

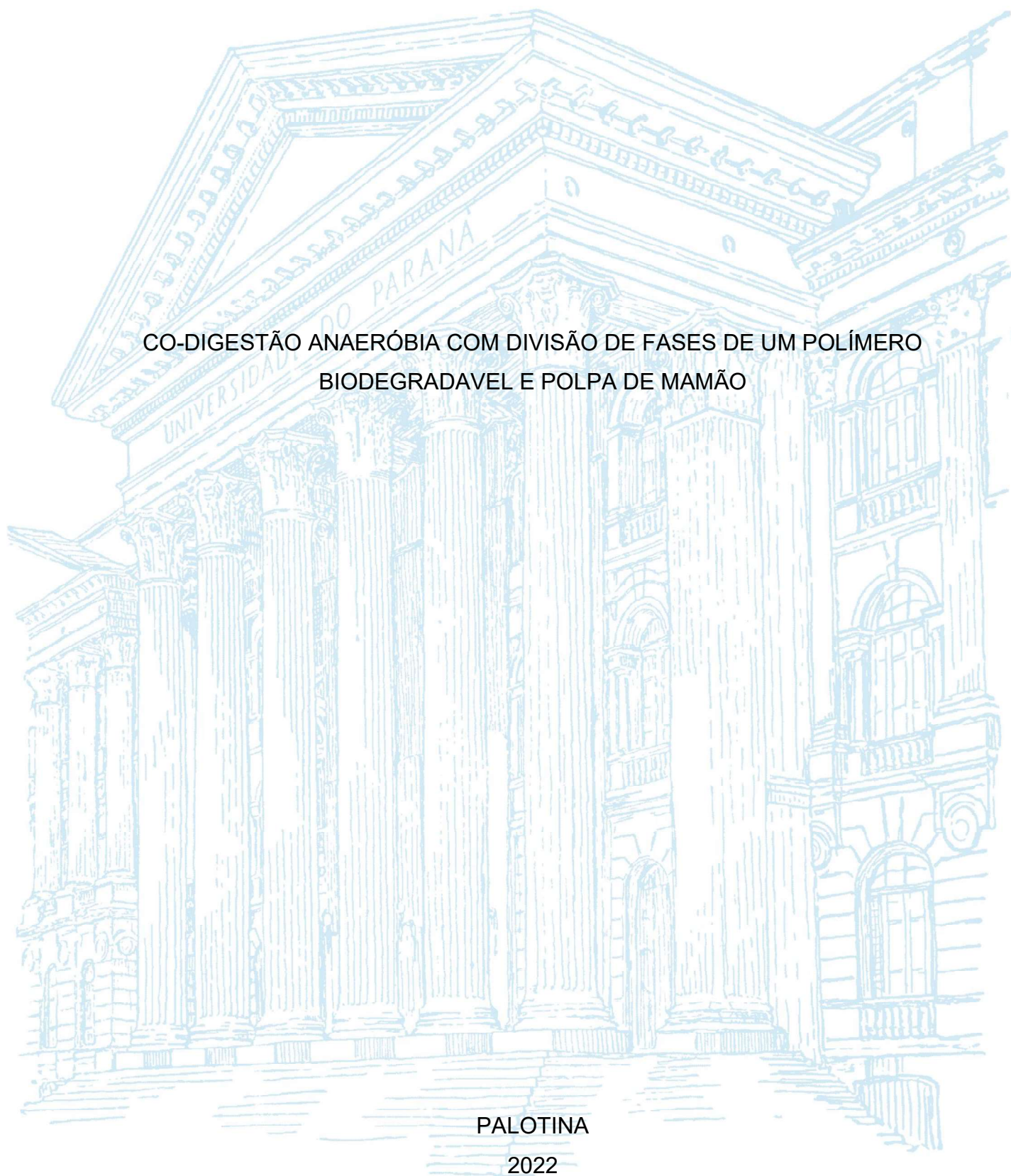
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COM DIVISÃO DE FASES DE UM POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL E POLPA DE MAMÃO

PALOTINA

2022



PAULO ANDRÉ CREMONEZ

GRR20191038

CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA COM DIVISÃO DE FASES DE UM POLÍMERO
BIODEGRADÁVEL E POLPA DE MAMÃO

TCC apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

PALOTINA

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ATA DE REUNIÃO

Aos cinco dias do mês de maio do ano de dois mil e vinte e dois, às dezenove horas e trinta minutos, na Sala virtual <https://meet.google.com/abs-emmb-qda> da Plataforma Google Meet, Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, realizou-se a Defesa Pública e Oral do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "Co-digestão Anaeróbia com Divisão de Fases de um Polímero Biodegradável e Polpa de Mamão" apresentado pelo discente Paulo André Cremonez, orientado pelo Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, como um dos requisitos obrigatórios para conclusão do curso de graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Iniciados os trabalhos, o orientador e Presidente da Banca concedeu a palavra ao discente, para exposição do seu trabalho. A seguir, foi concedida a palavra em ordem sucessiva aos membros da Banca de Exame, os quais passaram a arguir o discente. Ultimada a defesa, que se desenvolveu nos termos normativos, a Banca de Exame, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo atribuído ao discente as seguintes notas: **Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, nota: 100 (cem)**, **Profa. Dra. Dilemara Cristina Zenatti, nota: 100 (cem)**, e **Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin, nota: 100 (cem)**. A nota final do discente, após a média aritmética dos três membros da banca de exame, foi **100 (cem)**. As considerações e sugestões feitas pela Banca de Exame deverão ser atendidas pelo discente sob acompanhamento de seu orientador. Nada mais havendo a tratar foi lavrada a presente ata, que, lida e aprovada, vai por todos assinada eletronicamente.



Documento assinado eletronicamente por **JOEL GUSTAVO TELEKEN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/05/2022, às 20:50, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO LUCAS KONRAD BURIN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/05/2022, às 20:50, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **DILEMARA CRISTINA ZENATTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/05/2022, às 20:51, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **4459018** e o código CRC **56AC5BE3**.

Dedico esse trabalho a minha esposa Mariele e meu filho Lucas.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi realizar o processo de digestão anaeróbia de diferentes misturas de polímero a base de fécula de mandioca (PFM) e polpa de mamão com divisão física dos estágios da digestão. Para avaliação do efeito da co-digestão prepararam-se misturas de PFM/polpa de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 (v/v), sendo cada tratamento conduzido em duplicata. A fase acidogênica foi conduzida sob temperatura de 45 °C (fase termofílica) e tempo de retenção de hidráulica de 96 horas. Amostras destrutivas de acompanhamento foram submetidas as mesmas condições, visando-se compreender o comportamento (analisadas nos intervalos de 4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 72h e 96h) da degradação inicial dos compostos e formação de ácidos orgânicos. A fase metanogênica foi conduzida sob temperatura de 37 °C (fase mesofílica) e o TRH perdurou até que a produção de biogás cessasse. Com base nos resultados observados considera-se que a mistura de bioplásticos à base de fécula de mandioca e resíduos de mamão apresentam um interessante sinergismo e elevado potencial de produção de biogás sob as condições estudadas. Tratamentos compostos por misturas de 75/25 (PFM/polpa) proporcionaram os melhores desempenhos para digestão em fase ácida. Para a fase metanogênica, todos os tratamentos imputaram em remoções de SV superiores aos 70%. Maiores proporções de PFM garantiram resultados mais satisfatórios para as produções acumuladas de biogás e metano.

Palavras-chave: Fermentação escura. Resíduo de Frutas. Polímeros Biodegradáveis. Biogás. Metano.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate anaerobic digestion processes of mixtures of cassava starch-based polymer (CSP) and papaya fruit pulp waste (PPW) at different ratios, with physical separation of digestion stages. CSP/PPW mixtures were prepared at ratios of 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, and 0/100 (v v⁻¹) and evaluated with two replications to assess the effects of co-digestion. The acidogenic stage was conducted under temperature of 45 °C (thermophilic stage) and hydraulic retention time of 96 hours. Monitoring destructive samples (evaluated after 4, 8, 12, 24, 48, 72, and 96 hours) were subjected to the same conditions, focused on understanding the dynamics of the initial degradation of compounds and formation of organic acids. The methanogenic stage was conducted under temperature of 37 °C (mesophilic stage) and the hydraulic retention time was defined as equal to the time the biogas production ceased in all the reactors. The results showed that the CSP/PPW mixtures presented an interesting synergism and a high biogas production potential under the conditions studied. The treatment with CSP/PPW at the ratio of 75/25 showed the best digestion performances in the acidic stage. All treatments in the methanogenic stage resulted in 70% higher removal of volatile solids. The highest CSP to PPW ratios showed more satisfactory results for accumulated productions of biogas and methane

Keywords: Dark Fermentation. Fruit Waste. Biodegradable Polymers. Biogas. Methane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DIVISÃO DE FASES DO PROCESSO DE DA	16
FIGURA 2 - RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DEGRADAÇÃO E O TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICA DE DIFERENTES SUBSTRATOS PASSÍVEIS DE SUBMISSÃO A PROCESSOS DE AD	20
FIGURA 3 - COMPARAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DE PROCESSO PARA DIGESTORES ANAERÓBIOS DE UMA E DUAS FASES	26
FIGURA 4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO NA PRESENTE PESQUISA	33
FIGURA 5 - PERFIL DE PH PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (ESQUERDA). PERFIL DA ACIDEZ VOLÁTIL PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (DIREITA)	38
FIGURA 6 - PERFIL DE GERAÇÃO DE ÁCIDOS VOLÁTEIS PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (AMOSTRAS DESTRUTIVAS). A) 100/0; B) 75/25; C) 50/50; D) 25/75; E) 0/100	40
FIGURA 7 - PERFIL DA REMOÇÃO DE ST E SV PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA.....	42
FIGURA 8 - PERFIL DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS (ESQUERDA) E HIDROGÊNIO (DIREITA) PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA ...	44
FIGURA 9 - PRODUÇÕES ACUMULADAS DE BIOGÁS E HIDROGÊNIO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA.....	45
FIGURA 10 - RENDIMENTOS DE BIOGÁS E HIDROGÊNIO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA.....	46
FIGURA 11 - REMOÇÃO DE ST E SV PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE METANOGENICA.....	49

FIGURA 12 - PERFIL DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS (ESQUERDA) E METANO (DIREITA) REFERENTE A FASE METANOGENICA PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS.....	50
FIGURA 13 - PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS (ESQUERDA) E METANO (DIREITA) REFERENTE A FASE METANOGENICA PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS.....	51
FIGURA 14 - RENDIMENTOS DE BIOGÁS E METANO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE METANOGENICA (ESQUERDA) E RENDIMENTO GLOBAL (DIREITA)	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PESQUISAS UTILIZANDO SISTEMAS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA COM DIVISÃO DE FASES.....	27
TABELA 2 - MÉTODOS EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO, PFM, POLPA E EFLUENTE DOS REATORES.....	35
TABELA 3 - PARÂMETROS DE ENTRADA DOS TRATAMENTOS ESTUDADOS (FASE ACIDOGÊNICA).....	37
TABELA 4 - PARÂMETROS DE ENTRADA DOS TRATAMENTOS ESTUDADOS (FASE METANOGÊNICA).....	48
TABELA 5 - RESPOSTAS FINAIS PARA PH, ACIDEZ VOLÁTIL E RELAÇÃO ENTRE ACIDEZ VOLÁTIL E ALCALINIDADE TOTAL (AV/AT).....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

AD	Digestão Anaeróbia
ARS	Água Residuária de Suinocultura
AI	Alcalinidade Intermediária
AP	Alcalinidade Parcial
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
C	Carbono
CH₄	Metano
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO₂	Dióxido de Carbono
DQO	Demanda Química de Oxigênio
H₂	Hidrogênio (molecular)
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
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
PFM	Polímero a Base de Fécula de Mandioca
UV	Ultra-Violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	15
3.2 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE DIGESTÃO	17
3.2.1 pH e Acidez.....	18
3.2.2 Temperatura.....	19
3.2.3 Características dos substratos	19
3.2.4 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)	21
3.2.5 Relação C/N	22
3.2.6 Inóculo.....	23
3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA EM DUAS FASES	23
3.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS: USO E DESTINAÇÕES	28
4 METODOLOGIA	31
4.1 SUBSTRATO PARA DIGESTÃO	31
4.2 INÓCULO.....	31
4.3 REATORES E GASOMÊTROS.....	32
4.4 DELINEAMENTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	33
4.4.1 Fase Acidogênica	33
4.4.2 Fase Metanogênica	34
4.5 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA	34
4.5.1 Substrato e Efluente.....	34
4.5.2 Volume e composição de biogás.....	35
4.5.3 Perfil de ácidos orgânicos para o reator acidogênico	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 FASE ACIDOGÊNICA	37
5.1.1 Parâmetros de Entrada	37
5.1.2 pH e ácidos orgânicos voláteis.....	37
5.1.3 Remoção de Sólidos	41
5.1.4 Produção de Biogás	43

5.2 FASE METANOGENICA.....	46
5.2.1 Parâmetros de Entrada	46
5.2.2 pH e Relação AV/AT	46
5.2.3 Remoção de Sólidos	49
5.2.4 Produção de Biogás	50
6 CONCLUSÕES	53
7 REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

Devido ao intenso crescimento populacional, maior é a demanda por alimentos, combustíveis e outros produtos de subsistência. Dentro desse contexto, os setores de agricultura, pecuária, indústrias de processamento e transformação, dentre outras, passaram a se desenvolver de forma acelerada, elevando proporcionalmente o volume de resíduos gerados em cada uma das respectivas atividades.

Além da grande quantidade de resíduos gerados durante a produção e processamento de alimentos, muitos são os resíduos oriundos do descarte de embalagens. Atualmente são produzidas aproximadamente 335 milhões de toneladas todos os anos (ABRAHAM et al., 2021). Normalmente esses plásticos são contaminados pelos próprios alimentos, o que impede ou inviabiliza seu reaproveitamento. Problemas como esse incentivaram nos últimos anos um crescente desenvolvimento de tecnologias voltadas a produção e comercialização de bio-embalagens. Estes polímeros, sejam de origem renovável ou fóssil, podem ser biodegradados juntamente com os materiais orgânicos residuais que embalam, elevando consideravelmente suas opções de destinação (CREMONEZ et al., 2019a).

Dentre as principais rotas disponíveis e destinadas ao tratamento e gerenciamento de resíduos cita-se o processo de digestão anaeróbia, que além de eliminar um impasse ambiental, garante a geração de um biogás rico em metano (PRABHU et al., 2021). Resíduos oriundos da cadeia produtiva de alimentos, como os substratos ricos em carboidratos, e plásticos a base de amido apresentam elevado potencial de degradação e geração de biogás.

Apesar da oportunidade energética, a degradação desses resíduos sob elevadas taxas de carregamento orgânico promove a rápida geração e acúmulo de ácidos orgânicos, o que pode prejudicar significativamente a eficiência do processo como um todo (FENG et al., 2020). Nesse sentido, diversos trabalhos relatam a utilização do processo de digestão em múltiplos estágios (separação de fases ácidas e fase metanogênica) voltados ao tratamento de resíduos do setor de alimentos (CHEN et al., 2015; JO et al., 2018; LUO e WONG, 2019; MA et al., 2020; YAN et al., 2020; CREMONEZ et al., 2021).

