

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

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE UM POLÍMERO
À BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA**

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

CASCAVEL - PR
FEVEREIRO – 2019

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

**DIGESTÃO ANAERÓBIA DE UM POLÍMERO
À BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, na Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio César Sampaio
Co-orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

CASCADEL - PR
FEVEREIRO – 2019

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

Cremonéz, Paulo André

Digestão anaeróbia de um polímero à base de fécula de mandioca / Paulo André Cremonéz; orientador(a), Silvio Cesar Sampaio; coorientador(a), Joel Gustavo Teleken, 2019.

122 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2019.

1. energias renováveis. 2. hidrogênio. 3. metano. 4. biopolímeros. I. Sampaio, Silvio Cesar. II. Teleken, Joel Gustavo. III. Título.

Revisora de português, inglês e normas: Ana Maria Vasconcelos, em 03 de abril de 2019.

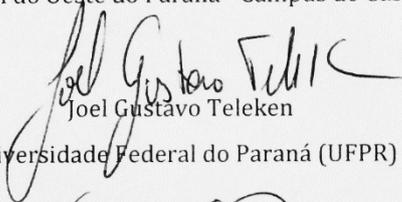
PAULO ANDRÉ CREMONEZ

Digestão anaeróbia de um polímero a base de fécula de mandioca

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

Orientador(a) - Silvio César Sampaio

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



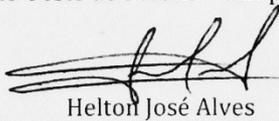
Joel Gustavo Teleken

Universidade Federal do Paraná (UFPR)



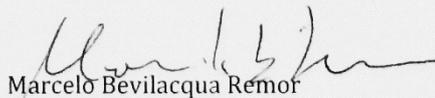
Vladimir Pavan Margarido

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



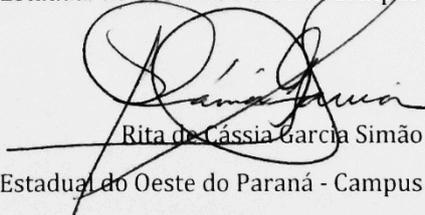
Helton José Alves

Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Marcelo Bevilacqua Remor

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



Rita de Cássia Garcia Simão

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

Cascavel, 13 de fevereiro de 2019.

BIOGRAFIA RESUMIDA

Paulo André Cremones, natural de Palotina, estado do Paraná, nascido em 29 de junho de 1991. Graduado em Tecnologia em Biocombustíveis pela Universidade Federal do Paraná, setor Palotina, em 2013. Concluiu o mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – *Campus* Cascavel no ano de 2015. No mesmo ano, concluiu a complementação pedagógica para o Ensino de Química, na Faculdade Polis das Artes. Ainda em 2015, iniciou os estudos em nível de doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, na área de concentração de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* Cascavel, sendo orientado pelo Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio e co-orientado pelo Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

"Com efeito, de tal modo Deus amou o mundo, que lhe deu seu Filho único, para que todo o que nele crer não pereça, mas tenha a vida eterna."

São João, 3 16

A minha linda e abençoada família...

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida, e por sua infinita bondade;

A meus pais, Vicente e Vera, meus irmãos, Filipe, Sara e Ana, assim como meus cunhados, João Dalpiaz e Eduarda Canossa pelo convívio, por sempre me apoiarem em minhas decisões, e estarem ao meu lado em quaisquer circunstâncias;

Agradeço também a minha noiva, Mariele Pasuch de Camargo, por me ajudar técnica e emocionalmente, compartilhando de todos os meus problemas pessoais e relacionados à pós-graduação, por ser minha inspiração e meu porto seguro em todos os momentos;

A meu orientador, Silvio Cesar Sampaio, por todas as reuniões e conversas, nas quais pude aprender não somente temas relacionados à docência ou pesquisa, mas ensinamentos de vida;

Ao meu co-orientador, Joel Gustavo Teleken, um grande amigo com quem trabalhei por mais de 8 anos, tempo em que não consigo somar quão numerosos foram os ensinamentos e aprendizado. Uma pessoa que somou muito na minha vida profissional;

Ao PGEAGRI, pela grande oportunidade, em especial aos colegas do grupo de pesquisas, Danielle Rosa, Kathleen Model, Margaret Seghetto, Caroline Trentini, Marcelo Remor, Izabela Araújo, Mariana Sbizzaro e Ariane Spiassi, por toda ajuda e parceria durante esse árduo processo;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida e por apoio com demais recursos financeiros relacionados ao desenvolvimento das pesquisas;

Aos meus grandes amigos, Thompson Weiser, Eduardo de Rossi, Rafael Eduardo Pelin, Matheus Rodrigues e Charles Celant, que de diferentes formas contribuíram muito para meu desenvolvimento intelectual e profissional durante toda a realização da minha pós-graduação;

Ao grupo de jovens Arcanjos, por ser minha segunda casa e local onde sempre encontrei pessoas que me fizeram ir mais longe. Em especial ao Padre Manoel de Pierre Primo, por toda amizade, orientação e conselhos;

Ao grupo Katibera's e ao empreendimento Medida's Beer, compostos por Martim Weber, Filipe Cremonez, Henrique Muriana, Sérgio Arantes, Jean Trentini e demais citados anteriormente. Ambos me proporcionaram muitos momentos de descontração e reflexão na presença de grandes amigos que levarei em meu coração por toda vida.

DIGESTÃO ANAERÓBIA DE UM POLÍMERO À BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA

RESUMO: Devido ao crescente desenvolvimento da indústria de alimentos e à grande produção de resíduos de embalagens, pesquisadores têm focado na produção de plásticos biodegradáveis que visem reduzir os impactos ambientais. Apesar da grande vantagem na utilização destes compostos biodegradáveis, poucas são as pesquisas que objetivam determinar a degradação destes materiais em diferentes condições de disposição e através de processos de tratamento de resíduos orgânicos. Assim, o presente trabalho, dividido em 3 capítulos, teve como objetivo testar o processo de biodigestão anaeróbia de polímeros biodegradáveis à base de fécula de mandioca, a fim de determinar seu potencial de degradação e produção de biogás, pela variação das cargas orgânicas submetidas ao processo. No Capítulo 1, desenvolveu-se uma revisão do estado da arte sobre os principais tópicos que se relacionam ao processo de digestão e biopolímeros. No Capítulo 2, testaram-se as razões inóculo/substrato de 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 e 1 (gSV/gSV), em reatores em regime batelada (3,2 litros de volume útil), submetidos à temperatura de 37 °C, com três repetições, além de cinco amostras destrutivas para cada um dos tratamentos. Definiu-se o TRH de 32 dias. Os resultados obtidos a partir das curvas de regressão mostraram que quanto menor for a razão inóculo/substrato, maiores serão as remoções de matéria orgânica (superior a 90%) e produção de biogás (1027 mL biogás/gSV adicionado). Além disso, o início da digestão foi marcado por predomínio de fase acidogênica com elevada produção de hidrogênio. Porém, após o 13º dia de digestão ocorreu predomínio de bactérias produtoras de metano. Deste modo, no Capítulo 3, objetivou-se a realização do processo de digestão anaeróbia com fases acidogênica e metanogênica, separadas fisicamente. Utilizou-se um reator de volume útil de 3,8 litros com sistema de agitação acoplado para fase acidogênica, e um reator de 10 litros de volume útil para fase metanogênica, ambos foram operados em faixa mesofílica de temperatura. O reator acidogênico foi submetido a cargas de polímeros de 8 g/L, 10 g/L, 12 g/L e 14 g/L (base úmida), e seu efluente foi encaminhado ao reator metanogênico. Os TRHs foram definidos em 5 e 20 dias para os reatores acidogênico e metanogênico, respectivamente. Com base nos resultados obtidos, constatou-se que a concentração de 10 g/L foi a que apresentou os melhores resultados para produção de hidrogênio (19,93 mL/gSV_{adic}) e metano (249,13 mL/gSV_{adic}), nas respectivas fases. Esse tratamento também apresentou os maiores teores dos gases presentes no biogás (43,17% para hidrogênio na fase 1 e 76,62% para metano na fase 2), além de 84,04% de remoção de sólidos ao final da fase metanogênica. Com isso, pode-se concluir que o polímero estudado apresenta elevado potencial de degradação por rota de biodigestão, o qual produziu biogás com elevado poder energético, rico em metano e hidrogênio. Apesar disso, mesmo considerando-se a separação de fases acidogênica e metanogênica, cargas muito elevadas do polímero podem causar perturbações e colapso no sistema de digestão pela elevada produção de ácidos voláteis.

Palavras-chave: energias renováveis, hidrogênio, metano, polímeros biodegradáveis.

ANAEROBIC DIGESTION OF A POLYMER BASED ON CASSAVA STARCH

ABSTRACT: Researchers have focused on biodegradable plastics production to reduce environmental impacts due to the increasing development of the food industry and packaging residues production. Despite the great advantage on using these biodegradable compounds, few researches aim at determining the degradation of these materials under different releasing conditions based on organic waste treatment processes. Thus, this trial was divided into 3 chapters, and aimed at testing anaerobic biodigestion process of biodegradable polymers based on manioc starch to determine its potential for degradation and biogas production, by varying organic loads that are under this process. In Chapter 1, a review concerning the state of art was developed, whose main topics are related to the process of digestion and biopolymers. In Chapter 2, the reasons of inoculum/substrate 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 e 1 (gVS/gVS) were tested, using batch reactors (3.2 liters of usable volume), under 37 °C, with 3 replications. In addition, there were 5 destructive samples for each treatment. It was defined that HRT was of 32 days. The results obtained by the regression curves showed that the smaller inoculum/substrate ratio is the best to remove organic matter (above 90%) and biogas production (1027 mL biogas/gVSadd). Besides, some predominance of acidogenic phase with high hydrogen production was observed in the beginning of digestion, while bacteria producers of methane prevailed after the 13th digestion day. Thus, in Chapter 3, the goal was to carry out the anaerobic digestion process and separate acidogenic and methanogenic phases physically. A 3.8-liter useful volume reactor was used with a stirring system coupled to the acidogenic phase, and a 10-liter reactor with a useful volume for methanogenic phase, both operated in a mesophilic temperature range. The Acidogenic reactor was submitted to polymer loads of 8 g/L, 10 g/L, 12 g/L e 14 g/L (humid base), and its effluent was taken to the Methanogenic reactor. The HRTs were defined in 5 and 20 days for the acidogenic and methanogenic reactors, respectively. Based on the obtained results, it was observed that one of the best results was registered with a 10-g/L concentration to produce hydrogen (19.93 mL/gVSadd) and methane (249.13 mL/gVSadd), in the respective phases. This treatment also showed the highest concentrations of gases in biogas (43.17% for hydrogen in Phase 1 and 76.62% for methane in Phase 2), and 84.04% of solids removal at the end of the methanogenic phase. So, it can be concluded that the studied polymer has a high potential for degradation by anaerobic digestion route, which produced biogas with high energy power, rich in methane and hydrogen. Despite this, even considering the separation of acid and methanogenic phases, very high loads of polymer can cause disturbances and collapse in digestion system by the high production of volatile acids.

Keywords: biodegradable polymers, hydrogen, methane, renewable energies.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xviii
INTRODUÇÃO GERAL	1
OBJETIVOS.....	3
1. Objetivo Geral.....	3
2. Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 1	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1. Cenário Energético.....	4
2. Biogás	6
3. Biodigestão Anaeróbia	8
4. Principais fatores que afetam o processo de biodigestão	12
5. Biomassa.....	16
6. Descarte de embalagens.....	17
7. Polímeros Biodegradáveis e Bioplásticos.....	18
8. Referências	24
CAPÍTULO 2	36
INFLUÊNCIA DAS RAZÕES INÓCULO/SUBSTRATO NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE UM POLÍMERO À BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA.....	36
RESUMO	36
1. Introdução	36
2. Material e Métodos	37
3. Resultados e Discussão	43
3.1. Concentração de ácidos voláteis e pH.....	44
3.2. Remoção de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV).....	48

3.3. Produção de Biogás	51
4. Conclusões.....	59
5. Referências	59
CAPÍTULO 3	64
EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE UM BIOPOÍMERO DE FÉCULA DE MANDIOCA EM DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DUAS FASES	64
RESUMO	64
1. Introdução	64
2. Material e Métodos	65
2.1. Substrato para digestão	65
2.2. Inóculo.....	66
2.3. Reatores e Condições Experimentais	66
2.4. Avaliação de Parâmetros para as variáveis resposta	69
3. Resultados e Discussão	71
3.1. Reator Acidogênico.....	72
3.2. Reator Metanogênico	83
3.3. Análise Global	90
4. Conclusões.....	92
5. Referências	92
CONSIDERAÇÕES FINAIS	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Pesquisas utilizando sistemas de digestão anaeróbia com divisão de fases.....	11
Tabela 2 Métodos empregados para determinação dos parâmetros	40
Tabela 3 Parâmetros de entrada dos tratamentos estudados	44
Tabela 4 Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos tratamentos experimentais.....	53
Tabela 5 Métodos empregados para determinação dos parâmetros utilizados para a caracterização do inóculo, PFM e efluente dos reatores.....	69
Tabela 6 Parâmetros realizados nos componentes de entrada dos tratamentos estudados (inóculo e PFM).....	72
Tabela 7 Médias para as variáveis respostas para cada um dos tratamentos estudados no reator acidogênico	72
Tabela 8 Médias para as variáveis respostas para cada um dos tratamentos estudados no reator metanogênico	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Demanda Interna de Energia no Brasil. Ano de Base – 2017. Dados: MME (2018).....	6
Figura 2 Esquema simplificado das etapas do processo de biodigestão anaeróbia...9	
Figura 3 Produção mundial de bioplásticos para o ano de 2017-2023. Adaptado de: <i>European Bioplastics</i> (2018). *Valores de 2019-2023 = estimativas.....	19
Figura 4 Divisão de materiais plásticos por origem e degradabilidade. Elipse em orientação vertical representa compostos biodegradáveis; Elipse horizontal representa compostos de origem biológica. Adaptado de <i>European Bioplastics</i> (2018).....	20
Figura 5 Diferentes arranjos de polímeros de glicose [(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n]. a) amilose; b) amilopectina (CORRADINI et al., 2005).....	21
Figura 6 Esquema ilustrativo das estufas contendo as três repetições de cada um dos tratamentos e estufa com as 30 amostras destrutivas dos referidos tratamentos.	
40	
Figura 7 Descrição gráfica dos parâmetros <i>M1</i> , <i>μm1</i> , <i>λ1</i> , <i>M2</i> , <i>μm2</i> e <i>λ2</i> da Equação 1. Adaptado de Vázquez et al. (2012).....	42
Figura 8 Ajuste do modelo bi sigmóide aos dados experimentais hipotéticos de produção de (a) biogás, (b) metano e (c) hidrogênio.	43
Figura 9 Perfil do pH das amostras destrutivas dos tratamentos estudados no período inicial do processo de biodigestão.....	45
Figura 10 Perfil da Relação AV/AT das amostras destrutivas dos tratamentos estudados no período inicial do processo de biodigestão.	45
Figura 11 Perfil de Ácidos Voláteis. a) Testemunha; b) 1,0; c) 0,6; d) 0,2; e) 0,08; f) 0,04.	47
Figura 12 Reação de conversão do ácidos volateis no processo de biodigestão anaeróbia. (1) Conversão do ácido acético; (2) Conversão do ácido propiônico; (3) Conversão do ácido lático.	48
Figura 13 Perfil da Remoção de Sólidos Totais (%) para os tratamentos testados..	49
Figura 14 Perfil da Remoção de Sólidos Vol. (%) para os tratamentos testados.	49

Figura 15 Remoção de Sólidos Totais para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 40,7655$; $b= -40,89699$; e $c= 7,57873E-4$. $R^2 = 0,99847$; p -valor = $5,67558E-5$	50
Figura 16 Remoção de Sólidos voláteis para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 72,59369$; $b= -24,92232$; e $c= 0,0016$. $R^2 = 0,65257$; p -valor = $0,0028$	50
Figura 17 Produção acumulada de biogás para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a=350,41006$; $b=-11071,52499$; e $c=5,96458E^{-4}$. $R^2=0,95125$; p -valor = $0,01598$	51
Figura 18 Perfil de produção de biogás no tempo. A) fase acidogênica; B) fase de latência de bactérias metanogênicas; C) fase metanogênica.	52
Figura 19 Ajuste do modelo bi sigmoide aos dados experimentais de produção de biogás para os tratamentos a) 0,04; b) 0,08; e c) 0,2.....	53
Figura 20 Produção de biogás por sólidos voláteis adicionados dos tratamentos estudados. Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Coeficiente de variação = 20,06%; p -valor = $0,0000$	54
Figura 21 Reações de degradação em glicose em ácidos orgânicos. Produção de: 1) ácido acético; 2) ácido butírico; 3 e 4) ácido propionico.....	55
Figura 22 Produção acumulada de hidrogênio para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 63,68967$; $b= -708,07417$; e $c= 0,0011$. $R^2 = 0,99815$; $Prob>F = 4,85846E^{-4}$	56
Figura 23 Produção de metano por sólidos voláteis adicionados dos tratamentos estudados. Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Coeficiente de variação = 26,52%; p -valor = $0,0000$	57
Figura 24 Produção acumulada de metano para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função	

assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a=126,35649$; $b= -5927,17026$; e $c= 8,80869E-4$. $R^2 = 0,96052$; $Prob>F = 0,01316$	58
Figura 25 Esquema construtivo do sistema de duas fases empregados na presente pesquisa. Esquerda: reator acidogênico; Direita: reator metanogênico.	68
Figura 26 Perfil do pH no tempo para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.....	75
Figura 27 Produção de ácidos orgânicos nos tratamentos estudados. Tratamento 8g (superior esquerdo); Tratamento 10g (superior direito); Tratamento 12g (inferior esquerdo); Tratamento 14g (inferior direito).	76
Figura 28 Perfil da remoção de Sólidos Voláteis para o reator acidogênico. De cima para baixo, Trat. 8 g, 10g, 12g e 14g, respectivamente.	79
Figura 29 Perfil da produção de biogás para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.....	80
Figura 30 Produção acumulada de biogás para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.	81
Figura 31 Composição do biogás produzido no reator acidogênico nos tratamentos estudados. Tratamento 8g (superior esquerdo); Tratamento 10g (superior direito); Tratamento 12g (inferior esquerdo); Tratamento 14g (inferior direito).....	82
Figura 32 Perfil do pH e relação AV/AT no tempo para o reator metanogênico nos tratamentos estudados. A linha vermelha marca o limite máximo da relação AV/AT delimitado para condução experimental.	85
Figura 33 Perfil da remoção de Sólidos Voláteis para o Reator Metanogênico. De cima para baixo, Trat. 8 g, 10g, 12g e 14g, respectivamente.....	86
Figura 34 Perfil da produção de biogás para o Reator Metanogênico.....	88
Figura 35 Produção acumulada de biogás para o reator Metanogênico nos tratamentos estudados.	88
Figura 36 Composição do biogás produzido no Reator Metanogênico nos tratamentos estudados. Tratamento 8g (superior esquerdo); Tratamento 10g (superior direito); Tratamento 12g (inferior esquerdo); Tratamento 14g (inferior direito).	90

Figura 37 (Direita) Perfil de produção global de biogás para os tratamentos estudados; (Esquerda) Produção acumulada de biogás global para os tratamentos estudados.....91

LISTA DE ABREVIATURAS

ARS	Água Residuária de Suinocultura
AI	Alcalinidade Intermediária
AP	Alcalinidade Parcial
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
C	Carbono
CH₄	Metano
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO₂	Dióxido de Carbono
DQO	Demanda Química de Oxigênio
H₂	Hidrogênio (molecular)
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
IEA	International Energy Agency
MME	Ministério de Minas e Energia
N	Nitrogênio
NH₃	Amônia
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
OPEC	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
pH	Potencial Hidrogeniônico
P	Fósforo
PA	Poliâmidas
PBS	Poli (Succinato de butileno)
PBAT	Butileno adipato co-tereftalato
PCL	Policaprolactona
PCR	<i>Polymerase Chain Reaction</i>
PE	Polietileno
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)
PFA	Polímero à base de fécula de mandioca
PFM	Polímero Biodegradável de Fécula de Mandioca
PHA	Poli-Hidroxiálcanoato
PHB	Poli-Hidroxi-butirato
PLA	Poli-Hidroxiálcanoato

PP	Polipropileno
S	Enxofre
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Voláteis
STF	Sólidos Totais Fixos
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
WBA	<i>World Bioenergy Association</i>

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, haja vista o aumento da população mundial e consequente desenvolvimento comercial e industrial, elevou-se também o volume do uso e descarte de embalagens de alimentos que contribuem para o aumento da geração de resíduos sólidos urbanos. Mesmo com a conscientização e com o desenvolvimento de tecnologias de polímeros recicláveis, a maioria dos países em desenvolvimento não apresentam sistemas eficientes no processamento desses materiais, tendo como destino eminente os aterros sanitários.

Frente a esse cenário, as pesquisas no desenvolvimento de biopolímeros biodegradáveis vêm ganhando espaço e revelando diversas novas tecnologias e opções de materiais poliméricos. Estes compostos apresentam a vantagem de se decomporem quando submetidos a condições de oxidação, fotodegradação, ação de microrganismos e outras reações físico-químicas, além da capacidade de substituírem seus relativos de origem fóssil, principalmente nos ramos alimentício e da saúde, no formato de embalagens, bandejas, copos, próteses, entre outros. Dentre as categorias de biopolímeros, há grande enfoque aqueles produzidos a partir de fontes amiláceas, devido à grande disponibilidade de matéria-prima e elevada degradabilidade.

Apesar das já mencionadas vantagens relacionadas à utilização de embalagens biodegradáveis, poucos trabalhos avaliam o grau de degradabilidade de plásticos e espumas biodegradáveis em diferentes condições de descarte ou tratamento, como o processo de biodigestão anaeróbia.

O potencial de utilização do biogás se adequa à atual busca por fontes alternativas de energia que reduzam a extração e a utilização dos combustíveis fósseis. Fontes energéticas que não dependam do petróleo são vistas como uma garantia de segurança energética entre países desenvolvidos e emergentes que buscam sua autossuficiência energética. Assim, há redução quanto aos impactos ambientais resultantes do uso deste combustível fóssil. Esse composto apresenta elevado poder energético por conter em sua composição consideráveis teores de metano e hidrogênio. Também pode ser utilizado como fonte de energia em sistemas de caldeiras, motores de combustão e células combustíveis.

O balanço energético na produção de combustíveis renováveis é ainda maior quando se utilizam compostos orgânicos residuais com características de

potenciais poluidores como matéria-prima, fazendo com que se reduzam os custos no descarte destes compostos e se gere lucro na obtenção de energia limpa. Os principais resíduos passíveis de tratamento por biodigestão são resíduos agroindustriais (dejetos de animais, restos de colheita, resíduos do processamento de culturas) e resíduos orgânicos domésticos (restos de alimentos, esgotos, embalagens).

Desta forma, o estudo de processos como a biodigestão anaeróbia no tratamento de polímeros biodegradáveis apresenta grande interesse pelo potencial em reduzir o tempo de degradação do resíduo, além de possibilitar ganho energético no processo com a geração de biogás rico em metano e hidrogênio.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é estudar o processo de biodigestão anaeróbia como rota alternativa para degradação de um polímero biodegradável à base de fécula de mandioca, para avaliar sua viabilidade bem como a possibilidade de utilizá-lo na geração de energia renovável a partir da produção de biogás oriundo do processo.

2. Objetivos Específicos

- Avaliar se o polímero biodegradável à base de fécula de mandioca é compatível e passível de degradação por tratamento de digestão anaeróbia;
- Determinar a relação de carga de inóculo/substrato ideal para obtenção dos melhores rendimentos em remoção de sólidos e produção de biogás rico em metano e hidrogênio;
- Avaliar a viabilidade e os rendimentos do processo de digestão anaeróbia com separação física de fases ácida e metanogênica.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Cenário Energético

Mesmo com a crise energética da década de 70 e com as altas flutuações no preço do barril de petróleo, grande parte da energia utilizada no planeta ainda é proveniente de fontes não renováveis de energia. Desta forma, muitas são as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de diferentes fontes e matérias-primas com potencial energético para a obtenção de combustíveis alternativos. Dentre essas matérias-primas, cita-se a biomassa que, além de ser considerada uma das principais alternativas para a diversificação da atual matriz energética, proporciona a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis (NETO et al., 2010; SANTOS et al., 2012).

A segurança relacionada ao fornecimento de energia é um grande problema mundial, pois grande parte dos recursos energéticos disponíveis são encontrados em regiões politicamente instáveis (ACHINAS et al., 2017). Por isso, o atual setor agrícola mundial tem destinado esforços que vão além da produção de cultivos voltados para o ramo alimentício. Além de prover alimentos, o agronegócio executa funções que estão diretamente associadas à necessidade de se manter em segurança a matriz energética de suas nações (PIWOWAR et al., 2016), visto que muitos países têm sua independência econômica limitada devido a sua insuficiência energética.

A OPEC (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) prevê um aumento mundial na demanda total de energia primária partindo de 274 para 365 milhões de barris equivalentes de petróleo por dia. É necessário avaliar o intervalo de 2015-2040, o que representa um crescimento de 1,2% ao ano. Fontes de energias renováveis, como a solar, eólica e biomassa são projetadas para terem as maiores taxas de crescimento (7,4% ao ano) para o mesmo período de previsão (OPEC, 2018).

Segundo a IEA (*International Energy Agency*), a bioenergia moderna, com exceção do uso tradicional da biomassa, foi responsável por quase metade de toda energia renovável consumida no ano de 2017. Em 2023, a bioenergia continuará a

ser a maior representante dentro do setor renovável, embora sua participação total seja reduzida de 50 para 46%, não pelo seu decréscimo em números absolutos, mas pela expansão da energia solar e fotovoltaica. Para o ano de 2023, espera-se que a participação das energias renováveis na demanda global de energia cresça 20% (IEA, 2018).

O Brasil é visto como uma grande potência energética pelo fato de apresentar grandes riquezas nas mais variáveis fontes, capazes de diversificar a matriz energética nacional (LEITE e SOUZA, 2015). No cenário nacional, segundo o Ministério de Minas e Energia (2018), a Oferta Interna de Energia foi de 293,5 milhões de TEP (Toneladas Equivalentes de Petróleo) para o ano de 2017, com incremento de 1,8% em relação ao ano anterior, representando 2,12% da energia mundial. Segundo os dados, para esse mesmo período, constata-se aumento de 1,455 milhões de TEP somente para a categoria de lixo, biodiesel, eólica, solar, casca de arroz, biogás, resíduos de madeira, gás de carvão vegetal e capim elefante.

O Brasil também se destaca por apresentar, no ano de 2017, 43,2% de fontes renováveis em sua matriz, frente a 13,8 e 10% para o mundo e OECD (*The Organisation for Economic Co-operation and Development*), respectivamente (MME, 2018). A Figura 1 ilustra o cenário comparativo da Oferta Interna de Energia no Brasil, comparando a matriz renovável e não renovável.

As informações e perspectivas anteriormente citadas expõem a necessidade da obtenção de novas fontes energéticas e do aprimoramento de sistemas de produção de biocombustíveis já difundidos, de modo que a demanda para as próximas décadas seja atingida (CREMONEZ et al., 2015).

Atrelado à necessidade do aumento da disponibilidade de energia, da redução de impactos ambientais e de custos, estimulou-se o desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem a elevação da conservação de energia. Frente a isso, um movimento que vem se consolidando é a geração distribuída que, por sua vez, proporciona a geração de energia descentralizada em diferentes regiões a partir de modelos de negócio e tecnologias singulares. O incentivo a partir de regulações vem aumentando a inserção desse movimento na atual matriz brasileira (IPEA, 2017).

A decisão de alguns países em extinguir o uso de energia nuclear e tornar a produção de energia descentralizada motivou muitas outras nações a adotarem a biomassa e a utilização do biogás como formas de incremento da matriz energética,

principalmente a partir de fontes agrícolas (GÓMEZ et al., 2016). No Brasil, a biomassa apresenta grande potencial para produção e utilização do biogás como combustível para geração de energia elétrica. Sabe-se que até o ano de 2015 havia 127 usinas de biogás instaladas no país que produziam cerca 584 bilhões de m³ de biogás por ano e geravam energia elétrica a partir da queima dos gases produzidos na digestão de resíduos agrícolas e industriais (FREITAS et al., 2019).

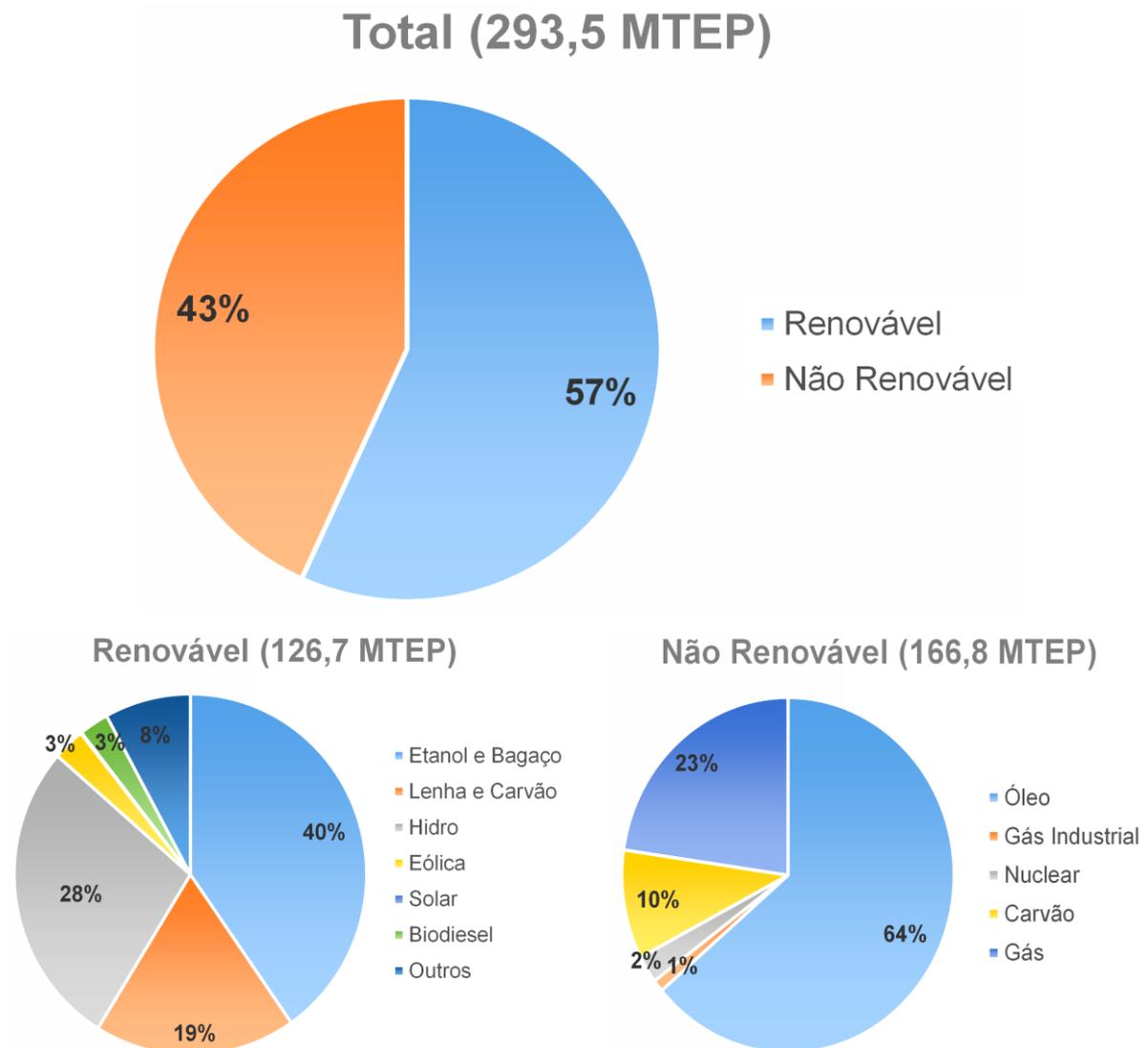


Figura 1 Demanda Interna de Energia no Brasil. Ano de Base – 2017. Dados: MME (2018).

2. Biogás

O biogás é uma mistura de gases composta por metano (50 - 70%), dióxido de carbono (30 – 50%) e traços de alguns outros gases como amônia, sulfeto de hidrogênio, oxigênio, hidrogênio e azoto (ANGELIDAKI et al., 2018). Devido a seu

elevado teor de metano, pode ser considerado uma fonte potencial de energia combustível, além de trazer benefícios econômicos, ambientais e climáticos (CHASNYK et al., 2015; SUN et al., 2015; ABDESHAHIAN et al., 2016; ARYAL et al., 2018; SCARLAT et al., 2018).

Este biocombustível pode ser obtido principalmente a partir da digestão de rejeitos agrícolas (palha, bagaço, restos de colheita), resíduos urbanos (esgotos), lodos e resíduos orgânicos em geral. O processamento desse torna-se interessante ao passo que produz um combustível proveniente do tratamento de resíduos passíveis de grande poluição ambiental (SONG et al., 2014; WU et al., 2016).

Segundo dados da WBA (*World Bioenergy Association*), apesar de diversas regiões buscarem avanços na implantação de tecnologias relacionadas, grande parte da produção de biogás mundial é obtida em países como os Estados Unidos e da Europa. A produção global deste biocombustível foi de 1,28 EJ no ano de 2014, com volume de 35 bilhões de m³ de metano equivalente (WBA, 2017).

É difícil estabelecer uma relação ótima de ar e combustível em motores posto que sua composição varia consideravelmente de acordo com a composição do material orgânico utilizado como matéria-prima. O biogás contém poder calorífico médio de 29 MJ m⁻³ (HUANG et al., 1998; CROOKES, 2006; BOATENG e KWOFIE, 2009; FREITAS et al., 2019). E as flutuações na energia disponível do biogás estão atreladas principalmente ao teor de dióxido de carbono, componente incombustível que reduz consideravelmente o poder calorífico do biogás. Desta forma, o biogás precisa ser purificado a fim de que satisfaça as normas para combustão eficiente requeridas para utilizações nobres, como motores de combustão interna e células combustíveis (SIGARCHIAN et al., 2015).

Impurezas no biogás, como o sulfeto de hidrogênio, podem causar corrosões em tubulações e corpos metálicos, além de gerar outros compostos nocivos à saúde humana. Esses contaminantes ainda reduzem o poder calorífico do biogás e tornam necessário seu tratamento a partir de técnicas como lavagem, adsorção físico-química, absorção e separação criogênica (SONG et al., 2017; JIN et al., 2017; ARYAL et al., 2018).

Em âmbito global, pesquisas de utilização do biogás não são focadas apenas em sua utilização industrial. Diversos trabalhos trazem o estudo de sua implantação em escala doméstica, além de investigarem os obstáculos e impactos socioeconômicos da adoção dessa tecnologia, principalmente em países pobres e subdesenvolvidos (MENGISTU et al., 2016).

Atualmente, o biogás é tratado como matéria-prima na produção de outro combustível nobre, o hidrogênio molecular (H_2), a partir de processos de reforma do biogás. O H_2 pode ser utilizado em células combustíveis e motores de combustão interna; além disso, produz impactos nulos durante a geração de gases, uma vez que nestes processos é formada água como produto (HAJJAJI et al., 2016).

