmico e complexo, sendo abordado em variados estudos, sob diferentes óticas, tais como engenharia, biologia e química. Cada uma das ciências e áreas envolvidas apresenta uma visão complementar e particular do processo, e, portanto, contribuem, de forma significativa, para o seu entendimento e potencialização.

A Figura 4 apresenta a distribuição geográfica de artigos retornados por país de origem na base da WOS, não sendo utilizadas informações do banco da Scopus devido aos resultados inferiores ao da WOS, e da ScienceDirect, pois essa não permite ao usuário filtrar por essa categoria. É observado que a China, EUA e Itália são os três

principais depositantes de artigos relacionados à DA de resíduos agrícolas, sendo juntos responsáveis por 49,6% de todos os resultados retornados na WOS.

Vale salientar que a posição chinesa em relação aos demais países, principalmente na WOS, pode estar associada às políticas chinesas de incentivos ao biogás como a criação do 13º Plano Quinquenal para Desenvolvimento Nacional de Biogás Rural, em 2016, e o esquema de implementação do sistema de classificação do RSU, em 2017, os quais fomentam o incentivo do desenvolvimento da indústria de DA em grande escala no país, e consequentemente de pesquisas que contribuam para o crescimento e desenvolvimento do setor (Jin et al., 2021).



Figura 4. Distribuição geográfica dos artigos abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas por país de origem dos periódicos. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

O Brasil se encontra na 8ª (453 artigos) posição na classificação de países que mais publicaram artigos relacionados à DA de resíduos agrícolas, segundo os dados da WOS. É importante destacar que o país apresentava um crescimento no número de publicações de 2016 a 2019, sendo constatada uma queda significativa nos anos posteriores. Contudo, as projeções são de avanços

nas pesquisas relacionadas ao biogás e ao biometano no país, devido às políticas voltadas ao desenvolvimento do setor, como o Decreto nº 11.003 de 2022, que institui o incentivo federal ao uso sustentável de biogás e biometano.

Por apresentar o maior número de resultados, utilizou a base da WOS para avaliar os periódicos de maior relevância no segmento da DA

de resíduos agrícolas. Os cinco periódicos de destaque (Tabela 2.) foram responsáveis por 41,8% da produção sobre o tema, no período entre 1971 e 2022.

Tabela 3. Principais periódicos encontrados na base da Web of Science abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Periódico	Publicações totais	Publicações totais do Brasil
<i>Bioresource Technology</i>	2.411	39
<i>Water Science and Technology</i>	693	69
<i>Water Research</i>	637	4
<i>Science of the Total Environment</i>	389	17
<i>Waste Management</i>	330	8

Os periódicos *Bioresource Technology*, *Water Science and Technology* e *Water Research* apresentaram o maior número de resultados, correspondendo a 22,6%, 6,5% e 6,0% respectivamente dos artigos indexados na base da WOS. O elevado número de artigos no periódico *Bioresource Technology* está associado ao objetivo e seus campos de pesquisa, os quais são voltados às

áreas relacionadas aos biocombustíveis, aos bioprocessos, aos bioprodutos, à proteção ambiental, ao aproveitamento e à conversão termoquímica de biomassa, isto é, áreas que envolvem diretamente a DA de resíduos agrícolas. Logo, se consolida como o periódico de maior relevância para pesquisas nesta área.

Prospecção científica de alcalinizantes alternativos

A busca realizada nas bases WOS, Scopus e ScienceDirect com os termos de busca retornaram um total de 2.316 artigos de pesquisa. A base de dados da Web of Science apresentou maior número de resultados para as combinações empregadas, cerca de 61,6% do total (Figura 5). Esse resultado foi esperado, haja vista que se trata de uma das bases de dados mais completas, pois contempla informações de periódicos e de congressos científicos em todas as áreas de conhecimento, com destaque para os principais da área ambiental. Durante a primeira etapa da análise de prospecção, a qual contou com uma duração de 23 dias, houve um incremento de três artigos nos resultados retornados na base de dados da WOS, situação semelhante ao pontuado por Santos, Santana & Lima (2021) em seu estudo de prospecção. A base ScienceDirect retornou o menor número de resultados, responsável por apenas 6,7% do total de artigos.