Apesar dos avanços nas pesquisas relacionadas a definição, aprimoramento e otimização dos processos de DA em múltiplos estágios, ainda são insuficientes os trabalhos voltados a utilização da tecnologia aplicada a polímeros biodegradáveis e sua combinação com misturas de substratos residuais, deixando em aberto uma vasta área de pesquisas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Realizar o processo de digestão anaeróbia de diferentes misturas de polímero a base de fécula de mandioca e polpa de mamão com divisão física de fases (ácida e metanogênica).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar faixa ótima de mistura entre polímero e polpa de modo a obter um processo de digestão estável;
- Determinar concentração ideal de polímero/polpa para obtenção dos melhores resultados em remoção de carga orgânica;
- Determinar a concentração ideal de polímero/polpa para obtenção dos melhores resultados referentes a produção de metano e hidrogênio.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA

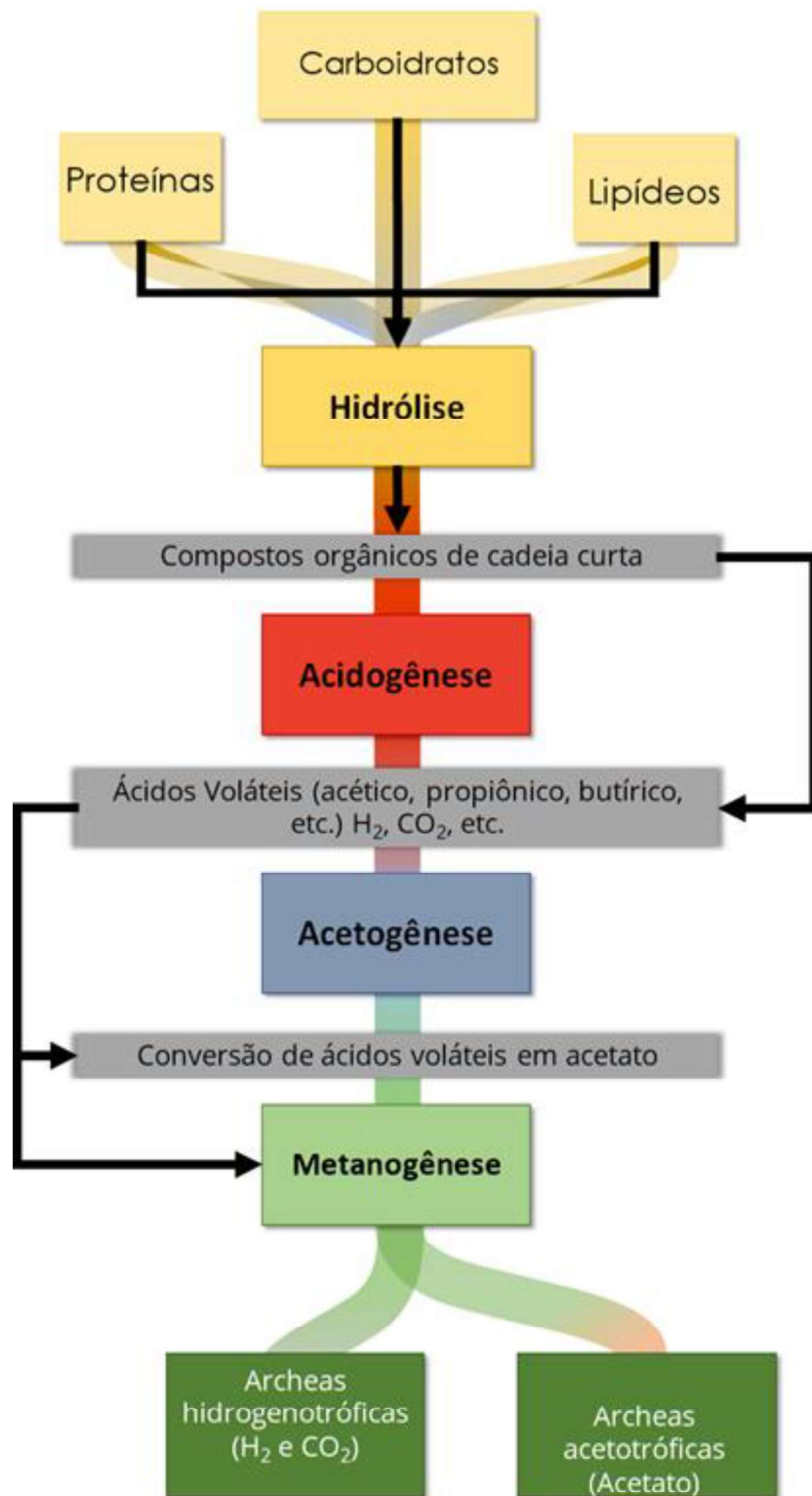
A Digestão Anaeróbia (AD) é considerada um processo que visa decompor a matéria orgânica, reduzindo-a a biogás e um efluente orgânico estabilizado, por meio de reações metabólicas de um complexo consórcio de microrganismos em condições atóxicas (ADEKUNLE e OKOLIE, 2015; KUMAR et al., 2020). Esse processo pode ser encontrado espontaneamente na natureza, ocorrendo principalmente em banhados e pântanos, além do sistema digestivo de diversos animais.

Com o crescente aumento nas crises energéticas nas últimas décadas e as crescentes preocupações ambientais, intensificou-se o estudo desse processo bioquímico, tornando-o uma opção viável principalmente por utilizar efluentes e substratos residuais de diversas cadeias produtivas, como: agricultura, pecuária, agroindústrias, resíduos orgânicos municipais e lamas de depuração (GREENFIELD e BATSTONE, 2005; NEGRI et al., 2016; SCARLAT et al., 2018). Além do biogás de elevado poder energético, o processo ainda reduz odores e patógenos das matérias-primas residuais e gera composto líquido estabilizado de interessantes propriedades para ser utilizado como biofertilizante (ABDESHAHIAN et al., 2016).

O processo bioquímico é realizado por ações de um grupo de microrganismos e usualmente dividido em quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A partir da Figura 1 visualiza-se um esquema compondo as etapas do processo.

A hidrólise, ou primeira etapa do processo, é caracterizada pela decomposição de compostos complexos e de alto peso molecular (proteínas, gorduras e carboidratos) em moléculas solúveis, como aminoácidos, ácidos graxos e açúcares de cadeias curtas. Isso ocorre pela atuação de enzimas extracelulares liberadas pelas bactérias presentes no meio. Vale ressaltar que esta é a fase limitante do processo, tendo em vista que a absorção desses compostos pelas bactérias depende da velocidade de quebra dos substratos complexos pelas enzimas (ZHANG et al., 2014).

FIGURA 1 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DIVISÃO DE FASES DO PROCESSO DE DA



FONTE: Adaptado de CREMONEZ et al. (2021).

Na etapa de acidogênese, os substratos de baixo peso molecular obtidos a partir da fase de hidrólise são absorvidos por bactérias e introduzidos no ciclo

metabólico desses microrganismos, sendo excretados ácidos orgânicos voláteis (ácidos acético, propiônico, láctico, fórmico, entre outros), além de alguns álcoois e gases como o dióxido de carbono e o hidrogênio molecular (ZHANG et al., 2015).

Na acetogênese, os ácidos orgânicos gerados da fase de acidogênese são reduzidos a ácido acético. Esse processo é realizado por um grupo restrito de microrganismos homo-acetogenic (KAINTHOLA et al., 2019; LI et al., 2019).

Na fase final, metanogênese, dois grupos de microrganismos metanogênicos são responsáveis pela conversão dos compostos intermediários, até então produzidos, em biogás. As acetotróficas produzem metano pelo uso do ácido acético, enquanto as hidrogenotróficas geram metano pelo uso do dióxido de carbono e do hidrogênio (KAINTHOLA et al., 2019). As principais vias de reação realizadas de forma sinérgica pelas Archeas metanogênicas foram descritas por Li et al. (2019) e podem ser visualizadas nas Equações 1-5.

- 1) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$
- 2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 3) $4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $4\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{HCO}_3^-$
- 5) $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

A eficiência do processo depende da atuação sinérgica de todos os microrganismos envolvidos em cada uma das etapas. Como já citado anteriormente, a hidrólise pode ser considerada a etapa limitante do processo de digestão (por limitar a disponibilidade de moléculas solúveis às células bacterianas). No entanto, quando o substrato utilizado como matéria-prima no processo é baseado em compostos facilmente fermentescíveis, a etapa de metanogênese pode se tornar a etapa limitante do processo, uma vez que os microrganismos metanogênicos são extremamente sensíveis ao acúmulo de ácidos no meio.

3.2 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE DIGESTÃO

O processo de AD pode ser conduzido em diferentes sistemas e reatores, submetidos a regimes de alimentação descontínuos ou contínuos, dotados ou não de controle de temperatura, utilizando-se de inóculos mistos ou culturas isoladas. De

modo geral, diversos são os fatores que podem ser considerados na composição de um sistema utilizado no tratamento de resíduos agroindustriais. Conhecer os principais parâmetros que afetam o processo é fundamental para a melhor tomada de decisão acerca da configuração reacional a ser escolhida (CREMONEZ et al., 2021).

3.2.1 pH e Acidez

O pH é um dos parâmetros de controle mais importantes para a manutenção da estabilidade do processo de DA. Valores de pH muito baixos inibem a atuação de microrganismos metanogênicos e pHs muito acima da neutralidade proporcionam a formação de compostos tóxicos para o processo (PANIGRAHI e DUBEY, 2019).

A faixa ideal de pH para o processo global de digestão (sistemas sem divisão de fases) é próxima a neutralidade, principalmente pela alta sensibilidade dos microrganismos metanogênicos a condições distintas de pH. As faixas apresentam pequenas variações conforme a bibliografia citada: 7,0-7,2 (AGDAD e SPONZA, 2007); 6,8-7,4 (MAO et al., 2015); 6,5-7,5 (JAIN et al., 2015). Apesar das condições globais de neutralidade, a AD é realizada por um consórcio de microrganismos, com diferentes condições ótimas de pH. Segundo Khanal et al. (2004), microrganismos acidogênicos apresentam desempenho ótimo em faixas de pH variando entre 5 e 6, suportando condições mais básicas de desenvolvimento (SAADY e MASSÉ, 2015).

Como discutido na seção que conceitualiza as fases do processo de AD, os ácidos orgânicos são produzidos nas fases iniciais de hidrólise e acidogênese do processo. Esses ácidos graxos voláteis são os principais precursores do metano durante a digestão, tendo o ácido acético como substrato direto para produção do gás combustível (LI et al., 2019). A etapa de acidogênese e produção de ácidos voláteis, quando não limitada pela fase de hidrólise, ocorre em taxas superiores ao consumo dos mesmos, reduzindo assim o pH do meio (KAINTHOLA et al., 2019). Desta forma, para que se evitem flutuações de pH e consequente inibição dos organismos metanogênicos, pode-se tamponar os ácidos produzidos pela disponibilidade de alcalinidade presente no digestor, que pode ser advinda do próprio substrato, ou por meio da utilização de compostos como: bicarbonato de sódio, carbonatos de cálcio, hidróxido de sódio, bicarbonato de cálcio, dentre outros (LINDNER et al., 2015).

A possibilidade na condução de processos de DA com separação de fases pode ser vista como uma interessante alternativa na otimização das condições reacionais de cada um dos principais grupos de microrganismos, minimizando os impactos causados pela alta carga orgânica alimentada aos reatores, assim como as possíveis flutuações de pH decorrentes da geração de ácidos graxos voláteis no processo.

3.2.2 Temperatura

Dentre os parâmetros mais importantes para o bom desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela produção de biogás encontra-se a temperatura, afetando a eficiência de qualquer modelo de biodigestor anaeróbio. O processo pode ser classificado conforme a temperatura em: psicrófilico (inferior a 20 °C), mesófilico (20-45 °C) e termófilico (55-70 °C) (DIVYA et al., 2015; KUMAR et al., 2020).

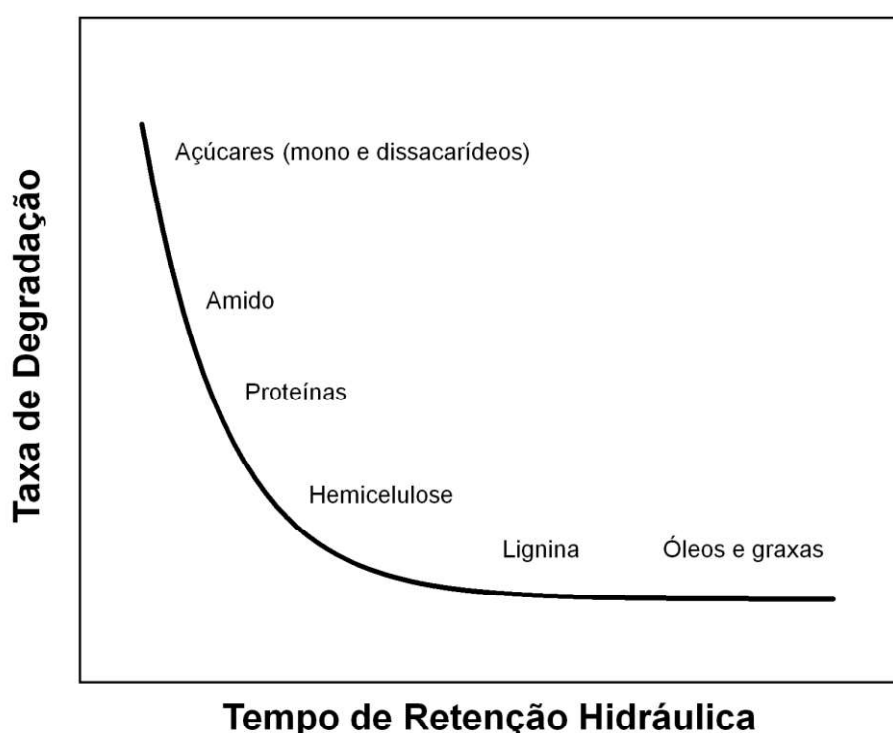
Faixas mesofílicas são interessantes pois compõem a temperatura média da maioria dos países tropicais, além disso, garantem maior estabilidade do processo e maior diversidade de microrganismos anaeróbios ativos. Em contrapartida, temperaturas englobadas pela faixa termofílica garantem maiores taxas de carregamento orgânico e de hidrólise inicial dos substratos, reduzindo os tempos de retenção hidráulica e fornecendo maiores rendimentos na produção de biogás. Contudo, além da elevada temperatura limitar a quantidade de microrganismos ativos cabe destacar que a rápida degradação e produção de compostos tóxicos pode afetar ou inibir o desenvolvimento de microrganismos metanogênicos (KAINTHOLA et al., 2019).

3.2.3 Características dos substratos

Diversos são os substratos aplicados a processos de DA, tendo como exemplos: restos de alimentos, resíduos agrícolas, águas residuárias em geral e lodos (LI et al., 2019). Cada tipo de biomassa contém em sua composição, grande variedade de elementos orgânicos e inorgânicos que afetam consideravelmente o processo de digestão. A elevação na produção de biogás é diretamente dependente da composição dos substratos submetidos ao processo (RASAPOOR et al., 2020).

