

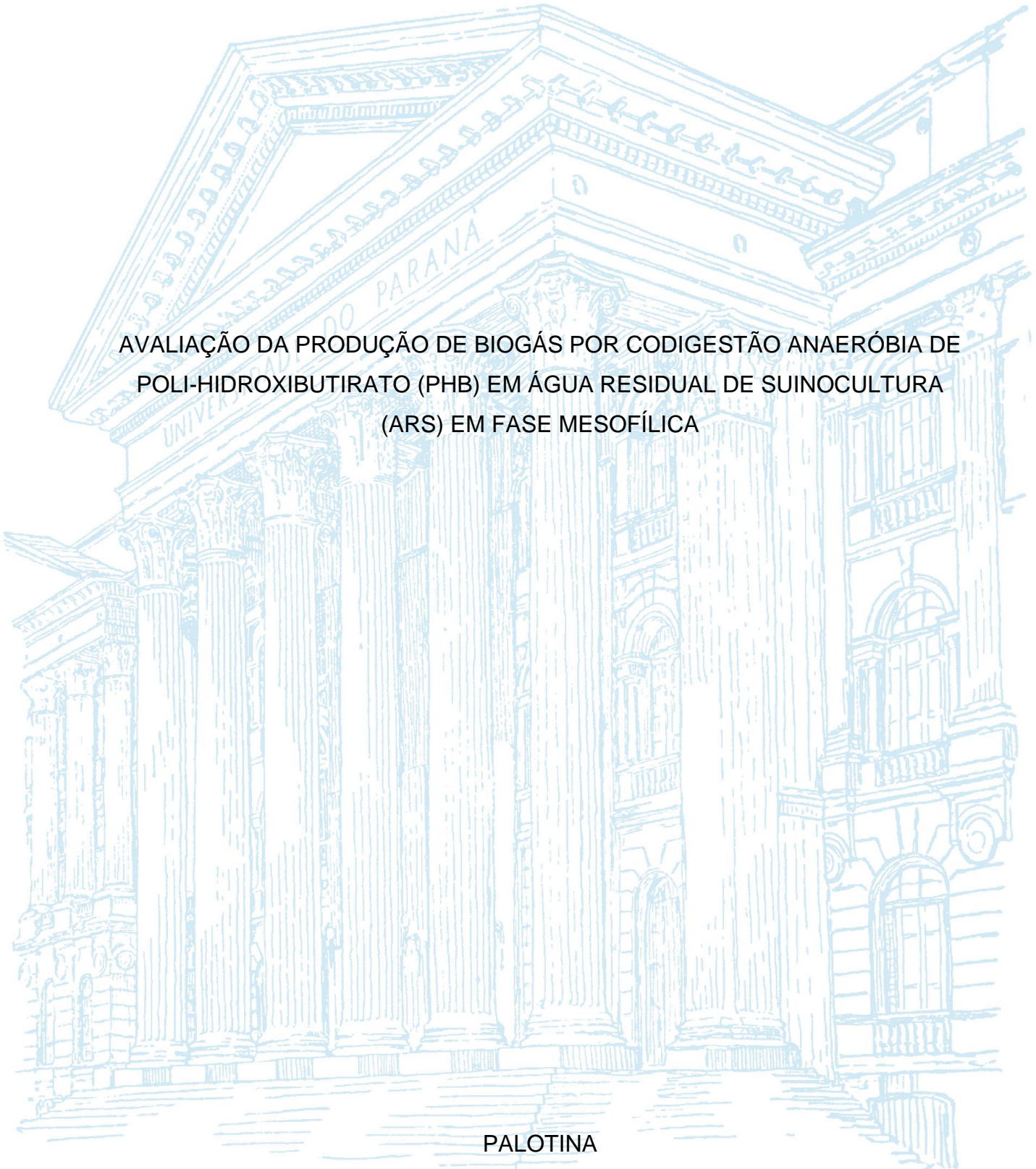
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON RODRIGO HEYDT

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE
POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB) EM ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA
(ARS) EM FASE MESOFÍLICA

PALOTINA

2019



ANDERSON RODRIGO HEYDT

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE
POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB) EM ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA
(ARS) EM FASE MESOFÍLICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal do Paraná, Setor de Palotina, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

PALOTINA

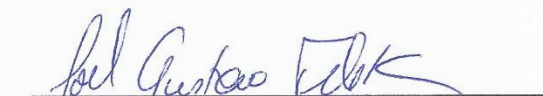
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

ANDERSON RODRIGO HEYDT

**AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE
POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB) EM ÁGUA RESIDUAL DE SUINOCULTURA
(ARS) EM FASE MESOFÍLICA**


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Energia, da Universidade Federal do Paraná Setor Palotina, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.



Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken
Orientador – Departamento de Engenharias e Exatas, UFPR



Profa. Dra. Dilcemara Cristina Zenatti
Departamento de Engenharias e Exatas, UFPR



Prof. Dr. Eduardo Lucas Konrad Burin
Departamento de Engenharias e Exatas, UFPR

Palotina, 02 de julho de 2019.

Dedico este trabalho a minha família, por acreditarem em meu potencial e sempre estar ao meu lado em minhas escolhas e realizações dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A meus pais Valdemar e Marisa, pela vida. Por estarem ao meu lado dedicando seu tempo para me dar atenção, carinho, paciência e incentivo durante toda a minha trajetória.