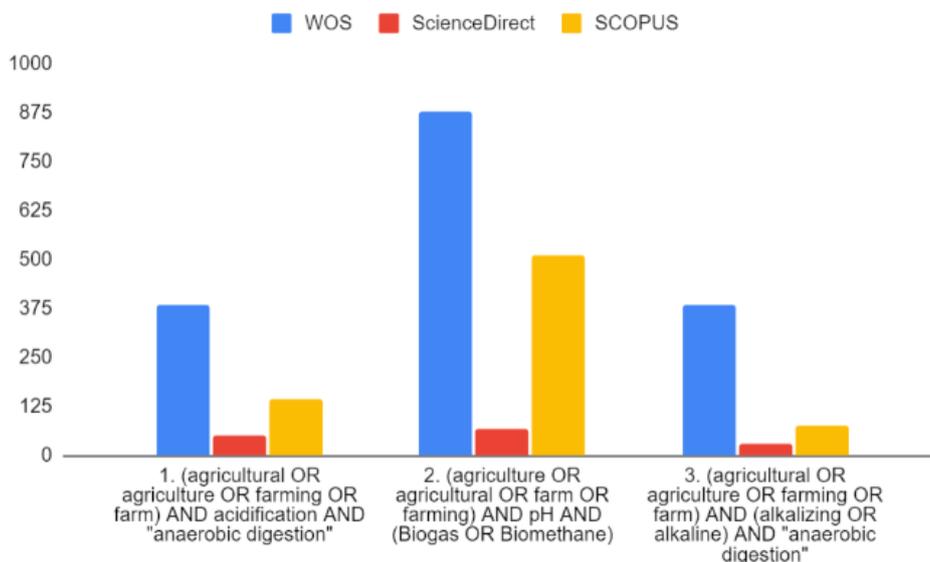


Figura 5. Número de artigos abordando a Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas, identificados por termos de busca. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

De acordo com os resultados apresentados no Figura 5, se nota que os termos de busca 1 retornaram uma quantidade de 22,9% dos artigos encontrados em relação às bases de dados WOS, ScienceDirect e Scopus. Em relação aos termos de

busca 3, se observa que esses representaram 19,5% dos artigos, sendo assim o menor quantitativo quando comparado aos percentuais dos termos correspondentes ao 1 e ao 2.

Por outro lado, conforme as informações, percebe que os termos de busca 2 se caracterizou pelo maior quantitativo de artigos, a qual resultou em 57,5% dos resultados, evidenciando, assim, uma significância do parâmetro pH no que tange à DA. Consoante Chew et al. (2021), um dos parâmetros que deve ser levado em consideração e que está associado à DA é o pH, devido à sua capacidade de controlar o desempenho e a estabilidade do reator. As bactérias envolvidas na produção do biogás consistem em arqueias produtoras de metano, bactérias fermentativas e bactérias hidrolíticas, que são sensíveis ao pH e requerem diferentes faixas para o seu crescimento.

Após a análise do título e resumo, foi realizado a exclusão dos artigos destoantes do objetivo da pesquisa, a respeito do emprego de substâncias e materiais com potencial alcalinizante na DA de resíduos agrícolas. Foi descartado na primeira e segunda etapa cerca de 99,4% (2.302 artigos) da bibliografia retornada, por abordarem principalmente a co-digestão de resíduos agrícolas de origem vegetal e animal sem o uso de alcalinizantes; o emprego de substâncias químicas para a estabilização do pH e a utilização de reatores de duas fases. Durante o levantamento ao utilizar os termos de busca que continham os termos “alkalizing” e “alkaline”, a grande maioria das pesquisas encontradas tratava do emprego do pré-tratamento alcalino na DA de resíduos agrícolas, por meio de substâncias químicas, a qual é uma técnica bastante eficaz no tratamento da biomassa recalcitrante, permitindo uma otimização do processo (Jankovičová et al., 2022).

Vale destacar que se observou, também, no emprego dos demais termos, o retorno de artigos que abordaram a co-digestão de resíduos ricos em carbono, como palha de milho e arroz, e resíduos ricos em nitrogênio, como o esterco de suínos. Entretanto, tais artigos mostram variações quanto aos seus resultados na estabilização do pH, visto que, por mais que possuam um certo teor de alcalinidade e que a amônia atue como um agente tampão em alguns casos, essa, durante a digestão de tais resíduos, não apresenta efeito imediato e ainda possui um risco em potencial associado à inibição da metanogênese (Lourinho, Rodrigues & Brito, 2020; Luo et al., 2022), logo tal resíduo não foi considerado no estudo como um alcalinizante alternativo.