Como citado e demonstrado na Figura 1, carboidratos, proteínas e gorduras compõem grande parte da biomassa destinada aos sistemas de produção de biogás (BATSTONE et al., 2002). Dentro desses grupos, diferentes subclassificações ainda podem ser visualizadas, conforme suas propriedades e taxas de degradação. A Figura 2 apresenta uma relação entre a taxa de degradação e o tempo de retenção hidráulica de diferentes tipos de substratos submetidos ao processo de DA.

FIGURA 2 - RELAÇÃO ENTRE A TAXA DE DEGRADAÇÃO E O TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICA DE DIFERENTES SUBSTRATOS PASSÍVEIS DE SUBMISSÃO A PROCESSOS DE DA



FONTE: adaptado de AKUNNA (2018).

Dentre os principais tipos de matéria-orgânica, as proteínas não são consideradas substrato ideal para geração de biogás, devido à grande geração de compostos tóxicos e efeitos inibitórios (BRAUN et al., 2003). Ainda assim, a disponibilidade de nitrogênio em condições equilibradas é fundamental para a geração de células, produzindo moles equivalentes de nitrogênio amoniacal, além de alcalinidade de bicarbonato (MA et al., 2018).

Carboidratos compostos por açúcares facilmente fermentescíveis apresentam degradação e elevado potencial de produção de biogás em curtos períodos, no entanto, sua rápida conversão em ácidos voláteis pode levar a quedas no pH dos sistemas prejudicando o processo global. Resíduos compostos por carboidratos

lignocelulósicos, pelo contrário, apresentam lenta degradabilidade, elevando consideravelmente o tempo de retenção hidráulica dos digestores e consequentemente, reduzindo as taxas de produção de biogás. De modo geral, substratos ricos em carboidratos normalmente apresentam elevadas relações C/N, prejudicando a formação de células e reduzindo as taxas de produção de biogás (JAIN et al., 2015), desta forma, processos de co-digestão são vistos como interessantes no balanceamento de propriedades desses substratos (RASAPOOR et al., 2020).

Os lipídios encontram-se dentre os compostos com maior potencial na produção de biogás, inferindo em correlação positiva com os rendimentos específicos de metano, e influenciando diretamente a recuperação da demanda química de oxigênio no formato desse gás altamente energético (SUKSONG et al., 2015; SRISOWMEYA et al., 2020). No entanto, lipídios apresentam lenta degradação nos digestores, necessitando muitas vezes passar por pré-tratamentos com uso de enzimas para que o processo seja acelerado.

Não somente a natureza, mas também a quantidade de sólidos dos substratos submetidos a digestão afeta consideravelmente todo o processo (ELBESHBISHY et al., 2017). Sistemas de digestão para produção de biogás podem ser classificados conforme a carga de sólidos totais em: digestão líquida, onde o teor de sólidos é inferior a 15% e digestão sólida, com teores superiores a 15% (LIU et al., 2016). Já Komilis et al. (2017) classificam ainda o processo de digestão em úmido (ST da matéria-prima $\leq 10\%$), semi-sólido (ST da matéria-prima 10-20%) e sólido (ST da matéria-prima $\geq 20\%$).

De modo geral, sistemas de digestão líquida apresentam reações de maior intensidade com curtos tempos de retenção do substrato nos reatores, ao passo que digestores que operem com digestão sólida apresentam menores volumes de reator (pela menor necessidade em diluição dos substratos), mas também menores necessidades energéticas (KAINTHOLA et al., 2019). Além disso, elevados teores de sólidos com baixa taxa de degradação elevam consideravelmente o tempo de retenção do processo, enquanto substratos altamente degradáveis promovem acúmulos de ácidos orgânicos gerados na acidogênese.

3.2.4 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

Tempo de retenção hidráulica pode ser considerado o período necessário para que uma partícula alimentada passe pelo reator até a caixa de saída. Ainda pode ser descrito como a razão entre o volume do digestor e a taxa de alimentação por unidade de tempo (CHATTERJEE e MAZUMDER, 2019). A variação no TRH depende principalmente do tipo de substrato alimentado no reator (Figura 2) e das condições operacionais (como temperatura, agitação, entre outras.). Em geral, para substratos complexos e de baixa solubilidade, tem-se as taxas na fase de hidrólise como limitantes do TRH adotado (CHEN et al., 2018).

Outro fator muito importante a ser considerado é o fato de que microrganismos metanogênicos apresentam tempo de duplicação de células que varia de dois a quatro dias, ao passo que TRHs inferiores a esse período podem prejudicar o sistema pela remoção de células junto ao efluente, quando o lodo não é imobilizado no reator (JAIN et al., 2015). Em condições mesofílicas, os TRHs giram em torno de 15 dias, visando manter-se o equilíbrio entre bactérias acidogênicas (de rápido desenvolvimento) e *Archeas* metanogênicas (CHEN et al., 2018).

3.2.5 Relação C/N

O carbono, disponível nas estruturas orgânicas degradáveis, é extremamente importante para o processo de digestão, sendo utilizado diretamente na geração das moléculas de metano, enquanto isso, o nitrogênio (advindo principalmente das proteínas) é elemento fundamental na formação de células bacterianas envolvidas em todo o processo, desta forma, um balanceamento entre as concentrações de carbono e nitrogênio é importante para o processo de DA.

Relações ideais de C/N são consideradas entre 20-35 (WEILAND, 2006; KHALID et al., 2011). Razões C/N superiores as indicadas podem limitar a renovação do inóculo e formação de novas células, ao passo que relações muito baixas (altas concentrações de nitrogênio no formato de amônia) podem elevar a toxicidade do meio aos microrganismos de interesse (ESPOSITO et al., 2012). Ambas condições são prejudiciais a produção de biogás.

A mistura de substratos de diferentes propriedades pode auxiliar na equalização desses elementos essenciais, além disso, um bom controle e estabilidade de pH pode garantir a redução na toxicidade por amônia nos reatores (YAO et al., 2020).

3.2.6 Inóculo

A escolha do inóculo é etapa fundamental para o bom desempenho do processo de DA. A utilização de lodo advindo de digestores ou lagoas de tratamento destinados a degradação de resíduos de características semelhantes aos substratos de interesse torna os sistemas mais eficientes e mais adaptados (JEIHANIPOUR et al., 2011) podendo reduzir consideravelmente o tempo da fase *lag* (YANG et al., 2015), principalmente em sistemas mais complexos.

O volume de lodo adicionado aos digestores também é fator a se considerar. Diversas pesquisas relacionam diferentes teores de acordo com a origem do inóculo: 33% (m/m) para inóculo proveniente de efluentes do processamento de óleo de palma (SUKSONG et al., 2019); 10% (v/v) de lodo advindo de biodigestor UASB de estação de tratamento (PIN et al., 2020); 20% (v/v) proveniente de biodigestor no tratamento de efluentes de suinocultura (CREMONEZ et al., 2019a; CREMONEZ et al., 2020).

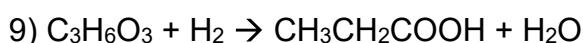
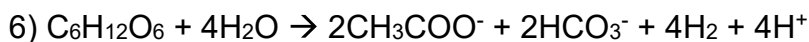
3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA EM DUAS FASES

Como já mencionado em seções anteriores, durante o processo de DA, substratos de rápida degradabilidade promovem a geração de ácidos graxos voláteis em taxas superiores as de consumo por microrganismos acidogênicos, levando a quedas repentinas de pH e consequente inibição do processo (JAIN et al., 2015; KUMAR et al., 2020). Diversos métodos podem ser utilizados como alternativas na prevenção ou remediação dessas condições, como: o uso de compostos que proporcionem elevação na alcalinidade do meio, pré-tratamentos específicos e uso de digestores sequenciais para separação das fases do processo de DA.

Digestores em dois estágios seguem a regra de que a maioria dos digestores anaeróbios não apresentam condições ambientais ideais para microrganismos acidogênicos e metanogênicos (SANTOS et al., 2017). Os relatos de utilização e desenvolvimento das tecnologias de DA em múltiplos estágios já são reportados há diversas décadas, tendo seu conceito inicialmente proposto por Travis em 1904. O referido pesquisador separou em duas etapas o tratamento de águas residuais, tendo os materiais suspensos do efluente hidrolisados em um vaso separado

fisicamente em dois compartimentos (RAJENDRAN et al., 2020). Quando se empregam processos de dois estágios, tem-se as fases de acidificação e metanogênese separadas fisicamente (SRISOWMEYA et al., 2020).

O hidrogênio molecular é um ótimo transportador de energia e um gás de elevado poder calorífico (muito superior ao metano), tendo rendimento teórico máximo de quatro mols de H_2 para cada molécula de hexose convertida. Sua produção isolada por processos de fermentação escura normalmente não é viável, pelo baixo rendimento de hidrogênio e grande geração de produtos secundários nas reações de conversão dos açúcares. No entanto, a adição de uma etapa secundária com foco na utilização dos ácidos gerados como produtos dessa fermentação para conversão desses compostos em metano pode justificar o processo, agregando valor a cadeia (GUWY et al., 2011). Como o hidrogênio é produzido e removido para aproveitamento energético, a produção de metano no reator metanogênico ocorreria apenas pela via acetotrófica (KHAN et al., 2016). As reações de conversão de açúcares em ácidos voláteis e hidrogênio molecular podem ser visualizadas nas Equações 6-9 (BAKONYI et al., 2017).



Chatterjee e Mazumder (2019) afirmam que os desenvolvimentos e modificações decorrentes das pesquisas com separações de fases da DA foram desenvolvidas visando elevar a robustez e aumentar as produções específicas de metano e hidrogênio. Os mesmos autores ainda relatam as principais características desses sistemas:

Single-stage: fabricação de baixa complexidade; pode ser facilmente operado devido aos simples sistemas de controle de parâmetros; utilização de menores áreas; com a junção de todos os microrganismos envolvidos num único reator ocorre o compartilhamento de elementos essenciais pelo grupo de microrganismos.

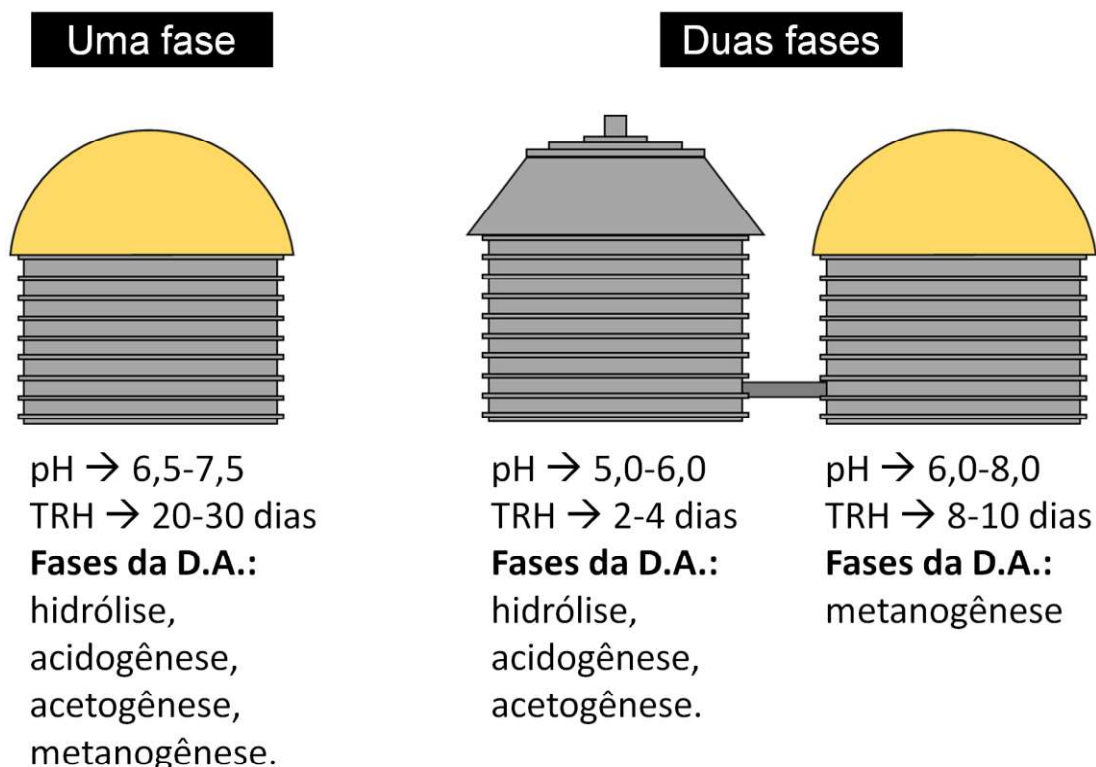
Two-stage: grande estabilidade do processo para resíduos altamente fermentescíveis (não apresentam a fase de hidrólise como etapa limitante); esses sistemas suportam taxas de carregamento orgânico superiores; possibilidade de

ajustes de condições para otimização na atuação de cada grupo de microrganismos; redução nos choques por carregamentos orgânicos; elevação nas eficiências de conversão de substratos e produção de metano e hidrogênio.

Srisowmeya et al. (2020) em comparativo dos sistemas também elucidam as principais características dos dois sistemas (Figura 3), expondo a redução nos Tempos de Retenção Hidráulica (TRH), a possibilidade de geração de hidrogênio e a separação nas etapas da fermentação anaeróbia, observadas no sistema de dois estágios. Como vantagens de cada um dos sistemas, os autores afirmam que sistemas single-stage apresentam custos reduzidos de instalação, menos manutenção e fácil operação, enquanto digestores de two-stages apresentam maior estabilidade do processo e maior suporte a carga orgânica, além das altas taxas de remoção e tratamento dos substratos. Com relação as desvantagens de cada modelo, sistemas single-stage apresentam longos TRHs, baixa tolerância a elevadas cargas orgânicas, flutuação de condições operacionais e maior possibilidade de falhas de digestão por sedimentação e flotação de substratos, enquanto digestores two-stages apresentam custos de implementação superiores, possibilidade de acúmulo na geração de ácidos e defasagem de tempo entre as duas fases.

As vantagens na otimização de parâmetros específicos para cada um dos reatores empregados no sistema de tratamento não são limitadas apenas a carga orgânica e pH do meio, mas também a outras condições. O uso de diferentes faixas de temperatura é interessante, pois microrganismos acidogênicos apresentam elevada atividade em condições termofílicas, produzindo grande volume de ácidos voláteis, condição essa que não favorece os microrganismos metanogênicos quando o processo ocorre em uma única fase. Desse modo, condições termofílicas, juntamente com o baixo pH, inibem o desenvolvimento de microrganismos metanogênicos no reator ácido, e condições mesofílicas, juntamente com pH neutro, proporcionam eficiência e diversidade de espécies de microrganismos metanogênicos no estágio seguinte. Effenberger et al. (2006) estudaram um sistema de AD combinando reatores em diferentes condições de temperatura (mesofílica e termofílica), obtendo ótimos resultados na redução de carga orgânica e qualidade do biogás frente a um sistema monofásico. Resultados semelhantes foram obtidos para Wu et al. (2015), degradando resíduos alimentares em digestores de duas fases com diferentes faixas de temperatura.