As minhas irmãs Vanessa e Catia, e meu cunhado Robson pelo auxílio, amizade e atenção sempre que precisei.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR) Setor Palotina, pela estrutura e recursos necessários para minha formação.

Ao curso de Engenharia de Energia pela oportunidade e conhecimento.

Ao meu orientador Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken pelo conhecimento, confiança, paciência, dedicação, amizade e pela orientação desde o início da graduação.

Aos meus amigos Thompson Ricardo Weiser Meier e Paulo André Cremonez pelo auxílio, conhecimento, dedicação e paciência.

Aos Laboratórios da UFPR – Setor Palotina: Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB), Laboratório de Química Analítica e Análise Ambiental e o Laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade pelo espaço e pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Análises Agroambientais da Unioeste de Cascavel, laboratório Central Analítica da UTFPR de Toledo, Laboratório de Instrumental da Unioeste de Toledo, por auxiliar na realização das análises.

A todos os professores do curso de Engenharia de Energia pela dedicação e conhecimento repassado que contribui para minha evolução.

Aos técnicos do bloco de química da UFPR – Setor Palotina, Maiara Aguiar, Aline Bavaresco, Guilherme F. Lenz, Larissa D. Bortoli e Raquel M. Vilvert, pela compreensão e ajuda.

Aos meus colegas e amigos da graduação, Eduardo M. Sakaguti, Jean M. D. Laste, Lucas J. G. Furlan, Fabiana D. M. Mantovan, Bruna Machado em especial a elas Nathalia Heloisa Dullius, Eliane Soares da Silva e Daniele Caroline Antonio, melhores amigas que a UFPR me deu.

A todas as pessoas que não mencionei, mas que contribuíram de qualquer forma e acreditam no meu potencial, deixo o meu sincero obrigado.

O pessimista reclama sobre o vento, o otimista espera que ele mude e o sábio organiza as velas.

Jhon Maxwell

RESUMO

O desenvolvimento econômico juntamente com o crescimento populacional tem aumentado o consumo de combustíveis fósseis e conseqüente maior emissão de gases de efeito estufa (GEE). Essa problemática ambiental impulsionou diversos estudos e pesquisas voltadas à busca por fontes de energia com baixas emissões de GEE, uma alternativa promissora, são as energias renováveis dentre elas a biomassa residual. Os polímeros biodegradáveis são um exemplo de biomassa, os quais podemos citar o poli-hidroxibutirato (PHB), que é um polímero obtido através de microrganismos. O PHB tem se tornado interessante por apresentar características semelhantes aos plásticos sintéticos e pelo alto poder de degradação. Devido a esta característica ele pode ser empregado na codigestão anaeróbia, o qual consiste no processo de degradação da matéria orgânica por microrganismos anaeróbios, gerando dois subprodutos, o biogás e o biofertilizante. Desta forma o presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o potencial de produção de biogás através da degradação de diferentes concentrações de poli-hidroxibutirato (PHB). Na condução da codigestão anaeróbia, utilizou-se 12 reatores com alimentação batelada de escala laboratorial, confeccionados em PVC com volume total aproximado de 4 L e 3,2 L de volume útil, sendo acondicionados em uma estufa sob condições mesofílicas (35°C) com tempo de retenção hidráulica (TRH) igual a 33 dias. O substrato adicionado aos reatores foi composto por inóculo obtido de um biodigestor modelo canadense de dejetos suíno, água residual de suinocultura (ARS) e PHB, sendo realizados 4 tratamentos. O primeiro tratamento (branco) é o controle, composto apenas por inóculo e ARS, e para os demais tratamentos adicionou-se concentrações diferenciadas de 4,5; 22,6 e 45,2 g de PHB com denominações de PHB1, PHB2 e PHB3 respectivamente. O melhor resultado para a eficiência de remoção de sólidos totais voláteis (STV) foi observado no tratamento PHB3, totalizando uma remoção de 99,49%. O mesmo tratamento obteve a maior produção acumulada total de biogás, com 41,3 L em 33 dias de experimento. Nota-se que o incremento na produção de biogás dos tratamentos realizados em comparação com o tratamento controle (branco), foi alto, alcançando valores de 228,0%, 638,7% e 1183,4% para os tratamentos PHB1, PHB2 e PHB3 respectivamente. O tratamento que apresentou maior composição de metano no biogás, foi o PHB1, totalizando 72,6% no 14º dia de experimento. Com isso, conclui-se que a adição de PHB em codigestão anaeróbia é vista com uma alternativa, além de substituir os plásticos sintéticos favorece no aumento da produção de biogás.

Palavras-chave: Polímero biodegradável, poli-hidroxibutirato (PHB), biopolímero, energias renováveis, digestão anaeróbia (DA).