Ao final da análise, apenas 13 artigos abordaram o uso de alcalinizantes alternativos para a estabilização da DA de resíduos agrícolas (Tabela 4). A base da WOS, resultou em 1.645 artigos, sendo o maior número de artigos para as combinações pesquisadas, dos quais nove estavam relacionados ao objeto em estudo. A Scopus apresentou 734 artigos, onde apenas um deles tratava da temática pesquisada. As pesquisas encontradas na ScienceDirect apresentaram um total de 156 resultados, onde desses três tratavam de alcalinizantes alternativos na DA de resíduos agrícolas. Vale destacar que alguns dos artigos selecionados estavam disponíveis em mais de uma das bases de dados, todavia sua contabilização foi realizada considerando a ordem de análise das bases.

Tabela 4. Artigos que utilizaram materiais alternativos no controle do pH na Digestão Anaeróbia (DA) de resíduos agrícolas. Fonte: Santos, Freitas & Amorim (2024).

Título do artigo	Citações totais	Ano	Citações por ano	País	Referência
Towards a sustainable paradigm of waste-to-energy process: Enhanced anaerobic digestion of sludge with woody biochar	160	2016	22,9	EUA	Shen et al. (2016)
Improving anaerobic digestion of easy-acidification substrates by promoting buffering capacity using biochar derived from vermicompost	131	2017	21,7	China	Wang et al. (2017)
Powdered activated carbon facilitates methane productivity of anaerobic co-digestion via acidification alleviating: Microbial and metabolic insights	48	2020	16	China	Ma et al. (2020)
Continuous biohydrogen production by thermophilic dark fermentation of cheese whey: Use of buffalo manure as buffering agent	49	2017	8,2	Itália	Ghimire et al. (2017)

Potential of eggshell waste derived calcium for sustainable production of biogas from cassava wastewater	7	2022	7	Brasil	Cruz et al. (2022)
Anaerobic digestion of food waste stabilized by lime mud from papermaking process	53	2014	5,9	China	Zhang et al. (2014)
Carbon-based conductive materials facilitated anaerobic co-digestion of agro waste under thermophilic conditions	10	2021	5	India	Tiwari et al. (2021)
Co-digestion of organic and mineral wastes for enhanced biogas production: Reactor performance and evolution of microbial community and function	16	2019	4	Inglaterra	Shamurad et al. (2019)
Effectiveness of oyster shell as alkali additive for two-stage anaerobic co-digestion: Carbon flow analysis	4	2022	4	Japão	Notodarmojo et al. (2022)
In-situ biogas upgrading by a stepwise addition of ash additives: Methanogen adaption and CO ₂ sequestration	15	2019	3,8	China	Yin et al. (2019)
The peculiar role of C/N and initial pH in anaerobic digestion of lactating and non-lactating water buffalo manure	11	2020	3,7	Itália	Carotenuto et al. (2020)
Ash-extracts from plant residues can provide sufficient buffering alkalinity and trace elements required to prevent operation instability to guarantee optimum methane yield during anaerobic digestion of agricultural residues	7	2021	3,5	Inglaterra	Egwu, Uchenna-Egwu & Ezeokpube (2021)
Oyster shell as pH control substitute for two stage anaerobic co-digestion system	2	2021	1	Japão	Notodarmojo, Fujiwara & Habuer (2021)

Os artigos mais influentes e estudados encontrados, considerando o número de citações por ano, foram os de Shen et al. (2016), Wang et al. (2017) e Ma et al. (2020), respectivamente, que tratam do uso de materiais à base de carbono na otimização do processo de DA. Em consonância com a distribuição mundial das publicações relacionadas à DA de resíduos agrícolas, se observou que todos os artigos encontrados pertencem aos principais países apresentados na Figura 2, sendo a China o país com maior número de publicações (Tabela 2).