FIGURA 3 - COMPARAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DE PROCESSO PARA DIGESTORES ANAERÓBIOS DE UMA E DUAS FASES



FONTE: Adaptado de Srisowmeya et al. (2020).

De modo complementar às vantagens anteriormente citadas, no caso de sistemas de múltiplos estágios, o efluente dos reatores apresenta importantes propriedades de controle de processo. Quando empregado condições termofílicas nos reatores acidogênicos, tem-se efluente pasteurizado e livre de grande parte de microrganismos secundários e não interessantes ao processo de metanização.

Apesar da fase acidogênica ser operada em pH ácido, quedas bruscas e valores inferiores a 4 podem comprometer a eficiência do processo. Como forma de controle de pH para o reator acidogênico (mantendo-se o pH entre 5-6), pode-se re-injetar efluente do reator metanogênico (normalmente em condições neutras ou levemente alcalinas) ao início do processo (WU et al., 2015). Além disso, no efluente final estão presentes bactérias produtoras de hidrogênio que ao serem alimentadas ao reator acidogênico pela recirculação, assegura-se também a manutenção de células e estabilidade na produção de hidrogênio (CHU et al., 2008).

Na Tabela 1 pode-se visualizar alguns trabalhos encontrados em literatura que avaliaram o processo de digestão anaeróbia utilizando fases separadas fisicamente.

TABELA 1 - PESQUISAS UTILIZANDO SISTEMAS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA COM DIVISÃO DE FASES

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

FONTE: O AUTOR (2022).

Enquanto é visto em laboratórios e centros de pesquisa como uma alternativa na otimização de parâmetros para diferentes microrganismos, na prática, o uso de múltiplos reatores é largamente aplicado na indústria como uma forma de pré-tratamento (no primeiro reator) ou de captação do excesso de gás gerado no efluente dos reatores (no segundo reator), subaproveitando o potencial da tecnologia (RAJENDRAN et al. 2020).

3.4 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS: USO E DESTINAÇÕES

Segundo Meylan et al. (2013), a elevação nos indicadores populacionais atrelados ao incremento no consumo per capita apresenta uma relação direta com o aumento na geração de resíduos sólidos, principalmente em grandes centros urbanos. A gestão inadequada destes compostos causa diversos impactos ambientais, 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).

Além da geração de resíduos orgânicos, também é crescente, com as operações de industrialização e globalização, a geração de resíduos oriundos de embalagens de alimentos (YUGUE, 2020). Apesar dos processos de reciclagem apresentarem interessante potencial em mitigar os impactos ambientais derivados dos grandes volumes de embalagens descartadas (RIGAMONTI et al., 2014), a maioria das tecnologias que integram esses processos exigem elevado gasto energético, decorrendo, em grande parte dos casos, em cenários econômicos não-sustentáveis (DA CRUZ et al., 2014). Além disso, a alteração das características químicas dos plásticos no processo de reciclagem proporciona em grande parte dos casos em produtos de qualidade inferior as observadas para os substratos originais (RIGAMONTI et al., 2014; BAZARGAN et al., 2015; CHIDAMBARAMPADMAVATHY et al., 2017).

A contaminação dos plásticos e embalagens com restos orgânicos dos próprios produtos embalados pode ser considerado um dos principais problemas que encarecem e dificultam os processos de reciclagem. Grande parte das plantas convencionais de reciclagem não são efetivamente preparadas para realizar a descontaminação desses materiais, levando ao seu descarte em lixões e aterros sanitários (CREMONEZ et al., 2019a). O emprego de plásticos e polímeros

biodegradáveis e que permitam seu descarte juntamente com os resíduos orgânicos de alimentos poderia resolver grande parte dos problemas associados a incorreta deposição desses resíduos (MUSIOL et al., 2016; CREMONEZ et al. 2020).

Polímeros biodegradáveis são compostos que, quando degradados, geram dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou matéria orgânica. Devem ser facilmente degradados no ambiente, normalmente por ação enzimática de microrganismos (MUNARO, 2021). Podem ser produzidos a partir de substratos renováveis, assim como de fontes fósseis. Cabe o destaque que polímeros biodegradáveis não necessariamente apresentam sua origem a partir de fontes renováveis, assim como existem biopolímeros que são considerados não-biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018; BELLOLI, 2010).

Quanto aos polímeros biodegradáveis de origem renovável, considera-se que sua produção emprega compostos advindos do metabolismo e ciclo de crescimento de plantas e microrganismos, principalmente aqueles que se relacionam com processos metabólicos complexos que decorrem no crescimento de cadeias orgânicas (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Dentre os principais substratos empregados, citam-se os polissacarídeos (principalmente o amido e a celulose), advindos de culturas como o milho e a cana de açúcar, derivados de fonte animal, como a quitina, quitosana e proteínas, ou ainda de microrganismos como os poli(hidroxicarboxilatos) (MASCARENHAS, 2019).

O amido como matéria-prima na produção de polímeros biodegradáveis apresenta grande interesse por seu baixo custo associado e disponibilidade em praticamente todas as regiões do mundo. Sua composição baseia-se principalmente em dois compostos, a amilose (cadeia linear) e amilopectina (cadeia ramificada). Dependendo das proporções de seus constituintes, diferentes propriedades mecânicas podem ser observadas nos produtos obtidos, como estabilidade, tração, solubilidade, etc. (SANTOS et al., 2013; REIS, 2021). Mesmo com a versatilidade de propriedades associadas aos teores de amilose e amilopectina, polímeros a base de amido podem apresentar características quebradiças, além de elevada sensibilidade quando em contato com água. Nesse sentido, o emprego de blendagens com outros compostos pode altamente recomendado para obtenção de produtos comercialmente versáteis e eficientes (DAVIS e SONG, 2006; BENDAOU e CHALAMET, 2015; MENDES et al., 2016).

Mesmo com os diversos avanços e pesquisas relacionadas a produção e aprimoramento de polímeros biodegradáveis funcionais, um reduzido número de trabalhos estudam os processos de disposição e degradação desses compostos no ambiente, ou por processos específicos de gestão de resíduos como a digestão anaeróbia. Dentre a literatura vigente, citam-se: Guo et al. (2013) que avaliaram a digestão anaeróbia de polímeros a base de amido de milho, mandioca e trigo; Kryvoruchko et al. (2009) que estudou a degradação anaeróbia de subprodutos com elevado teor de amido de batata; Kolstad et al. (2012) que considerou e aprimorou a digestão anaeróbia aplicada a polímeros biodegradáveis a base de ácido láctico; e Cremonez et al. (2019a) que avaliou a digestão anaeróbia de um polímero biodegradável a base de fécula de mandioca.

4 METODOLOGIA

4.1 SUBSTRATO PARA DIGESTÃO

O polímero a base de fécula de mandioca (PFM) foi obtido de uma empresa do ramo de produção de copos e bandejas biodegradáveis que utiliza fécula de mandioca como matéria-prima para produção dos polímeros. Do referido material removeu-se de forma mecânica a fina membrana que o impermeabiliza, seguindo de uma etapa de processamento do polímero até que as partículas atingissem tamanho inferior a 1 cm^2 , para posterior diluição do material em água até concentração de 10 g L^{-1} de Sólidos Voláteis (SV). A concentração determinada encontra-se em faixa ótima para digestão anaeróbia, conforme trabalho anteriormente realizado (CREMONEZ et al. 2020). O polímero estudado apresenta Potencial Bioquímico de biogás e de Metano, de $802\text{ mL}_n\text{ gSV}_{\text{add}}^{-1}$ e $414\text{ mL}_n\text{ gSV}_{\text{add}}^{-1}$ como já descrito em experimentos anteriores (CREMONEZ et al., 2020).

O mamão (*Carica papaya* L.) foi doado por uma empresa distribuidora de frutas e verduras. As frutas apresentavam estágio avançado de maturação, não sendo consideradas viáveis para consumo humano. O material com casca foi triturado em processador, diluído em água (concentração de aproximadamente 12 g L^{-1} SV) e, posteriormente refrigerado até o momento de sua utilização.

4.2 INÓCULO

O inóculo composto de culturas mistas foi coletado em biodigestor rural tubular destinado ao tratamento de efluentes de suínos de terminação. Inóculos baseados em culturas mistas apresentam menor necessidade de ambientes assépticos e proporcionam maior facilidade de controle do processo se comparado a monoculturas. Em comparação com cepas isoladas, esse consórcio de microrganismos pode ser mais adequado, principalmente para efeitos sinérgicos sobre a produção de hidrogênio (PATEL et al. 2014; LUKAJTIS et al. 2018).

O mesmo inóculo coletado foi destinado a duas fases do processo de digestão. Para tal, a fração de inóculo adicionada ao reator de fases ácidas foi submetida ao tratamento térmico de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por período de 30 minutos, conforme recomendado por Chang et al. (2011), Pendyala et al. (2012) e Penteado et al.

(2013) e Cremonez et al. (2020). Esse pré-tratamento inibe o desenvolvimento de microrganismos produtores de metano, evitando assim, o consumo precoce de hidrogênio molecular.

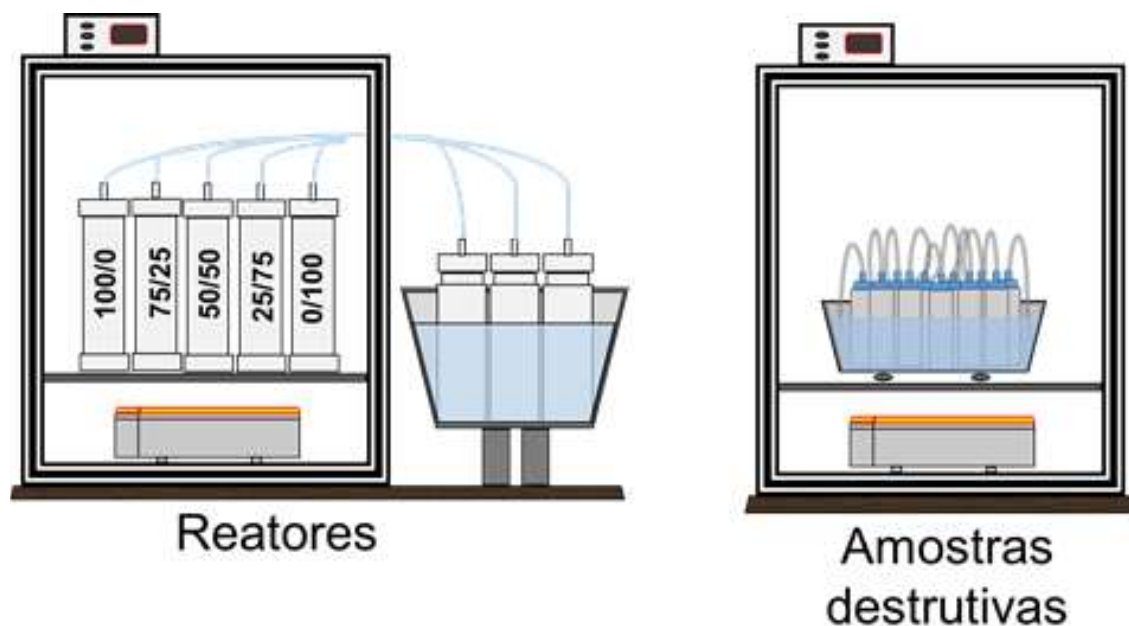
4.3 REATORES E GASOMÊTROS

Os reatores utilizados no presente experimento foram constituídos em PVC (Policloreto de Vinil), apresentando volume total de 4L. Um volume útil de 3,2 L foi delimitado, mantendo-se fração do volume do reator para acondicionamento do biogás gerado e para evitar o escape de espumas para as mangueiras de coleta de gás. O regime de alimentação adotado para condução das pesquisas foi o regime batelada, ou seja, apenas uma alimentação foi realizada no início do experimento. Desse modo, os reatores contavam com apenas uma conexão superior para transferência do biogás produzido para o sistema de coleta e quantificação. Os gasômetros utilizados foram confeccionados através dos mesmos materiais empregados nos reatores, apresentando volume total de 2,8 L. A coleta e a quantificação do gás para ambos os sistemas foram realizadas através de aferição do deslocamento vertical de gasômetros ligados aos reatores e localizados externamente as estufas.

Para acompanhamento da fase ácida, confeccionaram-se reatores para amostragem destrutiva de acompanhamento. Os sistemas eram compostos em politereftalato de etileno (PET), apresentando volume total de 500 mL e volume útil de 400 mL, respeitando as mesmas proporções e condições estabelecidas para os demais reatores experimentais.

Tanto os reatores experimentais quanto as amostras destrutivas foram mantidos em estufas sob temperatura controlada durante todo o processo de experimentação. Um esquema representativo do sistema de digestão pode ser visualizado na Figura 4.

FIGURA 4 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO NA PRESENTE PESQUISA



FONTE: O AUTOR (2022).

4.4 DELINEAMENTO E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4.4.1 Fase Acidogênica

Elaboraram-se misturas das soluções de PFM/polpa de mamão nas seguintes proporções: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100 (v/v). Cada um dos ensaios foi realizado em duplicata, gerando-se 10 unidades amostrais.

Os reatores foram mantidos sob temperatura de 45,0 °C ($\pm 1,0$), enquadrando-se em faixa termofílica. Essa faixa de temperatura permite maiores taxas de carregamento orgânico e de hidrólise inicial dos substratos, reduzindo os tempos de retenção hidráulica e fornecendo maiores rendimentos na produção de biogás (KAINTHOLA et al., 2019), sendo muito utilizada em processos de digestão ácida.

Os tempos de retenção hidráulica (TRH) empregados para sistemas de digestão ácida são relativamente baixos se comparados a processos metanogênicos. Delimitou-se como TRH da fase ácida o tempo de 4 dias com base em pesquisas que utilizaram os mais distintos resíduos (LIU et al., 2008; LUO et al., 2011; CORNELI et al., 2016; ALGAPANI et al., 2018).

De modo a acompanhar o comportamento da conversão do substrato (rico em açúcares fermentescíveis) em ácidos orgânicos e o balanço de sólidos, prepararam-

se 6 amostras destrutivas de acompanhamento para cada um dos tratamentos, mantidas sob as mesmas condições dos reatores de 4L. As amostras foram retiradas nos tempos de: 4h, 8h, 12h, 24h, 48h, 72h e 96h. A partir da análise dessas amostras pode-se traçar um perfil de produção e conversão de ácidos orgânicos e de remoção de sólidos totais e voláteis.

4.4.2 Fase Metanogênica

Após a interrupção da fase acidogênica, o efluente obtido foi analisado e tamponado com uso de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (em solução - 20 g L^{-1}) até que atingisse pH próximo a neutralidade. Só após essa etapa, os substratos foram então submetidos a digestão metanogênica.

Nessa etapa empregaram-se os mesmos reatores anteriormente descritos para fase acidogênica, adicionando-se novamente um inóculo advindo de um digestor anaeróbio empregado ao tratamento de resíduos da suinocultura. Como nessa etapa o desenvolvimento de microrganismos metanogênicos garantirá o principal produto de interesse, nenhum tratamento térmico foi realizado no inóculo previamente aos ensaios experimentais.