ABSTRACT

Economic development coupled with population growth has increased the consumption of fossil fuels and consequent higher emission of greenhouse gases (GHG). This environmental problem stimulated several studies and research focused on the search for energy sources with low GHG emissions, a promising alternative, are the renewable energies among them the residual biomass. Biodegradable polymers are an example of biomass, which we can mention polyhydroxybutyrate (PHB), which is a polymer obtained through microorganisms. The PHB has become interesting because it presents characteristics similar to the synthetic plastics and the high degradation power. Due to this characteristic it can be used in anaerobic codigestión, which consists of the process of degradation of organic matter by anaerobic microorganisms, generating two by-products, biogas and biofertilizer. In this way the present work had as main objective to evaluate the biogas production potential through the degradation of different concentrations of polyhydroxybutyrate (PHB). In the conduction of anaerobic codigestión, 12 batch reactors with laboratory scale were used, made of PVC with a total volume of approximately 4 L and 3,2 L of useful volume, being packed in a greenhouse under mesophilic conditions (35 °C) with hydraulic retention time (HRT) of 33 days. The substrate added to the reactors was composed of inoculum obtained from a Canadian model of pork digester, swine wastewater (PHS) and PHB, and four treatments were performed. The first treatment (white) is the control, composed only of inoculum and ARS, and for the other treatments were added differentiated concentrations of 4,5; 22,6 and 45,2 g of PHB with denominations of PHB1, PHB2 and PHB3 respectively. The best result for the removal efficiency of total volatile solids (VTS) was observed in the PHB3 treatment, totaling a removal of 99,49%. The same treatment obtained the highest accumulated total biogas production, with 41,3 L in 33 days of experiment. It was observed that the increase in biogas production of the treatments performed in comparison to the control (white) treatment was high, reaching values of 228,0%, 638,7% and 1183,4% for treatments PHB1, PHB2 and PHB3 respectively. The treatment with the highest methane composition in the biogas was PHB1, totaling 72,6% on the 14th day of the experiment. With this, it is concluded that the addition of PHB in anaerobic codigestión is seen with an alternative, besides replacing the synthetic plastics favors in the increase of biogas production.

Keywords: Biodegradable polymer, polyhydroxybutyrate (PHB), biopolymer, renewable energy, anaerobic digestion (DA).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – SEQUÊNCIAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	22
FIGURA 2 – CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	25
FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB)	26
FIGURA 4 – PHB EM PÓ UTILIZADO NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	31
FIGURA 5 – (a) REATORES E (b) GASÔMETROS UTILIZADOS NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA	35
FIGURA 6 – SISTEMA COMPLETO, SENDO (a) REATOR E GASÔMETROS LIGADOS POR UMA MANGUEIRA SILICONADA E UMA CONEXÃO T, (b) GASÔMETROS EXTERNAMENTE À ESTUFA, IMERSO NA SOLUÇÃO SALINA.....	36
FIGURA 7 – PROJEÇÃO FRONTAL DO SISTEMA COMPLETO, SENDO: A) TERMOSTATO; B) ESTUFA; C) REATORES PVC 100 MM; D) MANGUEIRA SILICONADA DE ½ POLEGADA; E) CONEXÃO T PARA COLETA DE GÁS; F) GASÔMETROS PVC 100 MM; G) SELO DE SOLUÇÃO SALINA; H) GUIA DOS GASÔMETROS; I) TERMOVENTILADOR	37
FIGURA 8 – SISTEMA EXTERNO, SENDO: (a) TERMOSTATO DIGITAL, (b) ESTUFA UTILIZADA PARA MANTER A TEMPERATURA DO PROCESSO.....	40
FIGURA 9 – MICROGRAFIAS DO PHB OBTIDAS ATRAVÉS DO MEV: (a) 20 µm; (b) 50 µm; (c) 100 µm; (d) 1 mm	43
FIGURA 10 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO DO PHB.....	44
FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PHB	46
FIGURA 12 – TERMOGRAMA DE TGA DO PHB.....	47
FIGURA 13 – TERMOGRAMA DE DSC DO PHB.....	48
FIGURA 14 – PRODUÇÃO ACUMULADA TOTAL DE BIOGÁS DE TODOS OS TRATAMENTOS	54
FIGURA 15 – PRODUÇÃO TOTAL DE BIOGÁS RESULTANTE DAS DIFERENTES ADIÇÕES DE PHB.....	56

FIGURA 16 – PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS AJUSTADA AO MODELO GOMPERTZ, PARA OS TRATAMENTOS BRANCO, PHB1, PHB2 E PHB3.....	57
FIGURA 17 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS PONTUAL PARA OS DIAS DE COLETA	59
FIGURA 18 – ENERGIA GERADA A PARTIR DO VOLUME DE METANO NOS DIAS DE COLETA.....	62
FIGURA 19 – ENERGIA MÉDIA GERADA ATRAVÉS DO VOLUME DE BIOGÁS PRODUZIDO DIARIAMENTE	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS NO BIOGÁS	19
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS BIODIGESTORES PELO MODO DE OPERAÇÃO.....	20
TABELA 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TRATAMENTOS	41
TABELA 4 – PARÂMETROS E METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA A REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES.....	42
TABELA 5 – BANDAS E SUAS PRINCIPAIS DESIGNAÇÕES DE ABSORÇÃO POR FTIR-ATR DO PHB.....	45
TABELA 6 – TEMPERATURA DO PICO DE FUSÃO CARACTERÍSTICO DO PHB DE ALGUNS ESTUDOS	49
TABELA 7 – DADOS DOS PARÂMETROS DE ENTRADA E SAÍDA PARA CADA TRATAMENTO	50
TABELA 8 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE ENTRADA NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA	51
TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE ENTRADA NOS REATORES ...	52
TABELA 10 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE SAÍDA APÓS A CODIGESTÃO ANAERÓBIA	52
TABELA 11 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS SÓLIDOS PARA OS TRATAMENTOS	52
TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO DE GOMPERTZ ENCONTRADOS PARA OS TRATAMENTOS REALIZADOS.....	58
TABELA 13 – EQUIVALÊNCIA ENERGÉTICA DE UM m ³ DE BIOGÁS COM OUTROS COMBUSTÍVEIS.....	61
TABELA 14 – EQUIVALÊNCIA ENERGÉTICA DO BIOGÁS GERADO DE PHB EM UMA UNIDADE (L, kg, kWh) DE COMBUSTÍVEL	61