Ao analisar os periódicos dos artigos encontrados, se observou que, aproximadamente, 69,2% foram publicados nos últimos quatro anos, demonstrando que são recentes as buscas por soluções alternativas ao problema de acidificação de reatores, e 50,8% se concentram nos periódicos *Bioresource Technology* (Zhang et al., 2014; Wang et al., 2017; Yin et al., 2019; Ma et al., 2020) e

Waste Management (Ghimire et al., 2017; Shamurad et al., 2019; Carotenuto et al., 2020), ambos importantes na divulgação científica de estudos voltados para a DA de resíduos agrícolas (Tabela 1).

Os materiais à base de carbono, mais especificamente os biocarvões e os carvões ativados, consistem em soluções alternativas em potencial para mitigar os problemas de acidificação em reatores. Analisando os efeitos do Carvão Ativado Granular (CAG) e Carvão Ativado em Pó (CAP) na DA de resíduos agrícolas com elevada carga orgânica, Ma et al. (2020) observaram que a adição do CAP aliviou, significativamente, a inibição da acidificação e o consumo dos AGVs. Ao monitorar os parâmetros que apresentam forte relação com a estabilidade do processo (pH, AGVs, alcalinidade e amônia), observaram que a adição do CAP (5 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹) apresentou maior eficiência tanto na estabilização quanto no

controle, refletido principalmente no tempo de atraso da etapa da metanogênese (Ma et al., 2020).

Avaliando os efeitos da adição de um biocomposto (BC) e de um biocarvão (BBC) produzido a partir dele na DA de elevada carga orgânica, Wang et al. (2017) concluíram que o BBC apresentou maior capacidade de tamponamento durante o processo. Os pesquisadores destacaram que os sistemas com 5% de BBC apresentaram uma produção de metano maior aos de 15%, enquanto esses apresentaram um tempo de produção inferior. Vale destacar que os autores não obtiveram sucesso nos sistemas que digeriram resíduos de cozinha, resultando na falha no processo poucos dias após o seu início devido aos altos teores de ácidos orgânicos.

Tiwari et al. (2021) constataram que a adição do biocarvão de madeira dura (20 g.L^{-1}) na DA termófila de resíduos agrícolas, propicia maiores rendimentos de metano, quando comparado ao carvão ativado, pois sua adição ainda contribuiu para o aumento, em 27%, da produção de biogás, quando comparado ao grupo controle. Vale salientar que os autores observaram que o carvão ativado propicia um ambiente mais estável em relação aos parâmetros pH e aos AGVs/Alcalinidade, quando comparado ao biocarvão. Entretanto, por sua característica de adsorção dos ácidos orgânicos à superfície, esse acaba se tornando um agente limitante do processo, ao longo do tempo, resultando em uma baixa produção de metano.

Avaliando dois tipos de biocarvão lenhoso, com a finalidade de reduzir as concentrações de CO_2 na DA de lodos, em condições mesofílicas (M) e termofílicas (T), Shen et al. (2016) constataram que a adição dos carvões evitou problemas de valores ácidos de pH (M: 7,24-7,43; T: 7,43-7,61), pois proporcionou alcalinidade (M: $2.000\text{-}2.500 \text{ mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$; T: $2780 \text{ mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$) ao meio, quando associados ao controle. Todavia, os autores, testando duas concentrações distintas de cada biocarvão, notaram que dosagens superiores a 4 g de biocarvão por grama de matéria seca de lodo resultaram em efeitos negativos ao processo, evidenciado por meio da produção de metano inferior ao grupo de controle.

As cinzas, assim como os carvões, são materiais à base de carbono com potencial para a estabilização e a potencialização do processo de DA de resíduos agrícolas. Isto foi evidenciado no estudo de Egwu, Uchenna-Egwu & Ezeokpube (2021), que demonstraram que os extratos de cinzas de resíduos vegetais contêm carbonato, bicarbonato de sódio e potássio, de forma a fornecer alcalinidade além de oligoelementos solúveis necessários para a otimização do processo,

bem como podem ser utilizados como meio para a recuperação gradual dos reatores que apresentam falha. Yin et al. (2019) pontuam que a adição gradual de cinzas de lodo pode ser uma alternativa na prática para estabilizar o pH, prevenir um choque ambiental para os metanogênicos e aumentar a capacidade de armazenamento de CO_2 .