Os reatores foram mantidos em estufa sob temperatura de $37,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1,0$), enquadrando-se em faixa mesofílica. Faixas mesofílicas são interessantes pois compõem a temperatura média da maioria dos países tropicais, além disso, garantem maior estabilidade do processo e maior diversidade de microrganismos anaeróbios (KAINTHOLA et al., 2019), principalmente dos responsáveis pela produção de metano.

A duração da fase metanogênica perdurou até que a produção de biogás em todos os reatores cessasse.

4.5 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA

4.5.1 Substrato e Efluente

As metodologias utilizadas para a caracterização do inóculo, do PFM e da polpa, assim como suas respectivas referências, antes e após o processo de biodigestão podem ser visualizados na Tabela 2.

TABELA 2 - MÉTODOS EMPREGADOS PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO INÓCULO, PFM, POLPA 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

FONTE: O AUTOR (2022).

4.5.2 Volume e composição de biogás

O volume de biogás gerado nos biodigestores foi quantificado através da medição do deslocamento vertical dos gasômetros e posterior correção para Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). Para a determinação da composição do biogás produzido, alíquotas do biogás foram coletadas com o auxílio de ampolas gasométricas, diretamente da mangueira que liga a saída de biogás 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 a 135 °C a uma taxa de 46 °C min⁻¹ durante 6 minutos (PENTEADO et al., 2013; CREMONEZ et al., 2020).

4.5.3 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).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FASE ACIDOGÊNICA

5.1.1 Parâmetros de Entrada

A partir da Tabela 3, pode-se visualizar os valores dos parâmetros de entrada obtidos para os tratamentos estudados. Analisando-se os dados obtidos, constatam-se equilibradas concentrações de sólidos totais e voláteis dentre os tratamentos, dando ênfase para o elevado teor de sólidos voláteis (fração passível de degradação) que apresentou variação máxima de 2,4392 g para os substratos inicialmente diluídos. Os valores de pH encontram-se levemente alcalinos em todos os reatores e decrescem da maior para a menor razão de mistura de PFM. A condição do pH é corroborada com os baixos teores de ácidos voláteis e que se apresentam em concentrações crescentes de acordo com o declínio da concentração de PFM.

TABELA 3 - PARÂMETROS DE ENTRADA DOS TRATAMENTOS ESTUDADOS (FASE ACIDOGÊNICA)

TRATAMENTOS (PFM/mamão) (mSV/mSV)			100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Sólidos	ST	g L ⁻¹	11,0852	11,8604	12,6356	13,4108	14,2000
	SV		9,8608	10,4812	11,1016	11,722	12,3000
	SF		1,2244	1,3792	1,5340	1,6888	1,8400
pH inicial			8,82	8,96	8,12	7,78	7,42
Acidez	AV	mg L ⁻¹	336	384	576	720	912
AV/AT			0,35	0,3	0,4	0,5	0,61

FONTE: O AUTOR (2022).

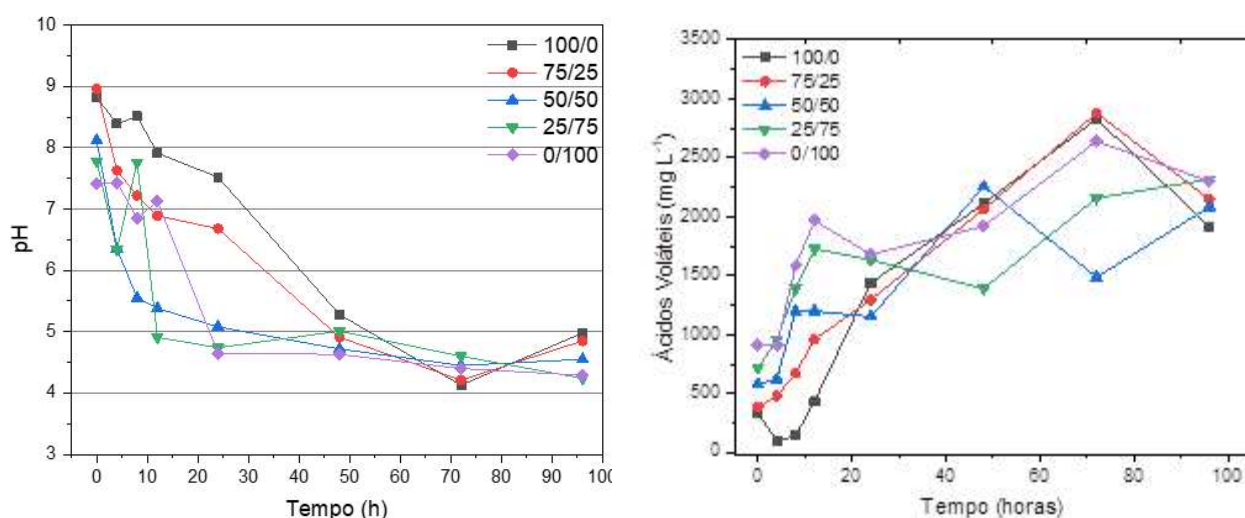
5.1.2 pH e ácidos orgânicos voláteis

O perfil de pH da fase acidogênica obtido por meio de acompanhamento com as amostras destrutivas pode ser visualizado a partir da Figura 5 (esquerda). Com base no gráfico, nota-se decréscimo acentuado do pH nos tratamentos com maior concentração de polpa de mamão já nas primeiras horas de digestão. Apesar de mais tolerantes, microrganismos acidogênicos apresentam desempenho ótimo em

faixas de pH que variam entre 5 e 6 (SAADY e MASSÉ, 2015), reduzindo consideravelmente sua eficiência em faixas inferiores. Os tratamentos 100/0 e 75/25 (maiores concentrações de PFM) mantiveram pH próximo a neutralidade até o tempo de 24 horas, decrescendo para faixas muito semelhantes aos demais tratamentos no tempo de 48 horas. A partir de 72 nota-se provável consumo de ácidos orgânicos em decorrência de uma pequena elevação de pH (indicando um possível término da fase ácida), com ênfase nos dois tratamentos anteriormente citados que cessaram o processo de digestão ácida sob pH próximo de 5.

Como complemento, visualiza-se ainda na Figura 5 (direita) o perfil de Acidez Volátil (AV) presente em cada um dos tratamentos para as amostras de acompanhamento. Sobre esse parâmetro, constata-se uma evolução rápida e valores extremamente altos já nas primeiras 24 horas de digestão. Nesse sentido, corroboram-se os dados de AV com os perfis de pH observados, indicando que quando a concentração de ácidos voláteis é superior a disponibilidade de alcalinidade, um rápido decréscimo do pH é observado. Outra observação importante é que após o tempo de 72 horas, alguns tratamentos indicaram decréscimo na concentração de AV no meio, indicando possível consumo desses ácidos, seja por uma etapa metanogênica indesejada ou algum outro processo químico secundário.

FIGURA 5 - PERFIL DE PH PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (ESQUERDA). PERFIL DA ACIDEZ VOLÁTIL PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (DIREITA)



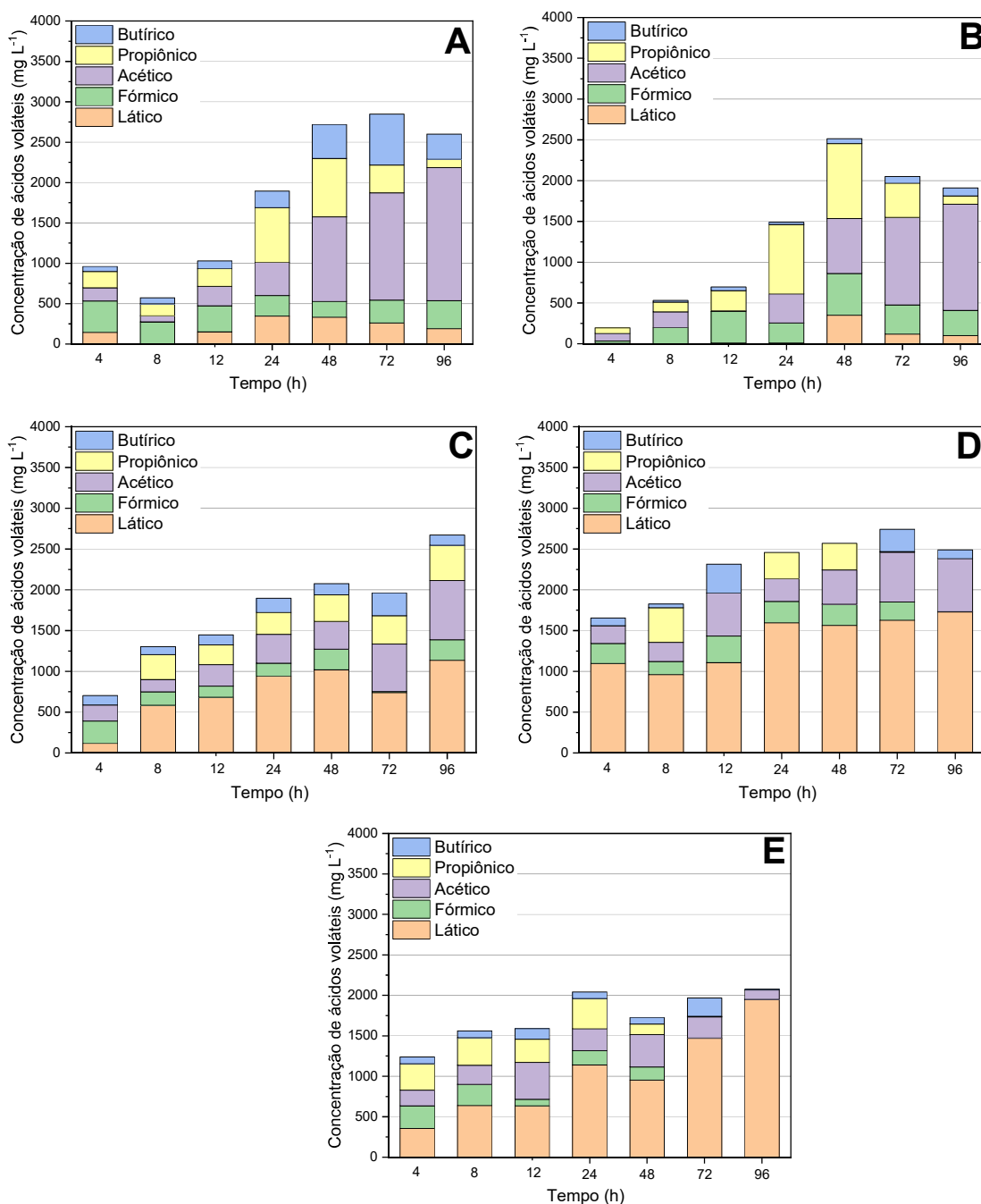
FONTE: O AUTOR (2022).

Por mais que a presença de microrganismos metanogênicos nessa fase pudesse favorecer o consumo dos ácidos gerados, o cenário mais provável em um sistema de digestão monofásica, onde a hidrólise não é uma etapa limitante para o processo, é que a fase metanogênica fosse inibida pelo acúmulo de ácidos e decréscimo acentuado do pH. Isso ocorre pela alta sensibilidade das *Archaeas* metanogênicas a variações bruscas de pH e baixa cinética de consumo de ácidos (até três vezes mais lenta do que sua produção por microrganismos acidogênicos) (CREMONEZ et al., 2021). Nesse sentido, apesar do decréscimo de pH para abaixo dos limites indicados até para microrganismos acidogênicos, entende-se que o emprego da separação de fases no processo de digestão foi uma medida assertiva de modo que se garanta maior estabilidade ao processo ou ainda reduzir a chance de um colapso nas fases subsequentes do processo de digestão.

A partir da Figura 6 podem ser observados os perfis de geração de ácidos orgânicos voláteis aferidos nas amostras de acompanhamento para a fase acidogênica. Constata-se que o volume máximo de ácidos orgânicos gerado nos tratamentos estudados apresentaram-se próximos a faixa de 2500 mg L^{-1} , com exceção do tratamento 100/0 que apresentou um pico de geração de ácidos no tempo de 72 horas (e posteriormente retornou para a faixa próxima aos 2500 mg L^{-1}). Kryvoruchko et al. (2009) relatam em pesquisa que em processos convencionais de digestão a concentração total de ácidos voláteis deve ser inferior a 3000 mg L^{-1} de modo que uma inibição do processo não ocorra. Uma razão de 5 a 10 também é esperada entre os ácidos acético e propiônico. Siegert e Banks (2005) relatam inibição da degradação da glicose presente no meio quando as concentrações de ácidos são superiores a 4000 mg L^{-1} .

Nesse contexto, considera-se que todos os tratamentos mantiveram-se dentro de faixa aceitável para a totalidade de ácidos. Por outro lado, apesar da concentração total ser muito semelhante, o perfil de ácidos para os tratamentos estudados é muito distinto. Razões Acético/Propiônico de 12,4 e de 15,8 foram observadas ao último dia de digestão ácida para os tratamentos com maior concentração de PFM. Nos demais tratamentos, baixas razões ou a ausência de concentrações significativas de ácido propiônico foram visualizadas.

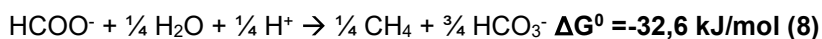
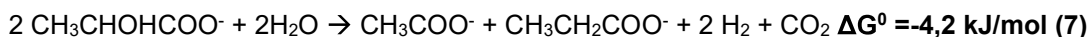
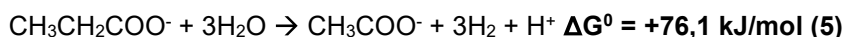
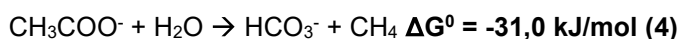
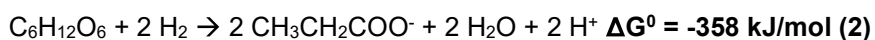
FIGURA 6 - PERFIL DE GERAÇÃO DE ÁCIDOS VOLÁTEIS PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA (AMOSTRAS DESTRUTIVAS). A) 100/0; B) 75/25; C) 50/50; D) 25/75; E) 0/100



FONTE: O AUTOR (2022).

Abaixo, visualizam-se as principais reações de conversão de ácidos graxos voláteis decorrentes do processo de digestão anaeróbia, onde: (1-3) Conversão de glicose; (4) Conversão do ácido acético; (5) Conversão do ácido propiônico; (6) Conversão do ácido butírico; (7) Conversão do ácido láctico; (8) Conversão do ácido

fórmico, conforme trabalhos de Aquino e Chernicharo (2005) e Li et al. (2021). Segundo Aquino e Chernicharo (2005) quando a energia livre padrão é positiva, os processos metabólicos só são termodinamicamente favoráveis quando os produtos da reação são mantidos em baixas concentrações. Uma condição problemática quando o processo é associado ao regime batelada. Além disso, a formação de compostos mais reduzidos que o acetato (butirato, propionato, etc.) implicam em dois problemas: como esses não são compostos diretamente convertidos a CH₄ e CO₂ o processo passa a não só depender de microrganismos metanogênicos, mas também dos microrganismos sintróficos; a eficiência desses microrganismos acetogênicos intermediários é reduzida por baixas concentrações de H₂ dissolvido e acetato.