3. Biodigestão Anaeróbia

O processo de biodigestão anaeróbia tornou-se uma tecnologia comprovadamente eficaz no manejo de resíduos orgânicos sólidos e líquidos (ACHINAS et al., 2017). O estudo deste processo se intensificou mediante preocupações com a crise energética, como o agravamento do efeito estufa e com os problemas ambientais. Assim, tornou-se uma opção viável por utilizar como matérias-primas resíduos da agricultura e indústria, resíduos orgânicos municipais e lamas de depuração (GREENFIELD e BATSTONE, 2005; NEGRI et al., 2016; SCARLAT et al., 2018). Além de promover o tratamento destes resíduos e gerar um composto passível de utilização como biofertilizante, auxilia na redução dos odores e na diminuição de patógenos, necessitando de lodos pouco complexos e de baixa exigência operacional (ABDESHAHIAN et al., 2016).

Esse processo reduz as emissões de gases de efeito estufa, liberadas na atmosfera por diminuir o escape de metano decorrente da decomposição natural dos materiais digeridos, e por utilizar a energia do biogás na substituição parcial dos combustíveis fósseis (SCARLAT et al., 2018). A biodigestão anaeróbia é um método biológico de tratamento de resíduos orgânicos que tem como produtos o biogás e um composto orgânico de composição de baixa complexidade. É dividida em quatro principais etapas quando o material orgânico é digerido (Figura 2) por diferentes consórcios bacterianos (ARYAL et al., 2018).

Tais etapas são divididas em: (i) Hidrólise, etapa na qual os microrganismos liberam enzimas extracelulares que quebram cadeias e reduzem moléculas de alto para baixo peso molecular, a fim de facilitar a absorção pelas células; (ii) Na Acidogênese, as moléculas agora reduzidas são absorvidas pelas células bacterianas e posteriormente excretadas na forma de ácidos voláteis, álcoois e outros compostos; (iii) Acetogênese é a etapa em que são produzidos os principais compostos para produção de metano (ácido acético, hidrogênio e dióxido de

carbono); (iv) Metanogênese, fase final e crítica do processo, na qual os produtos da acetogênese são convertidos em metano e dióxido de carbono (ZHENG et al., 2014; PATIL et al., 2016). Esse processo é desenvolvido por um consórcio de microrganismos agrupados em bactérias hidrolíticas, acidogênicas e metanogênicas (PAUSS et al., 1987).

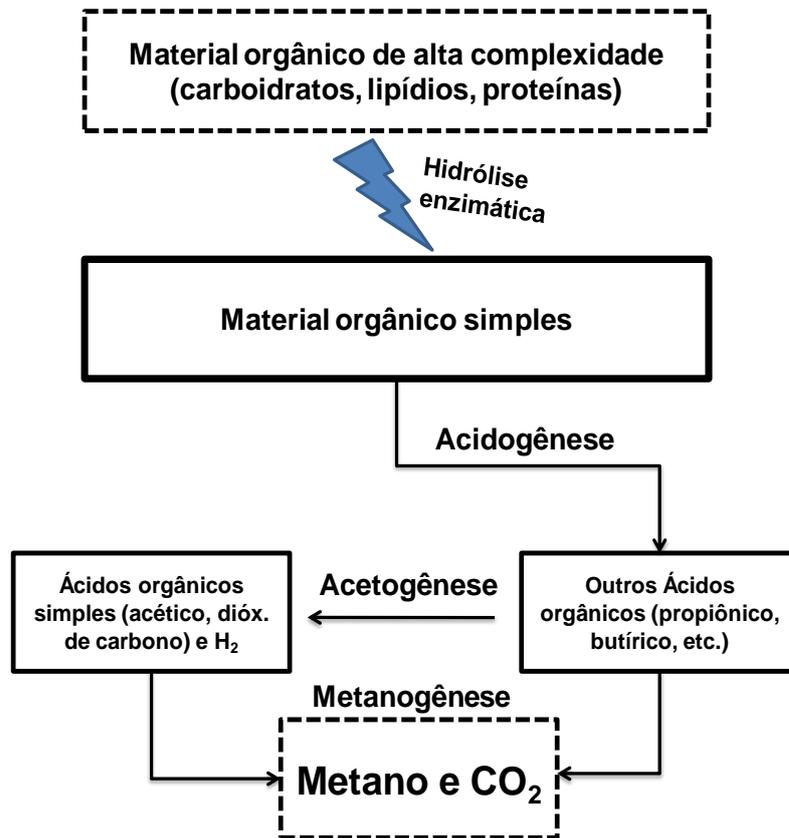


Figura 2 Esquema simplificado das etapas do processo de biodigestão anaeróbia.

A etapa de hidrólise normalmente é a limitante do processo de biodigestão, visto que alguns polissacarídeos e lipídeos apresentam moléculas de alto peso e impedimento histórico à ação dos microrganismos (SCHERER, 2001). A excreção de enzimas extracelulares para quebra desses compostos é fundamental para assimilação posterior destes pelas células.

Apesar de não ser a etapa limitante da biodigestão, a metanogênese também é vista como um estágio crítico do processo. A etapa é realizada por um grupo de microrganismos anaeróbios estritos sob o domínio *Archea*. Além de elementos principais como C, H, N, P e S, esses organismos dependem de diversos nutrientes vestigiais para sobreviver, sendo que pequenas alterações na composição

de resíduos, como variações em condições operacionais do processo, podem promover sua morte celular (CHOONG et al., 2016).

A metanogênese, por sua vez, pode ocorrer por três vias principais: via de redução do CO₂ ou hidrogenotrófica, a via acetotrófica e a via metilotrófica. Essas vias diferem, em geral, pelas características do substrato empregado na digestão e a consequente fonte de energia usada na produção do metano, sendo a via hidrogenotrófica a mais eficientemente discutida (SOUSA et al., 2013; LEVER, 2016; ARYAL et al., 2018).

Os quatro estágios do processo de biodigestão devem ocorrer de forma equilibrada, sob o risco de que não ocorra a produção de metano. Microrganismos metanogênicos são muito sensíveis a variações de pH, e o acúmulo de ácidos voláteis advindos de uma rápida etapa de acidificação pode limitar o desenvolvimento dos mesmos (LUO e ANGELIDAKI, 2013).

Processos de pré-tratamentos físico, químico e biológico podem ser necessários no tratamento de materiais orgânicos de alta complexidade para que o tempo de permanência dos resíduos seja reduzida nos reatores. Além dos resíduos, a realização de tratamento nos lodos ativados é muito estudada de modo a otimizar a eficiência dos microrganismos digestores (CARRERE et al., 2010; CHO et al., 2014; KIM et al., 2015; YUAN et al., 2016).

3.1. Digestão ácida e produção de biohidrogênio

A aplicação do hidrogênio em indústrias dos mais diversos setores cresce constantemente. A produção está atrelada ao notável valor de mercado, principalmente por este produto apresentar elevada densidade energética e não liberar subprodutos em sua queima. Apesar de suas principais rotas de obtenção serem a partir da reforma a vapor e craqueamento térmico, vem sendo estudadas diversas rotas tecnológicas que utilizam biomassa e processos fermentativos (JUNG et al., 2013; LUKAJTIS et al., 2018).

Dentre as principais rotas ambientalmente sustentáveis de produção de hidrogênio, destaca-se a digestão anaeróbia em fase ácida, ou também conhecida como fermentação escura (BALACHANDAR et al., 2013). Esse processo fermentativo ocorre pela conversão de compostos orgânicos (proteínas, polissacarídeos, gorduras e materiais lignocelulósicos) em ácidos orgânicos, dióxido de carbono e hidrogênio (GUPTA et al., 2016; DRESCHKE et al., 2019; LUNPROM et

al., 2019). Diferente da biodigestão anaeróbia com vistas à produção de metano, a fase metanogênica de conversão desses produtos não está presente.

A digestão ácida é uma rota fermentativa de produção de hidrogênio molecular relativamente simples se comparada a outros processos fermentativos. Ocorre de forma simples e robusta com elevados rendimentos de hidrogênio (KUMAR et al., 2018). Tanto microrganismos facultativos quanto anaeróbios estritos podem compor as culturas destinadas à produção de hidrogênio. O emprego de culturas mistas é amplamente utilizado, e a seleção das bactérias ocorre automaticamente pelas características de substrato e condições do biorreator (AZWAR et al., 2014).

A produção de biohidrogênio a partir de resíduos sólidos, efluentes industriais e resíduos agrícolas apresenta vantagens pois esses materiais apresentam abundante disponibilidade e baixo custo, quando esse não é nulo. A utilização desses compostos ainda pode atrelar a resolução de impasses ambientais relacionados ao tratamento e disposição desses resíduos, agregando valor a toda cadeia produtiva em questão (URBANIEC et al., 2015).

3.2. Digestão Anaeróbia em múltiplas fases

Diversos estudos realizaram a separação física das fases do processo de digestão anaeróbia, fazendo com que as fases ácidas ocorram separadamente da fase metanogênica e com aumento das taxas de hidrogênio e metano do biogás produzido. Sistemas de múltiplas fases apresentam como objetivo garantir a estabilidade do sistema e elevar a eficiência do processo pelo fato de permitirem que diferentes condições operacionais sejam estabelecidas para otimização de diferentes microrganismos que atuam nas distintas fases do processo (ACHINAS et al., 2017). Na Tabela 1, é possível visualizar alguns trabalhos encontrados na literatura, os quais avaliaram o processo de digestão anaeróbia utilizando fases separadas fisicamente.

Esquemas com reatores em múltiplas fases são interessantes principalmente no caso de resíduos com matéria orgânica de rápido e elevado grau de degradação e geração de ácidos voláteis. E, quando colocados em sistemas de uma única fase, desequilibram o pH e impedem o desenvolvimento de culturas metanogênicas (FU et al., 2017).

Tabela 1 Pesquisas utilizando sistemas de digestão anaeróbia com divisão de fases

Autores	Matéria-prima	TRH		Produção de gás	
		Acidogênico	Metanogênico	Hidrogênio	Metano
Cheng et al. (2010)	Aguapé	2 dias	7 dias	303 ml/gTVS	211 ml/gTVS
Giordano et al. (2011)	Resíduos de glicose, amido e soro de leite	7 dias	50 dias	max. 185 mL/g DQO	max. 310 mL/g DQO
Massanet-Nicolau et al. (2013)	Pellets de ração de trigo	20 dias (total)		7mL/gSV	359 mL/gSV
Fu et al. (2017)	Vinhaça	4 dias	> 40 dias	14,8 mL/gSV	274 mL/gSV
Krishnan et al. (2016)	Efluente de óleo de palma	2 dias	5 dias	215 mL/gDQO	320 mL/gDQO
Khongkliang et al. (2017)	Manipueira	1 dia	2 dias	465 mL/gDQO	-
Ding et al. (2017)	Restos de alimentos	2 dias	24 dias	43 mL/gSV	511,6 mL/gSV
Algapani et al. (2018)	Restos de alimentos	3, 5, 10 e 15 dias	8, 12, 15, 20 e 30 dias	1332 kJ/kgSV	21343 kJ/kgSV
Lavagnolo et al. (2018)	Resíduos sólidos urbanos	45 dias (total)		65 mL/gSV	68,5 mL/gSV

Nos sistemas multifases, os microrganismos predominantes no primeiro estágio convertem substratos complexos como açúcares, celulose, proteínas e gorduras em ácidos voláteis, hidrogênio e CO₂. Em um segundo estágio, esses ácidos produzidos são convertidos em metano e CO₂ por um grupo de microrganismos metanogênicos. O resultado global apresenta maior rendimento tanto no gás hidrogênio quanto em metano (ZHU et al., 2008).

4. Principais fatores que afetam o processo de biodigestão

O processo de biodigestão anaeróbia como pode ser afetado tanto por variações de condições operacionais, como por temperatura, pH, agitação e Tempo de Retenção Hidráulica (TRH), quanto pela estrutura e característica dos materiais orgânicos submetidos a esse processo quando se analisam a complexidade da matéria-prima e seu potencial degradativo. Deve-se também levar em consideração que em processos nos quais se empregam fases fisicamente separadas, as condições operacionais ótimas podem ser diferentes dependendo do microrganismo de interesse.

4.1. Temperatura

Diversas pesquisas são realizadas com a finalidade de avaliar a eficiência de processos globais em diferentes faixas de temperatura. Nos casos de reatores com fases fisicamente distintas, busca-se a otimização de cada uma das fases pela determinação de sua temperatura ótima (LEE et al., 2009).

Microrganismos com características diferentes podem ser empregados no processo de biodigestão. Essas bactérias se desenvolvem em diferentes faixas de temperatura e sua eficiência metabólica está diretamente associada ao controle da temperatura. As faixas associadas ao crescimento são divididas em: psicrófilas (<20 °C); mesófilas (20-40 °C); termófilas (>45 °C) (SILVA, 2016). Pequenas variações de temperatura (da ordem de 3 °C) podem afetar consideravelmente e até cessar o processo de biodigestão.

A digestão termofílica em fase única apresenta vantagem sobre as demais faixas de temperatura como resultado de taxas aceleradas de degradação associadas a aceitação de grandes cargas orgânicas nos reatores. As fases de

hidrólise e acidogênese, consideradas na maioria dos casos como limitantes do processo, ocorrem de forma eficiente e rápida. No entanto, tais fases apresentam baixa estabilidade térmica, geram efluentes de má qualidade e necessitam de maiores investimentos. O processo de biodigestão em fase mesofílica exibe melhor estabilidade térmica por apresentar grande variedade no consórcio de microrganismos metanogênicos, mas, apresenta fases de hidrólise e acidogênese menos eficientes (LEE et al., 2009; BOWEN et al., 2014; MAO et al., 2015).

Não obstante, em reatores que visam à produção de hidrogênio com fase ácida predominante, considera-se a fase mesofílica ideal, uma vez que elevadas temperaturas reduzem a eficiência do processo. Mu et al. (2006), quando realizaram o experimento de digestão de substratos ricos em glicose, observaram que a taxa de crescimento microbiano se elevou quando a temperatura foi modificada de 33 °C para 41 °C, com tendência semelhante na produção específica de hidrogênio. Mas, em temperaturas mais elevadas, começou a diminuir de forma acentuada. Elbeshbishy et al. (2017) consideram a faixa de 37-40 °C como ótima para se obter a mais eficaz produção de metano sem que ocorram inibições.

A diminuição da produtividade de hidrogênio pode ser resultado da desnaturação de enzimas microbianas que causa a morte dos microrganismos (ARIMI et al., 2015). Elevadas temperaturas apresentam baixo rendimento se comparado à produção em fases mesofílicas, pois poucas espécies de microrganismos têm capacidade de produzir hidrogênio em condições termofílicas (ROY et al., 2012). Ainda deve-se considerar que a variação da temperatura pode mudar as vias metabólicas à medida que diferentes bactérias se tornam predominantes em diferentes faixas de temperatura (ELBESHISHY et al., 2017).

4.2. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de biodigestão, pois o afeta diretamente na medida em que seleciona quais microrganismos irão se desenvolver com mais eficiência no meio reacional (ELBESHISHY et al., 2017). A partir da literatura, encontram-se diversos estudos, conduzidos nas mais diversas faixas de pH.

As variações de pH nos sistemas afetam também a produção de compostos líquidos. Valores baixos de pH tendem a produzir ácidos acético e butírico, enquanto valores mais elevados proporcionam a produção de ácidos propiônico, etanol e

ácido láctico (FANG e LIU, 2002). A obtenção desses compostos afeta diretamente a composição do biogás, pois é a partir das reações de produção ou consumo desses ácidos que ocorre a produção de hidrogênio molecular e metano.

Para o processo global de biodigestão, tem-se que a faixa ótima de pH situa-se entre 6,8-7,4 (MAO et al., 2015). No entanto, cada fase da digestão apresenta pH ideal diferenciado, visto que o processo é realizado por consórcio de microrganismos de características distintas. Quando o reator anaeróbio tem por finalidade a condução da fase ácida, os níveis ideais de pH para as fases de hidrólise e acidogênese estão entre 5,0-6,0 (GINKEL et al., 2001; ZHANG et al., 2003; KHANAL et al., 2004), pois nessa faixa ocorre a inibição de microrganismos metanogênicos que consomem o hidrogênio (ŁUKAJTIS et al., 2018). Em contrapartida, a faixa de pH mais apropriada para a fase metanogênica é estabelecida entre 6,8-7,2 (WARD et al., 2008; KHALID et al., 2011; ZHOU et al., 2016).

4.3. Ácidos Voláteis

Processos sem controle de pH podem afetar significativamente o rendimento de biogás (JUNG et al., 2011; ŁUKAJTIS et al., 2018). O processo de acidificação em reatores anaeróbios apresenta alta velocidade se comparado à fase metanogênica. Ademais, muitas vezes, promove o acúmulo de ácidos voláteis, reduz o pH e, como consequência, suprime as bactérias produtoras de metano (CHANAKYA et al., 1993). Os teores de ácidos voláteis apresentam influência sobre a produção de hidrogênio do processo até mesmo em fermentações ácidas. O acúmulo de ácidos pode inibir a atividade metabólica das bactérias produtoras de hidrogênio, principalmente pelo aumento da força iônica (CIRANNA et al., 2014; SRIKANTH e MOHAN, 2014; ZHAO e RUAN, 2014).

Frente a isso, a alcalinidade é um parâmetro de extrema importância no controle de biodigestores e está diretamente relacionada ao pH. O sistema de tamponamento de carbonatos e bicarbonatos controla o pH a fim de assegurar que não ocorram flutuações, assim, são mantidas as estabilidades tanto do sistema como do metabolismo dos microrganismos (AĞDAĞ e SPONZA, 2005; AKBAS et al., 2015). A melhor maneira de se manter o controle da alcalinidade de biodigestores é monitorar a característica das matérias-primas empregadas no processo de biodigestão, para garantir que apresentem considerável disponibilidade de alcalinidade ou reduzida taxa de degradação (NAIK et al., 2014).

4.4. Carga Orgânica

O teor de sólidos presente no efluente a ser tratado afeta consideravelmente o processo de biodigestão. Taxas elevadas de carga orgânica visam ao aproveitamento energético, minimizam as necessidades operacionais do processo, principalmente relacionadas ao aquecimento (ELBESHBISHY et al., 2017). No entanto, a fase de acidogênese ocorre de forma acelerada se comparada à fase final de metanogênese, ao passo que pode ocorrer um acúmulo de ácidos voláteis nos primeiros estágios que não são consumidos na mesma velocidade em que são produzidos. Assim, ocorrem a redução do pH, a promoção da acidificação e o colapso dos reatores (MAO et al., 2015).

Diversos trabalhos relatam os problemas relacionados à inibição do processo de digestão pelo aumento da concentração de ácidos voláteis e consequente pressão parcial de hidrogênio molecular. Lin et al. (2008) avaliaram a digestão de amido em sistemas de digestão batelada e inóculo misto de lodo anaeróbio e verificaram inibições no processo com carga de 20 gDQO/L de amido. Argun et al. (2008) conduziram pesquisa de digestão anaeróbia de amido de trigo em sistema de digestão batelada e obtiveram valores de inibição por carga de substrato de 21 gDQO/L de amido. Guo et al. (2010) utilizaram glicose como substrato de digestão em processo de regime batelada, empregando microrganismo *Caloramator celer*, e constataram a inibição por substrato ao atingirem concentrações superiores a 40 gDQO/L. Ciranna et al. (2014) estudaram os efeitos inibitórios da concentração de glicose em digestão anaeróbia e também utilizaram *C. celer*, os quais determinaram o ponto crítico da concentração de substrato na faixa de 290-360 mmol. Slezak et al. (2017) realizaram a digestão de resíduos alimentícios em lotes, com reatores agitados por quatro dias a 37 °C, testaram a faixa de concentração de 4,1-48,2 gSV/L e obtiveram rendimento máximo na produção de hidrogênio molecular na concentração de 14,3 gSV/L.

Processos de digestão anaeróbia ainda podem ser classificados de acordo com seu teor de sólidos totais, tais como a digestão líquida (teor igual ou inferior a 15%) e a digestão sólida (teor superior 15%) (LIU et al., 2016).

4.5. Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

O Tempo de Retenção Hidráulica é compreendido como o tempo necessário para que o resíduo passe completamente pelo biorreator independente de seu regime hidráulico. Ou seja, pode ser determinado a partir do balanço de massas pelo tempo de entrada e saída dos compostos orgânicos dentro do reator. O TRH apresenta grande impacto sobre a produtividade de hidrogênio e metano, principalmente em processos de digestão que operem em regime contínuo ou semi-contínuo (ŁUKAJTIS et al., 2018). A determinação do TRH ótimo em um processo de digestão está associada ao tipo de substrato empregado no processo (GHIMIRE et al., 2015). Alguns materiais apresentam elevado potencial de biodegradabilidade ou permitem facilidade no acesso dos microrganismos ao material a ser digerido.

O TRH também se relaciona com a taxa de crescimento microbiano, uma vez que se recomenda que o tempo de passagem do material orgânico pelo reator seja maior que o tempo necessário para duplicação das células, de modo que a cultura microbiana não seja completamente evadida do reator ao final do período (EKAMA e WENTZEL, 2008). Ao variar o TRH dos reatores, também se altera a identidade do inóculo observado, assim, constatam-se o desaparecimento de certas espécies e o desenvolvimento de outras (BAKONYI et al., 2014).

Para evitar a lavagem do inóculo e a perda de eficiência no processo, diversas pesquisas visam realizar a imobilização do lodo no reator, visando à redução do TRH sem que se percam as células (KUMAR et al., 2016; BANU et al., 2018). Ainda assim, mediante aos diferentes sistemas de imobilização, diferentes culturas microbianas e diferentes substratos, os TRHs variam consideravelmente na literatura. Os valores de TRH para reatores que visam ao desenvolvimento de culturas acidogênicas são, em geral, inferiores a cinco dias (LIU et al., 2008; LUO et al., 2010; CHEN et al., 2012; CORNELI et al., 2016). Todavia, para reatores metanogênicos, os TRH devem ser superiores a onze dias (LUO e ANGELIDAKI et al., 2012; BASSANI et al., 2015; KOUGIAS et al., 2016; BASSANI et al., 2017).

5. Biomassa

A biomassa abrange em seu grupo carboidratos, gorduras e proteínas, advindos de origem animal e vegetal e que podem ser utilizados como matérias-

primas na produção e obtenção dos mais diversos biocombustíveis, concentrando a energia no formato do biodiesel, biogás, bioetanol, entre outros. Dentre as fontes de biomassa mais empregadas citam-se os resíduos sólidos urbanos, resíduos da agricultura e resíduos alimentares (ACHINAS et al., 2017).

Cada combustível produzido a partir dessas biomassas está diretamente ligado a processos produtivos diferenciados e de logísticas singulares. São necessários sistemas de armazenamento, transporte e de gestão específica para cada produto, dependendo de suas fontes (MAYERLE e FIGUEIREDO, 2016). Logo, os usos de resíduos e/ou subprodutos de processos agroindustriais que apresentam custo baixo ou nulo de obtenção são vistos como alternativas para a produção de combustíveis competitivos economicamente.

6. Descarte de embalagens

Os crescimentos populacional e econômico aliados ao aumento do consumo *per capita* resultam em crescentes quantidades de resíduos sólidos urbanos nos grandes centros a cada ano, visto a necessidade da população em satisfazer o conforto e outras funcionalidades (MEYLAN et al., 2013). A gestão inadequada destes compostos causa diversos impactos ambientais, tais como a contaminação do solo, a poluição de corpos d'água, a poluição do ar e a proliferação de vetores de doenças (JACOBI e BESEN, 2011; WILCOXA et al., 2015; GALLO et al., 2018; HAHLADAKIS et al., 2018).

Atualmente, os plásticos são compostos necessários, com previsões de aumento de sua produção juntamente com o aumento da população (CHIDAMBARAMPADMAVATHY et al., 2017). Segundo a *Plastics Europe* (2017), no ano de 2016, foram produzidas 335 milhões de toneladas de plásticos, sendo os setores de embalagens (39,9%) e de construção (19,7%) os principais responsáveis. Na China, por exemplo, o volume de embalagens no ano de 2010 representou 15% dos resíduos sólidos urbanos gerados (BROCKHAUS et al., 2016; XIE et al., 2013). Mesmo com a conscientização e implementação de diversas leis, os volumes de resíduos sólidos gerados nas cidades têm aumentado a cada ano.

A reciclagem de embalagens pode reduzir os impactos ambientais e os volumes de lixo urbano descartados, além de diminuir o uso de combustíveis fósseis e as emissões de dióxido de carbono (RIGAMONTI et al., 2014). No entanto, este

processo exige grande gasto energético, e resulta, na maioria das vezes, em cenários econômicos insustentáveis (DA CRUZ et al., 2014). Além disso, plásticos reciclados produzem produtos diferentes, visto que a alteração das características químicas dos plásticos no processo de reciclagem não gera materiais com a mesma qualidade (RIGAMONTI et al., 2014; BAZARGAN et al., 2015; CHIDAMBARAMPADMAVATHY et al., 2017). De acordo com a *Plastics Europe* (2017), 8,4 milhões de toneladas de plásticos foram recicladas no ano de 2016, o que representa apenas 2,5% da produção total.

A reciclagem e o reuso de embalagens são normalmente dificultados pela contaminação direta destes materiais com o próprio alimento que embalam. Instalações convencionais de reciclagem não são preparadas para realizarem a limpeza e a descontaminação destes compostos. Isso faz com que estes plásticos sejam dispostos em aterros sanitários. O desafio atual gira em torno de tecnologias que possibilitem o descarte da embalagem juntamente com o resíduo de alimento (MUSIOL et al., 2016).

Diversas alternativas para resíduos não recicláveis têm sido estudadas, como queima, incineração e destinação aos aterros especiais (SALEEM et al., 2018). Contudo, sua maioria causa danos ambientais e não beneficia os sistemas de gestão de resíduos. Apesar dos aterros serem considerados uma alternativa, países emergentes precisam reduzir sua dependência pela destinação de terras úteis, além do fato de causarem riscos à saúde de animais e seres humanos (BABADER et al., 2016). Diante disto, o emprego de plásticos, filmes e espumas biodegradáveis pode ser considerado uma alternativa viável para solucionar a problemática do acúmulo de plásticos, principalmente no setor de embalagens para alimentos, de onde vem grande parte da produção de plásticos (DICASTILLO et al., 2016).

7. Polímeros Biodegradáveis e Bioplásticos

Apesar de representar uma parcela pequena da produção mundial de plástico (aproximadamente 0,7%), os bioplásticos indicam mudança significativa no foco da indústria alternativa que busca novos materiais sustentáveis (BROCKHAUS et al., 2016). Segundo dados da *European Bioplastics* (2018), a produção mundial de bioplásticos crescerá de 2,11 milhões de toneladas em 2018 para 2,62 milhões de toneladas no ano de 2023 (Figura 3). Parte desse percentual ainda não é

biodegradável, entretanto, cabe ressaltar que as estimativas vêm se alteram e crescem a cada dia.

Bioplásticos são vistos como alternativas para praticamente todo material plástico convencional já que apresentam propriedades semelhantes, além de vantagens adicionais, como diferentes opções para a gestão do resíduo. Dentre os setores em que são aplicados, destaca-se os da medicina, horticultura, agricultura, produção de materiais eletrônicos, e em especial, o setor de produção de embalagens alimentícias (GILBERT, 2017). Estes são interessantes por apresentarem baixa densidade, elevada resistência, facilidade de fabricação, dentre outras vantagens (HEMAMALINI e DEV, 2018).

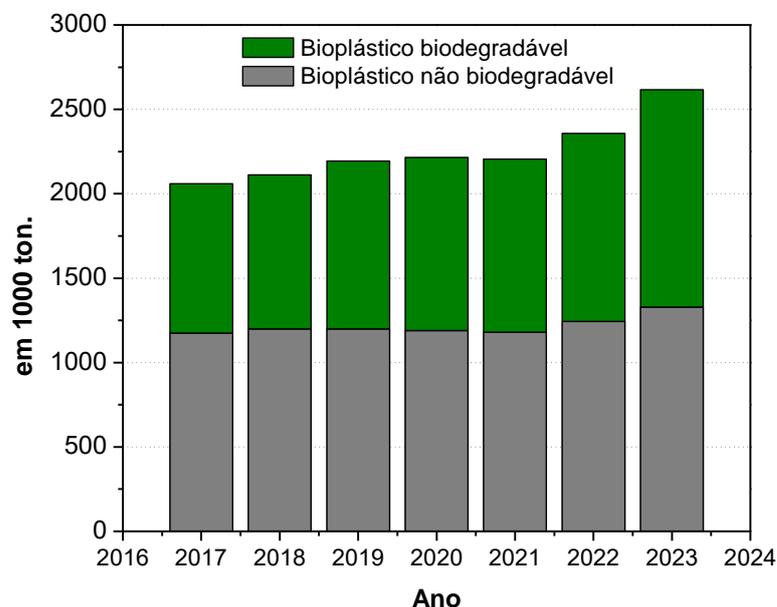


Figura 3 Produção mundial de bioplásticos para o ano de 2017-2023. Adaptado de: *European Bioplastics* (2018). *Valores de 2019-2023 = estimativas.

Os bioplásticos são uma família diversificada de materiais com as mais distintas características e são separados em dois principais grupos: plásticos de origem biológica, mas que não são passíveis de biodegradação; e plásticos de origem biológica e biodegradáveis (BÁTORI et al., 2018). Além desses, existe uma categoria especial de plásticos baseados em recursos fósseis e que também são biodegradáveis. A Figura 4 exemplifica a divisão destes grupos.

Plásticos biodegradáveis de origem natural são produzidos a partir de substâncias provenientes do metabolismo e ciclo de crescimento de vegetais e microrganismos, através de reações catalisadas para o crescimento de cadeias por processos metabólicos complexos (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Citam-se

como matérias-primas os lipídeos, polissacarídeos (amido e celulose), proteínas (lã, seda, caseína, gelatina), e demais compostos como os poli(hidroxicarboxilatos) (SONG et al., 2009; BÁTORI et al., 2018).

Tais polímeros podem ser hidrolisados e degradados por enzimas extracelulares em condições aeróbicas e anaeróbicas, os quais garantem a redução dos plásticos a compostos mais simples. Um plástico biodegradável deve ter a capacidade de ser reduzido em período inferior ao seu relativo de origem fóssil, assim, há redução e mitigação dos impactos ambientais. Muitas empresas em todo o mundo têm buscado como alternativa estes materiais para a composição de seus produtos (ALVES et al., 2012), visto que eles oferecem uma pegada ecológica reduzida e também diminuem a necessidade de recursos fósseis (KHAZIR e SHETTY, 2014).

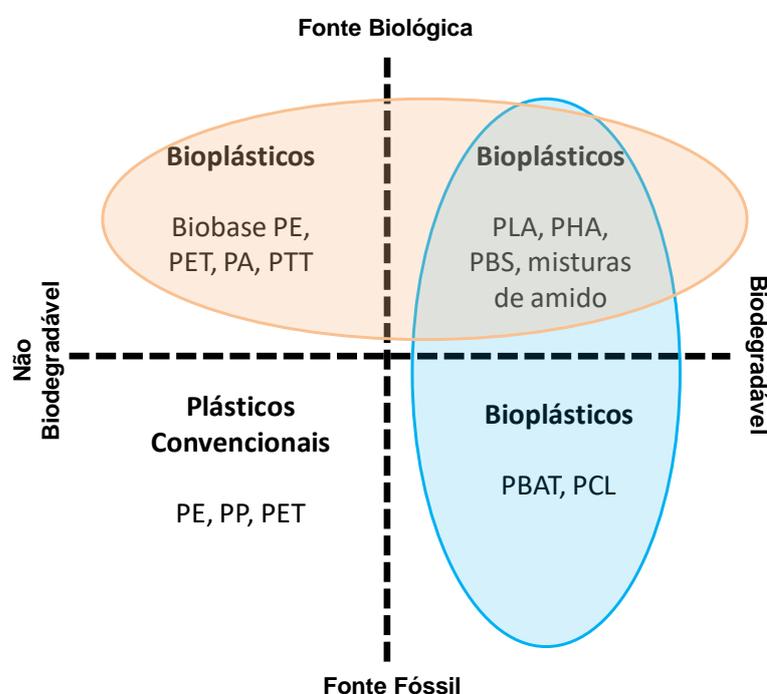


Figura 4 Divisão de materiais plásticos por origem e degradabilidade. Elipse em orientação vertical representa compostos biodegradáveis; Elipse horizontal representa compostos de origem biológica. Adaptado de *European Bioplastics* (2018).

Uma preocupação ainda persistente é com relação às fontes de biomassa utilizadas para obtenção de bioplásticos e seus impactos sociais e econômicos. Materiais orgânicos residuais e fontes de biomassa que não competem com a produção de alimentos são os principais escopos de pesquisa nos últimos anos (BROCKHAUS et al., 2016). A luz de questões econômicas, sociais e ambientais

diversas empresas têm focado no investimento para a produção e utilização de embalagens biodegradáveis como uma forma de marketing verde.

7.1. Bioplásticos de Amido

Cita-se o amido como uma das matérias-primas potenciais para obtenção de bioplásticos e biofilmes por ser um material abundante e encontrado em praticamente todas as regiões do mundo. Além disso, o amido apresenta grande variedade de modificações químicas. Essa matéria-prima pode ser encontrada em depósitos nos caules, tecidos de tubérculos, sementes e em algas (HEMAMALINI e DEV, 2018). Independente de sua fonte, o amido é composto basicamente pelos polímeros amilose e amilopectina (Figura 5).

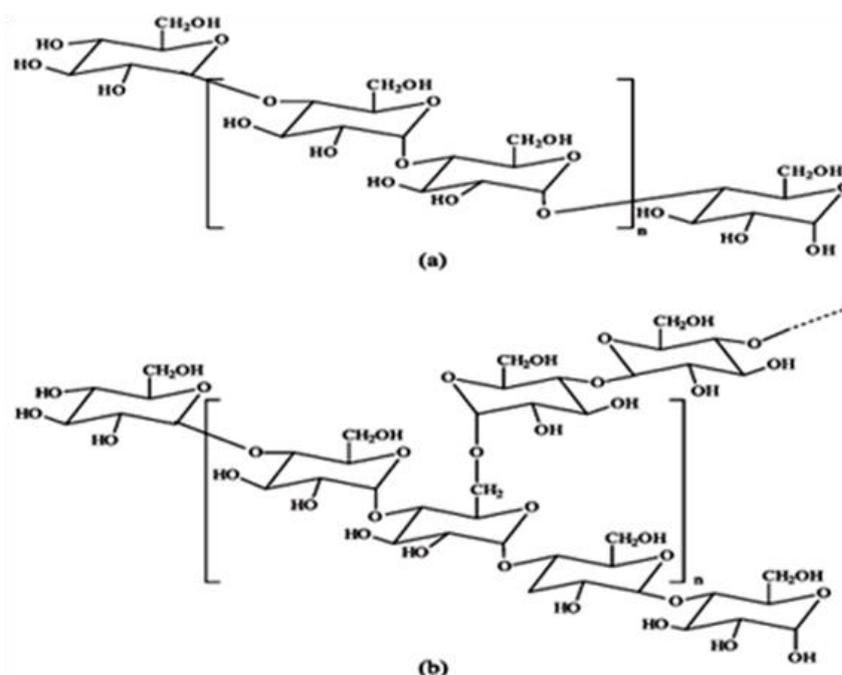


Figura 5 Diferentes arranjos de polímeros de glicose $[(C_6H_{10}O_5)_n]$. a) amilose; b) amilopectina (CORRADINI et al., 2005).

A amilose possui conformação linear com 200 a 20.000 unidades de glicose que formam uma hélice, enquanto a amilopectina apresenta cadeias ramificadas, cujas cadeias laterais têm 30 unidades de glicose ligadas, além de 20 a 30 unidades ao longo da cadeia (TANG e ALAVI, 2011). Variações nas concentrações destes polímeros alteram diretamente as características e propriedades físico-químicas dos materiais plásticos confeccionados a partir do amido (ELLIS et al., 1998; SHIMAZU et al., 2007).