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AD	- Digestão Anaeróbia
AGV	- Ácidos Graxos Voláteis
Al	- Alcalinidade Intermediária
AP	- Alcalinidade Parcial
ARS	- Água Residual de Suinocultura
AT	- Alcalinidade Total
AV	- Acidez Volátil
C/N	- Relação Carbono/Nitrogênio
cfa	- Clima Subtropical
CG	- Cromatografia Gasosa
CH ₄	- Metano
CNTP	- Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO ₂	- Dióxido de Carbono
DRX	- Difractometria de Raios X
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR-ATR	- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
GEE	- Gases de Efeito Estufa
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
H ₂	- Hidrogênio
H ₂ O	- Água
H ₂ S	- Sulfeto de Hidrogênio
LAA	- Laboratório de Análises Agroambientais
Ltda	- Limitada
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
N ₂	- Nitrogênio
PBM	- Polímero Biodegradável de Fécula de Mandioca
PCI	- Poder Calorífico Inferior
PCS	- Poder Calorífico Superior
pH	- Potencial Hidrogeniônico
PHA	- Poli-hidroxialcanatos
PHB	- Poli-hidroxibutirato

PR	- Paraná
ST	- Sólidos Totais
STF	- Sólidos Totais Fixos
STV	- Sólidos Totais Voláteis
TGA	- Análise Termogravimétrica
TRH	- Tempo de Retenção Hidráulica
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
Unioeste	- Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UTFPR	- Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UPL	- Unidade Produtora de Leite

LISTA DE SÍMBOLOS

®	- marca registrada
α	- alfa
θ	- teta
π	- pi
≅	- aproximadamente igual
±	- mais ou menos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1	CENÁRIO ENERGÉTICO NACIONAL	18
2.2	BIOGÁS.....	19
2.3	BIODIGESTORES.....	20
2.4	DIGESTÃO ANAERÓBIA	21
2.4.1	Hidrólise.....	22
2.4.2	Acidogênese.....	23
2.4.3	Acetogênese.....	23
2.4.4	Metanogênese.....	23
2.5	PROCESSO DE CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE BIOMASSA	23
2.6	SUBSTRATOS – FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A CODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	24
2.6.1	Água residual de suinocultura (ARS).....	24
2.6.2	Biopolímeros.....	25
2.6.2.1	Poli-hidroxibutirato (PHB)	26
2.7	INÓCULO	27
2.8	FATORES QUE INFLUENCIAM A CODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	27
2.8.1	Temperatura	28
2.8.2	Potencial hidrogeniônico (pH).....	28
2.8.3	Relação Carbono/Nitrogênio	28
2.8.4	Teor de sólidos	29
2.8.5	Tempo de Retenção Hidráulica (TRH).....	29
2.8.6	Relação Acidez Volátil (AV) /Alcalinidade Total (AT).....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	LOCAL DO EXPERIMENTO	31
3.2	SUBSTRATOS E INÓCULO UTILIZADO NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA	31
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TÉRMICA DO PHB.....	32
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32

3.3.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	33
3.3.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	33
3.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	33
3.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	34
3.4	REATORES E GASÔMETROS.....	34
3.5	PRODUÇÃO DO BIOGÁS.....	37
3.6	CINÉTICA DE PRODUÇÃO DO BIOGÁS	38
3.7	CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS.....	39
3.7.1	Cromatografia Gasosa (CG).....	39
3.8	CONTROLE DE TEMPERATURA NA ESTUFA.....	40
3.9	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS	40
3.10	PARÂMETROS DE CONTROLE DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA	41
3.11	ENERGIA CONTIDA NO BIOGÁS GERADO	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO	43
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).....	44
4.1.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	47
4.1.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	48
4.2	PARÂMETROS OPERACIONAIS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	49
4.3	REMOÇÃO DE SÓLIDOS	51
4.4	PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS.....	53
4.4.1	Produção acumulada total de biogás.....	54
4.4.2	Produção acumulada de biogás obtida pela adição de poli-hidroxi- butirato (PHB).....	55
4.5	CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS.....	57
4.6	COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS	59
4.7	ENERGIA CONTIDA NO BIOGÁS GERADO	60
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas, os países desenvolvidos e em desenvolvimento tem utilizado a energia fóssil para impulsionar o crescimento dos setores econômicos, como turismo, indústria, transporte e agricultura, favorecendo no aumento expressivo da emissão de dióxido de carbono (CO₂) em todo o mundo. (MEHDI e SLIM, 2017).

O principal responsável pela emissão de GEE é a combustão de combustíveis fósseis, que vem se intensificando ao longo dos tempos e impactando diretamente o meio ambiente. Em consequência desta problemática, o uso de energias renováveis vem ganhando destaque, por apresentar um alto potencial de redução destes gases e substituição dos combustíveis fósseis. (WELDEMICHAEL e ASSEFA, 2016).