Os resíduos minerais oriundos de processos de geração de energia e construção civil também podem se configurar como possíveis soluções para o problema de acidificação em reatores, como demonstrado por Shamurad et al. (2019), que, trabalhando com os resíduos minerais sólidos (cinzas residuais de incineração, cinzas volantes e cinzas de caldeiras) e resíduos de construção e demolição, observaram que esses podem ser utilizados como suplementos de oligoelementos para otimizar a DA de materiais orgânicos, em um processo estável. Contudo, vale destacar que tais materiais podem, também, apresentar efeitos tóxicos ou inibitórios, a depender da sua concentração.

Outros estudos propõem a utilização de resíduos alcalinos como soluções alternativas para a estabilização do processo. Estudando os efeitos da adição da casca de ovo calcinada, Cruz et al. (2022) observaram que, mesmo apresentando uma concentração de carbonato de cálcio elevada, em sua composição (85-95%), esse não estabilizou o pH, mas contribuiu para o aumento na produção de metano. As conchas de ostra também constituem resíduos com elevadas concentrações de carbonatos, mas, devido à sua solubilidade limitada, não aumentam o pH de forma imediata, tanto quanto soluções, como NaOH. Entretanto, sua liberação lenta garante um efeito prolongado de neutralização (Notodarmojo, Fujiwara & Habuer, 2021; Notodarmojo et al., 2022).

Avaliando o desempenho da adição de lama de cal do processamento de papel de uma indústria chinesa, Zhang et al. (2014) constataram a otimização do processo de DA de resíduos alimentares, devido a composição rica em Ca, Na, Mg, K, Fe e CaCO_3 , que possibilitam a estabilização do processo por constituir uma fonte de alcalinidade e oligoelementos.

Vale salientar que o emprego da co-digestão de resíduos agrícolas pode ser uma alternativa viável e funcional para a mitigação dos problemas relacionados a acidificação de reatores. Ghimire et al. (2017) mostraram que a co-digestão com o esterco de búfalo pode ter influenciado em uma ação tamponante, a qual auxiliou na manutenção do pH que molda a comunidade microbiana produtora de H_2 ; tendo em vista que esse contém amônio, a capacidade de

tamponamento do sistema pode neutralizar os ácidos graxos voláteis produzidos.

Dessa forma, o esterco de búfalo pôde proporcionar um pH entre 4,8-5,0 no processo de fermentação escura. Carotenuto et al. (2020) apresentaram resultados onde o esterco de búfalo regula o pH, mesmo em condições ácidas, em um tempo maior, favorecendo a produção de metano. O crescimento da fração molar do CH₄ foi semelhante em pH 7,5 e 7,0. Em pH 6,0, esse aumento foi mais lento, entretanto com rendimento análogo.

Conclusão

O maior interesse de publicações abordando o uso de tecnologia relativa à biodigestão anaeróbia de resíduos agrícolas foi de caráter multidisciplinar e apresentou um crescimento significativo ao longo dos anos, com seu ápice em 2019 e uma posterior redução nos anos seguintes. A China se destacou quanto ao maior interesse de pesquisas por meio do quantitativo de publicações na base WOS.

O problema de acidificação de reatores foi relatado em diversos estudos com sistemas de fase única, porém o uso de alcalinizantes alternativos ainda é pouco explorado. O uso de materiais à base de carbono, cinzas e carvões se mostraram como solução promissora na estabilização do pH e fornecimento de oligoelementos essenciais para o desenvolvimento da microbiota. Entretanto, as pesquisas chamam a atenção para a limitação imposta pelo uso excessivo, devido, principalmente, aos efeitos inibitórios encontrados.

O uso de resíduos alcalinos gerados por indústrias e a co-digestão dos resíduos agrícolas são soluções pertinentes para o problema de acidificação, por constituírem uma possibilidade de tratamento alternativo para os mesmos. É necessário o desenvolvimento de estudos voltados à caracterização e ao aproveitamento dos resíduos em cada localidade, visando desenvolver soluções inovadoras, particulares e viáveis para cada realidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Educação Tutorial (PET) do Ministério da Educação (MEC), ao Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE) pelas bolsas de pesquisa de Vitor Marcos Lima dos Santos e Guilherme Henrique de Lima Freitas.

Referências

Barizon, F. 2020. Mapeamento do potencial de produção de biogás no estado do Paraná a partir de dejetos de suínos e bovinos leiteiros.

Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. 123p.