Em escala laboratorial, destaca-se a técnica chamada de *casting*, na qual filmes e polímeros de amido são formados depois da solubilização do amido a partir de um solvente, e resultam em um filme após a evaporação desse (DONHOWE e FENNEMA, 1994). Há uma grande diversidade de métodos utilizada na produção de embalagens de amido em escala industrial, como processos de extrusão, injeção e termoprensagem (HOFMANN et al., 1998). Neste nível, a produção destes materiais necessita de pesquisas com adequação industrial e melhorias em técnicas produtivas (MALI et al., 2010).

Polímeros de amido ainda apresentam características quebradiças e, como grande parte dos polímeros de base natural, são sensíveis à água. Além disso, apresentam também temperatura de processamento de fusão muito próxima de sua temperatura de decomposição (BENDAOU e CHALAMET, 2015). Para suprimir tais impasses, é altamente recomendada a adição ou blendagem com outros polímeros sintéticos, biopolímeros ou aditivos (DAVIS e SONG, 2006; MENDES et al., 2016).

Segundo Bátori et al. (2018), apesar de diversos estudos conduzirem avaliações relacionadas à digestão aeróbia de bioplásticos, as pesquisas relacionadas à digestão por processos anaeróbios ainda estão em fase inicial. Além do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão anaeróbia, a natureza e as propriedades da substância a ser digerida também influenciam diretamente no processo, uma vez que nem todos os tipos de bioplásticos são adequados e viáveis quando submetidos a processos de degradação anaeróbia.

O amido apresenta diferentes teores de amilose e amilopectina conforme sua origem e conseqüente composição diferenciada dos polímeros. A partir disso, os mais diversos resultados são obtidos em avaliação de biodegradabilidade. Guo et al. (2013) compararam diferentes formas de disposição de polímeros à base amido de milho, mandioca e trigo, utilizando um inóculo altamente ativo, e obtiveram valores de degradação na faixa de 58 a 62%.

Trabalhos também relatam produção de biogás com alto teor de metano a partir de biodigestão anaeróbia de polímeros à base de amido. Kryvoruchko et al. (2009), em processo de digestão de subprodutos ricos em amido, provenientes do processamento de batata, revelaram teores de metano no biogás entre 50 e 54%. Utilizando polímeros biodegradáveis confeccionados a partir de ácido láctico e com adição de diferentes concentrações de lodo ativo de aterro, Kolstad et al. (2012) obtiveram biogás produzido com percentuais de metano que variaram entre 69 e 74%. Mohee et al. (2008) trabalharam com material biodegradável composto por

60% de amidos ou derivados e mais de cerca de 40% de resina hidrofóbica biodegradável e obtiveram produção de 286 mL g⁻¹ STV em 17 dias de digestão. Malina e Pohland (1992) ainda afirmam que a produção de biogás quantificada por remoção de STV apresenta médias que variam entre 750 e 1000 mL g⁻¹ STV.

Russo et al. (2009) realizaram a degradação anaeróbia de filmes de amido termoplástico em condições mesofílicas de temperatura, variando as misturas entre termoplásticos e PVA de 90:10, 75:25, 50:50 e 0:100 (p/p%), e concluíram que quanto o maior teor de amido na mistura, maiores as taxas de degradação e maior a quantidade de biogás produzido.

8. Referências

- ABDESHAHIAN, P.; LIM, J.S.; HO, W.S.; HASHIM, H.; LEE, C.T. Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.60, p. 714–723, 2016.
- ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G.J.W. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. **Engineering**, v.3, n.3, p.299-307, 2017.
- AĞDAĞ, O.N.; SPONZA, D.T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes. **Chemosphere**, v.59, n.6, p.871–879, 2005.
- ALGAPANI, D.E.; QIAO, W.; DI PUMPO, F.; BIANCHI, D.; WANDERA, S.M.; ADANI, F.; DONG, R. Long-term bio-H₂ and bio-CH₄ production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. **Bioresource Technology**, v.248, parte A, p.204-213, 2018.
- AKBAS, H.; BILGEN, B.; TURHAN, A.M. An integrated prediction and optimization model of biogas production system at a wastewater treatment facility. **Bioresource Technology**, v.196, p.566–576, 2015.
- ALVES, G.S.; SAMPAIO, A.P.L.; ZAVOLSKI, C.A.; BRITO, V.H.; CEREDA, M.P.; NEVES, E. Material à base de amido de mandioca para manufatura de embalagem de alimentos. **Revista Citino**, v.2, n.1, p.16-24, 2012.
- ANGELIDAKI, I.; TREU, L.; TSAPEKOS, P.; LUO, G.; CAMPANARO, S.; WENZEL, H.; KOUGIAS, P.G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v.36, n.2, p.452-466, 2018.
- ARIMI, M.M.; KNODEL, J.; KIPROP, A.; NAMANGO, S.S.; ZHANG, Y.; GEIBEN, S-U. Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review. **Biomass and Bioenergy**, v.75, p.101-118, 2015.
- ARGUN, H.; KARGI, F.; KAPDAN, I.K.; OZTEKIN, R. Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas: effects of the initial substrate and biomass concentrations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, n.21, p.6109–6115, 2008.
- ARYAL, N.; KVIST, T.; AMMAM, F.; PANT, D.; OTTOSEN, L.D.M. An overview of microbial biogas enrichment. **Bioresource Technology**, v.264, p.359-369, 2018.
- AZWAR, M.Y.; HUSSAIN, M.A.; ABDUL-WAHAB, A.K. Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p.158–173, 2014.
- BABADER, A.; REN, J.; JONES, K.O.; WANG, J. A system dynamics approach for enhancing social behaviors regarding the reuse of packaging. **Expert Systems with Applications**, v.46, p.417–425, 2016.

BALACHANDAR, G.; KHANNA, N.; DAS, D. Biohydrogen production from organic wastes by dark fermentation. **Biohydrogen**, p.103–144, 2013.

BAKONYI, P.; NEMESTÓTHY, N.; SIMON, V.; BÉLAFI-BAKÓ, K. Review on the start-up experiences of continuous fermentative hydrogen producing bioreactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.40, p.806-813, 2014.

BANU, J.R.; KANNAH, R.Y.; KUMAR, M.D.; GUNASEKARAN, M.; Sivagurunathan, P.; Park, J.H.; KUMAR, G. Recent advances on biogranules formation in dark hydrogen fermentation system: Mechanism of formation and microbial characteristics. **Bioresource Technology**, v.268, p.787-796, 2018.

BASSANI, I.; KOUGIAS, P.G.; TREU, L.; ANGELIDAKI, I. Biogas upgrading via hydrogenotrophic methanogenesis in two-stage continuous stirred tank reactors at mesophilic and thermophilic conditions. **Environ. Sci. Technol.**, v.49, p.12585-12593, 2015.

BASSANI, I.; KOUGIAS, P.G.; TREU, L.; PORTÉ, H.; CAMPANARO, S.; ANGELIDAKI, I. Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex-situ biogas upgrading. **Bioresource Technology**, v.234 p.310-319, 2017.

BÁTORI, V.; AKESSON, D.; ZAMANI, A.; TAHERZADEH, M.J.; HORVÁTH, I.S. Anaerobic degradation of bioplastics: A review. **Waste Management**, v.80, p.406-413, 2018.

BAZARGAN, A.; HUI, C.W.; MCKAY, G. Porous carbons from plastic waste. **Adv. Polym. Sci.**, p.1-26, 2015.

BENDAOUT, A.; CHALAMET, Y. Effect of a supercritical fluid on starch-based polymer processed with ionic liquid. **European Polymer Journal**, v.63, p.237–246, 2015.

BOATENG, C.O.; KWOFIE, E.M. Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage. **World Applied Sciences Journal**, v.5, (Special Issue for Environment), p.122-125, 2009.

BOWEN, E.J.; DOLFING, J.; DAVENPORT, R.J.; READ, F.L.; CURTIS, T.P. Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater. **Water Sci Technol**, v.69 p.1004-1013, 2014.

BROCKHAUS, S.; PETERSEN, M.; KERSTEN, W. A crossroad for bioplastics: exploring products developers' challenge to move beyond petroleum-based plastics. **Journal of Cleaner Production**, in press, corrected proof, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clepro.2016.04.003>.

CARRERE, H.; DUMAS, C.; BATTIMELLI, A.; BATSTONCE, D.J.; DELGENES, J.P.; STEYER, J.P.; FERRER, I. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. **J. Hazard. Mater.** v.183, p.1-15, 2010.

CHANAKYA, H.N.; BORGAONKAR, S.; RAJAN, M.G.C.; WAHI, M. Two phase fermentation of whole leaf biomass to biogas. **Biomass and Bioenergy**, v.5, n.5, p.359-367, 1993.

CHASNYK, O.; SOŁOWSKI, G.; SHKARUPA, O. Historical, technical and economic aspects of biogas development: case of Poland and Ukraine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.52, p.227–39, 2015.

CHEN, C-C.; CHUANG, Y-S.; LIN, C-Y.; LAY, C-H.; SEM, B. Thermophilic dark fermentation of untreated rice straw using mixed cultures for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.15540–15546, 2012.

CHENG, J.; XIE, B.; ZHOU, J.; SONG, W.; CEN, K. Cogeneration of H₂ and CH₄ from water hyacinth by two-step anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.7, p.3029-3035, 2010.

CHO, S.K.; JU, H.J.; LEE, J.G.; KIM, S.H. Alkaline-mechanical pretreatment process for enhanced anaerobic digestion of thickened waste activated sludge with a novel crushing device: performance evaluation and economic analysis. **Bioresource Technology**, v.165, p.183-190, 2014.

CHIDAMBARAMPADMAVATHY, K.; KARTHIKEYAN, G.P.; HEIMANN, K. Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.71, p.555-562, 2017.

CHOONG, Y.Y.; NORLI, I.; ABDULLAH, A.Z.; YHAYA, M.F. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. **Bioresource Technology**, v.209, p.369–379, 2016.

CIRANNA, R.; FERRARI, V. SANTALA, M. KARP. Inhibitory effects of substrate and soluble end products on biohydrogen production of the alkalithermophile *Caloramator celer*: kinetic, metabolic and transcription analyses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.2, p.6391-6401, 2014.

CORNELI, E.; DRAGONI, F.; ADESSI, A.; PHILIPPIS, R.; BONARI, E.; RAGAGLINI, G. Energy conversion of biomass crops and agroindustrial residues by combined biohydrogen/biomethane system and anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.211, p.509-518, 2016.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; DE MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros**, v.15, n.4. 2005.

CREMONEZ, P.A.; FEROLDI, M.; ARAUJO, A.V.; BORGES, M.N.; MEIER, T.R.W.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J.G. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 1063–1072, 2015.

CROOKES R. Comparative bio-fuel performance in internal combustion engines. **Biomass & Bioenergy**, v.30, p.461-8, 2006.

DA CRUZ, N.F.; FERREIRA, S.; CABRAL, M.; SIMÕES, P.; MARQUES, R.C. Packaging waste recycling in Europe: Is the industry paying for it? **Waste Management**, v.34, n.2, p. 298–308, 2014.

DAVIS, G.; SONG, J.H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Production**, v.23, p.147-161, 2006.

DICASTILLO, C.L.; BUSTOS, F.; GUARDA, A.; GALOTTO, M.J. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v.60, p.335-344, 2016.

DING, L.; CHENG, J.; QIAO, D.; YUE, L.; LI, Y-Y.; ZHOU, J.; CEN, K. Investigating hydrothermal pretreatment of food waste for two-stage fermentative hydrogen and methane co-production. **Bioresource Technology**, v.241, p.491-499, 2017.

DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions and testing methods. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O. (Ed.). **Edible coatings and films to improve food quality**. Lancaster, PA (USA): Technomic Publishing Co., 1994, p.1-25.

DRESCHKE, G.; PAPIRIO, S.; LENS, P.N.L.; ESPOSITO, G. Influence of liquid-phase hydrogen on dark fermentation by *Thermotoga neapolitana*. **Renewable Energy**, 2019. In press: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.126>.

EKAMA, G.A.; WENTZEL, M.C. Organic material removal. HENCE, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; EKAMA, G.A.; BRDJANOVIC D. (Eds.), **Biological Wastewater Treatment: Principles, Design and Modelling**, London, IWA Publishing, London; 2008.

ELBESHISHY, E; DHAR, B.R.; NAKHLA, G.; LEE, H-S. A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.79, p.656–668, 2017.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE, R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n.3, p.289-311, 1998.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Nova Institute, 2018. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>> Acesso em: novembro/2018.

FANG, H.H.P.; LIU, H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. **Bioresource Technology**, v.82 p.87-93, 2002.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Quím. Nova**, v.29, n.4, p.811-816, 2006.

FREITAS, F.F.; DE SOUZA, S.S.; FERREIRA, L.R.A.; OTTO, R.B.; ALESSIO, F.J.; DE SOUZA, S.N.M.; VENTURINI, O.J.; ANDO JUNIOR, O.H. The Brazilian market of distributed biogas generation: Overview, technological development and case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.101, p.146-157, 2019.

FU, S-F.; XU, X-H.; DAI, M.; YUAN, X-Z.; GUO, R-B. Hydrogen and methane production from vinasse using two-stage anaerobic digestion. **Process Safety and Environmental Protection**, v.107, p.81-86, 2017.

GALLO, F.; FOSSI, C.; WEBER, R.; SANTILLO, D.; SOUSA, J.; INGRAM, I.; NADAL, A.; ROMANO, D. Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures. **Environ. Sci. Eur.**, v.30, p.13, 2018.

GREENFIELD, P.F.; BATSTONE, D.J. Anaerobic digestion: impact of future greenhouse gases mitigation policies on methane generation and usage. **Water Sci. Technol.**, v.52, n.1–2, p.39–47, 2005.

GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PIROZZI, F.; TRABLY, E.; ESCUDIE, R.; LENS, P.N.L.; et al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: process parameters and use of by-products. **Applied Energy**, v.144, p.73-95, 2015.

GILBERT, M.; **Brydson's Plastics Materials**. Elsevier Ltd., Oxford, 2017, 861p.

GINKEL, S.V.; SUNG, S.; LAY, J.J. Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. **Environmental Science Technology**, v.35, n.24, p.4726–30, 2001.

GIORDANO, A.; CANTÚ, C.; SPAGNI, A. Monitoring the biochemical hydrogen and methane potential of the two-stage dark-fermentative process. **Bioresource Technology**, v.102, p.4474–4479, 2011.

GÓMEZ, J.I.S.; LOHMAN, H.; KRASSOWSKI, J. Determination of volatile organic compounds from biowaste and cofermentation biogas plants by single-sorbent adsorption. **Chemosphere**, v.153, p.48-57, 2016.

GUO, M.; STUCKEY, D.C.; MURPHY, R.J. End-of-life of starch–polyvinyl alcohol biopolymers. **Bioresource Technology**, v.127, p.256–266, 2013.

GUO, X.M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H.; STEYER, J.P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.19, p.10660–10673, 2010.

GUPTA, N.; PAL, M.; SACHDEVA, M.; YADAV, M.; TIWARI, A. Thermophilic biohydrogen production for commercial application: The whole Picture. **International Journal Energy Research**, v.40, n.2, 127–145, 2016.

HAHLADAKIS, J.N.; VELIS, C.A.; WEBER, R.; IACOVIDOU, E.; PURNELL, P. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. **J. Hazard. Mater.**, v.344, p.179-199, 2018.

HAJJAJI, N.; MARTINEZ, S.; TRABLY, E.; STEYER J.P.; HELIAS, A. Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, n.14, p.6064-6075, 2016.

HEMAMALINI, T.; DEV, V.R.G. Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.106, p.712-718, 2018.

HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous materials made from starch. **Chem. Eng. Technol.**, v.21, p.580-584, 1998.

HUANG, J.; CROOKES, R. Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine. **Fuel**, v.77, n.15, p.793-801, 1998.

IEA – International Energy Agency. **Renováveis 2018: Análise de Mercado e Previsão de 2018 a 2023**. Disponível em: <<https://www.iea.org/renewables2018/>> Acesso em: novembro/2018.

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Brasil 2035: cenários para o desenvolvimento**. Associação Nacional dos Servidores da Carreira de Planejamento e Orçamento. – Brasília, Assecor, 2017, 320p.

JACOBI, P.R.; BESEN, G.R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos avançados**, v.25, p.135-158, 2011

JIN, Q.; YANG, Y.; LI, A.; LIU, F.; SHAN, A. Comparison of biogas production from an advanced micro-bio-loop and conventional system. **Journal of Cleaner Production**, v.148, p.245-253, 2017.

JUNG, K-W.; CHO, S.K.; YUN, Y-M.; SHIN, H-S.; KIM, D-H. Rapid formation of hydrogen-producing granules in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor coupled with high-rate recirculation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.9097-9103, 2013.

JUNG, K.W.; KIM, D.H.; KIM, S.H.; SHIN, H.S. Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production **Bioresource Technology**, v.102, p.8612-8620, 2011.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Manage.**, v.31, n.8, p.1737–1744, 2011.

KHANAL, S.K.; CHEN, W.H.; LI, L.; SUNG, S.W. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, n.11, p.1123–31, 2004.

KHAZIR, S.; SHETTY, S. Bio-based polymers in the world. **International Journal of Life science and Pharma Research**, v.3, n.2, 2014.

KHONGKLIANG, P.; KONGJAN, P.; UTARAPICHAT, B.; REUNGSANG, A.; O-THONG, S. Continuous hydrogen production from cassava starch processing wastewater by two-stage thermophilic dark fermentation and microbial electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n.45, p.27584-27592, 2017.

KIM, D.; LEE, K.; PARK, K.Y. Enhancement of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge by hydrothermal pre-treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.101, p.42-46, 2015.

KOLSTAD, J.J., VINK, E.T.H., WILDE, B., DEBBER, L. Assessment of anaerobic degradation of Ingeopolylactides under accelerated landfill conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.1131-1141. 2012.

KOUGIAS, P.G.; TREU, L.; BENAVENTE, D.P.; BOE, K.; CAMPANARO, S.; ANGELIDAKI, I. Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems. **Bioresource Technology**, v.225 p.429-437, 2016.

KRISHNAN, S.; SINGH, L.; SAKINAH, M.; THAKUR, S.; WAHID, Z.A.; ALKASRAWI, M. Process enhancement of hydrogen and methane production from palm oil mill effluent using two-stage thermophilic and mesophilic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p.12888-12898, 2016.

KRYVORUCHKO, V.; MACHMULLER, A.; BODIROZA, V.; AMON, B.; AMON, T. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. **Biomass & Bioenergy**, v.33, p.620-627. 2009.

KUMAR, G.; CHO, S-K.; SIVAGURUNATHAN, P.; ANBURAJAN, P.; MAHAPATRA, D.M.; PARQUE, J-H.; PUGAZHENDHI, A.; Insights into evolutionary trends in molecular biology tools in microbial screening for biohydrogen production through dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.43, n.43, p.19885-19901, 2018.

KUMAR, G.; MUDHOO, A.; SIVAGURUNATHAN, P.; NAGARAJAN, D.; GHIMIRE, A.; LAY, C.H.; LIN, C.Y.; LEE, D.J.; CHANG, J.S. Recent insights into the cell immobilization technology applied for dark fermentative hydrogen production. **Bioresource Technology**, v.219, p.725-737, 2016.

LAVAGNOLO, M.C.; GIROTTO, F.; RAFIEENIA, R.; DANIELI, L.; ALIBARDI, L. Two-stage anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste e Effects of process conditions during batch tests. **Renewable Energy**, v.126, p.14-20, 2018.

LEE, M.; HIDAKA, T.; HAGIWARA, W.; TSUNO, H. Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge. **Bioresource Technology**, v.100, n.578–585, 2009.

LEITE, D.B.; SOUZA, E.P. Tendências do cenário energético brasileiro: a energia de fonte eólica e o “olhar” dos atingidos. **Ciência e Natura**, v.37, n.4, p.243-250, 2015.

LEVER, M.A. A New Era of Methanogenesis Research. **Trends in Microbiology**, v.24, n.2, p.84-86, 2016.

LIN, C.Y.; CHANG, C.C.; HUNG, C.H. Fermentative hydrogen production from starch using natural mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.2445–2453, 2008.

LIU, D.; ZENG, R.J.; ANGELIDAKI, I. Effects of pH and hydraulic retention time on hydrogen production versus methanogenesis during anaerobic fermentation of organic household solid waste under extreme-thermophilic temperature (70 degrees C). **Biotechnology and Bioengineering**, v.100, p1108–1114, 2008.

LIU, S.; GE, X.; XU, F.; LI, Y. Effect of total solids content on giant reed ensilage and subsequent anaerobic digestion. **Process Biochemistry**, v.51, p.73–79, 2016.

ŁUKAJTIS, R.; HOŁOWACZ, I.; KUCHARSKA, K.; GLINKA, M.; RYBARCZYK, P.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.91, p.665-694, 2018.

LUNPROM, S.; PHANDUANG, O.; SALAKKAM, LIAO, Q.; REUNGSANG, A. A sequential process of anaerobic solid-state fermentation followed by dark fermentation for bio-hydrogen production from *Chlorella* sp. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.44, p.3306-3316, 2019.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU, Q.; WANG, J-Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v.87, p.3710–3717, 2010.

LUO, G.; ANGELIDAKI, I. Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performance and microbial insights. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.97, n.3, p.1373-1381, 2013.

LUO, G.; ANGELIDAKI, I. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. **Biotechnology and Bioengineering**, v.109, p.2729-2736, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v.31, n.1, p.137-156, 2010.

MALINA JR., J.F.; POHLAND, F.G. Design of Anaerobic Processes for the treatment of industrial and Municipal Wastes. **Techtronic Publishing Inc.**, vol.7; 1992, 214p.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p.540–555, 2015.

MASSANET-NICOLAU, J.; DINSDALE, R.; GUWY, A.; SHIPLEY, G. Use of real time gas production data for more accurate comparison of continuous single-stage and two-stage fermentation. **Bioresource Technology**, v.129, p.561-567, 2013.

MAYERLE, S.F.; FIGUEIREDO, J.N. Designing optimal supply chains for anaerobic bio-digestion/energy generation complexes with distributed small farm feedstock sourcing. **Renewable Energy**, v.90, p.46-54, 2016.

MENDES, J.F.; PASCHOALIN, R.T.; CARMONA, V.B.; NETO, A.R.S.; MARQUES, A.C.P.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C.; MEDEIROS, E.S.; OLIVEIRA, J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v.137, p.452–458, 2016.

MENGISTU, M.G.; SIMANE, A.; ESHETE, G.; WORKNEH, T.S. Factors affecting households' decisions in biogas technology adoption, the case of Ofla and Mecha Districts, northern Ethiopia. **Renewable Energy**, v.93, p.215-227, 2016.

MEYLAN, G.; SEIDL, R.; SPOERRI, A. Transitions of municipal solid waste management. Part I: Scenarios of Swiss waste glass-packaging disposal. **Resources, Conservation and Recycling**, v.74, p.8–19, 2013.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Resenha Energética Brasileira 2018**. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético, 31p. 2018.

MU, Y.; ZHENG, X.-J.; YU, H.-Q.; ZHU, R.-F. Biological hydrogen production by anaerobic sludge at various temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, n.6, p.780-785, 2006.

MUSIOL, M.; SIKORSKA, W.; ADAMUS, G.; JANECEK, H.; RICHERT, J.; MALINOWSKI, R.; JIANG, G.; KOWALCZUK, M. Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part III -Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions. **Waste Management**, v.52, p.69–76, 2016.

MOHEE, R.; UNMAR, G.D.; MUDHOO, A.; KHADDOO, P. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. **Waste Management**, v.28, p.1624-1629. 2008.

NAIK, L.; GEBREEGZIABHER, Z.; TUMWESIGE, V.; BALANA, B.B.; MWIRIGI, J.; AUSTIN, G. Factors determining the stability and productivity of small scale anaerobic digesters. **Biomass and Bioenergy**, v.70, p.51–57, 2014.

NEGRI, M.; BACENETTI, J.; FIALA, M.; BOCCHI, S. Evaluation of anaerobic degradation, biogas and digestate production of cereal silages using nylon-bags. **Bioresource Technology**, v.209, p.40–49, 2016.

NETO, E.D.D.; ALVARENGA, L.H.; COSTA, L. de M.; NASCIMENTO, P.H.; SILVEIRA, R.Z.; LEITE, L.H. de M. Implementação e Avaliação de um Biodigestor de Produção Descontínua. **Revista eletrônica E-xacta**, v.3, n.2, p.36-43, 2010.

OPEC - Organization of the Petroleum Exporting Countries. **World Oil Outlook 2040**. 2018, 412p. Disponível em: <<https://woo.opec.org/index.html>> Acesso em: nov./2018.

PATIL, P.N.; GOGATE, P.R.; CSOKA, L.; DREGELYI-KISS, A.; HORVATH, M. Intensification of biogas production using pretreatment based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.30, p.79–86, 2016.

PAUSS, A.; NAVEAU, H.; NYNS, E.J. Biogas production. In: HALL, D.O.; OVERENDR.P. (Eds.). **Biomass: Regenerable Energy**, Wiley-Interscience Publications, New York, pp. 273-291, 1987.

PIWOWAR, A.; DZIKUC, M.; ADAMCZYK, J. Agricultural biogas plants in Poland – selected technological, market and environmental aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.58, p.69–74, 2016.

PLASTICSEUROPE. **Plastics – the Facts 2017: An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2017, 44p. Disponível em:

<https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf> Acesso em: novembro/2018.

RIGAMONTI, L.; GROSSO, M.; MØLLER, J.; SANCHEZ, V.M.; MAGNANI, S.; CHRISTENSEN, T.H. Environmental evaluation of plastic waste management scenarios. **Resources, Conservation and Recycling**, v.85, p.42-53, 2014.

ROY, S.; GHOSH, S.; DAS, D. Improvement of hydrogen production with thermophilic mixed culture from rice spent wash of distillery industry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.21, p.15867-15874, 2012.

RUSSO, M.A.L.; O'SULLIVAN, C.; ROUNSEFELL, B.; HALLEY, P.J.; TRUSS, R.; CLARKE, W.P. A degradabilidade anaeróbia do amido termoplástico: Misturas de álcool polivinílico: Materiais potenciais de embalagem de alimentos biodegradáveis. **Bioresource Technology**, v.100, p.1705-1710, 2009.

SALEEM, J.; RIAZ, M.A.; MCKAY, G. Oil sorbents from plastic wastes and polymers: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.341, p.424-437, 2018.

SANTOS, J.I.; ROGÉRIO, F.; MIGLIAVACCA, R.A.; et al. Efeito da Adubação Potássica na Cultura do Crambe. **Biosci. J.**, v.28, n.3, p.346-350, 2012.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J-F.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable Energy**, v.129, p.457-472, 2018.

SCHERER, P.A. Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen. KÄMPFER, P.; WEIßENFELS, W.D. (Eds.). Biologische Behandlung Organische Abfälle, **Springer Verlag Berlin-Heidelberga**, 2001; 48p.

SIGARCHIAN, S.G.; PALETA, R.; MALMQUIST, A.; PINA, A. Feasibility study of using a biogas engine as backup in a decentralized hybrid (PV/wind/battery) power generation system – case study Kenya. **Energy**, v.90, p.1830–1841, 2015.

SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **Semina: Ciências Agrárias**, v.28, n.1, p.79-88. 2007.

SILVA, J.E.P. **Avaliação técnica e econômica de um biodigestor de fluxo tubular**: estudo de caso do modelo implantado na ETEC “Orlando Quagliato” em Santa Cruz Do Rio Pardo, SP. 2016. 69f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, SP.

SLEZAK, R.; GRZELAK, J.; KRZYTEK, L.; LEDAKOWICZ, S. The effect of initial organic load of the kitchen waste on the production of VFA and H₂ in dark fermentation. **Waste Management**, v.68, p.610-617, 2017.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N.; DENG, S.; ZHAO, J.; LI, Y.; KITAMURA, Y. Reducing the energy consumption of membrane-cryogenic hybrid CO₂ capture by process optimization. **Energy**, v.124, p.29-39, 2017.

SONG, J.H.; MURPHY, R.J.; NARAYAN, R.; DAVIES, G.B.H. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. **Phil. Trans. R. Soc. B**, v.364, p.2127-2139, 2009.

SONG, Z.; ZHANG, C.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Comparison of biogas development from households and medium and large-scale biogas plants in rural China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.33, p.204–213, 2014.

SOUSA, F.L.; THIERGART, T.; LANDAN, G.; NELSON-SATHI, S.; PEREIRA, I.A.C.; ALLEN, J.F.; LANE, N.; MARTIN, W.F. Early bioenergetic evolution. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v.268, p.1-30, 2013.

SRIKANTH, S.; MOHAN, S.V. Regulating feedback inhibition caused by the accumulated acid intermediates during acidogenic hydrogen production through feed replacement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.19, p.10028-10040, 2014.

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.51, p.521–32, 2015.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability, **Carbohydr. Polym.**, v.85, n.1, p.7–16, 2011.

URBANIEC, K.; BAKKER, R.R. Biomass residues as raw material for dark hydrogen fermentation – A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, n.9, p.3648-3658, 2015.

WARD, A.J.; HOBBS, P.J.; HOLLIMAN, P.J.; JONES, D.L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresour. Technol.**, v.99, n.17, p.7928–7940, 2008.

WBA – World Bioenergy Association. **Global Bioenergy Statistics 2017**. 80p. Disponível em: <https://worldbioenergy.org/uploads/WBA%20GBS%202017_hq.pdf> Acesso em: novembro/2018.

WILCOXA, C.; VAN SEBILLEB, E.; HARDESTY, B.D. Threat of plastic pollution to seabirds is global pervasive, and increasing. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.112, p.11899-11904, 2015.

WU, B.; ZHANG, X.; BAO, D.; XU, Y.; ZHANG, S.; DENG, L. Biomethane production system: Energetic analysis of various scenarios. **Bioresour. Technol.**, v.206, p.155–163, 2016.

XIE, M.; QIAO, Q.; SUN, Q.; ZHANG, L. Life cycle assessment of composite packaging waste management—a Chinese case study on aseptic packaging. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v.18, n.3, p.626-635, 2013.

YUAN, H.; YU, B.; CHENG, P.; ZHU, N.; YIN, C.; YING, L. Pilot-scale study of enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge by electrochemical and

sodium hypochlorite combination pre-treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.110, n.5, p.227-234, 2016.

ZHANG, T.; LIU, H.; FANG, H.H.P. Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. **Journal of Environmental Management**, v.69, p.149–56, 2003.

ZHAO, M-X.; RUAN, W-Q. Improving hydrogen generation from kitchen wastes by microbial acetate tolerance response. **Energy Conversion and Management**, v.77, p.419-423, 2014.

ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F.; LI, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.42, p.35–53, 2014.

ZHU, H.; STADNYK, A.; BÉLAND, M.; SETO, P. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v.99, p.5078–5084, 2008.

ZHOU, J.; ZHANG, R.; LIU, F.; YONG, X.; WU, X.; ZHENG, T.; JIANG, M.; JIA, H. Biogas production and microbial community shift through neutral pH control during the anaerobic digestion of pig manure. **Bioresource Technology**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.077>.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DAS RAZÕES INÓCULO/SUBSTRATO NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE UM POLÍMERO À BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA

RESUMO

Mesmo diante do potencial de utilização do amido como matéria-prima na produção de plásticos e espumas, poucos estudos são direcionados à degradação e ao aproveitamento energético desses materiais. Por conseguinte, este trabalho teve como objetivo realizar a biodigestão anaeróbia de um polímero de fécula de mandioca, a partir da variação das razões de inóculo/substrato, avaliando-se do grau de decomposição do material e produção de energia pela geração de biogás. Delineou-se um experimento com seis tratamentos em triplicatas diferenciados pelas razões $SV_{Inoc.}/SV_{PFM}$ de 0,04, 0,08, 0,20, 0,60, 1,00 e um tratamento testemunha sem adição de polímero. Também, foram confeccionados cinco reatores destrutivos para cada tratamento, de modo a acompanhar a cinética de degradação no processo de digestão. Constataram-se maiores valores de remoção de ST e SV para os tratamentos de menores razões. Foram obtidos valores máximos de remoção de SV superiores aos 85% para o tratamento 0,08 e superiores aos 90% para o tratamento 0,04. O processo de digestão proporcionou a produção de elevado teor de biogás, rico em metano e hidrogênio. O tratamento de razão 0,08 apresentou produção de 1027 mL biogás/g SV adicionados. Análises pontuais no biogás revelaram teores de até 44% de hidrogênio em predominância da fase acidogênica e 87% de metano após estabilização da fase metanogênica. Os dados dos tratamentos 0,04, 0,08 e 0,20 se adequaram ao modelo bi sigmoidal, utilizando-se equação adaptada de Monod, e estimaram as taxas de produção específica para cada uma das fases da digestão. A rápida dissolução e degradação de açúcares presentes no PFM em ácidos voláteis sugere a possibilidade do estudo da biodigestão anaeróbia em reatores de fases ácida e metanogênica separadas fisicamente, otimizando os parâmetros para maior obtenção de hidrogênio e metano.

PALAVRAS-CHAVE: ácidos voláteis; bioenergia; equações de Gompertz; hidrogênio; saneamento ambiental.

1. Introdução

A reciclagem de embalagens pode reduzir consideravelmente os impactos ambientais e os grandes volumes de resíduos urbanos descartados de forma incorreta. No entanto, este processo exige elevado gasto energético e resulta, na maioria das vezes, em cenários econômicos insustentáveis (DA CRUZ et al., 2014). A contaminação direta e indireta das embalagens alimentícias com os próprios alimentos dificulta ou impede o aproveitamento destes materiais. Além disso, instalações convencionais de reciclagem não são preparadas para realizarem a

limpeza e a descontaminação destes compostos, fazendo com que sejam dispostos em aterros sanitários. O desafio atual gira em torno de tecnologias que possibilitem o descarte da embalagem juntamente com o resíduo de alimento (MUSIOL et al., 2016). Diante disso, o emprego de espumas e plásticos biodegradáveis é considerado uma alternativa viável para solucionar a problemática do acúmulo de plásticos convencionais, principalmente no setor de embalagens para alimentos (DICASTILLO et al., 2016).

O amido é um carboidrato composto basicamente de amilose e amilopectina, com proporções que variam de acordo com a cultura pela qual é obtido (DEAN et al., 2008) e é um polímero considerado como uma das mais promissoras matérias-primas para substituir os plásticos e espumas de origem petroquímica (SHOGREN et al., 2002). Variações nas concentrações da amilose e amilopectina alteram diretamente as características e propriedades físico-químicas dos materiais plásticos confeccionados a partir do amido (ELLIS et al., 1998; SHIMAZU et al., 2007).

Este carboidrato pode ser metabolizado por elevada gama de microrganismos para obtenção de produtos como o etanol, o hidrogênio e o metano (AMON et al., 2007; BAI et al., 2008; MOHEE et al., 2008; KRYVORUCHKO et al., 2009; RUSSO et al., 2009). Nesse contexto, o processo de biodigestão anaeróbia pode ser visto como uma alternativa interessante para a degradação dos polímeros formados pelo amido, assim como para a produção de energia pela utilização do biogás gerado no processo.

Apesar dessa vertente de estudo, parâmetros específicos e fundamentais do processo, como a atividade do inóculo, carga de sólidos e tempo de degradabilidade ainda não foram claramente estudados (GUO et al., 2011). Assim, coloca-se em cheque e se reduz a confiabilidade desses produtos, tanto em quesitos técnicos quanto ambientais. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência da razão de inóculo/substrato no processo de degradação e produção de biogás de um polímero à base de fécula de mandioca.

2. Material e Métodos

2.1. Substrato para digestão

O polímero à base de fécula de mandioca (PFM) com aproximadamente 95% de fécula em sua composição foi obtido em empresa (situada no estado do Rio

de Janeiro, Brasil) do ramo de produção de embalagens biodegradáveis (copos e bandejas). Após o recebimento, o polímero foi triturado em processador convencional até atingir tamanho máximo de partículas de 1 cm². Os materiais já processados foram acondicionados em frascos hermeticamente fechados protegidos de luz e umidade.