As fontes de energia limpa, também conhecidas por energias renováveis, são fontes consideradas sustentáveis que causam menos problemas ambientais quando comparado com os combustíveis fósseis, dentre elas podemos citar a eólica, solar, energia das marés, das ondas, biomassa, biocombustíveis, entre outras. (KHATIB e DIFIGLIO, 2016). De todas as fontes citadas, a biomassa vem apresentando grande destaque, por ser uma matéria prima renovável, passível de substituição dos combustíveis fósseis e por não depender diretamente de condições climáticas, como no caso da eólica, solar e hidráulica.

Biomassa é o termo utilizado para descrever recursos biológicos derivados de origem animal e plantas, sendo uma das principais fontes de energia utilizada pela humanidade, onde atualmente é empregada em processos de geração de energia elétrica, aquecimento de casa e fornecimento de calor para indústrias. (MA et al., 2018; TOKLU, 2017).

Os polímeros biodegradáveis são considerados uma fonte interessante de biomassa, com destaque aos polímeros sintetizados através de microrganismos, como no caso do poli-hidroxibutirato (PHB). Este polímero é sintetizado por bactérias acumuladoras que consomem fontes ricas de carbono como cana-de-açúcar para realizar suas atividades. (PARK et al., 2019). O PHB tem-se tornado uma alternativa de substituição de plásticos sintéticos, por ser um material cristalino e de alto potencial de degradação em condições anaeróbias e aeróbias. (CAROFIGLIO et al., 2017).

Devido ao seu alto potencial de degradação, o PHB pode ser empregado ao processo da digestão anaeróbia, sendo este processo caracterizado pela conversão da matéria orgânica através de microrganismos em condições anaeróbias resultando

em dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) majoritariamente. (AMARAL; STEINMETZ e KUNZ, 2019).

Nos últimos anos, o crescimento populacional tem colaborado para um aumento excessivo no consumo de produtos, elevando assim o uso de embalagens e materiais industrializados sintéticos. Neste contexto, a substituição de plásticos não degradáveis para biodegradáveis tem-se tornado significativa. Segundo dados apresentados pelo IFB (2018), a produção mundial de plásticos biodegradáveis para o ano 2017 foi de 0,88 milhões de toneladas, e estima-se que esse valor alcance 1,74 milhões de toneladas para 2022.

Em função do elevado aumento na produção mundial de biopolímeros, torna-se necessário o desenvolvimento de pesquisas e estudos afim de encontrar um destino a estes. Atualmente existem vários trabalhos que visam a caracterização e produção dos biopolímeros, mas sua destinação final ainda é uma lacuna, sendo uma fonte de estudos, dentre eles seu potencial de degradação e geração de biogás quando empregados em codigestão anaeróbia.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho é realizar a degradação e avaliar o potencial de produção de biogás a partir da adição de diferentes concentrações de poli-hidroxibutirato (PHB) em água residual de suinocultura (ARS) através da codigestão anaeróbia, com sistema de operação batelada em fase mesofílica.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o poli-hidroxibutirato (PHB);
- b) Caracterizar o afluente e efluente dos reatores, quanto a pH, alcalinidade, acidez volátil e teor de sólidos;
- c) Avaliar a codigestão anaeróbia de PHB em ARS;
- d) Caracterizar quantitativamente e qualitativamente o biogás gerado;
- e) Estimar o potencial energético obtido através do biogás gerado.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CENÁRIO ENERGÉTICO NACIONAL

No Brasil, o consumo de energia apresentou um grande salto após o término da II Guerra Mundial, por conta do crescimento demográfico, processo de industrialização e pela urbanização acelerada. (TOLMASQUIM, GUERREIRO e GORINI, 2007). Mas só em 1980 as questões ambientais ganharam destaque, onde tornou-se notável os problemas ambientais causados pelo uso desenfreado dos combustíveis fósseis, desde então, tem-se buscado fontes alternativas para geração de energia. (DOS SANTOS CARSTENS e DA CUNHA, 2019).

A diversificação da matriz energética é de suma importância, pois garante estabilidade e segurança energética. Em nível nacional, os dados apontam que o Brasil está acompanhando a tendência mundial, optando pelo uso de energias renováveis, garantindo uma matriz energética renovável. (FREITAS et al., 2019).

Segundo dados apresentados pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2018) o Brasil apresenta uma matriz elétrica predominantemente renovável, totalizando 80,4% da oferta interna de eletricidade, resultante da produção nacional e importações, sendo a energia hidráulica a principal fonte geradora, totalizando 65,2%, seguido por 8,2% biomassa, 6,8% eólica e 0,13% solar.

O uso de fontes renováveis para gerar eletricidade, demanda muita atenção pelo fato de estar ligado diretamente com as condições climáticas. No Brasil, a matriz elétrica é constituída prioritariamente pelas hidrelétricas, podendo comprometer a distribuição de energia elétrica caso tenha regimes de chuvas extremos. (FREITAS et al., 2019). Dentre as fontes renováveis participantes da matriz elétrica brasileira, a biomassa se torna mais estável, por não ser diretamente influenciada pelas condições climáticas.