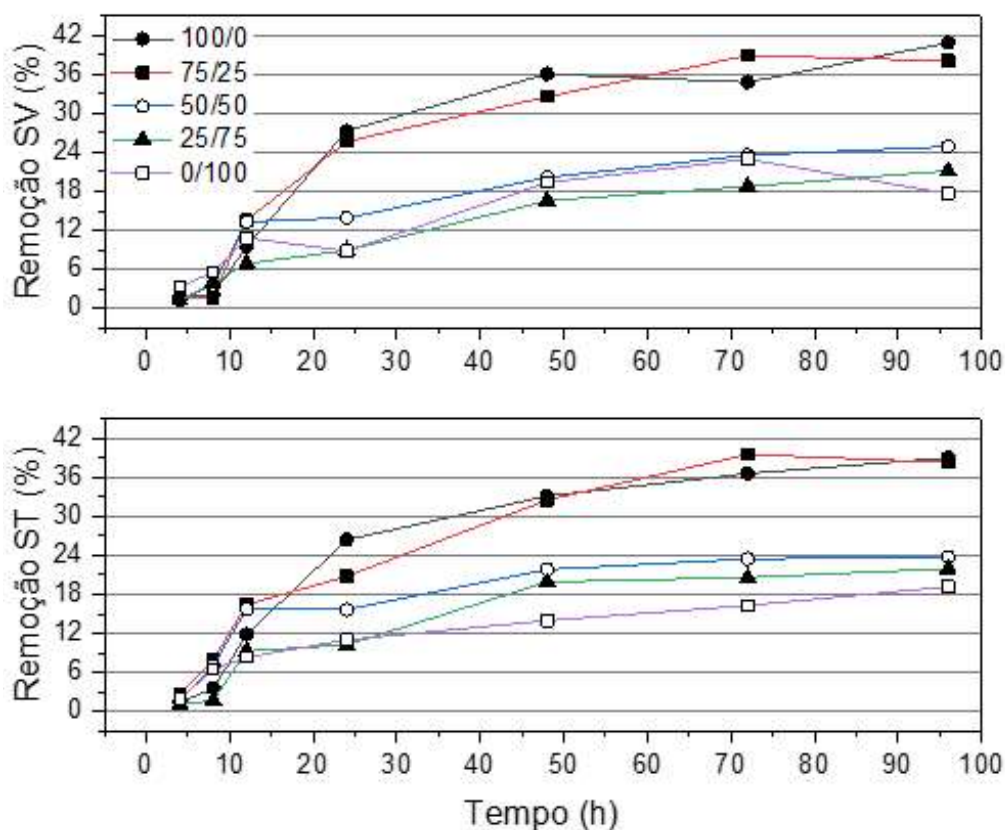
Nesse contexto, as maiores proporções de acetato observadas ao final da digestão ácida para os tratamentos 100/0 e 75/25 indicam melhor aproveitamento de uma fase metanogênica na produção de metano. As crescentes concentrações de ácido láctico nos demais tratamentos indicam problemas na conversão para acetato por que além das condições anteriormente descritas, suas reações demandam energia livre positiva, sendo desfavoráveis termodinamicamente, sendo que suas conversões são determinadas pelas concentrações de substrato e produto.

5.1.3 Remoção de Sólidos

A partir da Figura 7 visualizam-se os perfis de remoção de sólidos totais (ST) e voláteis (SV) das amostras destrutivas referentes aos tratamentos estudados. Constatam-se valores de remoção muito semelhantes entre as variáveis ST e SV e isso ocorre porque grande parte da fração de ST é constituída por SV. Com a

análise dos dados constata-se que os perfis com as maiores remoções para ambas variáveis durante todo o tempo foram encontrados nos tratamentos com as maiores concentrações de PFM. Esses resultados podem ser atribuídos a rápida dissolução e simples composição do polímero (rico em carboidratos facilmente fermentescíveis).

FIGURA 7 - PERFIL DA REMOÇÃO DE ST E SV PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA



FONTE: O AUTOR (2022).

Outra característica interessante é que após o tempo de 48 horas, pouco incremento na remoção de carga orgânica é verificável, tendo a partir desse período maior atividade relacionada à conversão dos elementos intermediários formados no processo (acidogênese e acetogênese). Nesse caso, vale ressaltar que baixas remoções de sólidos (inferiores a 50%) são comuns em reatores acidogênicos de sistemas multi-fases, pois a fração de substrato passível de degradação que é convertida em ácidos voláteis só será totalmente degradada na fase de metanogênese que ocorre em outro digestor.

Os tratamentos 100/0 e 75/25 apresentaram valores muito aproximados, tanto para remoções de SV, quanto de ST. Os dois tratamentos apresentaram remoções

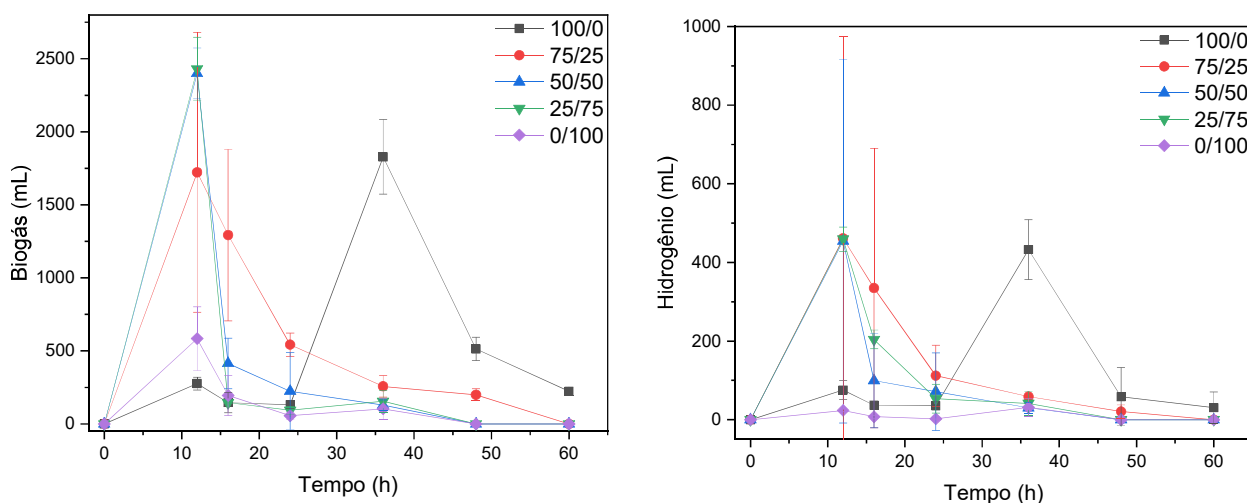
finais próximas dos 40%. Demais tratamentos obtiveram valores de remoção inferiores aos 24%. Condições semelhantes aos do presente trabalho ou até inferiores forma anteriormente relatadas em literatura para os mais diversos resíduos: digestão ácida de vinhaça com 17% de remoção de SV (Luo et al., 2010); digestão ácida de resíduos de abatedouros com 29% de remoção de ST (BEUX et al., 2007); digestão ácida de água residual de suinocultura com 13,8% de remoção de SV (KIM et al., 2012); digestão ácida de biomassa lignocelulósica com 30% de remoção de ST (GHIMIRE et al., 2018); digestão ácida de PFM com 35,2% de remoção de SV (CREMONEZ et al., 2020); digestão ácida de palha de milho com 35,3% de remoção de ST (LI et al., 2021).

5.1.4 Produção de Biogás

A partir da Figura 8 visualizam-se os perfis de produção de biogás e hidrogênio obtidos para fase acidogênica nos tratamentos estudados. Com base nos dados apresentados, constatam-se produções variáveis de biogás durante todo o processo de digestão. As barras de erro (desvio-padrão) também indicam grandes variações dentre as repetições dos tratamentos. Os ensaios de concentrações intermediárias (75/25, 50/50 e 25/75) foram os que apresentaram as maiores produções pontuais nas primeiras horas de experimentação, indicando uma possível sinergia entre os substratos. Traços de metano foram observados nas análises, mas desconsiderados por suas concentrações extremamente baixas. Considera-se que com exceção do hidrogênio presente nas amostras, o principal constituinte do biogás nessa etapa da digestão foi o dióxido de carbono, principal gás gerada na formação dos ácidos orgânicos voláteis.

De forma semelhante a remoção de sólidos, após o tempo de 30 horas as produções reduziram consideravelmente (exceção para o tratamento 100/0), fator possivelmente relacionado a queda brusca de pH. Dados complementares e concordantes podem ser observados nos gráficos de produção acumulada de biogás e hidrogênio (Figura 9), nos quais as produções praticamente estagnaram após o tempo de 24 horas. Tanto para a produção acumulada de biogás, quanto de hidrogênio, tem-se o tratamento 75% de adição de PFM demonstrando os melhores resultados, seguido dos tratamentos 100/0, 50/50 e 25/75 com produção acumuladas muito próximas.

FIGURA 8 - PERFIL DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS (ESQUERDA) E HIDROGÊNIO (DIREITA) PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA



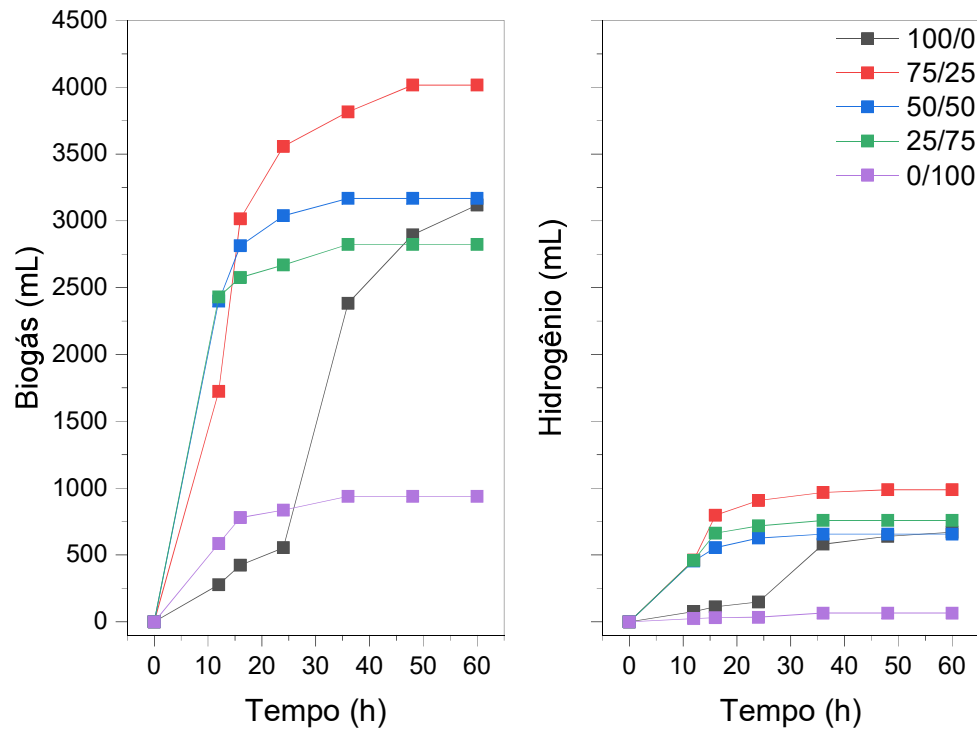
FORNE: O AUTOR (2022).

A partir da Figura 10 visualizam-se os rendimentos de biogás e hidrogênio molecular por grama de sólidos voláteis adicionada a cada um dos tratamentos testados. Para produção de biogás nota-se certa tendência de aumento de rendimento conforme o aumento da concentração de PFM (com exceção para o tratamento 100/0), tendo o maior rendimento observado no tratamento 75/25. Com relação a resposta para rendimentos de hidrogênio não se visualiza uma tendência entre os tratamentos, ao passo que todos apresentaram rendimentos que variaram entre 50-100 mL gVS_{add}⁻¹, com exceção do tratamento 0/100. Cabe ressaltar que não somente a via de formação de ácido acético permite a produção de H₂, o que pode explicar os valores aproximados para as eficiências mesmo com perfis de ácidos graxos voláteis tão distintos entre os tratamentos. Os melhores resultados para essa variável foram observados para o tratamento 75/25, seguidos dos tratamentos 25/75 e 100/0.

Tais resultados também são comparáveis a literatura relacionada a experimentos empregando sistemas bifásicos no tratamento de resíduo orgânicos. Luo et al. (2010) obteve rendimentos de 56,6 mLH₂ gSV_{add}⁻¹, Kongjan et al. (2013) utilizando o mesmo resíduo alcançou rendimentos de 132 mLH₂ gSV_{add}⁻¹ na digestão ácida, Weide realizando a digestão multi-estágio de resíduos de laticínios obteve

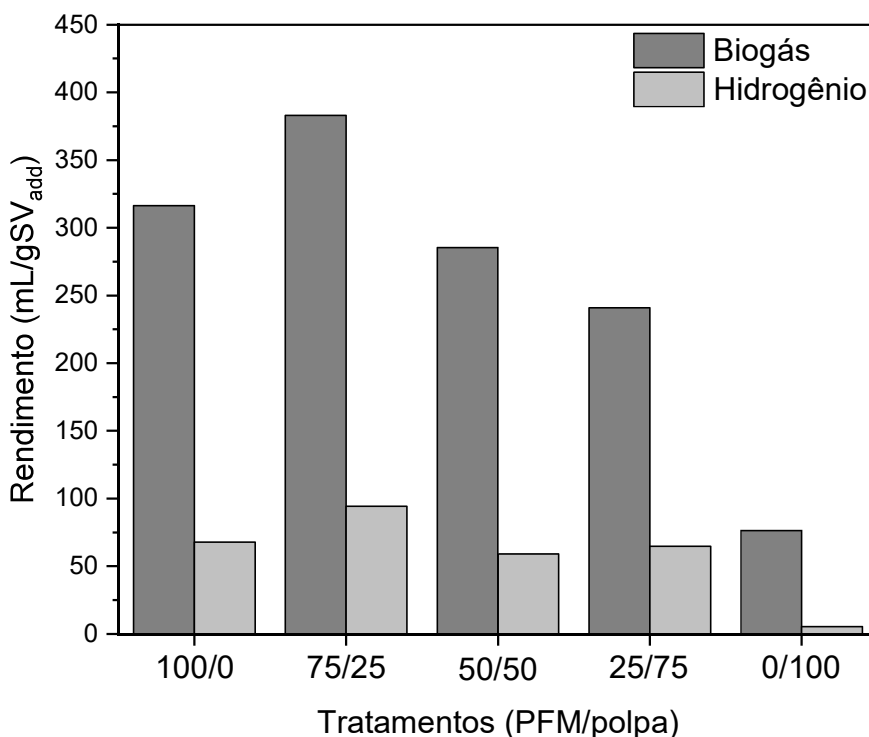
rendimentos máximos de $39 \text{ mLH}_2 \text{ gST}_{\text{add}}^{-1}$, Xu et al. (2019) realizando a digestão ácida de resíduos de cervejarias obteve rendimento de $45,46 \text{ mLH}_2 \text{ gSV}_{\text{add}}^{-1}$.