Utilizou-se, para a digestão, inóculo proveniente de biodigestor tubular operado em regime de alimentação semi-contínua em fase mesofílica, utilizado no tratamento de efluente de água residuária de suinocultura. Determinou-se como volume de inóculo 20% do volume útil do reator, conforme faixa utilizada por Cho et al. (2011) e Elbeshbishy et al. (2012). Para completar o volume útil total dos reatores adicionou-se a quantidade necessária de água deionizada.

2.2. Reatores e condição experimental

Os reatores foram confeccionados em material Policloreto de Vinila (PVC) com dimensões de 500 mm de altura e 100 mm de diâmetro, com volume total de 4,00 L. O volume útil estipulado para o desenvolvimento do experimento foi de 3,20 L, mantendo-se o volume morto de 20% do reator, de modo a evitar que uma possível formação de espuma causasse refluxo na saída do coletor de gás.

Os gasômetros foram confeccionados a partir do mesmo material dos reatores, com dimensões de 300 mm de altura por 100 mm de diâmetro, apresentando volume útil de aproximadamente 2,40 L. Os gasômetros foram imersos em selo de solução ácido salina de cloreto de sódio e de ácido sulfúrico, a fim de evitar o escape do gás produzido, além de impedir a dissolução do dióxido de carbono presente no biogás.

Para o acompanhamento do perfil de degradação inicial dos polímeros nos tratamentos estudados, foram confeccionados reatores com amostras destrutivas em recipientes de Polietileno Tereftalato (PET) de volume total de 0,50 L, seguindo as mesmas proporções dos reatores anteriores com 20% de volume morto, apresentando assim volume útil de 0,36 L. Tais reatores destrutivos continham uma mangueira de saída de gás imersa em uma solução aquosa onde o gás gerado borbulhava de modo que não entrasse oxigênio no sistema.

O experimento foi conduzido sob temperatura enquadrada na faixa mesofílica. Os reatores e amostras destrutivas foram acondicionados em estufas com sistema de controle de temperatura mantidas a 37,0 °C ($\pm 1,0$). Estipulou-se

como Tempo de Retenção Hidráulica o período de 32 dias, para avaliar o período em que cessou a produção de biogás da fase metanogênica.

2.3. Delineamento Experimental

Delimitaram-se cinco tratamentos de diferentes concentrações de adição de PFM com base na razão da concentração de Sólidos Voláteis do inóculo pela concentração de Sólidos Voláteis de polímero (SV_{inoc}/SV_{PFM}).

Em geral, razões inferiores a 2,0 no tratamento da maioria dos resíduos apresentam eficiências de remoção de sólidos e produção de biogás superiores a razões mais elevadas. As razões utilizadas foram de 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 e 1, além de um tratamento contendo apenas inóculo e água deionizada como amostra testemunha, totalizando seis tratamentos.

As cargas utilizadas foram baseadas em faixas ótimas estudadas por Lopes et al. (2004) e Boulanger et al. (2012), que utilizaram os mais diversos resíduos sólidos urbanos, Reischwitz et al. (1998) e Ryan et al. (2017), que operaram reatores com bioplástico baseados em poli(hidroxibutirato) e Parawira et al. (2004), que utilizaram material rico em açúcares como resíduos do processamento de batata e beterraba.

Adicionou-se a quantidade de 5,6 g/L de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) em cada um dos tratamentos de modo que se obtivesse uma reserva de alcalinidade nos reatores a partir de testes preliminares com o polímero, para que o processo mantivesse estabilidade, impedindo perturbações na atividade dos reatores por uma eventual acidificação acentuada no início da digestão (CREMONEZ et al. 2016).

Em cada um dos seis tratamentos, foram confeccionados três reatores (repetições), ao passo que cada uma das repetições foram acondicionadas em três diferentes estufas mantidas sob as mesmas condições experimentais, totalizando dezoito reatores.

De modo a acompanhar o processo de degradação inicial dos polímeros, foram produzidas cinco amostras destrutivas para cada um dos tratamentos, mantidas em uma quarta estufa submetida às mesmas condições experimentais dos demais reatores. As amostras foram retiradas para posterior análise nos tempos de 24, 48, 72, 96 e 144 horas. Na Figura 6, pode-se visualizar um esquema ilustrativo do experimento.

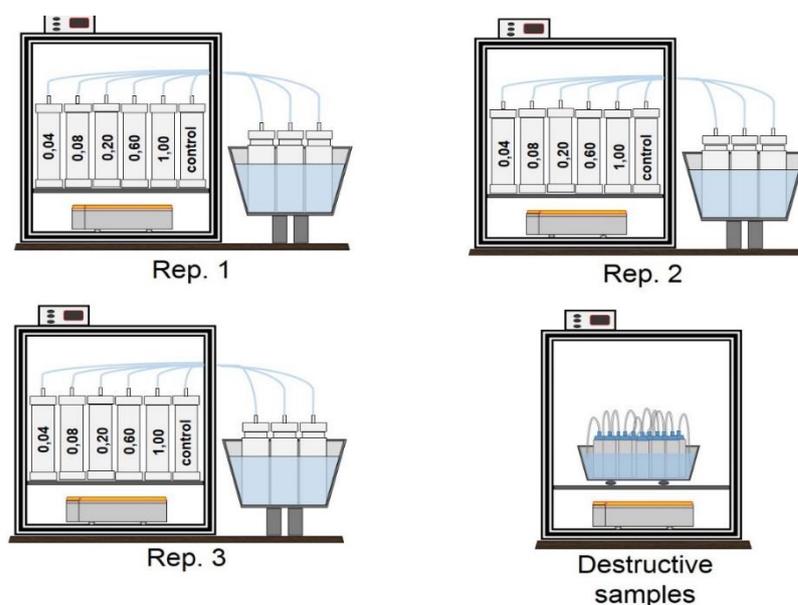


Figura 6 Esquema ilustrativo das estufas contendo as 3 repetições de cada um dos tratamentos e estufa com as 30 amostras destrutivas dos referidos tratamentos.

Determinados os resultados para as variáveis dependentes analisadas (remoção de sólidos totais e voláteis, produção de biogás, metano e hidrogênio), ajustou-se o modelo de regressão na Análise de Variância (ANOVA) para correlacionar os níveis das variáveis respostas. Os modelos foram avaliados pelo teste “F” ao nível de 5% de significância e valor do R^2 .

2.4. Avaliação de Parâmetros

2.4.1. Substrato e Efluente

Os parâmetros utilizados para a caracterização do inóculo e do PFM e suas respectivas referências, antes e após o processo de biodigestão, podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2 Métodos empregados para determinação dos parâmetros

Parâmetros	Métodos
Potencial hidrogeniônico (pH)	4500-H* / APHA, 1995
Sólidos Totais (ST)	2540-B / APHA, 1995
Sólidos Totais Voláteis (SV)	2540-E / APHA, 1995
Sólidos Totais Fixos (SF)	2540-E / APHA, 1995
Acidez Volátil (AV)	SILVA, 1977
Alcalinidade Total (AT)	SILVA, 1977
Alcalinidade Parcial (AP)	SILVA, 1977
Alcalinidade Intermediária (AI)	SILVA, 1977
Açúcares Totais	DUBOIS et al., 1956

2.4.2 Volume e composição de biogás

O volume de biogás gerado nos biodigestores foi quantificado pela medição do deslocamento vertical dos gasômetros e posterior correção para Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

Alíquotas do gás foram coletadas para determinar a composição do biogás produzido, com o auxílio de ampolas gasométricas diretamente da mangueira que liga a saída de gás do reator ao gasômetro. Os constituintes do biogás (hidrogênio, dióxido de carbono e metano) foram determinados por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010, equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 0,30 µm). O argônio com vazão de ar de *make-up* de 8 mL/min foi utilizado como gás de arraste. Foram injetados 500 µL de amostra e a temperatura do injetor foi ajustada para 200 °C. A detecção foi realizada em detector de condutividade térmica (TCD) à temperatura de 230 °C. O forno foi programado para operar à temperatura inicial de 130 °C e aquecido para 135 °C a uma taxa de 46 °C/min durante seis minutos (PENTEADO et al., 2013).

2.4.2. Potencial Bioquímico de Biogás (PBB) e Metano (PEM)

Realizaram-se os testes de PBB e PEM com a finalidade de comparar os potenciais de produção de gás com os resultados obtidos para as variações das concentrações das razões de inóculo/polímero.

O teste foi realizado conforme recomendações do procedimento VDI 4630 (VDI, 2006), com incubação em reatores de 200 mL acoplados a tubos eudiômetros, sob condições mesofílicas (37 °C), com monitoramento da produção de biogás até estabilização $[(dV/dt)/\Sigma V < 1\%]$. O teor de metano foi determinado por medidor infravermelho modelo BIOGAS5000 (LANDTEC, USA).

2.4.3. Perfil de ácidos orgânicos

A quantificação dos ácidos orgânicos acético, butírico, propiônico, fórmico e láctico foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em sistema Shimadzu® equipado com Coluna Aminex® HP-87H (300 mm x 7,8 mm Bio-Rad), forno CTO-20A a temperatura de 64 °C, controlador CBM-20A, detector UV com

arranjo de diodos SPD-20A em comprimento de onda de 208 nm e bomba LC-20AT. A fase móvel foi composta por água ultrapura Milli-Q (Millipore®) acidificada com 0,005 M de H₂SO₄ em fluxo de 0,5 mL/min e volume de injeção de 20 µL (LAZARO et al., 2012; PENTEADO et al., 2013).

2.4.4. Modelagem da produção de biogás

Devido à rápida degradação de açúcares redutores no PFM, duas fases de produção de biogás ficaram evidentes no experimento. A primeira, dominada pelo grupo de microrganismos acidogênicos, com produção de biogás acelerada, com alto teor de hidrogênio e dióxido de carbono, e uma segunda fase, com produção majoritária de metano pelo consumo desses intermediários. Este tipo de cinética de produção pode ser descrita matematicamente utilizando-se a soma de duas equações sigmóides (PLANAS et al., 2004; VÁZQUEZ et al., 2009). Neste estudo foi utilizado um modelo obtido pela soma de duas equações de Gompertz (Equação 1).

$$M(t) = M_1 \exp \left[- \exp \left(\frac{\mu_{m1} \exp(1)}{M_1} (\lambda_1 - t) + 1 \right) \right] + M_2 \exp \left[- \exp \left(\frac{\mu_{m2} \exp(1)}{M_2} (\lambda_2 - t) + 1 \right) \right]$$

Onde:

- $M(t)$ é o volume de biogás produzido ao longo do tempo t ;
- M_1 e M_2 são os volumes de biogás ao final da primeira e segunda fases, respectivamente;
- μ_{m1} e μ_{m2} são as taxas máximas de produção de biogás na primeira e segunda fases, respectivamente;
- λ_1 e λ_2 são os tempos de adaptação da primeira e segunda fases, respectivamente.

O significado de cada um dos parâmetros (Equação 1) é exibido na Figura 7.

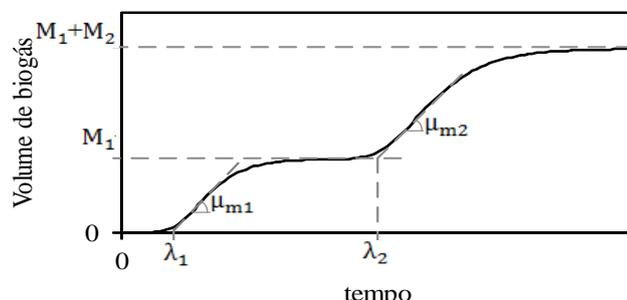


Figura 7 Descrição gráfica dos parâmetros M_1 , μ_{m1} , λ_1 , M_2 , μ_{m2} e λ_2 da Equação 1. Adaptado de Vázquez et al. (2012).

Os ajustes do modelo aos dados experimentais foram realizados por meio da função *fit function* do software Matlab. Essa função utiliza o método dos Mínimos

Quadrados não lineares e o algoritmo *trust-region reflective Newton*. A aproximação inicial de cada parâmetro no processo de ajuste foi definida a partir da observação das curvas experimentais.

Na Figura 8, visualiza-se um ajuste do modelo a dados experimentais hipotéticos de produção de biogás, que evidenciam a fase acidogênica e a fase metanogênica ao longo da digestão bem como o ajuste aos dados experimentais de metano e gás hidrogênio.

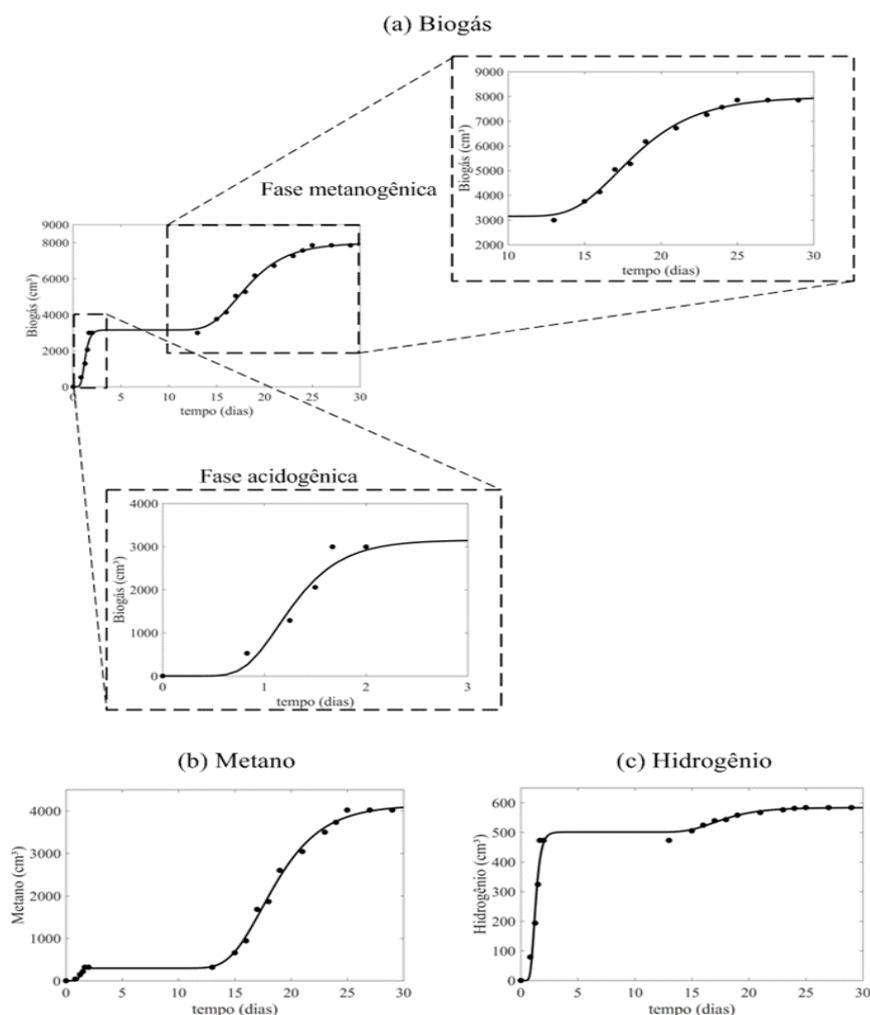


Figura 8 Ajuste do modelo bi sigmóide aos dados experimentais hipotéticos de produção de (a) biogás, (b) metano e (c) hidrogênio.

3. Resultados e Discussão

A partir da Tabela 3, podem-se visualizar os parâmetros de entrada dos tratamentos estudados neste experimento. Todos os tratamentos apresentaram teor de sólidos inferior a 2%, o que garante fluidez do material e facilita o acesso do microrganismo ao substrato para digestão. O inóculo obtido do tratamento de água residual de suinocultura apresentou pH levemente alcalino e razão AV/AT dentro da

faixa ideal estabelecida por Van Haandel (1994) e por Borja et al. (2004), que afirmam que quando a relação for inferior a 0,4 o processo de digestão ocorre de forma estável. Consonante a isso, Correia e Del Bianchi (2008) afirmam que quanto menor for a relação AV/AT, melhor a estabilidade do processo de digestão.

Com relação ao PFM, constatou-se elevado teor de sólidos voláteis na fração dos sólidos totais do polímero. Visualizou-se ainda que mais de 93% dos sólidos voláteis foram compostos de açúcares totais, indicando que a maior parte do composto é passível de digestão anaeróbia.

Tabela 3 Parâmetros de entrada dos tratamentos estudados

Tratamentos (Substrato + água + inóculo)				
Entrada razões (sv l/sv S)	ST (g/L)	STV (g/L)	STF (g/L)	Teor de PFM (g/L)
Testemunhas	7,4123	2,6041	4,8082	0
0,04	15,1731	9,5034	5,6697	6,8993
0,08	11,2927	6,0538	5,2389	3,4497
0,2	8,9645	3,9839	4,9806	1,3799
0,6	7,9297	3,0641	4,8656	0,451
1	7,7227	2,8801	4,8426	0,2759
Inóculos		PFM		
pH	8,12	pH (em sol. Aquosa)		
Alcalinidade Total (mg/L)	3196	ST (%)		
Alcalinidade Parcial (mg/L)	621	SV (%)		
Alcalinidade Intermediária (mg/L)	2575	SF (%)		
Acidez Volátil (mg/L)	474	Açúcares Totais (%)		
Relação AV/AT	0,15	-	-	
Bicarbonato de Sódio Adic. (mg/L)	5075	-	-	

3.1. Concentração de ácidos voláteis e pH

Os valores finais de pH após 32 dias de digestão para os tratamentos de razões 1,0, 0,6, 0,2, 0,08, 0,04 e testemunha foram de 7,92 ($\pm 0,03$), 7,98 ($\pm 0,08$), 7,96 ($\pm 0,06$), 8,08 ($\pm 0,03$), 7,95 ($\pm 0,06$), 8,02 ($\pm 0,04$), respectivamente. Apesar de próximos da neutralidade, os efluentes apresentaram-se levemente alcalinos.

Valores próximos da neutralidade indicam que a fase metanogênica do processo de biodigestão ocorreu de forma eficiente, consumindo os ácidos orgânicos gerados nas etapas anteriores. O pH afeta diretamente o processo de biodigestão e seleciona quais microrganismos irão se desenvolver com mais eficiência no meio reacional. Para o processo global de biodigestão, tem-se que a

faixa ideal de pH encontra-se entre 6,8-7,4 (MAO et al., 2015), próximos aos valores observados neste estudo.

Devido à alta composição em amilose e amilopectina e à rápida dissolução em água, o PFM apresenta grande potencial na geração de ácidos voláteis. Apesar disso, o pH não apresentou grandes variações nos primeiros dias de biodigestão, com exceção do tratamento mais concentrado (razão 0,04). Isso ocorreu devido à adição de bicarbonato de sódio aos reatores com base em testes anteriores que, por sua vez, proporcionou a estabilização do pH por ação química de tamponamento dos ácidos voláteis.

O tamponamento também é visualizado através do perfil das razões de AV/AT nas amostras destrutivas. Notou-se que os tratamentos de razões 0,04 e 0,08 apresentaram comportamentos semelhantes, com aumento da razão AV/AT até próximo do limite ideal ao quarto dia, devido à elevada concentração de sólidos de PFM passível de conversão em ácidos voláteis.

A adição de alcalinidade em biodigestores na forma de bicarbonato ou hidróxido de sódio é uma prática preventiva já realizada em diversas pesquisas anteriores (PLAZA et al., 1996; HAMZAWI et al., 1998; AGDAD e SPONZA, 2005), e em escala industrial. A partir das Figuras 9 e 10, podem-se visualizar os perfis de pH e da relação de AV/AT até o sexto dia de biodigestão das amostras destrutivas.

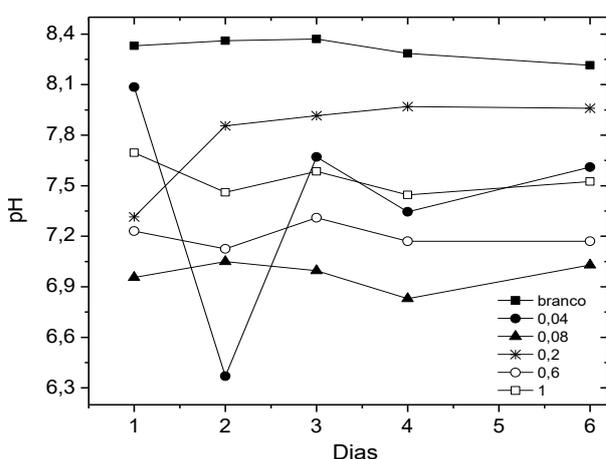


Figura 9 Perfil do pH das amostras destrutivas dos tratamentos estudados no período inicial do processo de biodigestão.

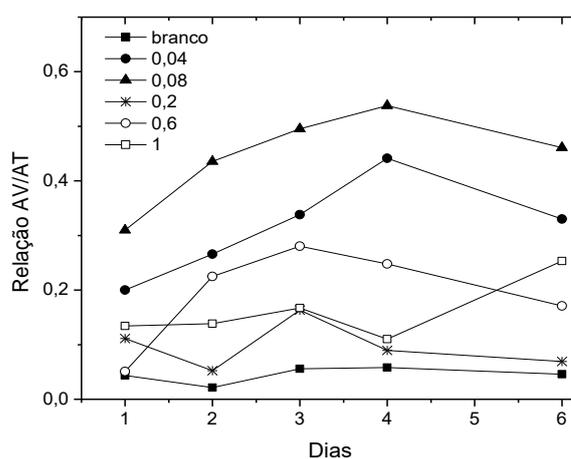


Figura 10 Perfil da Relação AV/AT das amostras destrutivas dos tratamentos estudados no período inicial do processo de biodigestão.

Em reatores operados sob regime de alimentação batelada, a produção de ácidos voláteis ocorre de forma acentuada nos primeiros dias do processo de biodigestão, decrescendo conforme o consumo da matéria orgânica disponível. Nessa etapa, a necessidade da demanda de bicarbonato de sódio é acentuada porque a atividade das bactérias acidogênicas e a produção de ácidos ocorrem em taxa superior ao seu consumo por bactérias metanogênicas. Assim, é possível ocasionar a inibição da fase metanogênica e consequente colapso do reator (GORRIS et al., 1989; SCHIEVANO et al., 2010; PEZZOLLA et al., 2017).

Além de controlar a relação AV/AT e a adição de bicarbonato, conhecer o perfil dos ácidos voláteis presentes no reator é de fundamental importância para se compreender o estágio e a rota metabólica dos microrganismos envolvidos no processo de degradação (YE et al., 2013). Em alguns casos, ácidos voláteis podem se acumular nas camadas limites da biomassa, induzindo valores de pHs locais que podem inibir o processo subsequente de digestão (VAVILIN et al., 2008). De acordo com a Figura 11, pode-se visualizar o perfil de produção de ácidos voláteis nos primeiros dias de digestão para as amostras destrutivas.

Quanto maior o teor de amido no substrato, maior e mais rápida é a concentração de ácidos voláteis produzida durante a digestão (MCINERNEY, 1998; RUSSO et al., 2009). Os tratamentos de razão 0,04, 0,08 e 0,2 apresentaram os valores mais elevados em relação à concentração de ácidos voláteis desde o primeiro dia de digestão, sendo estes afetados diretamente pela carga de polímero que foi adicionada a esses tratamentos. Os ácidos acético e propiônico foram encontrados com maior periodicidade em todos os tratamentos.

A produção de ácido acético vem acompanhada de geração de hidrogênio molecular que, quando consumido, pode ser convertido diretamente em CH_4 e CO_2 . Por outro lado, do ponto de vista de degradação, teores elevados de ácido propiônico em relação ao ácido acético indicam processo de degradação e produção de biogás mais lentos, pois o ácido propiônico ainda precisa ser convertido em ácido acético antes de gerar metano e CO_2 (Figura 12), ainda que Yokoi et al. (1998) afirmem que a presença de ácidos propiônico e butírico se relacionam positivamente com a produção de biohidrogênio. Além disso, a conversão do ácido propiônico é termodinamicamente desfavorável, a menos que a pressão parcial de hidrogênio no reator seja mantida em nível extremamente baixo (YE et al., 2013).

A presença de ácido láctico também indica sobrecarga de sistema, pois conforme Figura 12(3), esse ácido é um precursor do ácido propiônico no processo

de fermentação anaeróbia. O aumento na geração de ácido propiônico conforme o aumento da concentração de amido nos tratamentos é descrito por Zhang et al. (2003).

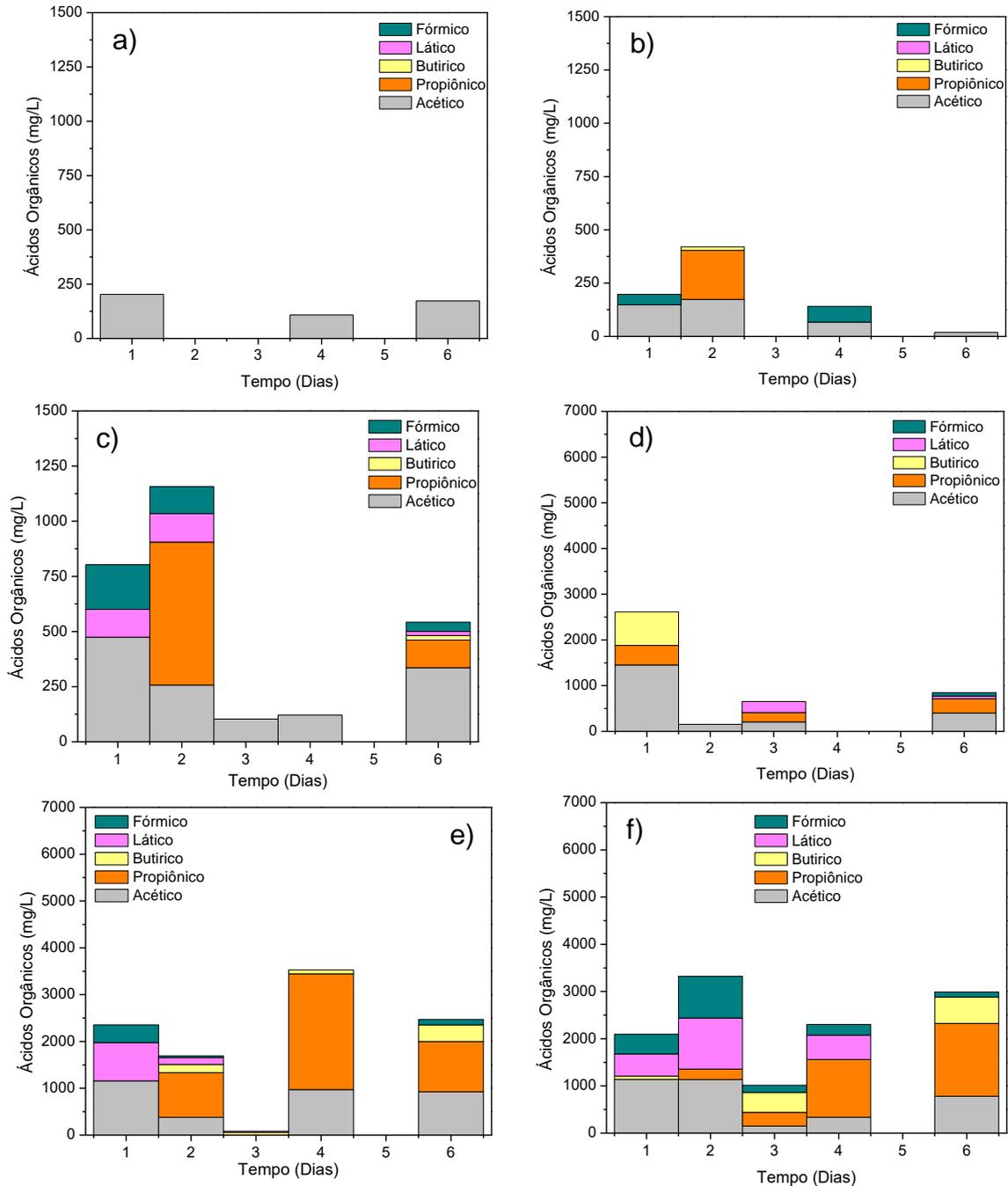


Figura 11 Perfil de Ácidos Voláteis. a) Testemunha; b) 1,0; c) 0,6; d) 0,2; e) 0,08; f) 0,04.

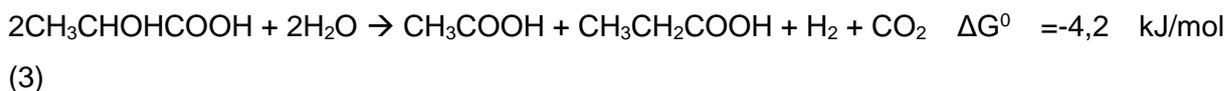
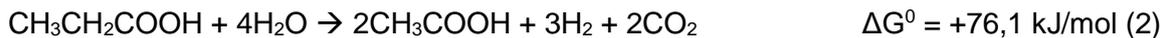


Figura 12 Reação de conversão dos ácidos voláteis no processo de biodigestão anaeróbia. (1) Conversão do ácido acético; (2) Conversão do ácido propiônico; (3) Conversão do ácido láctico.

Wellinger (1997) e Kryvoruchko et al. (2009) afirmam que quando a concentração total de ácidos voláteis excede 3000 mg/L, uma possível inibição do processo de digestão anaeróbia pode ocorrer. Os tratamentos de concentrações mais elevadas apresentaram valores que ultrapassaram esses limites nos primeiros dias de digestão. A alcalinidade adicionada ao processo foi o fator que garantiu a não flutuação do pH. Mesmo assim, concentrações de polímero superiores aos testados provavelmente acarretariam a perda de eficiência do processo.

Ao final do processo de digestão, as concentrações de ácidos voláteis foram de 125 mg/L, 135 mg/L, 165 mg/L, 290 mg/L, 370 mg/L e 165 mg/L para os tratamentos de razões 1,0, 0,6, 0,2, 0,08, 0,04 e testemunha, respectivamente. Tais resultados confirmam a elevada remoção de sólidos voláteis nos tratamentos, principalmente nos mais concentrados, e a justificada produção de biogás a partir do consumo dos ácidos orgânicos. A baixa concentração de ácidos ao final do 32º dia ainda indica que a fase de metanogênese ocorreu de forma eficiente.

3.2. Remoção de Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV)

Um dos principais parâmetros para avaliar a eficiência da digestão anaeróbia é a redução de sólidos totais e sólidos voláteis dos reatores. A partir das Figuras 13 e 14, é possível visualizar o perfil de remoção de sólidos totais e sólidos voláteis no início do processo de biodigestão nas amostras destrutivas.

Verificou-se que no início do processo de biodigestão, os percentuais de remoção de ST foram crescentes e semelhantes em todos os tratamentos com adição de PFM, com variação entre 35 e 47% de remoção. Tratamentos de menores concentrações de PFM apresentaram os maiores valores percentuais de remoção de sólidos voláteis até o sexto dia de digestão, mas ainda assim, os tratamentos de razão 0,04 e 0,08 foram os responsáveis pelas maiores quantidades de ácidos voláteis produzidos no mesmo período. Isso ocorre porque a carga de sólidos

voláteis absolutos desses tratamentos (Tabela 3) é substancialmente superior à dos tratamentos 0,6 e 1,0, e considera-se que esses representam a carga real de sólidos capazes de serem degradados pela comunidade microbológica no interior do reator.

Os elevados resultados de degradação de sólidos nos primeiros dias de digestão estão relacionados principalmente ao fato da elevada solubilidade do polímero e elevada área superficial de acesso aos microrganismos e às enzimas hidrolíticas. A tendência de rápida degradação dos polímeros é sucedida de fase de estabilização, na qual os ácidos orgânicos gerados a partir da degradação do polímero serão assimilados por microrganismos acetogênicos e metanogênicos em uma etapa que apresenta metabolismo de velocidade reduzida, se comparada a etapas iniciais de acidificação.

Valores elevados de remoção de carboidratos nos primeiros dias de digestão também foram visualizados por Elbeshbishy e Nakhla (2012). Avaliando a co-digestão de proteínas e carboidratos, os autores observaram a degradação de 95% de carboidratos em partículas nos dois primeiros dias de experimento, ao passo que boa parte dos carboidratos solúveis foram degradados até o quinto dia.

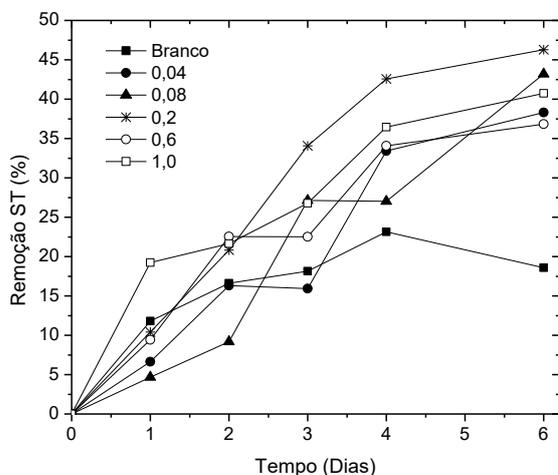


Figura 13 Perfil da Remoção de Sólidos Totais (%) para os tratamentos testados

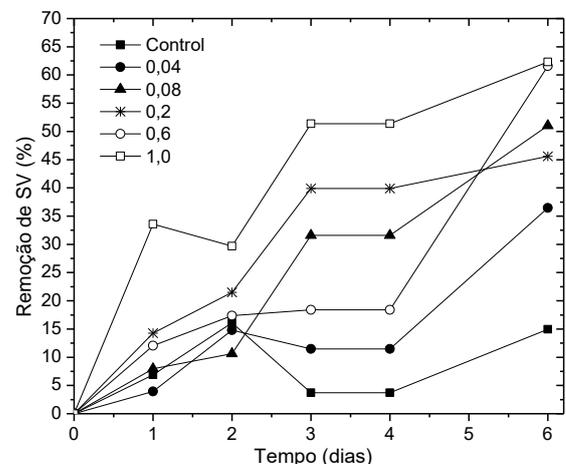


Figura 14 Perfil da Remoção de Sólidos Voláteis (%) para os tratamentos testados.

Constatou-se que os maiores percentuais, com relação à remoção final de sólidos totais, foram obtidos para os tratamentos de menores razões SV_{inoc}/SV_{subs}. Os dados de ambas as variáveis se ajustaram com significância estatística em modelo de regressão exponencial, evidenciando que razões superiores a 1,0 não apresentam tendência de remoção de sólidos totais e voláteis superiores aos 40 e 72,5%, respectivamente. Ainda assim, deve-se considerar que

os reatores de maior razão apresentaram carga de sólidos fixos proporcionalmente superiores aos tratamentos de razões inferiores. Quando se analisa a remoção de STV, os valores relacionados para as remoções, apesar de diferentes estatisticamente, apresentam menor amplitude.

A partir das Figuras 15 e 16, pode-se visualizar a remoção de sólidos totais e sólidos voláteis para todos os tratamentos após os 32 dias de digestão.