A biomassa é a denominação dada aos recursos biológicos obtidos de animais e plantas, e sua utilização como matéria prima é vista como uma fonte de energia valiosa, podendo ser utilizado para geração de eletricidade, calor e produção de biocombustíveis. (MA et al., 2018).

Uma tecnologia promissora para a conversão da biomassa em energia é a digestão anaeróbia, caracterizada pela degradação da biomassa através de microrganismos anaeróbios resultando em biogás e biofertilizante. (MILANI e

MONTORSI, 2018). Segundo Bedoic et al. (2019) os substratos mais adequados para a digestão anaeróbia são os pecuários, em específico esterco animal, que muitas vezes é utilizado diretamente como fertilizante, mas acaba causando danos ambientais.

2.2 BIOGÁS

O biogás é um gás gerado através da decomposição da matéria orgânica por microrganismos em ambiente anaeróbico, sendo esse processo biológico denominado digestão anaeróbia. (BIASI et al., 2018). Ele é composto basicamente por três principais gases, sendo o metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2), e em menores quantidades pode conter sulfeto de hidrogênio (H_2S), hidrogênio (H_2), amônia (NH_3), oxigênio (O_2) e monóxido de carbono (CO). (KHAN et al., 2017). Podemos observar na TABELA 1, a composição média de cada composto presente no biogás.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS NO BIOGÁS

Composto	% na mistura	Referência
Metano (CH_4)	50 – 80	LINO & ISMAIL, 2018; CCE, 2000
Dióxido de carbono (CO_2)	20 – 40	CCE, 2000
Hidrogênio (H_2)	1 – 3	CCE, 2000
Nitrogênio (N_2)	0,5 – 3	CCE, 2000
Sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros	1 – 5	CCE, 2000

FONTE: O autor (2019).

Além das grandes participações de CH_4 e CO_2 , existe a presença de outros compostos, mas em baixas concentrações como água, partículas, siloxanos, compostos aromáticos e halogenados. (ANDRIANI et al., 2014; RASI; VEIJANEN e RINTALA, 2007).

Devido a fácil obtenção por várias rotas, o biogás vem apresentando grande destaque, sem contar também com seu alto potencial energético, podendo ser utilizado na queima direta ou em sua conversão, resultando em combustíveis de maior valor agregado. (ALMOMANI et al., 2017).

A quantidade de CH_4 presente no biogás é influenciada por diversos fatores durante a digestão anaeróbia, como a composição do substrato degradado,

composição microbiana, faixa de temperatura, umidade e tipo reator. (QIAO et al., 2011).

O poder calorífico do biogás se encontra entre 4800 a 6900 kcal.m⁻³, já o metano puro tem poder calorífico de 9100 kcal.m⁻³, sendo assim é visível a importância de altas concentrações de metano no biogás para melhorar o seu poder calorífico. (SEMAN et al., 2019).

2.3 BIODIGESTORES

Os biodigestores são câmaras fechadas em anaerobiose (ausência de oxigênio) que oferecem condições para os microrganismos degradarem a matéria orgânica, resultando na formação do biogás e biofertilizante. (YANG et al., 2019). Este tem por finalidade principal acondicionar o resíduo a ser tratado por meio da digestão anaeróbia, reduzindo a carga orgânica, os sólidos e microrganismos patogênicos. (ANDRADE; RANZI e MUNIZ, 2002).

Os biodigestores são classificados em dois grupos principais, conforme seu modo de operação (alimentação) e a sua construção (modelo), na TABELA 2 podemos observar os principais modos de operação.

TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DOS BIODIGESTORES PELO MODO DE OPERAÇÃO

Modo de operação (alimentação)	Contínuo
	Semicontínuo Batelada

FONTE: O autor (2019).

Na operação dos biodigestores contínuos o resíduo a ser tratado é inserido continuamente ao sistema. Na operação semicontínua, por sua vez, o resíduo é adicionado em intervalos de tempo pré-determinados. Já na batelada o resíduo é inserido uma única vez e mantido durante todo o processo.