Brasil. 2022. Decreto Nº 11.003, de 21 de março de 2022. Institui a Estratégia Federal de Incentivo ao Uso Sustentável de Biogás e Biometano. Brasília, DF: Diário oficial da união. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2/019-2022/2022/decreto/d11003.htm

Buitrón, G.; Martínez-Valdez, F. J.; Ojeda, F. 2019. Biogas Production from a Highly Organic Loaded Winery Effluent Through a Two-Stage Process. *Bioenerg. Res.*, 12, 714-721. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09984-7>

Carotenuto, C.; Guarino, G.; D'Amelia, I. L.; Morrone, B.; Minale, M. 2020. The peculiar role of C/N and initial pH in anaerobic digestion of lactating and non-lactating water buffalo manure. *Waste Management*, 103, 12-21.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.008>

Chew, R. K.; Leong, Y. H.; Khoo, S. K.; Vo, N. V. D.; Anjum, H.; Chang, K. C.; Show, L. P. 2021. Effects of Anaerobic Digestion of Food Waste on Biogas Production and Environmental Impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2921-2939. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01220-z>

Cruz, I. A.; Andrade, L. R. S.; Jesus, A. A.; Vasconcelos, B. R.; Bharagava, R. N.; Bilal, M.; Figueiredo, R. T.; Souza, R. L.; Ferreira, L. F. R. 2022. Potential of eggshell waste derived calcium for sustainable production of biogas from cassava wastewater. *Journal of Environmental Management*, 321, 116000. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116000>

Egwu, U.; Uchenna-Egwu, B.; Ezeokpube, G. C. 2021. Ash-extracts from plant residues can provide sufficient buffering alkalinity and trace elements required to prevent operation instability to guarantee optimum methane yield during anaerobic digestion of agricultural residues. *Journal of Cleaner Production*, 318, 128369. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128369>

Ghimire, A.; Luonga, V.; Frunzo, L.; Pirozzi, F.; Lens, L. N. P.; Esposito, G. 2017. Continuous biohydrogen production by thermophilic dark fermentation of cheese whey: Use of buffalo manure as buffering agent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 4861-4869.