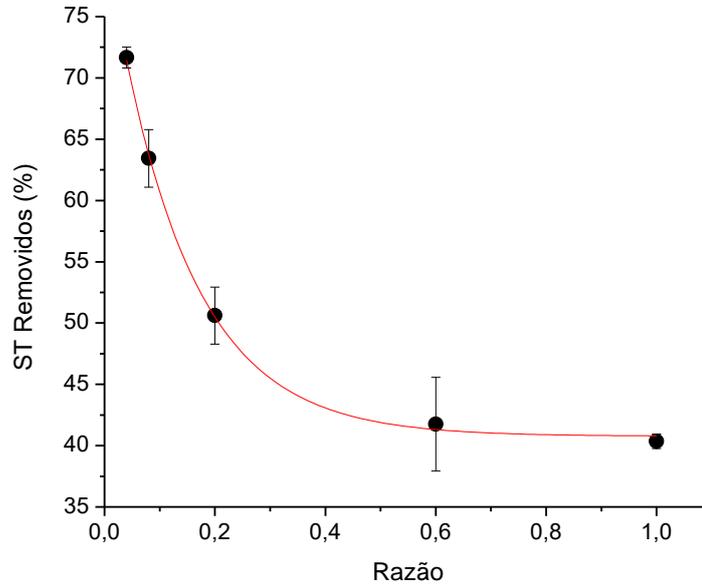


Figura 15 Remoção de Sólidos Totais para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 40,7655$; $b= -40,89699$; e $c= 7,57873E-4$. $R^2 = 0,99847$; $p\text{-valor} = 5,67558E-5$.

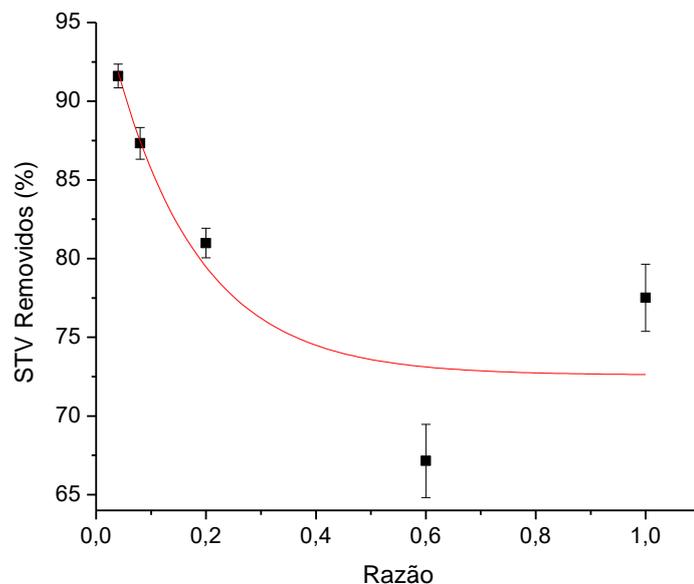


Figura 16 Remoção de Sólidos voláteis para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 72,59369$; $b= -24,92232$; e $c= 0,0016$. $R^2 = 0,65257$; $p\text{-valor} = 0,0028$.

3.3. Produção de Biogás

A produção acumulada de biogás, após o fim do processo de digestão, pode ser visualizada a partir da Figura 17. Os tratamentos de razões 0,04 e 0,08 apresentaram produção total muito superior aos demais testes. Os resultados se adequaram e mostraram-se significativos ao modelo de regressão exponencial, sendo que quanto menor for a razão de inóculo/substrato em sólidos voláteis, maior será a produção acumulada de biogás. Razões superiores tendem a reduzir a produção do mesmo, conforme descrito também por Boulanger et al. (2012).

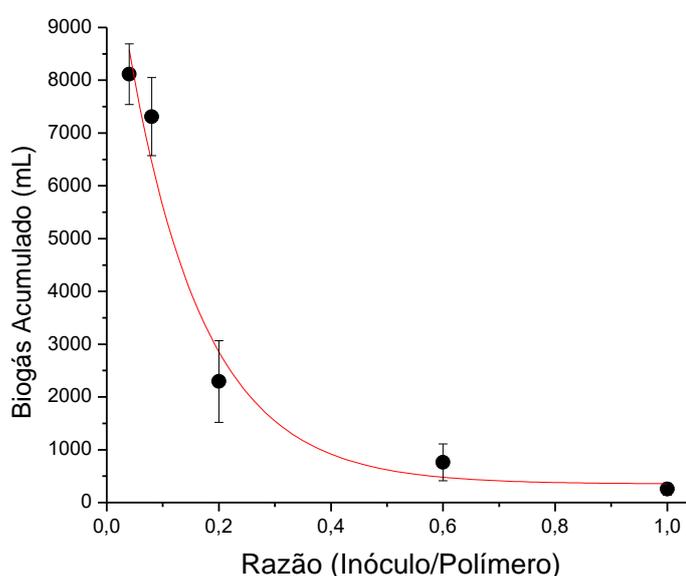


Figura 17 Produção acumulada de biogás para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a=350,41006$; $b=-11071,52499$; e $c=5,96458E^{-4}$. $R^2=0,95125$; p -valor = 0,01598.

Constatou-se que, com relação ao perfil de produção de biogás (Figura 18), ocorreu produção acelerada de biogás no início do processo (a), com elevado teor de dióxido de carbono e hidrogênio. Essa fase compreende a fase ácida do processo de biodigestão. Após a conversão da maior parte dos açúcares em hidrogênio, dióxido de carbono e ácidos orgânicos, o processo de digestão realizado por esses microrganismos cessou (b). Diferente da etapa de acidogênese, o crescimento de microrganismos metanogênicos ocorre em taxa lenta. Como resultado disso, a referida etapa necessita de tempo de retenção do material nos reatores muito superior ao necessário para a degradação desses ácidos voláteis e produção de metano (LEE et al., 2014; KHAN et al., 2016). Portanto, o período que

apresentou as maiores produções diárias e acumuladas de biogás com alto teor de metano foram observadas após o 13º dia (c).

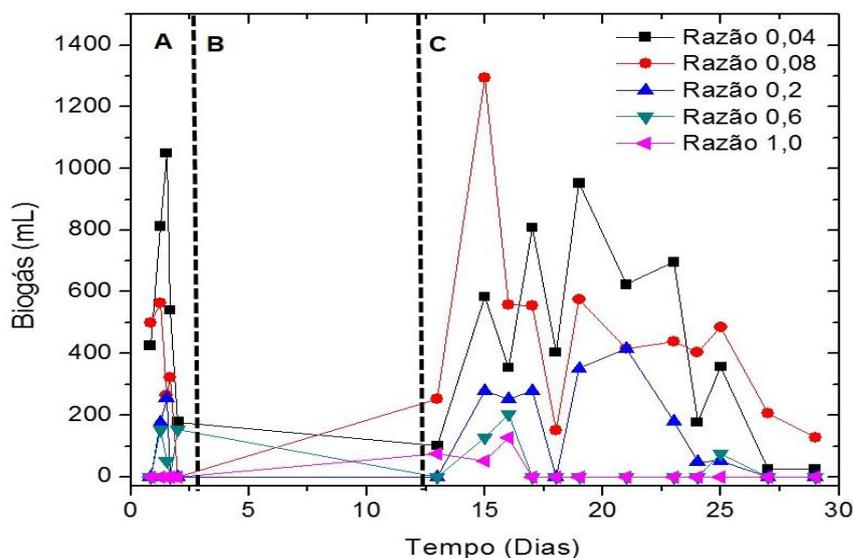


Figura 18 Perfil de produção de biogás no tempo. A) fase acidogênica; B) fase de latência de bactérias metanogênicas; C) fase metanogênica.

Na Figura 19 e na Tabela 4, pode-se visualizar a produção acumulada de biogás ajustada ao modelo bi sigmóide para os tratamentos 0,04, 0,08 e 0,2. O modelo descreveu adequadamente e se ajustou muito bem aos dados experimentais, com valores de R^2 superiores a 0,99 para todos os casos. O tratamento 0,04 proporcionou a geração da maior quantidade de biogás acumulado para a fase acidogênica (P1). Tal fato se explica pela grande quantidade de açúcares convertidos em ácidos voláteis que permitem a geração de hidrogênio e dióxido de carbono no metabolismo celular dos microrganismos. Já na fase metanogênica, as maiores produções acumuladas foram obtidas no tratamento 0,08.

Os menores tempos de fase lag para as duas fases (λ_1 e λ_2) foram visualizados no tratamento 0,08 com tempo de 0,54 e 10,93 dias para fases ácida e metanogênica, respectivamente. Os períodos mínimos de latência indicam que no início desse tratamento se encontraram as melhores proporções de células e substrato para início do processo de multiplicação de células e produção de biogás, quando assume-se que o pH não apresentou variações consideráveis devido ao tamponamento preventivo. O tratamento de razão 0,04 apresentou queda abrupta de pH entre o primeiro e segundo dia de digestão (Figura 9), fato que se relaciona diretamente à estabilidade do processo, e conseqüente interferência no tempo da fase de adaptação dos microrganismos.

As maiores taxas de produção de biogás (R1 e R2) foram ranqueadas em ordem decrescente nos tratamentos em $0,2 > 0,04 > 0,08$, e na fase 2 em $0,04 > 0,08 > 0,2$. Isso pode ser explicado pelo fato de que reações a montante, como a hidrólise dos compostos plásticos, não apenas depende da quantidade de organismos hidrolíticos, como também da superfície de resíduos que é biodisponível para a hidrólise, tornando-se em alguns casos mais limitante do que as reações metanogênicas que já utilizam os ácidos voláteis anteriormente produzidos. Os tratamentos 0,6 e 1,0 não apresentaram pontos suficientes de produção de biogás para utilização do modelo bi sigmoidal.

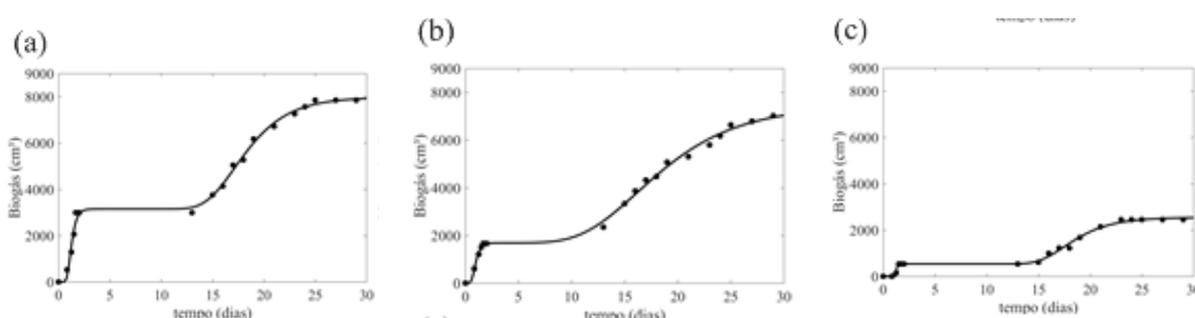


Figura 19 Ajuste do modelo bi sigmoide aos dados experimentais de produção de biogás para os tratamentos a) 0,04; b) 0,08; e c) 0,2.

Tabela 4 Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos tratamentos experimentais

Coefficiente s	Razão 0,04	Razão 0,08	Razão 0,2
P1 (mL)	3152 (2651, 3654)	1686 (1236, 2136)	537.7 (423.9, 651.6)
P2 (mL)	4827 (4106, 5547)	5745 (4912, 6577)	2009 (1816, 2202)
λ_1	0.8021 (0.5802, 1.024)	0.542 (0.1582, 0.9258)	1.214 (0.7449, 1.683)
λ_2	14.29 (12.98, 15.6)	10.93 (9.351, 12.51)	14.98 (14.15, 15.82)
R1	3448 (1993, 4904)	2018 (164, 3872)	4215 (-5.028e+04, 5.871e+04)
R2	619.9 (475.8, 764.1)	402.2 (334.8, 469.7)	294.3 (229.1, 359.5)
R²	0.995	0.9962	0.9936

P= Produção de biogás acumulada observada; R= Taxa de Produção de biogás obtida; λ = Tempo da fase lag. Fase 1=ácida, Fase 2=metanogênica.

A partir de análise de Potencial Bioquímico de Biogás (PBB), constatou-se produção de 802 mL_n de biogás/g_{SVadd}. Valores muito semelhantes foram encontrados para o tratamento de razão 0,04, em que se observou valor de 854 (± 61) mL biogás/g_{SVadd} (Figura 20). Pôde-se constatar que o tratamento 0,08 apresentou maior produção por quantidade de sólidos, com média de aproximadamente

1027 mL/g SV adicionados, valores esses muito superiores aos encontrados na análise de PBB. Isso revelou que aumentar a proporção de I/S teve muito impacto na produção de biogás e proporcionou resultados melhores, seguindo os mesmos padrões observados para fase lag.

Ainda assim, os resultados de produção encontrados são semelhantes a outros trabalhos que utilizaram substratos de digestão ricos em mandioca e biopolímeros. Mohee et al. (2008) realizaram experimentos com material biodegradável composto de 60% de amidos ou derivados e mais de cerca de 40% de resina hidrofóbica biodegradável e obtiveram produção de 286 mL.g⁻¹ SV. Malina e Pohland (1992) relataram que a produção de biogás quantificada por remoção de STV apresentou médias que variaram entre 750-1000 mL.g⁻¹ SV. Torres et al. (2009), com uma pesquisa sobre biodigestão de água residual do processamento da mandioca, observaram valores de conversão de STV em biogás com variação entre 509-1642 mL.g⁻¹ SV. Xiao et al. (2018) utilizaram resíduos alimentares ricos em carboidratos em reator de único estágio e obtiveram média de 931-1016 mL.g⁻¹ SV. Guo et al. (2011) observaram valores de 264,1-293,7 mL de metano g⁻¹ SV, realizando pesquisa com digestão de embalagens de biopolímeros de amido e álcool polivinílico em digestor operando em fase mesofílica.

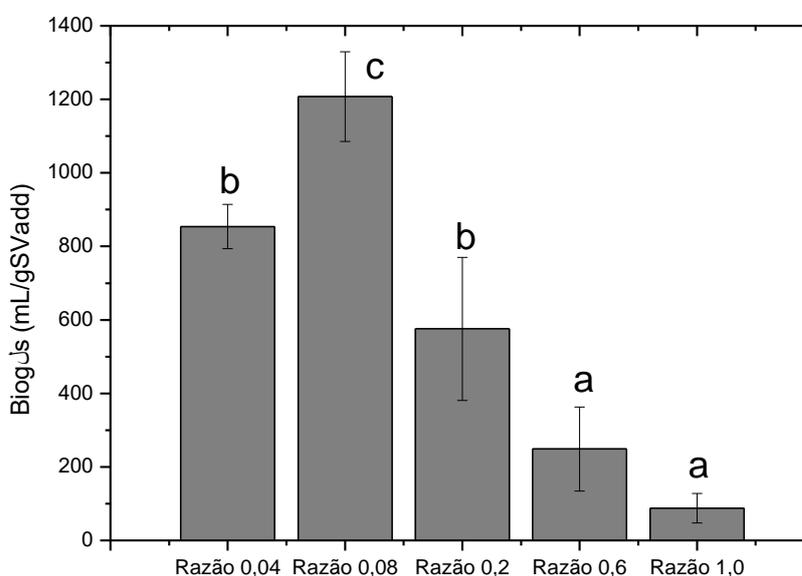


Figura 20 Produção de biogás por sólidos voláteis adicionados dos tratamentos estudados. Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Coeficiente de variação = 20,06%; p-valor = 0,0000.

3.3.1. Produção de biohidrogênio

A geração de alguns ácidos orgânicos voláteis também indica produção de gás hidrogênio. A produção de hidrogênio é uma rota atrativa do ponto de vista energético, pois apresenta baixo consumo de energia e pode ser realizada no mesmo reator metanogênico ou de forma paralela a esse processo. De forma semelhante ao metano, a produção de bio-hidrogênio contribui diretamente ao tratamento de águas residuárias, em termos de redução de carga orgânica e teor de sólidos (ARANTES et al. 2017), apesar de ocorrer em menores proporções.

Nas primeiras 48 horas de digestão, os tratamentos 0,04, 0,08, 0,2 e 0,6 obtiveram teor máximo pontual de hidrogênio de aproximadamente 19,5, 44,7, 46,4 e 15,65% do biogás, respectivamente. Apenas o tratamento de razão 1,0 não apresentou produção de hidrogênio no início do processo de digestão. Os teores para o biogás total acumulado variaram entre 5-10% para os tratamentos mais concentrados. Esses resultados indicam rápida digestão de açúcares redutores presentes no substrato para formação de ácidos orgânicos já nas primeiras 24 horas de fermentação (Figura 11).

O bio-hidrogênio, na biodigestão anaeróbia, pode ser produzido ou consumido na síntese ou decomposição de diversos ácidos orgânicos dentro do reator, pela ação de diferentes microrganismos anaeróbios. Na Figura 21, podem-se visualizar diferentes rotas de degradação de glicose para formação de ácidos orgânicos e produção ou consumo de hidrogênio.



Figura 21 Reações de degradação em glicose em ácidos orgânicos. Produção de: 1) ácido acético; 2) ácido butírico; 3 e 4) ácido propiônico.

Algumas rotas, como a de produção de ácido acético e ácido butírico favorecem à produção de hidrogênio, tendo os maiores rendimentos de hidrogênio molecular no processo. Os elevados teores e volume de hidrogênio obtidos nos tratamentos de razão 0,04 e 0,08 e 0,2 foram decorrentes da elevada formação de ácido acético ainda no primeiro dia de digestão. A formação de ácido propiônico, a

partir do segundo dia, é um indicativo disso, pois sua formação necessita do consumo de hidrogênio molecular já formado, e o ácido lático também está presente no processo, um precursor desse ácido (Figura 12).

Apesar das concentrações de ácido propiônico se elevarem nos dias seguintes, o balanço da produção de hidrogênio ainda foi superior ao seu consumo se considerada a estequiometria de reação de formação do ácido acético. Deve-se considerar também a geração de hidrogênio advinda da degradação do ácido propiônico em ácido acético que também apresenta saldo positivo na geração de hidrogênio.

A produção acumulada de hidrogênio apresentou comportamento exponencial adequado ao modelo proposto, apesar da considerável variação apresentada nas razões 0,08 e 0,2. O modelo previu que razões superiores a 1,0 não influenciam no aumento da produção de hidrogênio. Razões inferiores a 0,04 podem proporcionar o incremento na produção desse composto se utilizadas as mesmas condições experimentais e mantidos os mesmos parâmetros de controle do processo. A partir da Figura 22 pode-se visualizar a produção acumulada de hidrogênio.

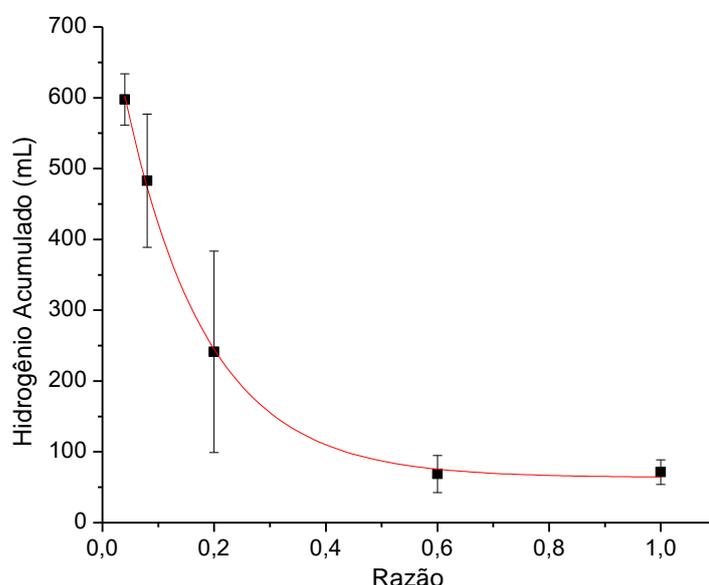


Figura 22 Produção acumulada de hidrogênio para as razões (STV_{In}/STV_{Pol}) testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a= 63,68967$; $b= -708,07417$; e $c= 0,0011$. $R^2 = 0,99815$; $Prob>F = 4,85846E^{-4}$.

3.3.2. Produção de metano

Existem dois principais grupos de microrganismos metanogênicos que realizam a produção de metano no processo de biodigestão. Um grupo (acetotrófico) transforma o ácido acético produzido nas fases ácidas em metano e dióxido de carbono, ao passo que o outro grupo (hidrogenotrófico) produz metano a partir da conversão do hidrogênio e do dióxido de carbono. Uma consideração importante é que 65-95% do metano produzido no processo de biodigestão é realizado pela degradação do ácido acético (YU et al., 2016; ANDRE et al., 2016). Na Figura 23, pode-se visualizar a produção de metano por unidade de sólidos voláteis adicionados.

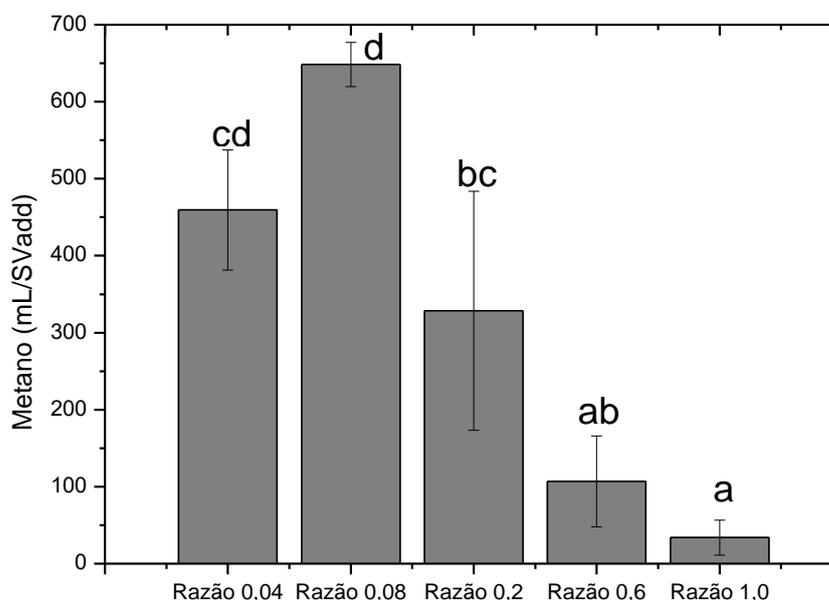


Figura 23 Produção de metano por sólidos voláteis adicionados dos tratamentos estudados. Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Coeficiente de variação = 26,52%; p-valor = 0,0000.

O resultado do potencial bioquímico de produção de metano testado experimentalmente foi de 414 mL_n de metano/gSV_{add}, o qual foi aproximado para a razão 0,04. Já o tratamento de razão 0,08 apresentou relação média muito superior ao obtido no teste de potencial, seguindo as mesmas proporções já encontradas e discutidas para a variável produção de biogás, apesar de não diferir do tratamento 0,04 estatisticamente.

Valores intermediários das razões avaliadas foram encontrados por Cho et al. (2011), ao realizarem degradação de blendas de polímeros biodegradáveis

(poli(caprolactone)-starch e poli(butylene succinate)), em condições de anaerobiose, obtiveram valor de 554 mLCH₄/g SVadd. Em trabalho de Kryvoruchko et al. (2009), após biodigestão de 28 dias de subprodutos da beterraba sacarina, os autores obtiveram valores entre 430-481 mLCH₄/SVadd. Quando avaliaram a degradação de subprodutos do processamento da mandioca após 38 dias de digestão, foram observados valores de 323-377 mLCH₄/SVadd.

A partir da Figura 24, pode-se visualizar a produção acumulada de metano. Os dados da produção acumulada se adequaram ao modelo de regressão proposto, apresentando a mesma tendência exponencial que os parâmetros remoção de sólidos, produção acumulada de biogás e produção acumulada de hidrogênio, ao passo que, conforme o aumento da carga de PFM ou redução da razão inóculo/substrato, a produção acumulada de metano foi maior.

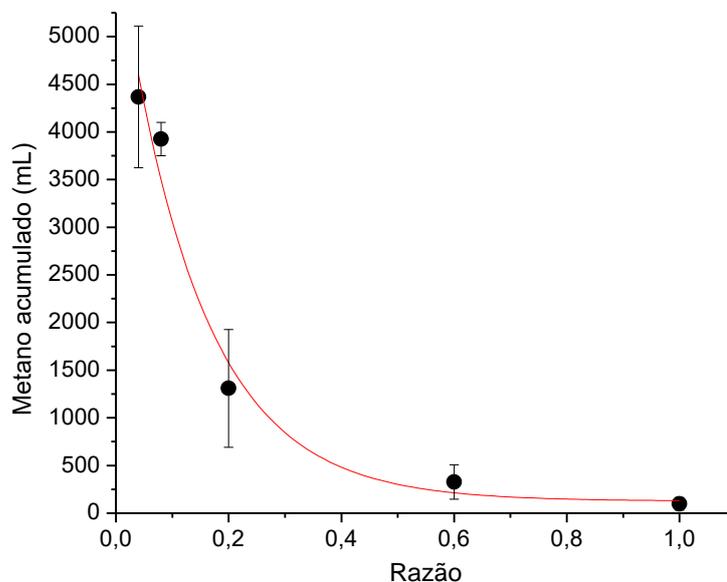


Figura 24 Produção acumulada de metano para as razões (STV_{In}/STV_{Pol} testadas experimentalmente utilizando-se modelo de regressão exponencial e função assintótica. Equação $y=a-bc^x$, onde $a=126,35649$; $b= -5927,17026$; e $c= 8,80869E-4$. $R^2 = 0,96052$; $Prob>F = 0,01316$.

A produção de metano foi constatada em pequenas concentrações desde o início do processo em todos os tratamentos, com exceção do tratamento de razão 1,0. Teores de 16,86, 13,92, 22,41 e 14,59% de metano no biogás foram obtidos dos tratamentos 0,04, 0,08, 0,2 e 0,6, respectivamente, ao término de 24 horas de digestão. Essa produção pode ter advindo da conversão do ácido acético em metano, visto que concentrações significativas desse ácido já estavam presentes nessa etapa da digestão (Figura 11). Após o período de 13 dias, houve a

estabilização dos microrganismos metanogênicos e o início da fase metanogênica, com maiores taxas de produção de metano. Os teores máximos pontuais de metano para os tratamentos 0,04, 0,08, 0,2, 0,6 e 1,0 foram de 87,09 , 84,48, 81,45, 74,97, 65,83%, respectivamente.

4. Conclusões

Os Polímeros Biodegradáveis à base de fécula de mandioca apresentaram elevado potencial de degradação via biodigestão anaeróbia, uma vez que a elevada produção de biogás, rico em hidrogênio e metano, encoraja o desenvolvimento de linhas de pesquisas que visem aos estudos energéticos pela degradação desses polímeros.

A rápida dissolução em água e a fácil degradação dos açúcares redutores presentes nos biopolímeros em ácidos voláteis sugerem a possibilidade do estudo da biodigestão anaeróbia desses materiais em reatores de fases ácida e metanogênica, separadas fisicamente. A otimização de parâmetros (temperatura, pH e tempo de retenção hidráulica) para as condições ideais de cada uma das fases pode proporcionar taxas de produção de hidrogênio e metano superiores às apresentadas neste trabalho.

Apesar dos modelos exponenciais testados indicarem que razões menores proporcionam maiores gerações de biogás acumulado e maiores remoções de sólidos, um limite mínimo dessa razão ainda deve ser estudado, pois uma concentração muito elevada com pequena concentração de células pode dificultar a operação e a otimização dos parâmetros físico-químicos nos biodigestores.

5. Referências

AĀDAĀ, O.N.; SPONZA, D.T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes. **Chemosphere**, v.59, n.6, p.871–879, 2005.

AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; MACHMULLER, A.; HOPFNER-SIXT, K.; et al. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. **Bioresource Technology**, v.98, p.3204–3212, 2007.

ANDRE, L.; NDIAYE, M.; PERNIER, M.; LESPINARD, O.; PAUSS, A.; LAMY, E.; RIBEIRO, T. Methane production improvement by modulation of solid phase immersion in dry batch anaerobic digestion process: dynamic of methanogen populations. **Bioresource Technology**, v.207, p.353-360, 2016.

APHA. **Standard methods**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC; 1995.

ARANTES, M.K.; ALVES, H.J.; SEQUINEL, R.; DA SILVA, E.A. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n.42, p.26243-26256, 2017.

BAI, F.W.; ANDERSON, W.A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. **Biotechnology Advances**, v.26, p.89–105, 2008.

BORJA, R.; RINCÓN, B.; RAPOSO, F.; DOMÍNGUEZ, J.R.; MILLÁN, F.; MARTÍN, A. Mesophilic anaerobic digestion in a fluidised-bed reactor of wastewater from the production of protein isolates from chickpea flour. **Process Biochemistry**, v.39, n.12, p.1913-1921, 2004.

BOULANGER, A.; PINET, E.; BOUIX, M.; BOUCHEZ, T.; MANSOUR, A.A. Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. **Waste Management**, v.32, n.12, p.2258-2265, 2012.

CHO, H.S.; MOON, H.S.; KIM, M.; NAM, K.; KIM, J.Y. Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. **Waste Management**, v.31, n.3, p.475-480, 2011.

CORREIA, G.T.; DEL BIANCHI, V.L. Biologic treatment of wastewater from cassava flour production using vertical anaerobic baffled reactor (VABR). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.29, n.2, p.159-166, 2008.

CREMONEZ, P.A.; TELEKEN, J.G.; FEIDEN, A.; SOUZA, S.N.M.; TELEKEN, J.; DIETER, J.; ROSSI, E.; ANTONELLI, J. Biodigestão de polímero orgânico à base de fécula de mandioca. **Revista de Ciências Agrárias (Lisboa)**, v.39, p.455-472, 2016.

DA CRUZ, N.F.; FERREIRA, S.; CABRAL, M.; SIMÕES, P.; MARQUES, R.C. Packaging waste recycling in Europe: Is the industry paying for it? **Waste Management**, v.34, n.2, p.298–308, 2014.

DEAN, K.M.; DO, D.M.; PETINAKIS, E.; YU, L. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinylalcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1453-1462, 2008.

DICASTILLO, C.L.; BUSTOS, F.; GUARDA, A.; GALOTTO, M.J. Cross-linked methyl cellulose films with murta fruit extract for antioxidant and antimicrobial active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v.60, p.335-344, 2016.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p.350-356, 1956.

ELBESHISHY, E.; NAKHLA, G. Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates. **Bioresource Technology**, v.116, p.170-178, 2012.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE, R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, v.77, n3, p.289-311, 1998.

GORRIS, L.; VAN DEURSEN, J.M.A.; VAN DER DRIFT, C.; VOGELS, G.D. Biofilm development in laboratory methanogenic fluidized bed reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v.33, p.687-693, 1989.

GUO, M.; TRZCINSKI, A.P.; STUCKEY, D.C.; MURPHY, R.J. Anaerobic digestion of starch-polyvinyl alcohol biopolymer packaging: Biodegradability and environmental impact assessment. **Bioresource Technology**, v.102, n.24, p.11137-11146, 2011.

HAMZAWI, N.; KENNEDY, J.K.; MCLEAN, D.D. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. **Water Science and Technology**, v.38, n.2, p.127-132, 1998.

KHAN, M.A.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; LIU, Y.; NGHEIM, L.D.; HAI, F.I.; DENG, L.J.; WANG, J.; WU, Y. Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.219, p.738-748, 2016.

KRYVORUCHKO, V.; MACHMULLER, A.; BODIROZA, V.; AMON, B.; AMON, T. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. **Biomass & Bioenergy**, v.33 p.620-627, 2009.

LAZARO, C.Z.; VICH, D.V.; HIRASAWA, J.S.; VARESCHE, M.B.A. Hydrogen production and consumption of organic acids by a phototropic microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v37, p.11691-11700, 2012.

LEE, W.S.; CHUA, A.S.M.; YEOH, H.K.; NGOH, G.C. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. **Chemical Engineering Journal**, v.235, p.83-99, 2014.

LOPES, W.S.; LEITE, V.D.; PRASAD, S. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v.94, n.3, p.261-266, 2004.

MALINA JR, J.F.; POHLAND, F.G. Design of Anaerobic Processes for the treatment of industrial and Municipal Wastes. **Techtronic Publishing Inc.** 1992; v.7, 214p.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p.540-555, 2015.

MCINERNEY, M.J. **Anaerobic hydrolysis of fats and proteins.** Zehnder, A.J.B. (Ed.), *Biology of Anaerobic Micro-Organisms*, John Wiley and Sons, New York (1998), pp. 373-415.

MOHEE, R.; UNMAR, G.D.; MUDHOO, A.; KHADDOO, P. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. **Waste Management**, v.28, p.1624-1629, 2008.

MUSIOL, M.; SIKORSKA, W.; ADAMUS, G.; JANEKZEK, H.; RICHERT, J.; MALINOWSKI, R.; JIANG, G.; KOWALCZUK, M. Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part III -Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions. **Waste Management**, v.52, p.69–76, 2016.

PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. **Renewable Energy**, v.29, n.11, p.1811-1823, 2004.

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

PEZZOLLA, D.; DI MARIA, F.; ZADRA, C.; MASSACCESI, L.; SORDI, A; GIGLIOTTI, G. Optimization of solid-state anaerobic digestion through the percolate recirculation. **Biomass and Bioenergy**, v.96, p.112-118, 2017.

PLANAS, M.; VÁZQUEZ, J.A.; MARQUÉS, J.; PÉREZ-LOMBA, R.; GONZÁLEZ, M.P.; MURADO, M. Enhancement of rotifer (*Brachionus plicatilis*) growth by using terrestrial lactic acid bacteria. **Aquaculture**, v.240, p.313-329, 2004.

PLAZA, G.; ROBREDO, P.; PACHECO, O.; SARAVIA TOLEDO, A. Anaerobic treatment of municipal solid waste. **Water Science and Technology**, v.33, n3, p.169-175, 1996.

REISCHWITZ, A.; STOPPOK, E.; BUCHHOLZ, K. Anaerobic degradation of poly-3-hydroxybutyrate and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate. **Biodegradation**, v.8, p.313–319, 1998.

RUSSO, M.A.L.; O'SULLIVAN, C.; ROUNSEFELL, B.; HALLEY, P.J.; TRUSS, R.; CLARKE, W.P. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. **Bioresource Technology**, v.100, n.5, p.1705-1710, 2009.

RYAN, C.A.; BILLINGTON, S.L.; CRIDDLE, C.S. Assessment of models for anaerobic biodegradation of a model bioplastic: Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). **Bioresource Technology**, v.227, p.205-213, 2017.

SCHIEVANO, A.; D'IMPORZANO, G.; MALAGUTTI, L.; FRAGALI, E.; RUBONI, G.; ADANI, F. Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Bioresource Technology**, v.101, n.14, p.5728-5732, 2010.

SHIMAZU, A.A; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. **Semina: Ciências Agrárias**, v.28, n.1, p.79-88, 2007.

SHOGREN, R.L.; LAWTON, J.W.; TIEFENBACHER, K.F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. **Industrial Crops and Products**, v.16, n.1, p.69-79, 2002.

SILVA, M.O.S.A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB; 1977.

TORRES, D.G.B.; KUNZLER, K.R.; GOMES, S.D.; PÁDUA, J.A.B.; WALTHIER, E. Avaliação da produção de biogás em função do consumo de DQO e redução de sólidos totais e voláteis em reator monofásico para o tratamento anaeróbio da manipueira. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v.5, p.815-820, 2009.

VAN HAANDEL, A.C. Influence of the Digested Cod Concentration on the Alkalinity Requirement in Anaerobic Digesters. **Water Science Tech.**, 1994.

VAVILIN, V.A.; FERNANDEZ, B.; PALATSI, J.; FLOTATS, X. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. **Waste Management**, v.28, p.939-951, 2008.

VÁZQUEZ, J.A.; MONTEMAYOR, M.I.; FRAGUAS, J.; MURADO, M.A. High production of hyaluronic and lactic acids by *Streptococcus zooepidemicus* in fed-batch cultures using commercial and marine peptones from fishing by-products. **Biochemical Engineering Journal**, v.44, p.125-130, 2009.

WELLINGER, A. **Biogasprozess**: Mögliche Probleme von A bis Z. In: 6. Jahrestagung Biogas e.V. Kirchberg, Germany; 1997. p. 1-8.