2.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA

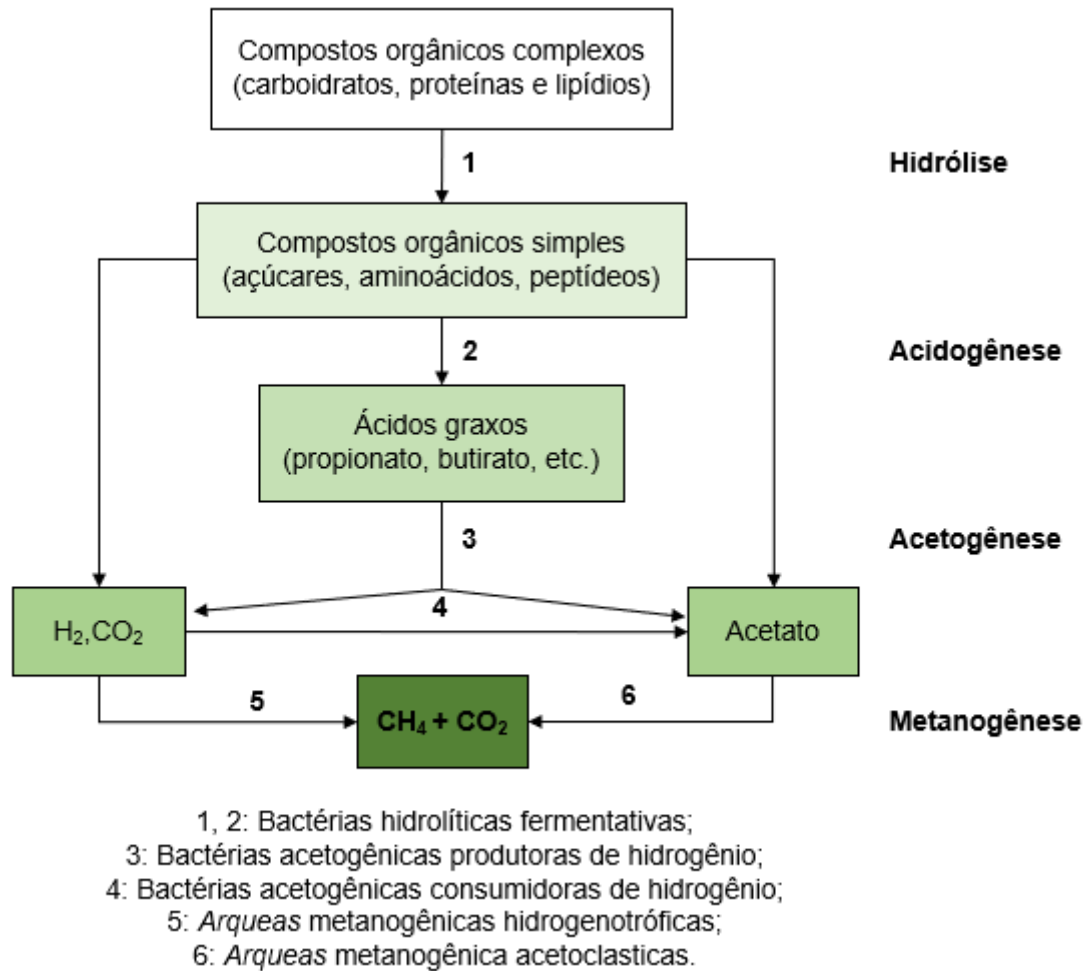
A digestão anaeróbia (AD) é um dos métodos utilizados para tratar resíduos orgânicos e gerar energia renovável. (ISEMIN et al., 2019). Esse processo é denominado de tratamento biológico, onde um consórcio de microrganismos atua na degradação da matéria orgânica em ambiente anaeróbio resultando em CH₄ e CO₂, denominado biogás. (BRAZ et al., 2019).

O ambiente anaeróbio necessário para a digestão é obtido com auxílio dos biorreatores, onde, em seu interior, na ausência de oxigênio, os microrganismos vão realizar diversas reações bioquímicas interligadas, transformando compostos orgânicos complexos (proteínas, lipídeos, carboidratos) em compostos orgânicos simples, mais de alto potencial energético como o metano, dióxido de carbono e biomassa anaeróbia (digestato). (DONOSO-BRAVO et al., 2011).

Digestato é um subproduto líquido obtido através da digestão anaeróbia, também conhecido como biofertilizante, este apresenta consideráveis quantidades de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), principais constituintes de adubos industriais, responsáveis por vários benefícios como fertilidade do solo, melhora a atividade microbiológica, estrutura do solo e auxilia para o controle de umidade. (BIASI et al., 2018).

O processo da digestão anaeróbia ocorre em quatro principais etapas, sendo elas a hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. (LATIFI; KARRABI e DANESH, 2019). É possível observar na FIGURA 1 as principais etapas da digestão anaeróbia.

FIGURA 1 – SEQUÊNCIAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA



FONTE: CHERNICHARO (2007).

2.4.1 Hidrólise

A primeira etapa é a hidrólise, onde os compostos orgânicos complexos (proteínas, lipídeos, carboidratos) sofrerão a reação de hidrólise, sendo reduzidos para compostos orgânicos simples (açúcares, aminoácidos e peptídeos) com auxílio de enzimas extracelulares. (PANICO et al., 2014; JAIN et al., 2015). A hidrólise é uma etapa lenta, por conta disso é a etapa limitante da digestão anaeróbia. (CESARO, et al., 2012).

2.4.2 Acidogênese

A segunda etapa do processo é a acidogênese, conhecida também como fermentação, nessa etapa as bactérias fermentativas vão converter os compostos orgânicos simples (aminoácidos, açúcares e peptídeos) em ácidos graxos voláteis, como ácido acético, ácido butírico e ácido valérico, e outros produtos como dióxido de carbono e hidrogênio. (MYINT; NIRMALAKHANDAN e SPEECE, 2007; SANS et al., 1995; JAIN et al., 2015).

2.4.3 Acetogênese

Na terceira etapa do processo temos a acetogênese, onde as bactérias acetogênicas convertem os ácidos graxos voláteis de cadeia longa para acetato, dióxido de carbono e nitrogênio. (MYINT; NIRMALAKHANDAN e SPEECE, 2007; LABIB et al., 1992).

2.4.4 Metanogênese

E por fim a metanogênese, onde *arqueas* metanogênicas consomem acetato, dióxido de carbono e hidrogênio para produção de metano. (JAIN et al., 2015). Durante a formação do metano existe a presença de dois diferentes grupos de *arqueas*, as *arqueas metanogênicas hidrogênotróficas* produzem o metano utilizando hidrogênio e dióxido de carbono, já as *arqueas metanogênicas acetocláticas* utilizam o acetato. (ZHANG et al., 2014; CHERNICHARO, 2007).