FIGURA 9 - PRODUÇÕES ACUMULADAS DE BIOGÁS E HIDROGÊNIO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA



FONTE: O AUTOR (2022).

FIGURA 10 - RENDIMENTOS DE BIOGÁS E HIDROGÊNIO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE ACIDOGÊNICA



FONTE: O AUTOR (2022).

5.2 FASE METANOGENICA

5.2.1 Parâmetros de Entrada

A partir da Tabela 4, visualizam-se os parâmetros de entrada referentes a mistura de efluentes (reatores acidogênicos), inóculo (fase metanogênica) e tamponante (bicarbonato de sódio). Constatam-se elevadas concentrações de sólidos totais decorrentes da adição de inóculo e tamponante nos efluentes dos reatores acidogênicos. Os valores de pH (inferiores a 5 para todos os tratamentos) foram corrigidos para faixa próxima a neutralidade.

5.2.2 pH e Relação AV/AT

A partir da Tabela 5 podem ser visualizados os valores respostas para o pH, acidez volátil e relação entre acidez volátil e alcalinidade total para o fim da digestão em fase metanogênica. Com base nos resultados, constata-se pH próximo a neutralidade para todos os tratamentos com pequeno erro associado entre as repetições dos tratamentos. Condição essa que, associada a outros fatores, indica

que o processo ocorreu de forma eficiente e operou sob condições próprias para os microrganismos metanogênicos.

Os valores referentes a ácidos voláteis residuais, apesar de variáveis entre as repetições também foram baixos para todos os tratamentos. A estabilidade do pH também pode ser relacionada as respostas obtidas para as relações AV/AT, observando-se elevada proporção de disponibilidade de alcalinidade frente a concentração final de ácidos, observando-se uma exceção apenas no tratamento de maior concentração de polpa de mamão apresentando uma relação próxima a 1 entre ácidos voláteis e alcalinidade disponível no sistema.

TABELA 4 - PARÂMETROS DE ENTRADA DOS TRATAMENTOS ESTUDADOS (FASE METANOGENICA)

Tratamentos		100/0		75/25		50/50		25/75		0/100	
Repetições		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Entrada	ST	11,5869	12,4751	14,2215	13,9372	14,9914	11,9184	13,9747	13,7588	13,9512	15,3564
	SV g L ⁻¹	8,8667	9,7518	11,3365	11,1681	12,1797	8,9488	10,6035	10,6435	11,4416	12,5858
	SF	2,7202	2,7234	2,8849	2,7691	2,8117	2,9696	3,3712	3,1153	2,5096	2,7706
pH inicial		7,29	7,12	7,23	7,21	7,15	7,09	7,39	7,42	7,33	7,29

FONTE: O AUTOR (2022).

TABELA 5 - RESPOSTAS FINAIS PARA PH, ACIDEZ VOLÁTIL E RELAÇÃO ENTRE ACIDEZ VOLÁTIL E ALCALINIDADE TOTAL (AV/AT)

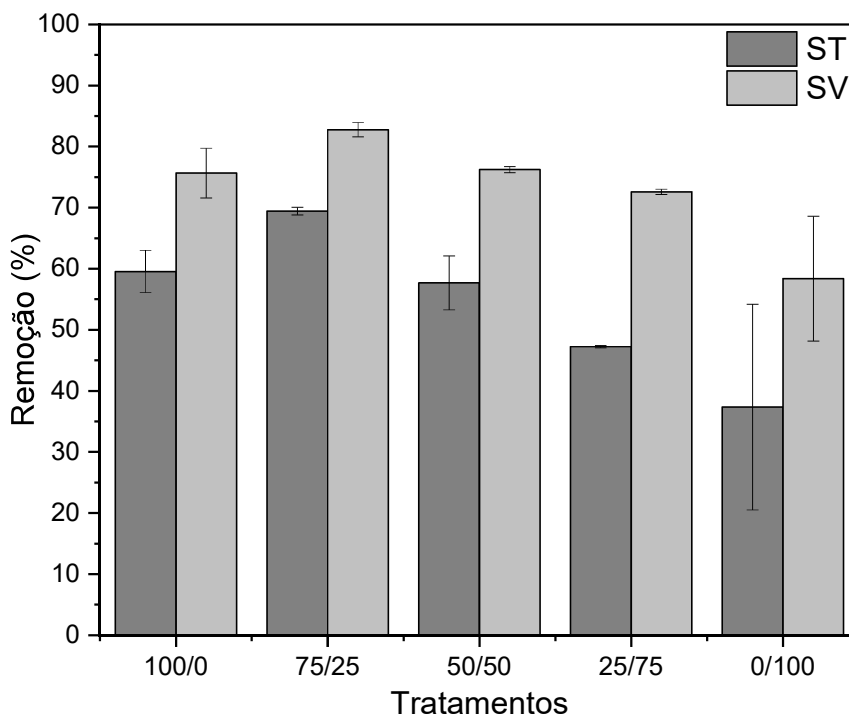
Tratamentos	pH	Relação AV/AT	AV (mg/L)
100/0	7,28 (± 0,57)	0,20 (± 0,03)	450,00 (± 381,84)
75/25	7,51 (± 0,51)	0,39 (± 0,35)	330,00 (± 254,56)
50/50	7,23 (± 0,13)	0,22 (± 0,15)	285,00 (± 106,07)
25/75	7,73 (± 0,05)	0,17 (± 0,07)	270,00 (± 84,85)
0/100	7,46 (± 0,29)	0,48 (± 0,06)	720,00 (± 169,71)

FONTE: O AUTOR (2022).

5.2.3 Remoção de Sólidos

Os resultados referentes a remoção final de ST para a fase metanogênica podem ser visualizados a partir da Figura 11. Com base no gráfico, constata-se remoção de ST superior aos 50% para os tratamentos 100/0, 75/25 e 50/50, ao passo que os maiores rendimentos foram obtidos no tratamento 75/25 (69,43% de remoção). Condição semelhante foi observada para remoção de SV, com remoções superiores aos 50% para todos os tratamentos. Para essa variável o tratamento 75/25 proporcionou maiores remoções com 82,74% seguido dos tratamentos 50/50 e 100/0. Com exceção do tratamento composto exclusivamente de polpa de mamão, as variações entre repetições de tratamentos (desvio padrão) foram relativamente baixas. As elevadas remoções de sólidos voláteis encontradas para a maioria dos tratamentos decorrem principalmente da degradação inicial relatada na fase acidogênica. Conforme já reportado em seções anteriores, elevados teores de acetato, principalmente nos tratamentos de maior concentração de PFM garantem rápida conversão a metano.

FIGURA 11 - REMOÇÃO DE ST E SV PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE METANOGENICA



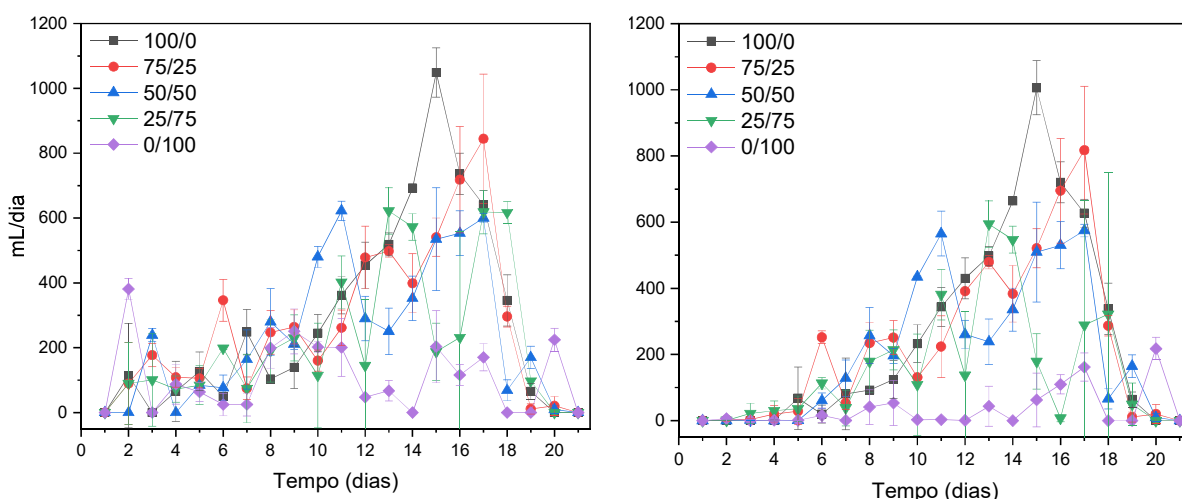
FONTE: O AUTOR (2022).

5.2.4 Produção de Biogás

A partir da Figura 12 podem-se visualizar o perfil de produção de biogás e metano para os tratamentos estudados. Com base nos gráficos, constata-se produção de biogás variável até o sexto dia do processo de digestão, com baixa produção de metano. O incremento na produção de metano cresce a partir do sexto dia, juntamente com um incremento na produção diária de biogás. Isso ocorre porque em um processo onde a alimentação ocorre em um único lote o tempo da fase *lag* geralmente é maior do que em processos contínuos já estabilizados.

As maiores produções diárias, tanto para biogás quanto para metano foram alcançados entre o 14º e o 18º dias para os tratamentos de maiores concentrações de PFM, observando-se picos de 1006,24 mL ($\pm 81,64$) de metano para o tratamento 100/0 e 817 mL ($\pm 193,01$) de metano para o tratamento 75/25. O tratamento de maior concentração de polpa de mamão decorreu em baixa produção de biogás e metano durante todo o processo de digestão apesar de conter os maiores teores iniciais de sólidos voláteis.

FIGURA 12 - PERFIL DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS (ESQUERDA) E METANO (DIREITA) REFERENTE A FASE METANÓGENICA PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS

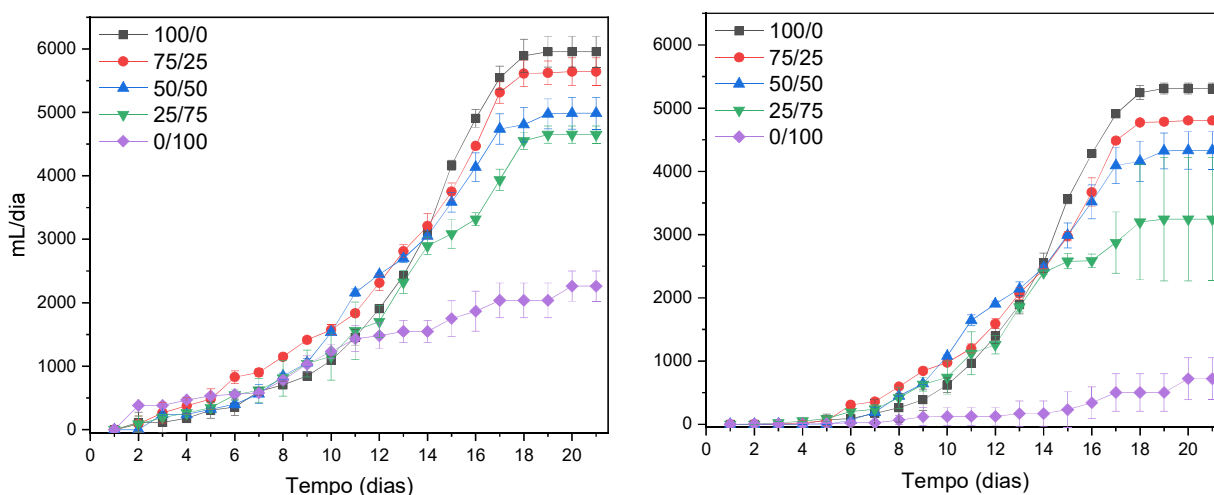


FONTE: O AUTOR (2022).

Na Figura 13, visualizam-se as produções acumuladas de biogás e metano para os tratamentos estudados. Os resultados comprovam o que os dados de remoção de sólidos e perfil de produção de biogás já indicam, revelando as maiores produções acumuladas para os tratamentos com maiores concentrações de PFM

decrecendo conforme elevam-se as concentrações de polpa de mamão. Apesar da mistura entre os dois substratos não apresentar sinergia positiva para o processo de digestão, misturas de 50/50 entre PFM e polpa garantiram elevada produção acumulada de biogás, sugerindo que apesar de resultados intermediários o processo ocorre eficientemente nessas proporções de mistura. Um interessante fator a se destacar é o elevado teor de metano presente na maioria dos tratamentos observando-se concentrações pontuais superiores aos 90% para todos os tratamentos, com exceção do tratamento 0/100. Nesse sentido, nota-se também que a maioria dos tratamentos apresentaram baixos desvios entre as repetições experimentais com maiores variações observadas apenas no tratamento 25/75 após o 16º dia de digestão.

FIGURA 13 - PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS (ESQUERDA) E METANO (DIREITA) REFERENTE A FASE METANOGÊNICA PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS



FONTE: O AUTOR (2022).

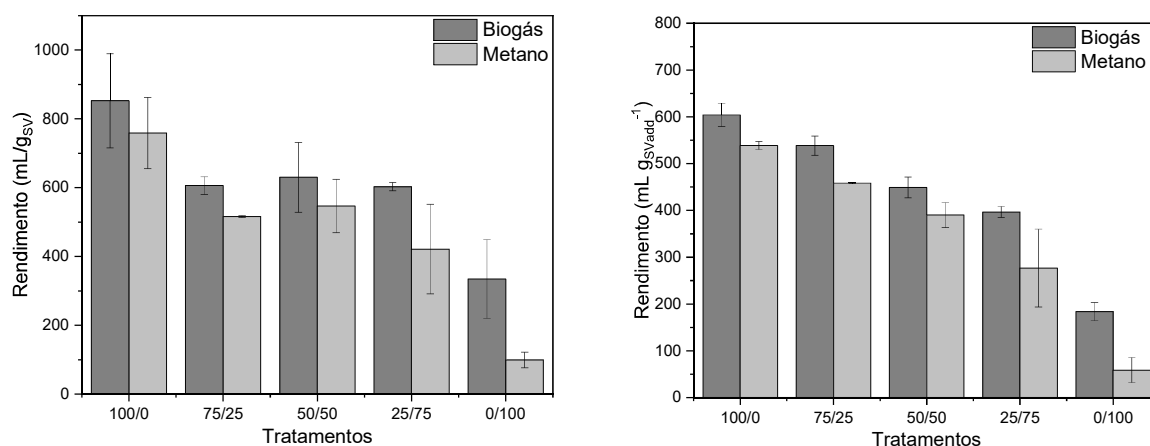
Na Figura 14 (esquerda) visualiza-se o rendimento de produção de biogás em metano em relação a quantidade de SV removida para cada um dos tratamentos na fase metanogênica. Os rendimentos de biogás e metano seguem o mesmo padrão, observando resultados decrescentes entre os tratamentos $100/0 > 75/25 > 50/50 > 25/75 > 0/100$. Apesar da sequência decrescente e linear observada, as elevadas margens de erro referentes as repetições dos tratamentos impedem a distinção entre as médias, principalmente entre os tratamentos com misturas intermediárias.