XIAO, B.; QIN, Y.; ZHANG, W.; WU, J.; QIANG, H.; LIU, J.; LI, Y-Y. Temperature-phased anaerobic digestion of food waste: A comparison with single-stage digestions based on performance and energy balance. **Bioresource Technology**, v.249, p.826-834, 2018.

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. **Waste Management**, v.33, n.12, p.2653-2658, 2013.

YOKOI, H.; TOKUSHIGE, T.; HIROSE, J.; HAYASHI, S.; TAKASAKI, Y. H₂ production from starch by a mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Enterobacter aerogenes*. **Biotechnology Letters**, v.20, n.2, p.143-147, 1998.

YU, J.; ZHAO, Y.; LIU, B.; ZHAO, Y.; WU, J.; YUAN, X.; ZHU, W.; CUI, Z. Accelerated acidification by inoculation with a microbial consortia in a complex open environment. **Bioresource Technology**, v.216, p.294-301, 2016.

ZHANG, T.; LIU, H.; FANG, H.H.P. Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. **Journal of Environmental Management**, v.69, n.2, p.149-156, 2003.

CAPÍTULO 3

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE UM BIOPOLÍMERO DE FÉCULA DE MANDIOCA EM DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DUAS FASES

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar o processo de digestão anaeróbia em duas fases de um polímero à base de fécula de mandioca, determinando-se a carga orgânica ideal para a obtenção dos melhores resultados em remoção de sólidos e produção de metano e hidrogênio. Foram utilizados dois reatores: um com sistema de agitação e mistura para fase acidogênica e um reator tubular para a fase metanogênica, ambos com alimentação em fluxo ascendente e semicontínua, na qual o efluente do reator acidogênico foi conduzido para alimentação do reator metanogênico. Definiram-se como cargas as concentrações de 8 g/L, 10 g/L, 12 g/L e 14 g/L (em base úmida), tendo-se TRH de 5 dias para o reator acidogênico e 20 dias para o metanogênico. A partir dos resultados analisados, constatou-se que a concentração de 10 g/L apresentou os melhores resultados para produção de hidrogênio e metano nas fases acidogênica e metanogênica, evidenciando 19,93 mL/gSV_{adic} e 249,13 mL/gSV_{adic}, respectivamente. Esse tratamento também apresentou os maiores teores dos gases presentes no biogás (43,17% para hidrogênio na fase acidogênica e 76,62% para metano na fase metanogênica), além das maiores médias de remoção de sólidos voláteis, alcançando 84,04% na fase metanogênica. Com isso, pode-se concluir que o processo de biodigestão anaeróbia em duas fases para a degradação do polímero à base de fécula de mandioca apresenta viabilidade técnica com elevada produção de metano e hidrogênio, e que concentrações superiores a 10 g/L, nas condições testadas, provocam desestabilização nos reatores pela elevada formação de ácidos voláteis e consequente redução na estabilidade das culturas microbiológicas.

Palavras-chave: amido, biogás, energias renováveis, hidrogênio, metano.

1. Introdução

Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento e produção de polímeros biodegradáveis têm atraído grande interesse em virtude de seu potencial em abordar a redução de impactos ambientais. Sua utilização ocorre, em grande parte, no setor alimentício e da saúde pela substituição de polímeros convencionais por compostos biodegradáveis, principalmente em processos em que a reciclagem muitas vezes não é uma opção (FERREIRA et al. 2018; LI et al. 2018).

Os polímeros biodegradáveis de base natural podem ser compostos de polissacarídeos (como exemplo da celulose e do amido), algumas outras macromoléculas essenciais, poliésteres e proteínas (NONATO et al. 2001; HABIBI et

al. 2010; GOH et al. 2012; TIAN et al. 2017; FERREIRA et al. 2018; LI et al. 2018). O amido é um carboidrato composto de duas estruturas principais, a amilose (linear) e amilopectina (ramificada), considerado como uma opção extremamente viável na produção de biopolímeros e na substituição de seus relativos de origem fóssil, pelo baixo custo e grande disponibilidade (SOUZA et al. 2012; DOMENE-LÓPEZ et al. 2018).

Resíduos com teores elevados de amido são, em geral, facilmente digeridos pelo ciclo metabólico de diversos microrganismos anaeróbios, principalmente em processos de biodigestão anaeróbia e fermentação escura (RUSSO et al. 2009; DOI et al. 2010; KHONGKLIANG et al. 2017; CHAVADEJ et a. 2018). Esses resíduos têm elevado potencial de geração de ácidos voláteis e produção de biogás rico em metano e hidrogênio. Por isso, a determinação das taxas de carregamento orgânico nos reatores é fundamental para a obtenção de boa atividade dos microrganismos (NESHAT et al. 2017), sem que ocorram instabilidades no processo.

Desta forma, sistemas que empregam dois estágios com a separação das fases ácida e metanogênica podem minimizar diversos obstáculos que se encontram em sistemas monofásicos (MUHA et al. 2013). Dentre os benefícios, podem ser citados: maior estabilidade, redução de fase de adaptação, maior eficiência de remoção de sólidos e maior produção de biogás (KRISHNAN et al. 2016; FU et al, 2017; SIDDIQUE et al. 2018).

Segundo Li et al. (2018), apesar de muitas pesquisas estarem voltadas a compreender e melhorar as propriedades dos polímeros biodegradáveis, poucas visam estudar os diferentes processos de degradação desses materiais. Desse modo, esta pesquisa tem por objetivo avaliar o processo de digestão anaeróbia em duas fases de um polímero biodegradável à base de fécula de mandioca, para determinar a concentração ideal na digestão para que se obtenham os melhores resultados relacionados com a degradação e produção de energia no formato de metano e hidrogênio.

2. Material e Métodos

2.1. Substrato para digestão

O polímero à base de fécula de mandioca (PFM) foi adquirido de uma empresa do ramo de produção de copos e bandejas biodegradáveis que utiliza

fécua de mandioca como matéria-prima para produção dos polímeros. Do referido material, removeu-se uma fina membrana que o impermeabiliza, seguido de uma etapa de processamento do polímero até que as partículas tivessem tamanho inferior a 1 cm². Posteriormente, realizou-se a diluição do material em água nas concentrações determinadas para cada experimento, conforme especificado a seguir.

2.2. Inóculo

O inóculo de culturas mistas foi obtido de biodigestor rural empregado no tratamento de água residuária de suinocultura, onde os animais apresentavam estágio de terminação. Em comparação com culturas puras, inóculos mistos podem ser mais adequados, principalmente para efeitos sinérgicos sobre a produção de hidrogênio (PATEL et al. 2014). Além disso, culturas mistas apresentam menor necessidade de ambientes assépticos e proporcionam maior facilidade de controle do processo se comparado a monoculturas. Como complemento, podem produzir hidrogênio a partir dos mais diversos resíduos orgânicos, dos quais esses microrganismos podem ser isolados (LUKAJTIS et al. 2018).

A fração de inóculo destinada ao reator acidogênico foi submetida a tratamento térmico de 100 °C por período de 30 minutos, de modo que se inibisse o desenvolvimento de microrganismos produtores de metano, conforme faixa recomendada por Chang et al. (2011), Pendyala et al. (2012) e Penteado et al. (2013). O pré-tratamento térmico é a tecnologia mais empregada para o tratamento da microflora mista quando se tem interesse em bactérias acidogênicas produtoras de hidrogênio (WONG et al. 2014; ZUMAR BUNDHOO et al. 2015).

2.3. Reatores e Condições Experimentais

O reator acidogênico foi construído em aço inoxidável, apresentando volume útil de 3,8 litros e volume total de 5 litros. A alimentação foi realizada de forma semicontínua, com entradas de substrato em volume de aproximadamente 2,1 mL a cada 4 minutos, com uso de bomba dosadora automática que levava o substrato contido em um recipiente, agitado mecanicamente, com uma mangueira que ia até o fundo do reator. O reator possuía um sistema de agitação a fim de garantir a homogeneização da solução e otimizar o acesso dos microrganismos ao PFM,

acionado a cada duas horas por período de dez minutos, com velocidade de cinquenta rotações por minuto (RPM) para que não houvesse cisalhamento dos grânulos de células ou perturbação no sistema.

O reator metanogênico foi construído em PVC (Policloreto de Vinil), e apresentou volume total de 12 L, com volume útil de 10 L, sendo seu modelo hidráulico considerado tubular, sem mistura longitudinal. O reator também continha uma mangueira conduzida até o fundo do reator, por onde o substrato advindo da saída do reator acidogênico era alimentado de forma ascendente uma vez ao dia (volume de 500 mL, manualmente).

A coleta e a quantificação do gás para ambos os reatores foram realizadas por meio de aferição diária do deslocamento vertical de gasômetros ligados aos reatores e localizados externamente às estufas. O efluente que saía dos reatores foi conduzido por mangueiras que formavam sifões, de modo que o gás não se perdesse juntamente com o substrato. Além disso, os compostos foram coletados em uma caixa de saída para posterior análise e caracterização.

Cada reator foi mantido dentro de uma estufa, ambos com temperatura controlada em fase mesofílica, a 37°C ($\pm 1,0$). A fase mesofílica é amplamente empregada em sistemas de produção de biogás, porém, diversos trabalhos relatam o incremento na produção de hidrogênio para digestão acidogênica (ROY et al. 2012; ARIMI et al. 2015; ALEMAHDI et al. 2015; LAVAGNOLO et al. 2018).

O pH de ambos os reatores foi monitorado e controlado através de titulação e posterior correção com utilização de bicarbonato de sódio. Definiu-se como faixa de pH para o reator acidogênico entre 5,0-6,0, conforme pesquisas anteriores (KIM et al. 2008; DINESH et al. 2018; LAVAGNOLO et al. 2018). Por outro lado, o pH do reator metanogênico foi mantido na faixa de 7,0 a 8,0 (MAO et al. 2015; ZHAI et al. 2015; SYAICHURROZI et al. 2018).

Em geral, a maioria dos estudos voltados à fermentação acidogênica apresentam Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) extremamente baixos (PAKARINEN et al. 2011; CAPPAL et al. 2014). Para o reator acidogênico, definiu-se TRH de cinco dias, com base em pesquisas que utilizam reatores que empregam o sistema de agitação no tratamento dos mais distintos resíduos (LIU et al. 2008; LUO et al. 2010; CHEN et al. 2012; CORNELI et al. 2016; ALGAPANI et al. 2018).

Ainda, levou-se em consideração o fato de que o presente reator não apresentava sistema de imobilização de lodo e que a taxa de crescimento e a multiplicação das culturas deveriam ser superiores à entrada de substrato, mas

inferior ao tempo de multiplicação de microrganismos metanogênicos, que, por sua vez, poderiam competir com os microrganismos acidogênicos (EUN et al. 2004).

Definiu-se o TRH de 20 dias para o reator metanogênico, com base na remoção de sólidos voláteis e produção de biogás durante a fase de adaptação. Tal tempo foi superior à fase lag e à multiplicação da maioria dos microrganismos metanogênicos (DING et al. 2017; ALGAPANI et al. 2018).

Após considerar-se que quase a totalidade do polímero é baseada em sólidos voláteis (SV), compostos principalmente de açúcares totais, definiram-se as concentrações de polímero em 8 g/L, 10 g/L, 12 g/L e 14 g/L (base úmida) ou 7,12 g/L, 8,90 g/L, 10,68 g/L e 12,46 g/L (base seca), respectivamente. Esses valores foram definidos a partir dos melhores resultados obtidos no experimento realizado no Cap. 1 e em pesquisa já desenvolvida por Cremonez et al. (2016).

Cada tratamento de concentração de sólidos, após a fase de adaptação e acondicionamento, foi submetido à experimentação por período de 20 dias. Foi realizado um TRH completo para o reator metanogênico e cinco TRHs no reator acidogênico. Na Figura 25, visualiza-se o esquema construtivo dos reatores e estufas empregados nesta pesquisa.

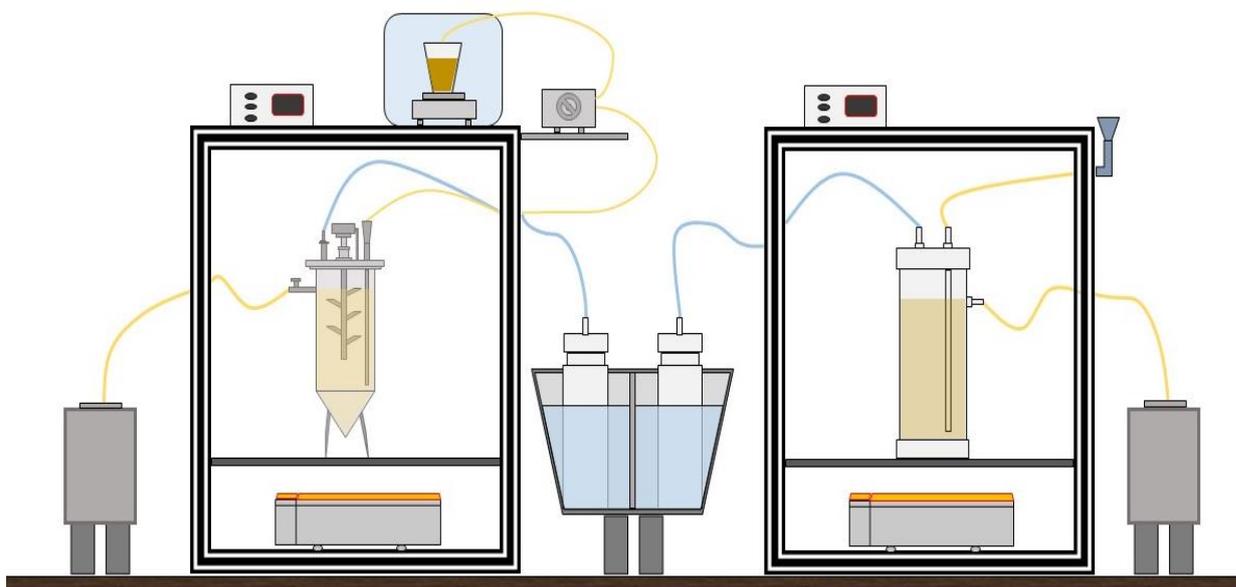


Figura 25 Esquema construtivo do sistema de duas fases empregados nesta pesquisa. Esquerda: reator acidogênico; Direita: reator metanogênico.

2.4. Avaliação de Parâmetros para as variáveis-resposta

2.4.1. Substrato e Efluente

As metodologias utilizadas para a caracterização do inóculo e do PFM e suas respectivas referências, antes e após o processo de biodigestão, podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 Métodos empregados para determinação dos parâmetros utilizados para a caracterização do inóculo, PFM e efluente dos reatores

Parâmetro	Método
Potencial hidrogeniônico (pH)	4500-H* / APHA, 1995
Sólidos Totais (ST)	2540-B / APHA, 1995
Sólidos Totais Voláteis (SV)	2540-E / APHA, 1995
Sólidos Totais Fixos (SF)	2540-E / APHA, 1995
Acidez Volátil (AV)	SILVA, 1977
Alcalinidade Total (AT)	SILVA, 1977
Alcalinidade Parcial (AP)	SILVA, 1977
Alcalinidade Intermediária (AI)	SILVA, 1977
Açúcares Totais	DUBOIS et al. 1956

2.4.2. Volume e composição de biogás para os reatores Acidogênico e Metanogênico

O volume de biogás gerado nos biodigestores foi quantificado pela medição do deslocamento vertical dos gasômetros e posterior correção para Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

Alíquotas do biogás foram coletadas com o auxílio de ambolas gasométricas diretamente da mangueira que liga a saída de biogás do reator ao gasômetro para determinar a composição do biogás produzido. Os constituintes do biogás (hidrogênio, dióxido de carbono e metano) foram determinados por cromatografia gasosa em sistema Shimadzu® 2010, equipado com coluna capilar Carboxen® 1010 plot (30 m x 0,53 mm x 0,30 µm). O argônio com vazão de ar de *make-up* de 8 mL/min foi utilizado como gás de arraste. Foram injetados 500 µL de amostra e a temperatura do injetor foi ajustada para 200 °C. A detecção foi realizada em detector de condutividade térmica (TCD), à temperatura de 230 °C. O forno foi programado para operar à temperatura inicial de 130 °C e aquecido a 135 °C a uma taxa de 46 °C/min durante seis minutos (PENTEADO et al., 2013).

2.4.3. Perfil de ácidos orgânicos para o Reator Acidogênico

A quantificação dos ácidos orgânicos acético, butírico, propiônico, fórmico e láctico foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em sistema Shimadzu® equipado com Coluna Aminex® HP-87H (300 mm x 7,8 mm Bio-Rad), forno CTO-20A a temperatura de 64 °C, controlador CBM-20A, detector UV com arranjo de diodos SPD-20A em comprimento de onda de 208 nm e bomba LC-20AT. A fase móvel foi composta por água ultrapura Milli-Q (Millipore®) acidificada com 0,005 M de H₂SO₄ em fluxo de 0,5 mL/min e volume de injeção de 20 µL (LAZARO et al., 2012; PENTEADO et al., 2013).

2.4.4. Caracterização Microbiológica do Inóculo

O isolamento de microrganismos foi direcionado para aqueles que são anaeróbios e mesofílicos. Assim, foram inoculados 200 µL do inóculo em tubo de ensaio contendo 10 mL de meio LB (Luria Bertani) líquido e incubado em jarra de anaerobiose por 48 horas a 35 °C em estufa BOD para enriquecimento da amostra e seleção de microrganismos tolerantes a anaerobiose. A partir desse cultivo, colônias isoladas foram transferidas através de uma alça microbiológica para placas de petri contendo meio LB ágar. As placas foram novamente incubadas em jarra de anaerobiose por 48 horas a 35 °C. Após o cultivo, colônias isoladas foram purificadas pela técnica de esgotamento em placas em meio LB ágar por 48 horas a 35 °C. A partir das colônias isoladas, as bactérias foram crescidas em meio LB líquido, novamente por 24 horas a 35 °C e submetidas a extração de DNA.

Para a análise molecular, 1,5 mL das diferentes culturas bacterianas foram crescidas até fase estacionária e centrifugados por quatro minutos a 13.000 rpm 12.000 x g, à temperatura ambiente. O precipitado de células obtido foi usado para extração de DNA total Wizard (Promega®) seguindo as recomendações do fabricante. Após a extração, o DNA foi quantificado por eletroforese em gel de agarose por comparação com 5 µL (1µg) de DNA padrão ladder 100 pb.

A PCR para amplificação parcial do gene 16S rRNA, foi realizada com os *primers* universais 27F (AGAGTTTGATCCTGGCTCAG) e 1492R

(CGGTTACCTTGTTACGACTT), que têm se mostrado úteis no estabelecimento de relações filogenéticas entre espécies de Eubactérias (WEISBURG et al., 1991).

As condições de reação foram um passo de 95 °C por dois minutos, seguido de 35 ciclos de 95 °C por 40 segundos para desnaturação, 51 °C por 40 segundos para anelamento dos *primers* e 72 °C por um minuto para a extensão, além de um passo final de 10 minutos a 72 °C. A reação de PCR com volume final de 30 µL foi realizada em termociclador SimpliAmp da marca Applied Biosystems®.

As quantidades dos reagentes utilizados na PCR foram as recomendadas pelo fabricante da enzima Taq DNA polimerase e está representada a seguir: 3µL de tampão 10X 1 µL de solução de dNTP (10mM cada base), 0,5 µL de MgCl²⁺ (25 mM), 1 µL de cada um dos dois *primers* (10 mM), 0,5 µL de Taq DNA Polimerase (5 U/µL), 3 µL de DNA (10 ng/µL) e H₂O ultrapura para completar o volume final. A confirmação da amplificação do gene ocorreu através da presença de uma banda de 1500 pb no gel de agarose 1% preparado com TBE 1X.

O produto do PCR foi purificado utilizando-se metodologia com PEG 8000 e preparado para envio para empresa especializada em sequenciamento automatizado de DNA, utilizando-se o *primer* direto (F). As sequências foram analisadas com o algoritmo *nucleotide BLAST* (*Basic Local Alignment Search Tool*) no sítio do NCBI (*National Center for Biotechnology Information*) para encontrar sequências similares. As sequências selecionadas no *BLAST* foram utilizadas para o alinhamento e edição das bases sequenciadas incorretamente. Após a edição, as sequências foram analisadas novamente no *BLAST* para identificação molecular das espécies isoladas.

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 6, pode-se visualizar a caracterização do inóculo e do PFM, utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. A partir das análises realizadas constatou-se que o PFM apresentou baixo teor de umidade e elevado teor de sólidos voláteis presentes na fração de sólidos totais. Ainda, visualizou-se alto teor de açúcares totais, os quais são compostos que apresentam elevada degradabilidade e alto potencial de produção de biogás, principalmente em fase acidogênica (KIM et al. 2006; CHEN et al. 2005; GUO et al. 2010). O inóculo apresentou pH próximo da neutralidade, e alcalinidade quase seis vezes superior à concentração de ácidos

voláteis, o que contribuiu na estabilidade do pH, mesmo que um elevado volume de ácidos fosse gerado.

Tabela 6 Parâmetros realizados nos componentes de entrada dos tratamentos estudados (inóculo e PFM)

	Inóculos		PFM
pH	7,20	Açucares Totais (%)	83,13
Alcalinidade Total (mg/L)	3965	ST (%)	89,05
Alcalinidade Parcial (mg/L)	803	SV (%)	88,85
Alcalinidade Intermediária (mg/L)	3162	SF (%)	0,20
Acidez Volátil (mg/L)	703	-	-
Relação AV/AT	0,177	-	-
ST (%)	6,30	-	-

3.1. Reator Acidogênico

A partir da Tabela 7, podem-se visualizar os resultados obtidos para as médias das variáveis-resposta de cada um dos tratamentos estudados para o reator acidogênico, que serão discutidos nos itens a seguir.

Tabela 7 Médias para as variáveis respostas para cada um dos tratamentos estudados no reator acidogênico

Tratamento	Teores (%)		Médias de Produções Diárias (mL)			Médias da Remoção de Sólidos (%)		
	CH ₄	H ₂	Biogás	Meta no*	Hidrogênio*	Totais	Voláteis	
Acidogênico	8g	31,92 ± 19,85	29,37 ± 16,65	213,42 ± 55,53	68,12	62,68	30,29 ± 5,29	35,22 ± 8,47
	10g	29,29 ± 9,58	43,17 ± 7,85	311,26 ± 52,05	91,17	134,37	34,23 ± 9,70	27,90 ± 7,93
	12g	24,75 ± 11,71	34,17 ± 11,29	251,45 ± 63,90	85,92	85,92	30,36 ± 8,92	20,35 ± 8,00
	14g	27,85 ± 6,73	37,54 ± 9,47	214,23 ± 67,95	59,66	80,42	27,71 ± 11,63	14,99 ± 9,33
Tratamentos	Biogás		CH ₄ * L/kgSV	H ₂ *		PCI** kJ/KgSV		
Acidogênico	8g	39,03 ± 10,36		12,46	11,46		643,59	
	10g	46,17 ± 7,94		13,52	19,93		793,71	
	12g	31,21 ± 7,93		7,72	10,66		444,21	
	14g	22,79 ± 7,23		6,35	8,56		362,40	

* Valores baseados nas médias obtidas para os teores de CH₄ e H₂.

** Poder Calorífico Inferior (PCI), baseados nos valores referência de 142 mJ/kg e 56 mJ/kg para H₂ e CH₄, respectivamente, segundo Lam e Lee (2011).

3.1.1. Caracterização microbiológica

Duas espécies de bactérias distintas foram identificadas com relação à caracterização microbiológica do inóculo utilizado no reator acidogênico após tratamento térmico. Após extração do DNA, foi possível amplificar o gene 16S. Os fragmentos amplificados apresentaram aproximadamente 1500 pares de base (pb) de comprimento e, no sequenciamento, foram obtidas sequências que variaram de 878 a 889 pb.

O sequenciamento revelou que uma das bactérias pertence ao subgrupo do *Bacillus subtilis*, com 100% de identidade com *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis*, *B. velezensis* e *B. siamensis*, enquanto a outra pertence ao subgrupo do *Bacillus cereus*, apresentando 100% de identidade com *B. cereus*, *B. thuringiensis* e *B. anthracis*.

Estas espécies de *Bacillus* possuem a capacidade de competir com outros microrganismos para produzir moléculas bioativas, tais como *acil-Homosserina lactonases*, que contribui para sua sobrevivência quando as culturas mistas são usadas no tratamento de efluentes orgânicos (KUMAR et al., 2015). Muri et al. (2018), Łukajtis et al. (2018) e Prakash et al. (2018) afirmam que bactérias do gênero *Bacillus* e *Clostridium* são bactérias gram-positivas em forma de bastonetes que estão associadas à conversão de carboidratos em hidrogênio e ácidos voláteis em níveis industriais.

Bacillus sp. ainda são considerados interessantes para resolver problemas relacionados a inibidores fermentativos durante o processo de digestão anaeróbia, além de atuarem como consumidores de oxigênio, garantindo condições anaeróbias favoráveis para outras culturas anaeróbias estritas (SRIVASTAVA et al., 2018).

Trabalhos de Goud et al. (2014), os quais visaram elevar a produção de hidrogênio com digestão de cargas orgânicas elevadas de resíduos de alimentos, compararam a atividade de três microrganismos já isolados: *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas stutzeri* e *Lisinibacillus fusiformis*. O sistema que utilizou *B. subtilis* apresentou as maiores produções de hidrogênio e elevada produção de ácidos voláteis, com alto teor de ácido acético. Comportamento semelhante foi observado nesta pesquisa.

Trabalho realizado por Dhanasekar e Jonesh (2018) objetivou identificar novas cepas produtoras de hidrogênio em culturas mistas para biodigestão de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, bem como a cepa *Bacillus subtilis*

AuChE413. Os autores registraram elevado desempenho na produção de hidrogênio, com a utilização de uma variedade de açúcares e biomassas celulósicas. A estirpe isolada é gram-positiva em forma de haste, sendo considerado um microrganismo anaeróbio facultativo, realizando bem suas atividades em presença ou ausência de oxigênio. Os resultados alcançados pela pesquisa foram de 55,2 mLH₂/gSS, e teores de hidrogênio que alcançaram 43,11%, em temperatura de 37 °C. Outra característica positiva citada pelos mesmos autores é que o *B. subtilis* identificado é altamente específico em degradar o amido, o que condiz com esta pesquisa, visto que o mesmo é o principal constituinte do PFM. Além disso, o microrganismo não tem capacidade para produzir sulfeto de hidrogênio, gás que em soluções aquosas apresenta alta corrosividade, impedindo a utilização direta do biogás em caldeiras ou motores de combustão.

Ma et al. (2017) realizaram digestão anaeróbia em pesquisa com vista a produzir hidrogênio e avaliar diferentes sistemas de imobilização de células e sinergismo de cultura mista de *Bacillus cereus* e *Brevumdimonas naejangsanensis*. Os autores obtiveram produção de 1,50 mol H₂/mol glicose. Zhang et al. (2014) afirmam que *Bacillus cereus* têm elevada capacidade de hidrolisar o amido pela liberação de amilase e fermentação da glicose em H₂, mesmo em bioresíduos ricos no carboidrato, tendo como coprodutos o ácido acético e etanol.

Trabalho de Patel (2011) investigou quatro linhagens de *Bacillus*, visando transformar glicose em hidrogênio e polihidroxibutirato (PHB) em dois estágios, e obteve, para regimes de digestão em batelada, 1,67-1,92 mol H₂/mol de glicose para *Bacillus thuringiensis* EGU45 e *Bacillus cereus* EGU44. Patel et al. (2014) utilizaram culturas mistas de *B. cereus* e *E. cloacae*, com digestões em regime batelada, em pH 7 e temperatura em fase mesofílica e concluíram que a influência sinérgica dos microrganismos pode oferecer grande potencial na produção de hidrogênio por culturas mistas, com resultado de até 3 mol H₂/mol glicose.

A partir da literatura, considera-se que os microrganismos identificados no inóculo do reator acidogênico apresentam grande potencial para produção de hidrogênio molecular e se enquadram nos parâmetros controlados no processo como compatíveis para o desenvolvimento da cultura mista.

3.1.2. PH e produção de Ácidos Voláteis no Reator Acidogênico

Desde o início do processo de biodigestão, buscou-se manter a estabilidade do reator e otimizar a atividade microbiológica através do controle do pH. Para isso, utilizou-se bicarbonato de sódio, com vistas ao tamponamento de ácidos voláteis gerados em grandes quantidades devido ao elevado grau de solubilização e à degradação do biopolímero, que ocorre, principalmente, pela elevada concentração de açúcares totais. Na Figura 26, pode-se visualizar o perfil do pH para o reator de fase acidogênica durante todo o período de estabilização e adição das concentrações de PMF avaliadas.

Após o período de estabilização e aclimação dos microrganismos, no qual iniciou-se o primeiro tratamento (58^o dia), não ocorreram variações bruscas de pH. Assim, constatou-se que, durante todo o período de experimentação, os níveis foram mantidos em condições propostas (inferior a pH 6). Verificou-se também que a amplitude de pH em praticamente todo o período foi relativamente baixa, mantida entre pH 5 e 6.

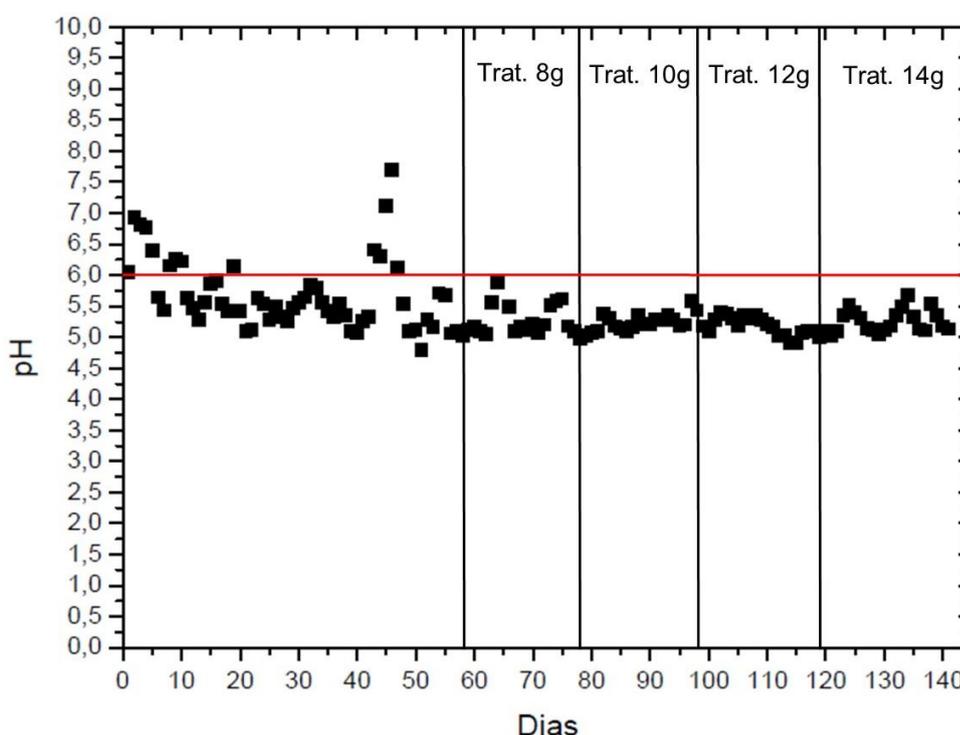


Figura 26 Perfil do pH no tempo para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.

A partir da Figura 27, pode-se visualizar o perfil de produção de ácidos voláteis em cada um dos tratamentos estudados. Notou-se que, com o incremento

na carga de biopolímero nos tratamentos, a produção de ácidos voláteis também aumentou.

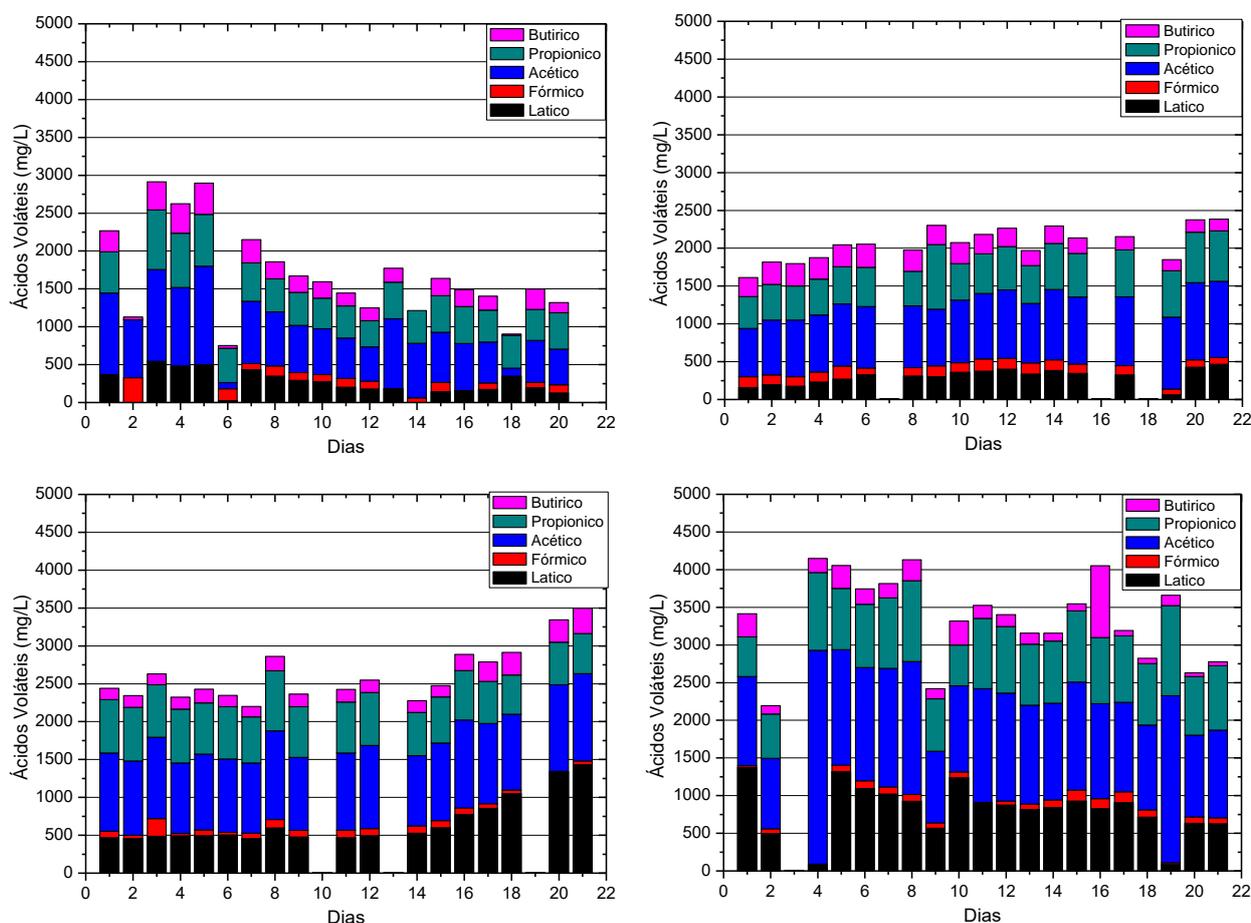


Figura 27 Produção de ácidos orgânicos nos tratamentos estudados. Tratamento 8g (superior esquerdo); Tratamento 10g (superior direito); Tratamento 12g (inferior esquerdo); Tratamento 14g (inferior direito).

No processo de digestão ácida, o gás hidrogênio normalmente é produzido por vias de ácido acético e butírico, conforme Reações 1 e 2, respectivamente (BARCA et al. 2015; XIA et al. 2016; WEI et al. 2018). Traços desses ácidos foram encontrados em todos os tratamentos estudados. O ácido acético foi o ácido predominante em todos os tratamentos, correlacionando, conforme a Tabela 7, teores de hidrogênio molecular encontrados em todos os tratamentos.