- [https://doi-org.ez21.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ijhydene.2016.11.185](https://doi.org/ez21.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ijhydene.2016.11.185)
- Jankovičová, B.; Hutňan, M.; Czölderová, M. N.; Hencelová, K.; Imreová, Z. 2022. Comparison of Acid and Alkaline pretreatment of Lignocellulosic Materials for Biogas Production. *Plant, Soil and Environment*, 68, 195-204. <https://doi.org/10.17221/421/2021-PSE>
- Jin, C.; Sun, S.; Yang, D.; Sheng, W.; Ma, Y.; He, W.; Li, G. 2021. Anaerobic digestion: An Alternative Resource Treatment Option for Food Waste in China. *Science of The Total Environment*, 779, 146397. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146397>
- Kunz, A.; Steinmetz, R. L. R.; Amaral, A. C. 2022. Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato. Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, Segunda Edição, 211p.
- Li, D.; Sol, J.; Cao, Q.; Chen, Y.; Liu, X.; Ran, Y. 2019. Recovery of unstable digestion of vegetable waste by adding trace elements using the bicarbonate alkalinity to total alkalinity ratio as an early warning indicator. *Biodegradation*, 30, 87-100. [https://doi-org.ez21.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10532-019-09868-9](https://doi.org/ez21.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10532-019-09868-9)
- Lourinho, G.; Rodrigues, L. F. T. G.; Brito, P. S. D. 2020. Recent advances on anaerobic digestion of swine wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 4917-4938. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02793-y>
- Lu, Y.; Zhang, Q.; Wang, X.; Zhou, X.; Zhu, J. 2020. Effect of pH on Volatile Fatty Acid Production from Anaerobic Digestion of Potato Peel Waste. *Bioresource Technology*, 316, 123851. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123851>
- Luo, X.; Liu, Y.; Muhmood, A.; Zhang, Q.; Jingjing, W.; Ruan, R.; Wang, Y.; Cui, X. 2022. Effect of time and temperature of pretreatment and anaerobic co-digestion of rice straw and swine wastewater by domesticated paddy soil microbes. *Journal of Environmental Management*, 323, 116218. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116218>
- Ma, J. Y.; Wei, H. W.; Su, Y. L.; Gu, W. C.; Wang, B. H.; Xie, B. 2020. Powdered activated carbon facilitates methane productivity of anaerobic co-digestion via acidification alleviating: Microbial and metabolic insights. *Bioresource Technology*, 313, 123706. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123706>
- Mühl, D. D.; Oliveira, L. 2022. Features of anaerobic digestion plants in the Brazilian agricultural sector. *Cleaner and Circular Bioeconomy*, 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.clcb.2021.100001>
- Notodarmojo, P. A.; Fujiwara, T.; Habuer, Van, D. P. 2022. Effectiveness of oyster shell as alkali additive for two-stage anaerobic co-digestion: Carbon flow analysis. *Energy*, 239, 122241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122177>
- Notodarmojo P. A.; Fujiwara T.; Habuer. 2021. Oyster Shell as pH Control Substitute for Two Stage Anaerobic CoDigestion System. *Chemical Engineering Transactions*, 83, 481-486. <https://doi.org/10.3303/CET2183081>
- Ogbu, C. C.; Okechukwu, S. N. 2023. Agro-Industrial Waste Management: The Circular and Bioeconomic Perspective. In: Ahmad, F.; Sultan, M. (Eds.). *Agricultural Waste - New Insights*, Cap. 9, 37p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.109181>
- Santos, D. L.; Santana, R.; Lima, A. M. F. 2021. Prospecção Bibliométrica e Patentária de Agentes Antimicrobianos em Têxteis. *Cadernos de Prospecção*, 14, 332. <https://doi.org/10.9771/cp.v14i2.43518>
- Santos, T. D.; Couto, E. A.; Vieira, E. M. 2021. Mapping the potential of the State of Minas Gerais, Brazil, in generating electricity from biogas from anaerobic digestion of vinasse. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, 8, 793-801. [https://doi.org/10.21438/rbgas\(2021\)081909](https://doi.org/10.21438/rbgas(2021)081909)
- Shamurad, B.; Gray, N.; Petropoulos, E.; Tabraiz, S.; Acharya, K.; Quintela-Baluja, M.; Sallis, P. 2019. Co-digestion of organic and mineral wastes for enhanced biogas production: Reactor performance and evolution of microbial community and function. *Waste Management*, 87, 313-325. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.021>
- Shen, Y.; Linville, J. L.; Leon, P. A. A. I.; Schoene, R. P.; Urgun-Dermirtas, M. 2016. Towards a sustainable paradigm of waste-to-energy process: Enhanced anaerobic digestion of sludge with woody biochar. *Journal of Cleaner Production*, 135, 1054-1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.144>
- Tiwari, S. B.; Dubey, M.; Ahmed, B.; Gahlot, P.; Khan, A. A.; Rajpal, A.; Kazmi, A. A.; Tyagi, V. K. 2021. Carbon-based conductive

- materials facilitated anaerobic co-digestion of agro waste under thermophilic conditions. *Waste Management*, 124, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.01.032>
- Wang, D.; Ai, J.; Shen, F.; Yang, G.; Zhang, Y. Z.; Deng, S. H.; Zhang, J.; Zeng, Y. M.; Song, C. 2017. Improving anaerobic digestion of easy-acidification substrates by promoting buffering capacity using biochar derived from vermicompost. *Bioresource Technology*, 227, 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.060>
- Yin, C. K.; Shen, Y. W.; Yu, Y. M.; Yuan, H. P.; Lou, Z. Y.; Zhu, N. W. 2019. In-situ biogas upgrading by a stepwise addition of ash additives: Methanogen adaption and CO₂ sequestration. *Bioresource Technology*, 282, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.110>
- Zhang, J. S.; Wang, Q. Q.; Zheng, P. W.; Wang, Y. S. 2014. Anaerobic digestion of food waste stabilized by lime mud from papermaking process. *Bioresource Technology*, 170, 2270-2277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.003>
- Zhou, J.; Zhang, R.; Liu, F.; Yong, X.; Wu, X.; Zheng, T.; Jiang, M. 2016. Biogas Production and Microbial Community Shift Through Neutral pH Control During the Anaerobic Digestion of Pig Manure. *Bioresource Technology*, 217, 44-49. <https://doi.org.ez21.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.biortech.2016.02.077>