Assim como os gráficos de perfil de produção e produção acumulada, nota-se rendimentos de metano por remoção de sólidos muito próximos aos valores

encontrados para biogás e decrescentes com a baixa do teor de PFM. A concentração final de ácidos voláteis observada para fase acidogênica pode ser utilizada para justificar tais resultados, ao passo maiores concentrações de ácido acético indicam final da fase acetogênica e possibilidade de conversão direta do substrato a metano. Além disso, o controle dos parâmetros operacionais, como pH e alcalinidade do meio foram fundamentais para a eficiência da fase metanogênica.

Condição semelhante é observada na Figura 14 (direita) que descreve os rendimentos de biogás e metano globais para o processo, considerando a carga de sólidos voláteis pré-digestão ácida. Se considerada a fase ácida como um pré-tratamento a digestão metanogênica, e considerando-se apenas os rendimentos de biogás obtidos na fase de predominância das Archeas metanogênicas, constata-se resultados comparáveis e até superiores a outros rendimentos observados em literatura para sistemas empregando a divisão física de fases, como: Lavagnolo et al. (2018) com resíduos sólidos urbanos; Ding et al. (2017), digerindo restos de alimentos; Fu et al. (2017), empregando vinhaça; e Giordano et al. (2011) operando com resíduos de glicose, amido e soro de leite.

FIGURA 14 - RENDIMENTOS DE BIOGÁS E METANO PARA OS TRATAMENTOS ESTUDADOS NA FASE METANOGENICA (ESQUERDA) E RENDIMENTO GLOBAL (DIREITA)



FONTE: O AUTOR (2022).

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a mistura de bioplásticos à base de fécula de mandioca e resíduos de mamão apresentam um interessante sinergismo e elevado potencial de produção de biogás sob as condições estudadas. Tratamentos compostos por misturas de 75% de PFM e 25% de extrato de mamão proporcionaram os melhores desempenhos para digestão em fase ácida. Quando analisada a fase acidogênica como um pré-tratamento da metanogênese, pode-se afirmar que maiores proporções de PFM garantiram a maior formação de ácido acético, principal precursor da metanogênese.

Para a fase metanogênica, todos os tratamentos imputaram em remoções de SV superiores aos 70%. Maiores proporções de PFM garantiram resultados mais satisfatórios para as produções acumuladas de biogás e metano e taxa de produção máxima de biogás. Rendimentos de biogás, hidrogênio e metano apresentaram valores semelhantes ou superiores a diversas outras pesquisas empregando resíduos agroindustriais e alimentícios, indicando a viabilidade no uso da digestão anaeróbia.

7 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.
- ABRAHAM, A.; PARK, H.; CHOI, O.; SANG, B. Anaerobic co-digestion of bioplastics as a sustainable mode of waste management with improved energy production – A review. **Bioresource Technology**, v. 322, 124537, 2021.
- ADEKUNLE, K. F., OKOLIE, J. A. A review of biochemical process of anaerobic digestion. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, v. 6, n. 3, p. 205-212, 2015.
- AGDAG, O. N.; SPONZA, D. T. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 75-85, 2007.
- AKUNNA, J. C. **Anaerobic waste-wastewater treatment and biogas plants: a practical handbook**. 1^a ed. Boca Raton-FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2018; 153p.
- 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.
- APHA. **Standard methods**. 19^a ed., Washington-DC: American Public Health Association, 1995.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Build up of volatile fatty acids (VFA) in anaerobic reactors under stress conditions: causes and control strategies. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, n. 2, 152-161, 2005.
- 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.
- BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, S. V.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. The IWA anaerobic digestion model No 1 (ADM1). **Water Science & Technology**, v. 45, p. 65-73, 2002.
- BAZARGAN, A.; HUI, C.W.; MCKAY, G. Porous carbons from plastic waste. **Advances in Polymer Science**, p. 1-26, 2015.

BELLOLI, R. **Polietileno Verde do Etanol da Cana-de-açúcar Brasileira: Biopolímero de classe mundial**. 2010. 34 f. Monografia (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

BENDAOUD, 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.

BEUX, S.; NUNES, E.; BARANA, A.C. Effect of temperature on two-phase anaerobic reactors treating slaughterhouse wastewater. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 50, n. 6, p. 1061-1072, 2007.

BRAUN, R.; BRACHTL, E.; GRASMUG, M. Codigestion of proteinaceous industrial waste. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 109, p. 139-153, 2003.

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.

CHATTERJEE, B.; MAZUMDER, D. Role of stage-separation in the ubiquitous development of anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 104, p. 439-469, 2019.

CHEN, X.; YUAN, H.; ZOU, D.; LIU, Y.; ZHU, B.; CHUFO, A.; JAFFAR, M.; LI, X. Improving biomethane yield by controlling fermentation type of acidogenic phase in two-phase anaerobic co-digestion of food waste and rice straw. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 254-260, 2015.

CHEN, Y.; XIAO, K.; JIANG, X.; SHEN, N.; ZENG, R. J.; ZHOU, Y. Long solid retention time (SRT) has minor role in promoting methane production in a 65 °C single-stage anaerobic sludge digester. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 724-729, 2018.

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.

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.

CHU, C.-F.; LI, Y.-V.; XU, K.-Q.; EBIE, Y.; INAMORI, Y.; KONG, H.-N. A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 18, p. 4739-4746, 2008.

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.; SAMPAIO, S. C.; MEIER, T. W.; DIETER, J.; TELEKEN, J. Influence of inoculum to substrate ratio on the anaerobic digestion of a cassava starch polymer. **Industrial Crops and Products**, v. 141, 111709, 2019.

CREMONEZ, P. A.; SAMPAIO, S. C.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. R. W.; FRIGO, E. P.; DE ROSSI, E.; DA SILVA, E.; ROSA, D. M. Effect of substrate concentrations on methane and hydrogen biogas production by anaerobic digestion of a cassava starch-based polymer. **Industrial Crops and Products**, v. 151, p. 112471, 2020.

CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. R. W.; ALVES, H. J. Two-Stage anaerobic digestion in agroindustrial waste treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 281, 111854, 2021.

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.

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.

DIVYA, D.; GOPINATH, L. R.; MERLIN CHRISTY, P. A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 690-699, 2015.

EFFENBERGER, M.; BACHMAIER, J.; GARCES, G.; GRONAUER, A.; WILDERER, P. A.; LEBUHN, M. Mesophilic-thermophilic-mesophilic anaerobic digestion of liquid dairy cattle manure. **Water Science Technology**, v. 53, n. 8, p. 253-261, 2006.

ELBESHBISHY, 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.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Nova Institute, 2018. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>> Acesso em: 26 fev. 2022.

ESPOSITO, G.; FRUNZO, L.; GIORDANO, A.; LIOTTA, F.; PANICO, A.; PIROZZI, F. Anaerobic co-digestion of organic wastes. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 11, n. 4, p. 325-341, 2012.

FENG, K.; WANG, Q.; LI, H.; ZHANG, Y.; DENG, Z.; LIU, J.; DU, X., Effect of fermentation type regulation using alkaline addition on two-phase anaerobic digestion

of food waste at different organic load rates. **Renewable Energy**, v. 154, p. 385-393, 2020.

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

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.

GHIMIRE, A.; TRABLY, E.; FRUNZO, L.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G.; CAZIER, E.; ESCUDIÉ, R. Effect of total solids content on biohydrogen production and lactic acid accumulation during dark fermentation of organic waste biomass. **Bioresource Technology**, v. 248, p. 180-186, 2018.

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.

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

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.

GUWY, A. J.; DINSDALE, R. M.; KIM, J. R.; MASSANET-NICOLAU, J.; PREMIER, G. Fermentative biohydrogen production systems integration. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 18, p. 8534-8542, 2011.

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. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 179-199, 2018.

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

JAIN S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142-154, 2015.

JEIHANIPOUR, A.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Enhancement of solubilization rate of cellulose in anaerobic digestion and its drawbacks. **Process Biochemistry**, v. 46, p. 1509-1514, 2011.

JO, Y.; KIM, J.; HWANG, K.; LEE, C. A comparative study of single- and two-phase anaerobic digestion of food waste under uncontrolled pH conditions. **Waste Management**, v. 78, p. 509-520, 2018.

KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. **Process Biochemistry**, v. 84, p. 81-90, 2019.

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

KHAN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LIU, Y. W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; NI, B. J.; ZHANG, X. B.; WANG, J. Comparing the value of bioproducts from different stages of anaerobic membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 816-825, 2016.

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.

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, W.K.; SHIN, S.G.; CHO, K.; LEE, C.; HWANG, S. Performance of methanogenic reactors in temperature phased two-stage anaerobic digestion of swine wastewater. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 114, n. 6, p. 635-639, 2012.

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.

KOMILIS, D.; BARRENA, R.; GRANDO, R. L.; VOGIATZI, V.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. A state of the art literature review on anaerobic digestion of food waste: influential operating parameters on methane yield. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, p. 1-14, 2017.

KONGJAN, P.; SOMPONG, O.; ANGELIDAKI, I. Hydrogen and methane production from desugared molasses using a two-stage thermophilic anaerobic process. **Engineering in Life Sciences**, v. 13, n. 2, p. 118–125, 2013.

KUMAR, A.; SAMADDER, S. R. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review. **Energy**, v. 197, 117253, 2020.

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.

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, Y.; XU, H.; YI, X.; ZHAO, Y.; JIN, F.; CHEN, L.; HUA, D. Study of two-phase anaerobic digestion of corn stover: Focusing on the conversion of volatile fatty acids and microbial characteristics in UASB reactor. **Industrial Crops and Products**, v. 160, 113097, 2021.

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

LINDNER, J.; ZIELONKA, S.; OECHSNER, H.; LEMMER, A. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. **Environmental Technology**, v. 36, p. 198-207, 2015.

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, p. 1108–1114, 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.

LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; WANG, J-Y.; ZHOU, Q.; SHIM, H. Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 21, p. 11733-11737, 2010.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I. Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8700-8706, 2011.

LUO, L.; WONG, J. W. C. Enhanced food waste degradation in integrated two-phase anaerobic digestion: Effect of leachate recirculation ratio. **Bioresource Technology**, v. 291, 121813, 2019.

MA, H.; GUO, Y.; QIN, Y.; LI, Y.-Y. Nutrient recovery technologies integrated with energy recovery by waste biomass anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 269, p. 520-531, 2018.

MA, X.; YU, M.; ZHANG, S.; GAO, M.; WU, C.; WANG, Q. Effect of liquid digestate recirculation on the ethanol-type two-phase semi-continuous anaerobic digestion system of food waste. **Bioresource Technology**, v. 313, 123534, 2020.

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.

MASCARENHAS, J. M. G. A. Bioplásticos e Plásticos Biodegradáveis surfando a sexta onda: um estudo sobre ecoeficiência. **Revista Valore**, v. 4, p. 133-142, 2019.

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.

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.

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.

MUNARO, M. Avaliação de metodologias para a produção de plástico biodegradável a partir do amido de mandioca. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, edição especial, p. 1-17, 2021.

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.

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.

PANIGRAHI, S.; DUBEY, B. K. A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. **Renewable Energy**, v. 143, p. 779-797, 2019.

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.

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.

PIN, B. V. da R.; BARROS, R. M.; LORA, E. E. S.; DEL OLMO, O. A. DOS SANTOS, I. F. S.; RIBEIRO, E. M.; ROCHA, J. V. de F. Energetic use of biogas from the anaerobic digestion of coffee wastewater in southern Minas Gerais, Brazil. **Renewable Energy**, v. 146, p. 2084-2094, 2020.

PRABHU, A. V.; SIVARAM, A. R.; PRABHU, N.; SUNDARAMAHALINGAM, A. A study of enhancing the biogas production in anaerobic digestion. **Materials Today: Proceedings**, In press, 2021. [<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1009>]

RASAPOOR, M.; YOUNG, B.; SARMAH, A.; ZHUANG, W.-Q.; BAROUTIAN, S. Recognizing the challenges of anaerobic digestion: Critical steps toward improving biogas generation. **Fuel**, 261, 116497, 2020.

RAJENDRAN, K.; MAHAPATRA, D.; VENKATRAMAN, A. V.; MUTHUSWAMY, S.; PUGAZHENDHI, A. Advancing anaerobic digestion through two-stage processes: Current developments and future trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, 109746, 2020.

REIS, A. P. S. FILMES biodegradáveis a base de amido: uma análise acerca da aplicação de diferentes fontes de amido na produção de filmes biodegradáveis utilizando a técnica casting com potencial de utilização em embalagens alimentícias. 2021. 58 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá-MT.

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

SAADY, N. M. C.; MASSÉ, D. I. Impact of organic loading rate on the performance of psychrophilic dry anaerobic digestion of dairy manure and wheat straw: long-term operation. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 50-57, 2015.

SANTOS, B. dos; SILVA, R. S. da; COELHO, T. M.; FILHO, N. A. Produção de bioplástico a partir do amido de mandioca. In: VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar. **Anais...** Editora CESUMAR Maringá – Paraná, 2013.

SANTOS, F. S.; RICCI, B. C.; FRANÇA NETA, L. S., AMARAL, M. C. S. Sugarcane vinasse treatment by two-stage anaerobic membrane bioreactor: Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, biogas production and membrane fouling. **Bioresource Technology**, v. 245, Part A, p. 342-350, 2017.

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

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

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.

SRISOWMEYA, G.; CHAKRAVARTHY, M.; NANDHINI DEVI, G. Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 109587, 2020.

SUKSONG, W.; KONGJAN, P.; O-THONG, S. Biohythane production from Co-digestion of palm oil mill effluent with solid residues by two-stage solid state anaerobic digestion process. **Energy Procedia**, 2015. [10.1016/j.egypro.2015.11.591].

WEILAND, P. State of the art of solid-state digestion—recent developments. Solid-state digestion—state of the art and further. **R&D requirements**, v. 24, p. 22-38, 2006.

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

WU, L.; KOBAYASHI, T.; LI, Y.; XU, K. Comparison of single-stage and temperature phased two-stage anaerobic digestion of oily food waste. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 1174-1182, 2015.

XU, S.; ZHU, J.; MENG, Z., LI, W.; REN, S.; WANG, T. Hydrogen and methane production by co-digesting liquid swine manure and brewery wastewater in a two-phase system. **Bioresource Technology**, v. 293, 122041, 2019.

YAN, B. H.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Bio-hydrogen and methane production from two-phase anaerobic digestion of food waste under the scheme of acidogenic off-gas reuse. **Bioresource Technology**, v. 297, 122400, 2020.

YANG, L.; XU, F.; GE, X.; LI, Y. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 824-834, 2015.

YAO, Y.; HUANG, G.; UM, C.; CHEN, X.; ZHANG, P.; XIN, X.; SHEN, J.; AGNEW, J. Anaerobic digestion of livestock manure in cold regions: Technological advancements and global impacts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 109494, 2020.

YUGUE, E. T. **Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil**. 2020. 231 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Sorocaba-SP.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J.; TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 383-392, 2014.

ZHANG, A.; SHEN, J.; NI, Y. Anaerobic digestion for use in the pulp and paper industry and other sectors: an introductory mini-review. **Bioresources**, v. 10, p. 8750-8769, 2015.