Apesar de concentrações mais elevadas de ácido acético nos tratamentos mais concentrados (12 g e 14 g), os maiores percentuais de hidrogênio foram verificados no tratamento de concentração de 10 g. Isso ocorreu porque os teores de outros ácidos também foram elevados nos tratamentos mais concentrados, de modo que alguns deles consumiram o hidrogênio para sua formação. No caso do ácido

propiónico, a reação bioquímica de geração apresenta o consumo de hidrogênio (Bakonyi et al. 2017), conforme Reações 3 e 4.

- 1) $C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2HCO_3^- + 4H_2 + 4H^+$
- 2) $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2HCO_3^- + 2H_2 + 3H^+$
- 3) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O$
- 4) $C_3H_6O_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH + H_2O$

Segundo Ferraz Jr. et al. (2014), crescentes concentrações de ácido propiónico indicam redução de hidrogênio e sobrecarga do sistema, pois esse composto ainda precisa ser degradado em ácidos intermediários antes de sua completa degradação. Além disso, a parte não dissociada desses metabólitos solúveis permeia a membrana celular e se dissocia nas células. Portanto, pode perturbar o equilíbrio fisiológico de bactérias produtoras de hidrogênio por precisar de energia para realizar a manutenção e restaurar seu equilíbrio (WANG et al. 2008).

Em relação ao incremento na geração de ácido láctico nos tratamentos 12 g e 14 g, apesar de apresentar saldo nulo de hidrogênio, a presença de bactérias produtoras de ácido láctico atua como supressoras da produção de hidrogênio, pois a produção de ácido láctico compete com a geração do gás, além de liberar toxinas que inibem bactérias produtoras de hidrogênio e contribuem para os baixos teores encontrados nesses tratamentos (NOORI SAADY et al. 2013; ZUMAR BUNDHOO e MOHEE 2016). A presença dessas bactérias é comum quando se empregam lodos e inóculos mistos.

Além dessas informações, segundo Wellinger (1997) e Kryvoruchko et al. (2009), quando a concentração total de ácidos voláteis excede 3000 mg/L, como ocorrido no tratamento 14 g, uma possível inibição do processo de digestão anaeróbia pode ocorrer, independentemente da identidade dos ácidos. Fatores como esses podem estar associados ao decréscimo no volume de biogás, metano e hidrogênio produzidos nos tratamentos com maior concentração de PFM (Tabela 7). Mesmo para ácidos como o acético e butírico, que estão diretamente associados à produção de hidrogênio, o acúmulo significativo desses metabólitos solúveis pode inibir a atividade de produção de hidrogênio por força iônica ou por ácidos não

dissociados (CIRANNA et al. 2014; SRIKANTH e MOHAN, 2014; ELBESHISHY et al. 2017).

Em geral, os efeitos inibitórios na produção de biogás pelo aumento das concentrações de ácidos voláteis também já foram estudados em outras pesquisas. Zhang et al. (2012), estudando os efeitos inibitórios de diversas concentrações de ácidos acético e butírico, utilizando glicose como substrato, concluíram que os teores de produção de gás hidrogênio reduziram com o aumento da concentração de qualquer um dos dois ácidos. Tang et al. (2012) também afirmam que a produção de hidrogênio diminui substancialmente testando o aumento da concentração de ácido acético de 0 para 150 mmol/L. No trabalho realizado por Wei et al. (2018), com vistas a incrementar a produção de hidrogênio fermentativo pela remoção de ácidos voláteis por eletrodialise, os autores obtiveram resultados satisfatórios no que tange ao objetivo da pesquisa, pois mostraram que o acúmulo de ácidos prejudica a eficiência na produção do gás combustível.

3.1.3. Eficiência na Remoção de Sólidos para o Reator Acidogênico

A partir da Figura 28, pode-se visualizar o perfil de remoção de sólidos voláteis para os tratamentos estudados. Nenhum dos tratamentos apresentou, para a fase acidogênica, remoção de sólidos voláteis superior a 60% por dia. Tal resultado é esperado para um sistema de tratamento dividido em duas fases, em que os sólidos voláteis remanescentes no formato de ácidos orgânicos serão reduzidos por completo no reator metanogênico subsequente. Os tratamentos de menor concentração de adição de PFM (8 g e 10 g) apresentaram as maiores remoções de sólidos, tanto em percentual, quanto em valores absolutos.

Notou-se, a partir da análise dos perfis e desvios nas médias dos tratamentos, que a remoção de sólidos voláteis foi extremamente variável durante todo o processo de digestão em todos os tratamentos estudados. Apesar do sistema de agitação do reator acidogênico manter a velocidade que se enquadrou em faixa ideal (50-70 RPM) para reatores produtores de hidrogênio (DING et al. 2010), faixa essa que reduz o cisalhamento das formações de partículas de microrganismos, os reatores contínuos e semi-contínuos com sistemas de agitação apresentam desvantagens, tais como a lavagem da biomassa microbiana e conseqüente instabilidade no processo de digestão (ARIMI et al. 2015), o que pode ser a resposta para as variações nas remoções de sólidos.

O estudo de formas de imobilização do inóculo como sistemas de leito fixo, com uso de biofilmes ou com reatores UASB (*Up-flow Anaerobic Sludge Blanket*), pode ser uma alternativa cujo objetivo seja atingir a estabilização do processo e redução do Tempo de Retenção Hidráulica (BHARATHIRAJA et al. 2016). A possibilidade de redução do TRH pela imobilização do inóculo, além de garantir a permanência das células no reator, impede o desenvolvimento e a multiplicação de microrganismos indesejáveis que, em sua maioria, apresentam tempo de duplicação de células superior ao das bactérias acidogênicas.

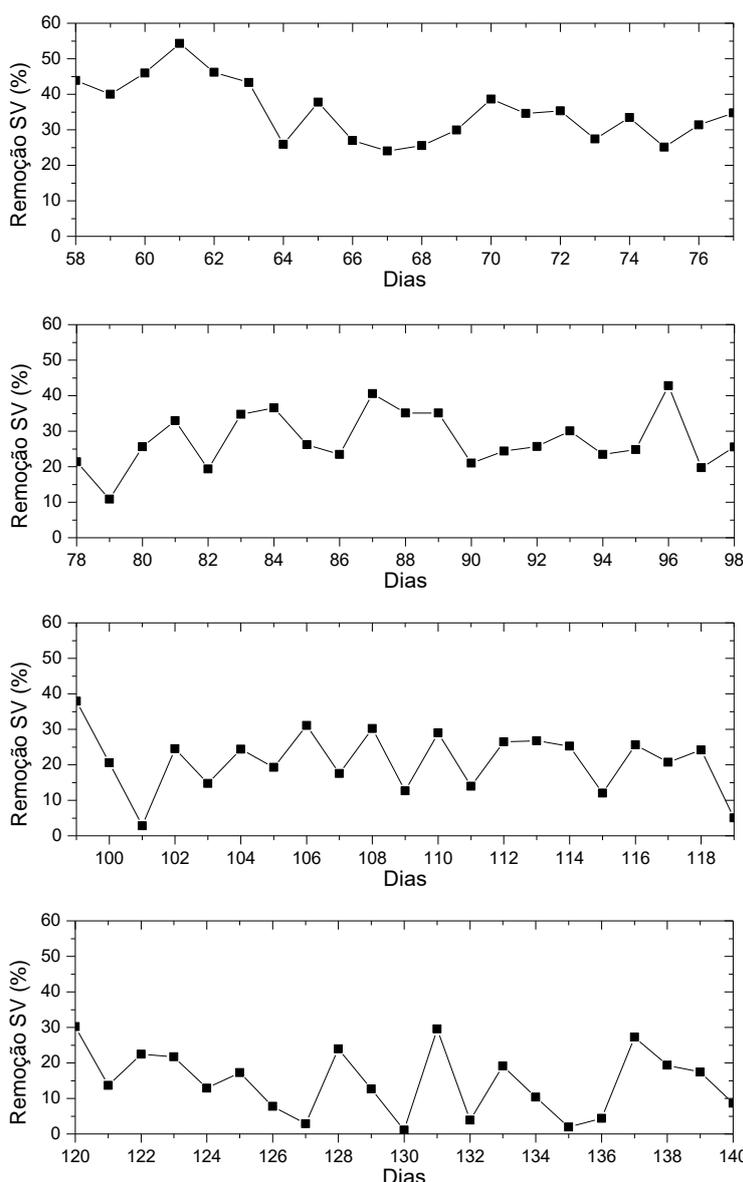


Figura 28 Perfil da remoção de Sólidos Voláteis para o reator acidogênico. De cima para baixo, Trat. 8 g, 10 g, 12 g e 14 g, respectivamente.

Apesar de diversos trabalhos relatarem a relação da imobilização das células com a estabilidade do processo ou produção de hidrogênio, Bharathiraja et

al. (2016) afirmam que resultados inconsistentes e totalmente diferenciados são obtidos para processos de biodigestão anaeróbia com sistemas de reatores semelhantes. Assim, há a garantia de que a estabilidade do processo depende mais das propriedades microbianas, tais como tipo de substrato e condições ambientais do que das configurações dos reatores.

Pode-se atrelar a mudança gradativa quanto à redução das remoções médias de sólidos, conforme o aumento da concentração do PFM nos tratamentos estudados, a uma possível sobrecarga de açúcares presentes em elevado percentual no PFM, além dos elevados níveis de ácidos voláteis produzidos (Figura 27) e derivados da degradação desses açúcares. Elevadas concentrações de ácidos voláteis, mesmo com pH controlado, podem inibir atividades de bactérias acidogênicas (ELBESHBISHY et al. 2017).

3.1.4. Produção de Biogás no Reator Acidogênico

O perfil e a produção acumulada de biogás no período e tratamentos estudados para o reator acidogênico podem ser visualizados nas Figuras 29 e 30.

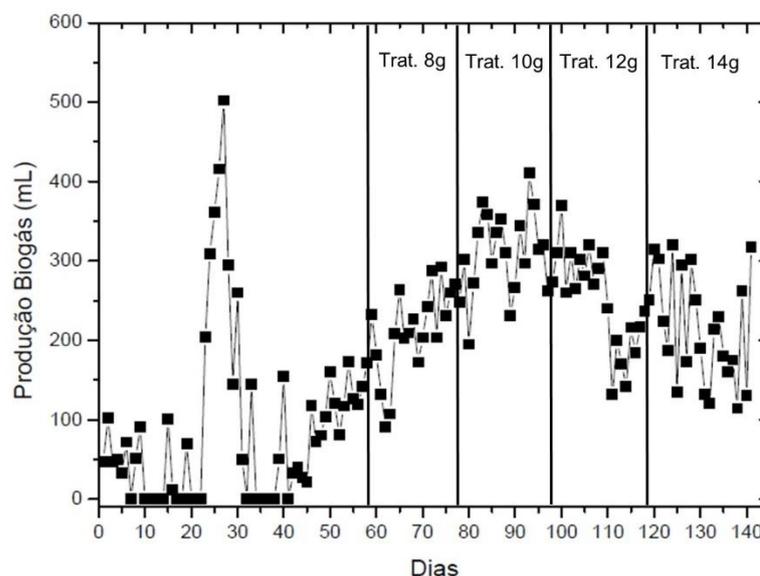


Figura 29 Perfil da produção de biogás para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.

Constatou-se que, para o perfil de produção de biogás, apesar da tendência de produção crescente nos tratamentos com 8 g e 10 g de PFM e posterior decréscimo com o aumento das cargas, houve uma variação diária considerável com pontos dispersos durante todo o processo de digestão. Conforme a Tabela 7, o

tratamento com 10 g de PFM apresentou a maior média para produção diária dentre os tratamentos estudados. Esses dados são compatíveis com resultados visualizados para remoção de sólidos voláteis. Com relação à produção acumulada de biogás, este tratamento apresentou o maior rendimento em relação aos demais.

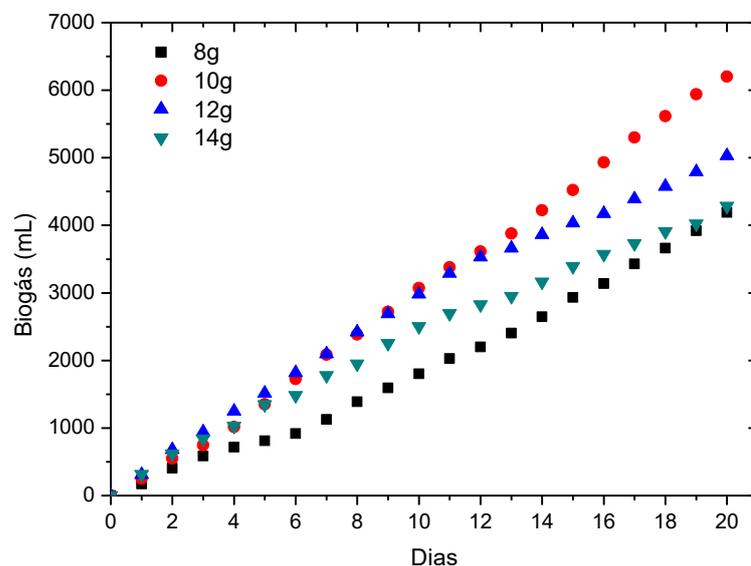


Figura 30 Produção acumulada de biogás para o reator acidogênico nos tratamentos estudados.

A partir da Figura 31, pode-se visualizar os perfis dos teores de metano e hidrogênio presentes no biogás de cada um dos quatro tratamentos estudados. Assim como o perfil de biogás e a remoção de sólidos, o teor de cada composto que compõe o biogás varia consideravelmente dentro do mesmo tratamento. O ensaio com 10 g de PFM apresentou os maiores e mais estáveis teores de hidrogênio em sua composição (43,17%) e maior quantidade de biogás (46,17 mL/gSV), metano (13,52 mL/gSV) e hidrogênio (19,9 3mL/gSV) por carga de sólidos voláteis adicionada (Tabela 7).

A composição do biogás obtido para os tratamentos está diretamente relacionada à concentração de substrato, rico em açúcar, na quantidade de ácidos voláteis gerados diariamente e nas pressões parciais de hidrogênio presentes no reator, fatores os quais podem contribuir ou inibir o metabolismo dos microrganismos de interesse. Os teores de hidrogênio encontrados nos tratamentos estudados são elevados se considerada a não imobilização de células e elevado TRH empregado no reator. Baseando-se nos níveis de metano, também produzidos, parte do hidrogênio produzido pode ter sido consumido por *Archeas* metanogênicas hidrogenotróficas, impedindo talvez a obtenção de teores ainda maiores.

Comparando-se com valores referência encontrados em literatura para outros compostos e processos, Lin e Chang (2004), trabalhando com Glicose (20 gDQO/dm³) em reator de mistura completa, pH 6 e TRH de 6 horas obtiveram teor de hidrogênio de 43%. Kotsopoulos et al. (2006) utilizaram glicose em concentração de 4,85 gDQO/dm³, em reator UASB e TRH de 26,7 horas e obtiveram teor de 55% de hidrogênio na composição do biogás. Zhu et al. (2008) realizaram digestão em dois estágios de resíduos amiláceos de batata e obtiveram teores de hidrogênio de 45% no biogás, quando operaram em reator de fluxo contínuo com TRH de 6 horas. Wang et al. (2017) trabalharam com fécula de mandioca crua, resíduo de composição semelhante ao estudado neste trabalho, em reatores de regime batelada, e obtiveram teor de hidrogênio de 61%.

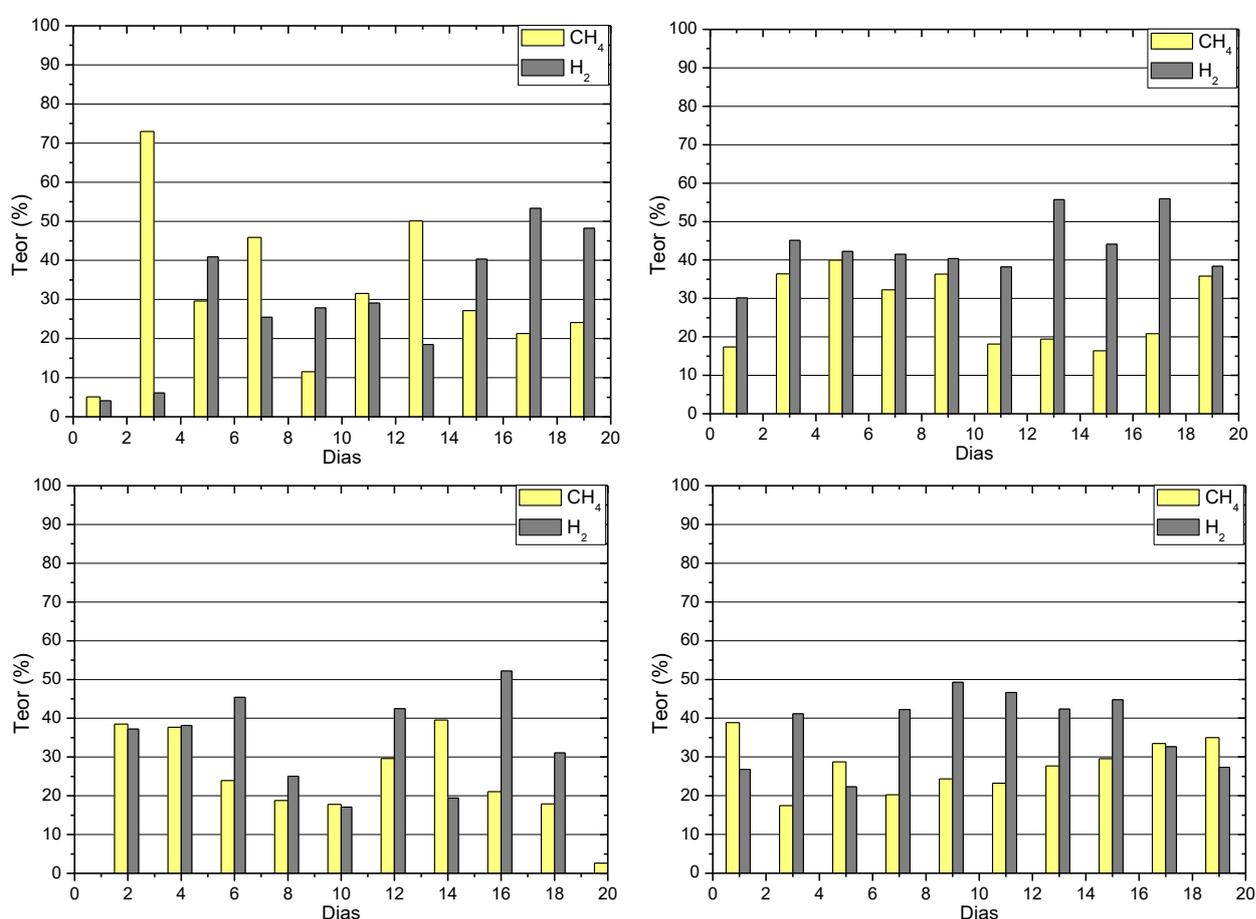


Figura 31 Composição do biogás produzido no reator acidogênico nos tratamentos estudados. Tratamento 8g (superior esquerdo); Tratamento 10g (superior direito); Tratamento 12g (inferior esquerdo); Tratamento 14g (inferior direito).

Consideram-se os valores obtidos nesta pesquisa inferiores aos da maioria dos trabalhos encontrados em literatura com relação ao rendimento volumétrico de hidrogênio por massa de polímero adicionado, utilizando outras fontes amiláceas.

Ghimire et al. (2015) trabalharam com a digestão de resíduos amiláceos de batata e abóbora, juntamente com esterco de búfalo, em regime batelada, e obtiveram rendimento de hidrogênio de 135,6 mL/gSV. Jiang et al. (2017) utilizaram os resíduos de mandioca como substrato e obtiveram produção de 2,38 mmol/g ST (53 mL/g) adicionados. Na pesquisa, considerou-se o TRH de 30 dias como ideal para o processo, em sistema de reator com agitação e temperatura em fase termofílica. Massanet-Nicolau et al. (2013) avaliaram a eficiência de um sistema de tratamento de duas fases em comparação a um sistema de fase única, ao delimitarem como TRH total de 12 e 20 dias, e realizarem a degradação de pelotas de batata, observaram rendimento máximo de hidrogênio de 7,48 mL/gSV.

Su et al. (2009), na realização de testes de biodigestão para produção de hidrogênio utilizando amido como matéria-prima, obtiveram valores de rendimento que variaram de 84,4 até 276,1 mL/g de amido. O trabalho de Zhu et al. (2008) utilizou o processo de digestão anaeróbia em dois estágios de resíduos amiláceos de batata, a operação ocorreu com reatores de mistura completa, e obtiveram rendimentos de hidrogênio da ordem de 30-68 mL/gSV. Corneli et al. (2016), ao realizarem digestão de farelo de trigo, em sistema de separação de fases ácida e metanogênica em regime batelada, com TRH de 4 dias para o reator acidogênico, obtiveram rendimento de hidrogênio de 18,9 mL/gSV. Já, em trabalho realizado por Lavagnolo et al. (2018), para a digestão com as fases ácida e metanogênica separada, em regime batelada, avaliaram a variação do pH na fase acidogênica para digestão de fração orgânica de resíduos sólidos urbanos e obtiveram produção de hidrogênio de 29,8 mL/gSV.

Ainda assim, vale ressaltar que os valores referência encontrados em outras pesquisas são extremamente variáveis, dependendo da tecnologia e substrato empregados, o que corrobora o fato de que a produção de hidrogênio ainda é variável e muito sensível às diferentes condições experimentais.

3.2. Reator Metanogênico

A partir da Tabela 8, podem-se visualizar os resultados obtidos para as médias dos parâmetros de cada um dos tratamentos estudados para o reator metanogênico.

Tabela 8 Médias para as variáveis respostas para cada um dos tratamentos estudados no reator metanogênico

Tratamentos	Teor (%)		Média de Produções Diárias (mL)			Média da Remoção de Sólidos (%)		
	CH ₄	H ₂	Biogás	Metano*	Hidrogênio*	Totais	Voláteis	
Metanogênico	8g	70,09 ± 6,59	8,27 ± 3,60	811,90 ± 108,71	569,06	67,14	38,36 ± 7,85	76,33 ± 3,89
	10g	76,62 ± 2,86	5,11 ± 1,44	1047,35 ± 182,52	802,48	53,52	46,08 ± 17,80	84,04 ± 6,48
	12g	58,66 ± 11,17	13,39 ± 8,52	734,80 ± 169,18	431,03	98,39	42,72 ± 15,44	68,70 ± 14,64
	14g	45,37 ± 9,07	20,76 ± 5,57	536,25 ± 118,05	243,3	111,33	60,11 ± 13,57	65,41 ± 7,88
Tratamentos	Biogás	CH ₄ *	H ₂ *	PCI**				
		L/kgSV		kJ/KgSV				
Metanogênico	8g	355,18 ± 45,34	248,95	29,37	10330,33			
	10g	325,16 ± 78,37	249,13	16,62	10176,02			
	12g	187,55 ± 54,45	110,02	25,11	4719,26			
	14g	104,49 ± 22,99	47,41	21,69	2171,40			

* Valores baseados nas médias obtidas para os teores de CH₄ e H₂.

**Poder Calorífico Inferior (PCI), baseados nos valores referência de 142 mJ/kg e 56 mJ/kg para H₂ e CH₄, respectivamente, segundo Lam e Lee (2011).

3.2.1. PH e relação AV/AT

O pH afeta diretamente o processo de biodigestão. Faixas ótimas de pH para digestão anaeróbia com ênfase na produção de biogás rico em metano são delimitadas próximas da neutralidade, conforme já discutido. A faixa ideal de pH está entre 6,4-7,6 (ANDERSON e YANG, 1992), 6,9-7,3 (METCALF, 2003), 6,8-7,2 (WARD et al. 2008), 6,8-7,4 (MAO et al. 2015), 7,5 (ZHAI et al. 2015), 7,0-8,0 (SYAICHURROZI et al. 2018). Em pesquisa, Zhou et al. (2016) afirmam que a depender da comunidade de microrganismos metanogênicos, o processo pode ocorrer de forma eficiente entre pH variando de 6,0-8,0. Essa faixa ideal é viável para o desenvolvimento das *Archeas* metanogênicas, sensíveis a variações bruscas de pH ocorridas principalmente pela geração de ácidos voláteis em etapas anteriores do processo de digestão. O controle de pH pela geração de ácidos voláteis se dá pela adição ou presença de alcalinidade no reator. A adição de alcalinidade em biodigestores na forma de bicarbonato ou hidróxido de sódio é uma prática preventiva já realizada em diversas pesquisas anteriores (PLAZA et al. 1996;

HAMZAWI et al. 1998; AGDAD e SPONZA, 2005), tendo-se como referência o valor de 0,5 como limite ideal para a relação entre AV/AT.

Na Figura 32, visualiza-se o perfil do pH e da relação de AV/AT no reator metanogênico durante todo o período de experimentação. Devido ao elevado TRH e ao controle de alcalinidade que garantem a entrada de pequenas carga de ácidos voláteis, o pH do reator metanogênico manteve-se estável e próximo da neutralidade durante todo o processo.

Pelo fato de o substrato de entrada ser um material composto majoritariamente de açúcares pré-digeridos no formato de ácidos orgânicos, a degradação ocorreu de forma rápida e eficiente e um equilíbrio foi alcançado para a relação AV/AT nos primeiros tratamentos.

A relação AV/AT se elevou consideravelmente, ao adentrar o período referente ao último tratamento (14 g de PFM), apesar de mantido o pH dentro da faixa considerada ideal, em decorrência da elevada concentração de ácidos voláteis na composição do substrato de entrada do reator, conforme já visualizado na Figura 27. Deve-se ainda considerar que nesse tratamento se elevaram também a concentração de ácidos de maior complexidade de digestão e a conversão em metano, como o ácido lático. Assim, indica-se o limite de carga para o reator mediante as configurações e parâmetros utilizados na presente pesquisa.

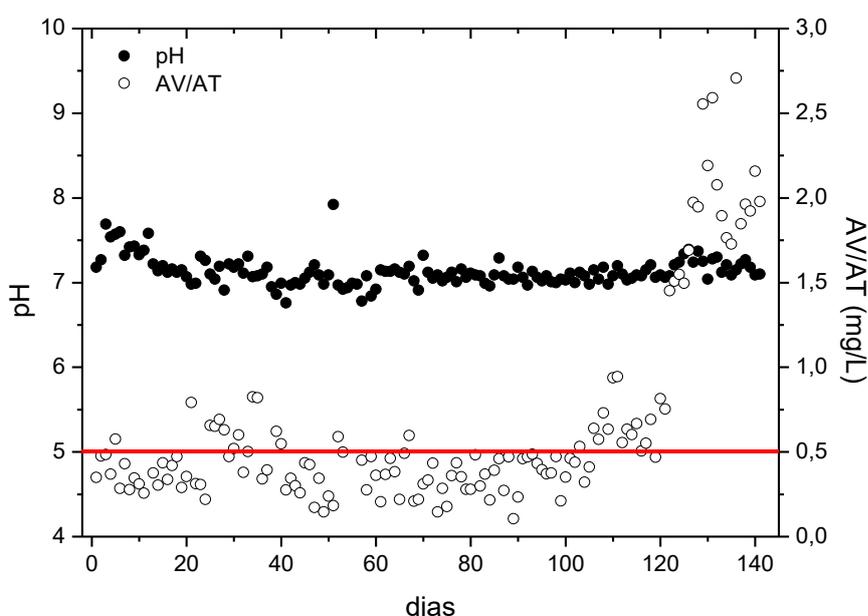


Figura 32 Perfil do pH e relação AV/AT no tempo para o reator metanogênico nos tratamentos estudados. A linha vermelha marca o limite máximo da relação AV/AT delimitado para condução experimental.

3.2.2. Eficiência para Remoção de Sólidos no Reator Metanogênico

A partir da Figura 33, pode-se visualizar o perfil de remoção de sólidos voláteis para cada um dos tratamentos estudados. A Tabela 8 ainda apresenta os valores médios referentes à remoção de ST e SV para cada um dos tratamentos. As maiores médias de remoção de SV foram obtidas pelos tratamentos 10 g e 8 g, respectivamente.

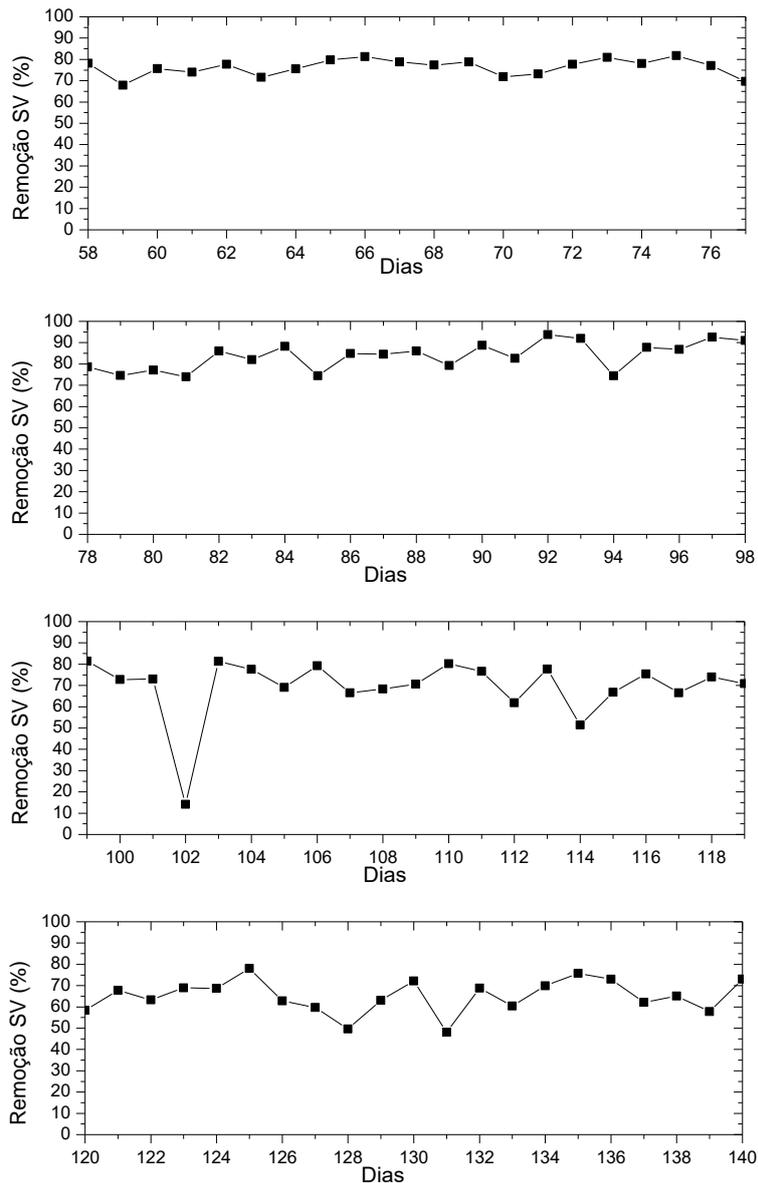


Figura 33 Perfil da remoção de Sólidos Voláteis para o Reator Metanogênico. De cima para baixo, Trat. 8 g, 10 g, 12 g e 14 g, respectivamente.

Os perfis de remoção de sólidos voláteis para os tratamentos apresentaram-se menos variáveis dentro dos tratamentos, ao contrário do reator ácido, a partir de elevados percentuais de remoção nos tratamentos com menor concentração de

PFM para valores de remoção menores, mas ainda assim consideráveis, para os tratamentos de maiores concentrações. A redução nas eficiências de remoção está relacionada à alta concentração e à maior complexidade dos ácidos voláteis presente nos tratamentos 12 g e 14 g.

A visualização de maior estabilidade para o reator metanogênico, principalmente nos tratamentos de menores concentrações, está relacionada ao TRH mais elevado que proporciona a multiplicação de células e renovação da cultura microbiana, visto que o reator não apresenta sistema de imobilização celular.

O afluente do reator metanogênico continha compostos já processados e reduzidos a ácidos voláteis. No caso dos tratamentos 8 g e 10 g, os ácidos presentes eram majoritariamente o acético e propiônico que facilitaram e aceleraram o processo de redução dos sólidos e produção de biogás. Atrelado ao elevado TRH, a baixa fração de sólidos adicionada diariamente nesses tratamentos garantiu baixas variações de carga de sólidos, acidez e pH nos reatores. Tal fato também proporcionou maior estabilidade às culturas metanogênicas, devido à elevada sensibilidade desses microrganismos.

3.2.3. Eficiência na Produção de Biogás para o Reator Metanogênico

A partir das Figuras 34 e 35, podem-se visualizar o perfil e a produção acumulada de biogás nos tratamentos contendo 8 g, 10 g, 12 g e 14 g de PFM para o reator metanogênico. A Tabela 8 também traz informações referentes às médias de produção de biogás, metano e hidrogênio para cada um dos tratamentos, assim como os teores e a produção por unidade de sólidos.

Na análise do perfil de produção, visualiza-se, na fase de adaptação que antecede o início dos ensaios, uma brusca queda na produção de biogás que rapidamente retorna à tendência que já vinha seguindo anteriormente. Isso provavelmente deve estar associado a algum vazamento no sistema de captação e coleta de gás.

Após a estabilização, notou-se aumento nas produções diárias de biogás até o tratamento 10 g, seguido de queda acentuada e progressiva a partir do tratamento 12 g. A elevada carga de sólidos de entrada juntamente com elevada presença de ácido láctico e butírico podem ter provocado desestabilização das comunidades metanogênicas, redução de sua atividade e conseqüentemente, redução da

produção de biogás. Desta forma, visualizaram-se as produções acumuladas da maior para a menor, em 10 g, 8 g, 12 g e 14 g, da mesma forma que as médias diárias por tratamento.

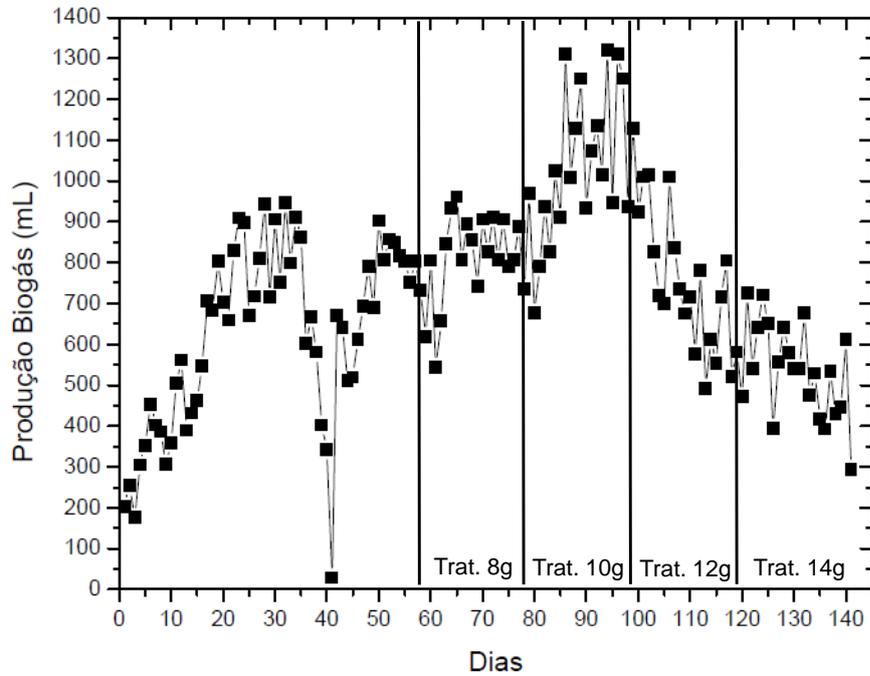


Figura 34 Perfil da produção de biogás para o Reator Metanogênico.

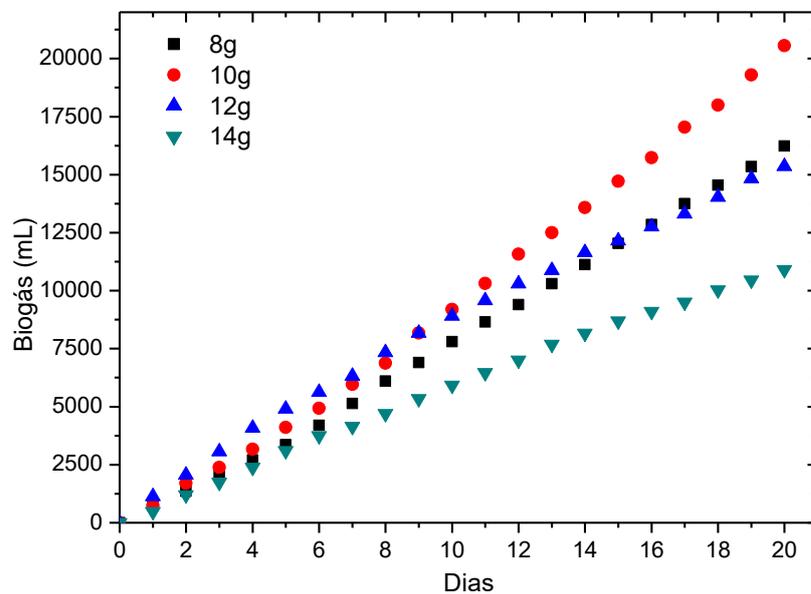


Figura 35 Produção acumulada de biogás para o reator Metanogênico nos tratamentos estudados.

A partir da Figura 36, pode-se visualizar os perfis dos teores de metano e de hidrogênio para cada um dos tratamentos estudados. Da mesma forma que as remoções de sólidos e produção de biogás, os maiores teores de metano também

estão associados aos tratamentos de maior estabilidade das culturas microbianas, haja vista o tratamento 10 g ter alcançado teor médio de 76,02% de metano no biogás.

A conversão de ácidos intermediários, presentes em elevadas concentrações, principalmente na composição do substrato de entrada dos tratamentos 12 g e 14 g, revelou elevados teores de hidrogênio ainda presentes no biogás, provenientes da degradação desses ácidos, tais como o ácido propiônico e fórmico. A elevada concentração de ácidos também pode afetar a estabilidade e o metabolismo de *Archeas* hidrogenotróficas que consomem o hidrogênio molecular para produção de metano.

Assim como os parâmetros anteriores, por eficiência e estabilidade, os tratamentos 8 g e 10 g, em valores absolutos apresentaram as melhores concentrações para obtenção das maiores produções de biogás (355,18 e 325,16 mL/gSV) e metano (248,95 e 249,13 mL/gSV) por unidade de substrato de entrada.

Um paralelo interessante pode ser feito com a literatura. Em trabalho de Giordano et al. (2011), que realizaram digestão anaeróbia em duas fases em reatores com operação hidráulica em regime batelada de diversos substratos, obtiveram rendimento de aproximadamente 250 mL/gSV de metano para digestão de glicose, 177 mL/gSV para digestão de trigo comum, e 197 mL/gSV para prensados de batata.

O trabalho de Zhu et al. (2008) também utilizou o processo de digestão anaeróbia em dois estágios de resíduos amiláceos de batata. Os autores operaram com reatores de mistura completa e observaram rendimentos de metano da ordem de 183-225 mL/gSV, para o reator de fase metanogênica. Massanet-Nicolau et al. (2013) avaliaram a eficiência de um sistema de tratamento de duas fases em comparação com um sistema de fase única, delimitaram como TRH total de 12 e 20 dias, realizaram a degradação de pelotas de batata, e obtiveram rendimento máximo de metano de 359,65 mL/gSV.

Corneli et al. (2016), ao realizarem digestão de farelo de trigo, em sistema de separação de fases ácida e metanogênica, com TRH de 4 dias para o reator acidogênico e 40 dias para o reator metanogênico, empregaram reatores em regime batelada, e observaram rendimento de metano de 243,5 mL/gSV. Ainda, ao avaliarem a digestão em dois estágios em reatores de regime batelada para degradação de fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, com variação do pH da

fase acidogênica de 5,5-9,0, Lavagnolo et al. (2018) obtiveram pico de produção de metano de 619 mL/gSV para o reator de fase metanogênica.

Os resultados desta pesquisa foram comparados com outros trabalhos que realizaram a degradação de outros polímeros e fontes amiláceas em sistemas de duas fases. Os rendimentos encontrados na atual pesquisa foram considerados elevados, e considera-se potencialmente viável a utilização das presentes condições experimentais no tratamento de resíduos semelhantes, além da possibilidade de obtenção de elevados teores de gás combustível.

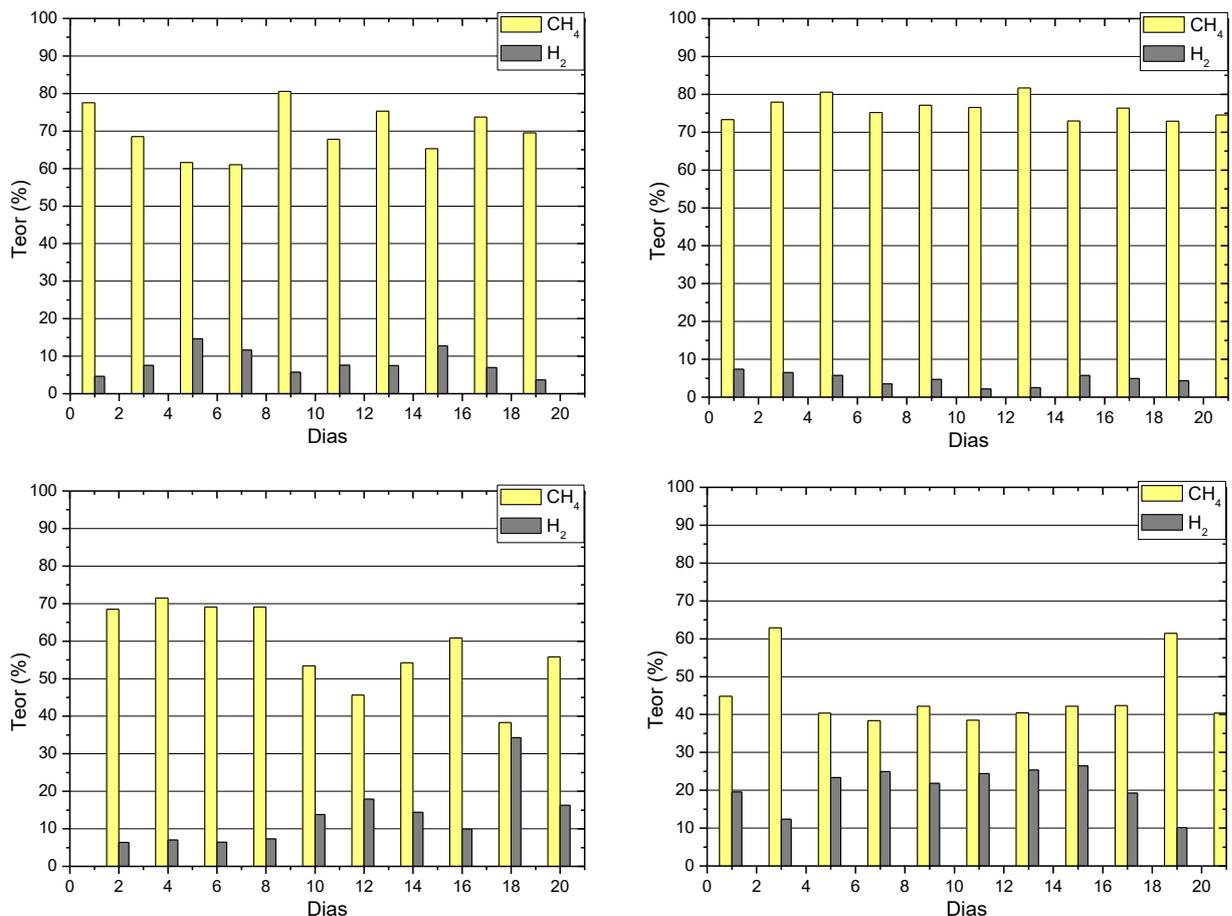


Figura 36 Composição do biogás produzido no Reator Metanogênico nos tratamentos estudados. Tratamento 8 g (superior esquerdo); Tratamento 10 g (superior direito); Tratamento 12 g (inferior esquerdo); Tratamento 14 g (inferior direito).

3.3. Análise Global

A partir da Figura 37, podem-se visualizar o perfil (esquerda) e a produção acumulada (direita) de biogás global para os tratamentos estudados. Para o perfil global de produção de biogás, ficam mais evidentes tanto o aumento de produção

nos tratamentos 8 g e 10 g como o decréscimo na produção conforme o aumento da concentração de polímero. O tratamento de 10 g também apresentou a maior produção acumulada de gás ultrapassando 26 L de biogás, seguido dos tratamentos 8 g e 12 g.

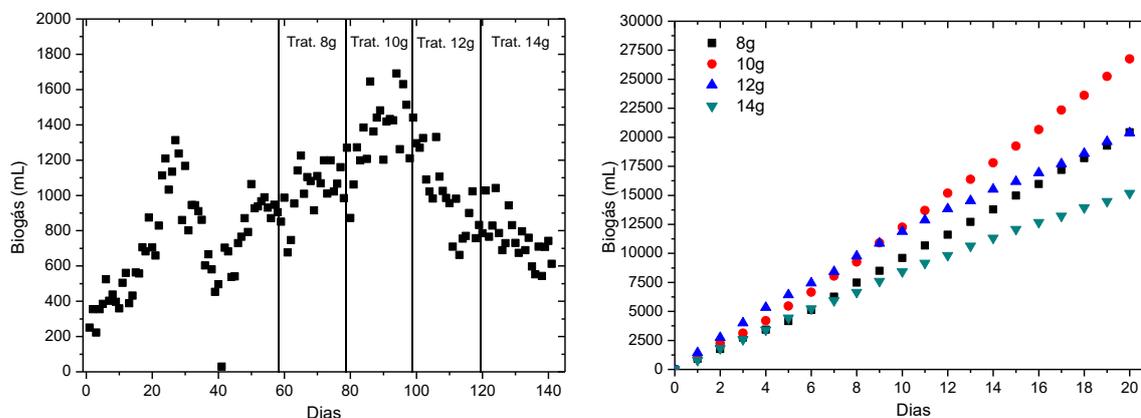


Figura 37 (Direita) Perfil de produção global de biogás para os tratamentos estudados; (Esquerda) Produção acumulada de biogás global para os tratamentos estudados.

Assim como na análise por reatores, as respostas experimentais indicam que concentrações superiores a 10 g/L (em base fresca), submetidas às mesmas condições experimentais, não são interessantes e reduzem a eficiência do processo em todas as variáveis respostas de interesse.

A partir das Tabelas 7 e 8, visualiza-se o poder calorífico médio obtido para cada um dos tratamentos estudados, que, se somados os dois reatores, são de aproximadamente 10,97 MJ/kg, 10,97 MJ/kg, 5,16 MJ/kg e 2,53 MJ/kg, para os tratamentos 8 g, 10 g, 12 g e 14 g, respectivamente. Consideram-se praticamente iguais os rendimentos energéticos obtidos para os tratamentos 8 g e 10 g, com queda muito brusca para os tratamentos de maior concentração.

Os resultados obtidos são interessantes quando comparados com outros materiais utilizados como fonte de energia, ainda mais se considerado o caráter residual do PFM, e que, em outros sistemas de tratamento, não apresentaria retorno energético algum. O eucalipto apresentou em média 18 MJ/kg (JUIZO et al. 2017), assim como 18,02 MJ/kg para variedade de madeira de Álamo híbrido (MARTINKA et al. 2018), 19,65 MJ/kg para cavaco de madeira (MANCINI et al. 2018), 39,75 MJ/kg para o biodiesel (FAZAL et al. 2017). Se considerados materiais residuais, o caule e casca de feijão apresentaram 13,97 MJ/kg, talos de milho com 14,19 MJ/kg e resíduos de tabaco com 12,26 MJ/kg (OZYUGURAN et al. 2018).

4. Conclusões

Pode-se concluir que o processo de biodigestão anaeróbia com separação das fases ácida e metanogênica é eficiente na degradação do polímero estudado, principalmente se considerada a elevada produção de ácidos voláteis que se deve à sua elevada composição em açúcares.

O inóculo misto de água residuária de suinocultura mostrou-se viável para o processo de biodigestão em duas fases, uma vez que continha bactérias especializadas na produção de hidrogênio, assim como microrganismos metanogênicos. O predomínio dos microrganismos de interesse pode ser determinado a partir de pré-tratamento e de acondicionamento específicos.

Os melhores resultados para produção de biogás com elevada composição de metano e hidrogênio, além das melhores remoções de sólidos voláteis, foram obtidos no tratamento de concentração de 10 g/L de polímero em base úmida. O aumento da concentração de polímero nas condições testadas causou redução da eficiência do processo, associado a uma sobrecarga do sistema pela elevada geração de ácidos voláteis.

5. Referências

AĞDAĞ, O.N.; SPONZA, D.T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes. **Chemosphere**, v.59, n.6, p.871–879, 2005.

ALEMAHDI, N.; MAN, H.C.; RAHMAN, N.A.A.; NASIRIN, N.; YANG, Y. Enhanced mesophilic bio-hydrogen production of raw rice straw and activated sewage sludge by co-digestion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16033-16044, 2015.

ALGAPANI, D.E.; QIAO, W.; DI PUMPO, F.; BIANCHI, D.; WANDERA, S.M.; ADANI, F.; DONG, R. Long-term bio-H₂ and bio-CH₄ production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. **Bioresource Technology**, v.248, parte A, p.204-213, 2018.

ANDERSON, G.K.; YANG, G. Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. **Water Environment Research**, v. 64, p. 53–59, 1992.

APHA. **Standard methods**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC; 1995.

ARIMI, M.M.; KNODEL, J.; KIPROP, A.; NAMANGO, S.S.; ZHANG, Y.; GEIBEN, S-U. Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review. **Biomass and Bioenergy**, v.75, p.101-118, 2015.

BAKONYI, P.; BUITRÓN, G.; VALDEZ-VAZQUEZ, I.; NEMESTÓTHY, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K. A novel gas separation integrated membrane bioreactor to evaluate the impact of self-generated biogas recycling on continuous hydrogen fermentation. **Applied Energy**, v.190, n.15, p.813-823, 2017.

BHARATHIRAJA, B.; SUDHARSANAA, T.; BHARGHAVI, A.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEENKUMAR, R. Biohydrogen and Biogas – An overview on feedstocks and enhancement process. **Fuel**, v.185, p.810–828, 2016.

BARCA, C.; SORIC, A.; RANAVA, D.; GIUDICI-ORTICONI, M.T.; FERRASSE, J.H. Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: a review. **Bioresource Technology**, v.185, p.386–398, 2015.

CAPPAL, G.; GIOANNIS, G.D.; FRIARGIU, M.; MASSI, E.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R.; SPIGA, D. An experimental study on fermentative H₂ production from food waste as affected by pH. **Waste Management**, v.34, p.1510-1519, 2014.

CHAVADEJ, S.; WANGMOR, T.; MAITRIWONG, K.; CHAICHIRAWIWAT, P.; RANGSUNVIGIT, P.; INTANOO, P. Separate Production of Hydrogen and Methane from Cassava Wastewater with Added Cassava Residue under a Thermophilic Temperature in Relation to Digestibility, **Journal of Biotechnology**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.11.015>.

CHANG, S.; LI, J.Z.; LIU, F. Evaluation of different pretreatment methods for preparing hydrogen-producing seed inocula from waste activated sludge. **Renewable Energy**, v.36, p.1517–1522, 2011.

CHEN, C-C.; CHUANG, Y-S.; LIN, C-Y.; LAY, C-H.; SEM, B. Thermophilic dark fermentation of untreated rice straw using mixed cultures for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.15540–15546, 2012.

CHEN, W.M.; TSENG, Z.J.; LEE, K.S.; CHANG, J.S. Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, p.1063-1070, 2005.

CHENG, J.; XIE, B.; ZHOU, J.; SONG, W.; CEN, K. Cogeneration of H₂ and CH₄ from water hyacinth by two-step anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.7, p.3029-3035, 2010.

CIRANNA, A.; FERRARI, R.; SANTALA, V.; KARP, M. Inhibitory effects of substrate and soluble end products on biohydrogen production of the alkalithermophile *Caloramator celer*: kinetic, metabolic and transcription analyses. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.12, p.6391–6401, 2014.

CORNELI, E.; DRAGONI, F.; ADESSI, A.; PHILIPPIS, R.; BONARI, E.; RAGAGLINI, G. Energy conversion of biomass crops and agroindustrial residues by combined

biohydrogen/biomethane system and anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.211, p.509-518, 2016.

CREMONEZ, P.A.; TELEKEN, J.G.; FEIDEN, A.; SOUZA, S.N.M.; TELEKEN, J.; DIETER, J.; ROSSI, E.; ANTONELLI, J. Biodigestão de polímero orgânico à base de fécula de mandioca. **Revista de Ciências Agrárias (Lisboa)**, v.39, p.455-472, 2016.

DHANASEKAR, D.; JONESH, S. Identification of a novel hydrogen producing bacteria from sugarcane bagasse waste. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v.15, p.277-282, 2018.

DINESH, G.K.; CHAUHAN, R.; CHAKMA. Influence and strategies for enhanced biohydrogen production from food waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.92, p.807-822, 2018.

DING, J.; WANG, X.; ZHOU, Z-F.; REN, N-Q.; GUO, W-Q. CFD optimization of continuous stirred-tank (CSTR) reactor for biohydrogen production. **Bioresource Technology**, v.101, n.18, p.7005-7013, 2010.

DING, L.; CHENG, J.; QIAO, D.; YUE, L.; LI, Y-Y.; ZHOU, J.; CEN, K. Investigating hydrothermal pretreatment of food waste for two-stage fermentative hydrogen and methane co-production. **Bioresource Technology**, v.241, p.491-499, 2017.

DOI, T.; MATSUMOTO, H.; ABE, J.; MORITA, S. Application of rice rhizosphere microflora for hydrogen production from apple pomace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.7369-7376, 2010.

DOMENE-LÓPEZ, D.; GUILLÉN, M.M.; MARTIN-GULLON, I.; GARCÍA-QUESADA, J.C.; MONTALBÁN, M.G. Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends. **Carbohydrate Polymers**, v.202, p.299-305, 2018.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p.350-356, 1956.

ELBESHISHY, E.; DHAR, B.R.; NAKHLA, G.; LEE, H-Y. A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.79, p.656–668, 2017.

EUN, J.S.; FELLNER, V.; GUMPERTZ, M.L. Methane production by mixed ruminal cultures incubated in dual-flow fermentors. **Journal of Dairy Science**, v.87, p.112-121, 2004.

FAZAL, M.A.; JAKERIA, M.R.; HASEEB, A.S.M.A.; RUBAIEE, S. Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. **Energy**, v.135, p.220-226, 2017.

FERRAZ JUNIOR, A.D.N.; ZAIAT, M.; GUPTA, M.; ELBESHISHY, E.; HAFEZ, H.; NAKHLA, G. Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UANPBR). **Bioresource Technology**, v.164, p.371-379, 2014.

FERREIRA, F.V.; DUFRESNE, A.; PINHEIRO, I.F.; SOUZA, D.H.S.; GOUVEIA, R.F.; MEI, L.H.I.; LONA, L.M.F. How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. **European Polymer Journal**, v.108, p.274–285, 2018.

FU, S-F.; XU, X-H.; DAI, M.; YUAN, X-Z.; GUO, R-B. Hydrogen and methane production from vinasse using two-stage anaerobic digestion. **Process Safety and Environmental Protection**, v.107, p.81-86, 2017.

GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PONTONI, L.; D'ANTONIO, G.; LENS, P.N.L.; ESPOSITO, G.; PIROZZI, F. Dark fermentation of complex waste biomass for biohydrogen production by pretreated thermophilic anaerobic digestate. **Journal of Environmental Management**, v.152, p.43-48, 2015.

GIORDANO, A.; CANTÚ, C.; SPAGNI, A. Monitoring the biochemical hydrogen and methane potential of the two-stage dark-fermentative process. **Bioresource Technology**, v.102, p.4474–4479, 2011.

GOH, C.H.; HENG, P.W.S.; CHAN, L.W. Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. **Carbohydrate Polymers**, v.88, p.1–12, 2012.

GOUD, R.K.; SARKAR, O.; CHIRANJEEVI, P.; MOHAN, S.V. Bioaugmentation of potent acidogenic isolates: A strategy for enhancing biohydrogen production at elevated organic load. **Bioresource Technology**, v.165, p.223-232, 2014.

GUO, X.M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H.; STEYER, J.P. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n.19, p.10660-10673, 2010.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v.110, p.3479–3500, 2010.

HAMZAWI, N.; KENNEDY, J.K.; MCLEAN, D.D. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. **Water Science and Technology**, v.38, n.2, p.127-132, 1998.

JIANG, H.; QIN, Y.; GADOW, S.I.; LI, Y-Y. The performance and kinetic characterization of the three metabolic reactions in the thermophilic hydrogen and acidic fermentation of cassava residue. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, p.2868-2877, 2017.

JUIZO, C.G.F.; LIMA, M.R.; DA SILVA, D.A. Qualidade da casca e da madeira de nove espécies de Eucalipto para produção de carvão vegetal. **Agrária - Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.12, n.3, p.386-390, 2017.

KIM, J.K.; NHAT, L.; CHUN, Y.N.; KIM, S.W. Hydrogen production conditions from food waste by dark fermentation with *Clostridium beijerinckii* KCTC 1785. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v.13, n.4, p.499–504, 2008.

KIM, S.H.; HAN, S.K.; SHIN, H.S. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter. **Process Biochemistry**, v.41, n.1, p.199-207, 2006.

KOTSOPOULOS, T.A.; ZENG, R.J.; ANGELIDAKI, I. Biohydrogen production in granular up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors with mixed cultures under hyper-thermophilic temperature (70 degrees C). **Biotechnology and Bioengineering**, v.94, p.296-302, 2006.

KHONGKLIANG, P.; KONGJAN, P.; UTARAPICHAT, B.; REUNGSANG, A.; O-THONG, S. Continuous hydrogen production from cassava starch processing wastewater by two-stage thermophilic dark fermentation and microbial electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n.45, p.27584-27592, 2017.

KRISHNAN, S.; SINGH, L.; SAKINAH, M.; THAKUR, S.; WAHID, Z.A.; ALKASRAWI, M. Process enhancement of hydrogen and methane production from palm oil mill effluent using two-stage thermophilic and mesophilic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p.12888-12898, 2016.

KRYVORUCHKO, V.; MACHMULLER, A.; BODIROZA, V.; AMON, B.; AMON, T. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. **Biomass & Bioenergy**, v.33 p.620-627, 2009.

KUMAR, P.; SHARMA, R.; RAY, S.; MEHARIYA, S.; PATEL, S.K.S.; LEE, J-K.; KALIAM V.C. Dark fermentative bioconversion of glycerol to hydrogen by *Bacillus thuringiensis*. **Bioresource Technology**, v.182, p.383-388, 2015.

LAVAGNOLO, M.C.; GIROTTO, F.; RAFIEENIA, R.; DANIELI, L.; ALIBARDI, L. Two-stage anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste e Effects of process conditions during batch tests. **Renewable Energy**, v.126, p.14-20, 2018.

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

LI, S.; SOL, X.; LI, H.; YAN S. The crystallization behavior of biodegradable polymer in thin film. **European Polymer Journal**, v.102, p.238-253, 2018.

LIN, C.; CHANG, R-C. Fermentative hydrogen production at ambient temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.715-720, 2004.

LIU, D.; ZENG, R.J.; ANGELIDAKI, I. Effects of pH and hydraulic retention time on hydrogen production versus methanogenesis during anaerobic fermentation of organic household solid waste under extreme-thermophilic temperature (70 degrees C). **Biotechnology and Bioengineering**, v.100, p1108-1114, 2008.

ŁUKAJTIS, R.; HOŁOWACZ, I.; KUCHARSKA, K.; GLINKA, M.; RYBARCZYK, P.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.91, p.665-694, 2018.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU, Q.; WANG, J-Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: effects of temperature and pH. **Applied Energy**, v.87, p.3710–3717, 2010.

MA, Z.; LI, C.; SU, H. Dark bio-hydrogen fermentation by an immobilized mixed culture of *Bacillus cereus* and *Brevumdimonas naejangsanensis*. **Renewable Energy**, v.105, p.458-464, 2017.

MANCINI, M.; RINNAN, A.; PIZZI, A.; TOSCANO, G. Prediction of gross calorific value and ash content of woodchip samples by means of FT-NIR spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, v.169, p.77-83, 2018.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p.540–555, 2015.

MARTINKA, J.; MARTINKA, F.; HRUŠOVSKÝ, I.; BLINOVÁ, L.; BALOG, K. Calorific value and fire risk of selected fast-growing wood species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.131, n.2, p.899-906, 2018.

MASSANET-NICOLAU, J.; DINSDALE, R.; GUWY, A.; SHIPLEY, G. Use of real time gas production data for more accurate comparison of continuous single-stage and two-stage fermentation. **Bioresource Technology**, v.129, p.561-567, 2013.

METCALF, E. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse**. 4th ed. McGraw-Hill, Singapore. 2003.

MUHA, I.; ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; SCHONBERG, M.; LINKE, B.; GRILLO, A.; WITTUM, G. Do two-phase biogas plants separate anaerobic digestion phases? A mathematical model for the distribution of anaerobic digestion phases among reactor stages. **Bioresource Technology**, v.132, p.414-418, 2013.

MULLIS, K.; FALOONA, F.; SCHARFT, S.; SAIKI, R.; HORN, G.; ERLICH, H. Specific enzymatic amplification of DNA in vitro: the polymerase chain reaction. **Cold Spring Harbor Symp Quant Biol**, v.51, p.263–273, 1986.

MURI, P.; MARINŠEK-LOGAR, R.; DJINOVIĆ, P.; PINTAR, A. Influence of support materials on continuous hydrogen production in anaerobic packed-bed reactor with immobilized hydrogen producing bacteria at acidic conditions. **Enzyme and Microbial Technology**, v.111, p.87-96, 2018.

NESHAT, S.A.; MOHAMMADI, M.; NAJAFPOUR, G.D.; LAHIJANI, P. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.79, p.308-322, 2017.

NONATO, R.V.; MANTELATTO, P.E.; ROSSELL, C.E.V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol, **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.57, p.1–5, 2001.

NOORI, M.; SAADY, C. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, n.30, p.13172-13191, 2013.

OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. **Fuel**, v.214, p.640-646, 2018.

PAKARINEN, O.; KAPARAJU, P.; RINTALA, J. The effect of organic loading rate and retention time on hydrogen production from a methanogenic CSTR. **Bioresource Technology**, v.102, n.19, p.8952-8957, 2011.

PATEL, S.K.S.; KUMAR, P.; MEHARIYA, S.; PUROHIT, H.J.; LEE, J-K.; KALIA, V.C. Enhancement in hydrogen production by co-cultures of *Bacillus* and *Enterobacter*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.27, p.14663-14668, 2014.

PATEL, S.K.S.; SINGH, M.; KALIA, V.C. Hydrogen and Polyhydroxybutyrate Producing Abilities of *Bacillus* spp. From Glucose in Two Stage System. *Indian Journal of Microbiology*, v.51, p.418-423, 2011.

PENDYALA, B.; CHAGANTI, S.R.; LALMAN, J.Á.; SHANMUGAM, S.R.; HEATH, D.D.; LAU, P.C.K. Pretreating mixed anaerobic communities from different sources: Correlating the hydrogen yield with hydrogenase activity and microbial diversity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.17, p.12175-12186, 2012.

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

PLAZA, G.; ROBREDO, P.; PACHECO, O.; SARAVIA TOLEDO, A. Anaerobic treatment of municipal solid waste. **Water Science and Technology**, v.33, n3, p.169-175, 1996.

Prakash, J.; Sharma, R.; Patel, S.K.S.; Kim, I.W.; Kalia, V.C. Bio-hydrogen production by co-digestion of domestic wastewater and biodiesel industry effluent. **PLOS ONE**, v.13, n.7, p.1-11, 2018.

ROY, S.; GHOSH, S.; DAS, D. Improvement of hydrogen production with thermophilic mixed culture from rice spent wash of distillery industry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.21, p.15867-15874, 2012.

RUSSO, M.A.L.; O'SULLIVAN, C.; ROUNSEFELL, B.; HALLEY, P.J.; TRUSS, R.; CLARKE, W.P. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. **Bioresource Technology**, v.100, n.5, p.1705-1710, 2009.

SILVA, M.O.S.A. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB; 1977.

SRIKANTH, S.; MOHAN, S.V. Regulating feedback inhibition caused by the accumulated acid intermediates during acidogenic hydrogen production through feed replacement. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.19, p.10028–10040, 2014.

SRIVASTAVA, N.; SRIVASTAVA, M.; GUPTA, V.K.; RAMTEKE, P.W.; MISHRA, P.K. A novel strategy to enhance biohydrogen production using graphene oxide treated thermostable crude cellulase and sugarcane bagasse hydrolyzate under co-culture system. **Bioresource Technology**, v.270, p.337–345, 2018.

SU, H.; CHENG, J.; ZHOU, J.; SONG, W.; CEN, K. Improving hydrogen production from cassava starch by combination of dark and photo fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.1780–1786, 2009.

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

SOUZA, A.C.; BENZE, R.; FERRÃO, E.S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v.46, n.1, p.110-117, 2012.

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

TANG, J.; JIA, S.; QU, S.; XIAO, Y.; YUAN, Y.; REN, N.-Q. An integrated biological hydrogen production process based on ethanol-type fermentation and bipolar membrane electrodialysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.25, p.13375–13380, 2014.

TIAN, H.; YAN, J.; RAJULU, A.V.; XIANG, A.; LUO, X. Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.96, p.518-523, 2017.

XIA, A.; CHENG, J.; MURPHY, J.D. Innovation in biological production and upgrading of methane and hydrogen for use as gaseous transport biofuel. **Biotechnology Advances**, v.34, n.5, p.451–472, 2016.

WANG, B.; WAN, W.; WANG, J. Inhibitory effect of ethanol, acetic acid, propionic acid and butyric acid on fermentative hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, n.23, p.7013-7019, 2008.

WANG, S.; MA, Z.; ZHANG, T.; BAO, M.; SU, H. Optimization and modeling of biohydrogen production by mixed bacterial cultures from raw cassava starch. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v.11, p.100-106, 2017.

WARD, A.J.; HOBBS, P.J.; HOLLIMAN, P.J.; JONES, D.L. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v.99, n.17, p.7928–7940, 2008.

WEI, P.; XIA, A.; LIAO, Q.; SUN, C.; HUANG, Y.; FU, Q.; ZHU, X.; LIN, R. Enhancing fermentative hydrogen production with the removal of volatile fatty acids by electro dialysis. **Bioresource Technology**, v.263, p.437-443, 2018.

WELLINGER, A. **Biogas prozess**: Mögliche Probleme von A bis Z. In: 6. Jahrestagung Biogas e.V. Kirchberg, Germany; 1997. p. 1–8.

WEISBURG, W.G.; CELEIROS, S.M.; PELLETIER, D.A.; LANE, D.J. 16S Ribosomal DNA Amplification for Phylogenetic Study. **Journal of Bacteriology**, p.697-703, v.173, n.2, 1991.

WONG, Y.M.; WU, T.Y.; JUAN J.C. A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.34, p.471-482, 2014.

YUNG-SHARP, D; KUMAR, R. Protocols for the visualisation of DNA in electrophoretic gels by a safe and inexpensive alternative to ethidium bromide. **Technique**, v.1, n.3, p.183-187, 1989.

ZHAI, N.; ZHANG, T.; YIN, D.X.; YANG, G.H.; WANG, X.J.; REN, G.X.; FENG, Y.Z. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure. **Waste Management**, v.38, p.126–131, 2015.

ZHANG, S.; KIM, T-H.; LEE, Y.; HWANG, S-J. Effects of VFAs Concentration on Bio hydrogen production with clostridium bifermentans 3AT-ma. **Energy Procedia**, v.14, p.518-523, 2012.

ZHANG, T.; BAO, M.; WANG, Y.; SU, H.; TAN, T. Genome Sequence of *Bacillus cereus* Strain A1, an Efficient Starch Utilizing Producer of Hydrogen. **Genome Announcements**, v.2, n.3, p. 1-2, 2014.

ZHOU, J.; ZHANG, R.; LIU, F.; YONG, X.; WU, X.; ZHENG, T.; JIANG, M.; JIA, H. Biogas production and microbial community shift through neutral pH control during the anaerobic digestion of pig manure. **Bioresource Technology**, v.217, p.44–49, 2016.

ZHU, H.; STADNYK, A.; BÉLAND, M.; SETO, P. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. **Bioresource Technology**, v.99, p.5078–5084, 2008.

ZUMAR BUNDHOO, M.A.; MOHEE, R. Inhibition of dark fermentative bio-hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, n.16, p.6713-6733, 2016.

ZUMAR BUNDHOO, M.A.; MOHEE, R.; ALI HASSAN, M. Effects of pre-treatment technologies on dark fermentative biohydrogen production: A review. **Journal of Environmental Management**, v.157, p.20-48, 2015.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Materiais poliméricos à base de fécula de mandioca têm elevada biodegradabilidade em sistemas de digestão por conterem elevados teores de açúcares que proporcionam geração de ácidos voláteis, hidrogênio molecular e metano. O estudo de cargas orgânicas ideais para se obter os melhores resultados de degradação, alta atividade microbiológica e produção de biogás com alto poder energético é fundamental para o avanço de próximas pesquisas.

Os ensaios conduzidos em regime batelada determinaram, por meio de análises de regressão que, quanto menores forem as relações inóculo/substrato, maiores serão as taxas de produção de biogás, rico em metano e hidrogênio, e maiores serão os percentuais de degradação dos polímeros. Elevados teores de hidrogênio, no início do processo, e de metano após 13 dias de digestão indicaram que sistemas de digestão com fases ácida e metanogênica separadas fisicamente podem ser mais interessantes por possibilitarem a otimização de cada uma das fases, elevando ainda mais os resultados já obtidos.

No entanto, mesmo em ensaios realizados com sistemas de separação de fases, cargas muito elevadas de sólidos voláteis nos reatores podem conduzir à perda de eficiência e colapso dos processos. Sob as condições experimentais testadas para sistema de digestão em duas fases, concentrações superiores a 10 g de massa úmida de PFM apresentaram perda de eficiência para as variáveis de remoção de sólidos e produção de biogás. Vale ressaltar que apesar de resultados inferiores aos esperados terem sido obtidos nos reatores com separação de fases, um modelo de controle de parâmetros muito mais rigoroso é necessário para sistemas com alimentação contínua ou semi-contínua mediante sistemas de regime batelada. Desta forma, a otimização de parâmetros como: alimentação, origem e imobilização do lodo, sistema de agitação, tempo de retenção hidráulica e temperatura, podem influenciar consideravelmente nos rendimentos do processo.

Em vista das perspectivas crescentes na produção e utilização de polímeros biodegradáveis para os próximos anos, considera-se uma necessidade a continuidade por pesquisas que visem a otimização de processos capazes de degradar esses compostos. Os polímeros à base de fécula de mandioca, em especial, apresentam grande potencial de degradação por sistemas que empregam a biodigestão anaeróbia. O desenvolvimento de novas pesquisas que visem otimizar

outros parâmetros do processo de digestão desses compostos, podem contribuir significativamente para o incentivo na produção e utilização de polímeros biodegradáveis.