2.5 PROCESSO DE CODIGESTÃO ANAERÓBIA DE BIOMASSA

A codigestão anaeróbia consiste no processo de degradação simultânea de dois ou mais substratos. (COOK et al., 2017; DE DIEGO-DÍAZ et al., 2018). Por realizar o tratamento anaeróbio de vários resíduos com características complementares, a codigestão é uma opção para melhorar os rendimentos da digestão anaeróbia. (CALLAGHAN et al., 1999).

Combinar diferentes resíduos no processo da digestão anaeróbia traz benefícios como, aumento da produção de biogás, melhora a degradação da matéria

orgânica, e diminui potenciais efeitos negativos causados por compostos tóxicos que podem influenciar a codigestão. (MONOU et al., 2009).

2.6 SUBSTRATOS – FONTE DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A CODIGESTÃO ANAERÓBIA

É denominado de substrato toda e qualquer matéria orgânica consumida por microrganismos para desempenhar suas atividades vitais. No caso da codigestão anaeróbia, esses microrganismos vão realizar reações bioquímicas convertendo o substrato em biogás e digestato. Na atualidade, existem diversas fontes de substrato que podem ser utilizados em codigestão anaeróbia, sendo os substratos utilizados no presente trabalho, apresentados nos tópicos a seguir.

2.6.1 Água residual de suinocultura (ARS)

Em decorrência de atividades antropológicas, estima-se que dois bilhões de toneladas de resíduos sólidos são gerados por ano, através de práticas domésticas, comerciais, construção, industriais, agrícolas e pecuárias. (RAVINDRAN et al., 2019).

O Brasil vem apresentando grande destaque no ramo da pecuária, sendo o quarto maior produtor mundial de carne suína, com um total de 3,75 milhões de toneladas em 2017, onde o Paraná tem participação de 21,01%, ocupando o segundo lugar, atrás apenas de Santa Catarina com uma participação de 28,38% da produção total. (ABPA, 2018). A alta produção de carne suína tem favorecido o aumento na geração de resíduos, tornando-se um cenário agravante devido aos seus altos potenciais efeitos como odores, contaminação da água e auxiliar a emissão de gases efeito estufa. (YAN et al., 2019).

O resíduo gerado pela suinocultura é composto basicamente por partículas sólidas suspensas, substâncias orgânicas e grande quantidade de nitrogênio e fósforo, sem contar com a grande população microbiana encontrada como bactérias, fungos e vírus. (RAVINDRAN et al., 2019).

Dentre as diversas alternativas para realizar os tratamentos de resíduos, a digestão anaeróbia vem se destacando, por ser uma tecnologia sustentável, rentável, econômica e ecológica, favorecendo a recuperação de energia por meio da formação do biogás. (VERONEZE et al., 2019; KOTHARI et al., 2014). Além do tratamento dos

resíduos a codigestão anaeróbia tem permitido que os agricultores obtenham lucro através do aproveitamento térmico do biogás.

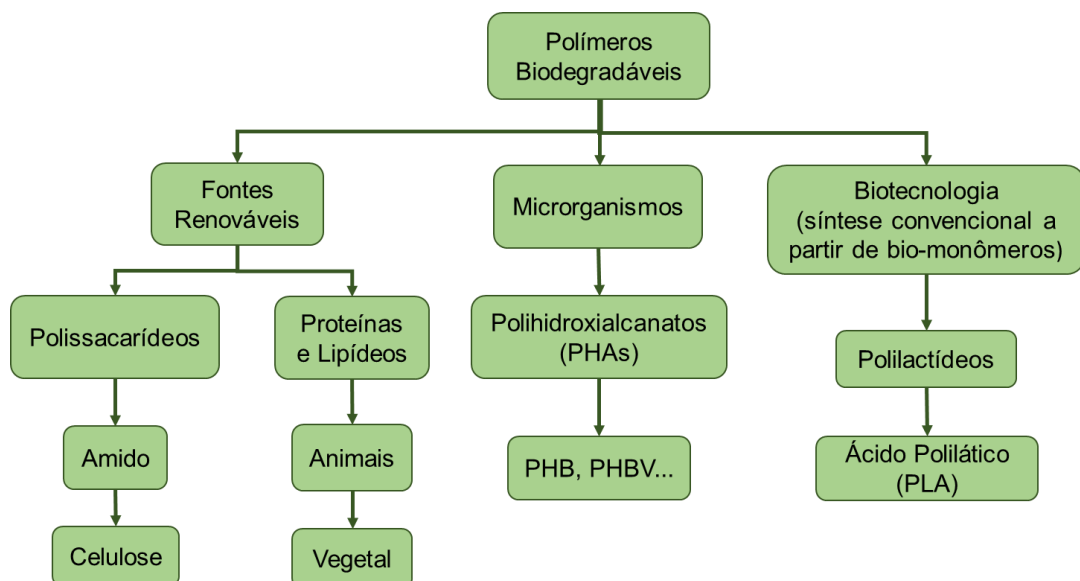
A utilização do resíduo de suinocultura na digestão anaeróbia tem-se mostrado eficiente, pois apresenta características de alta capacidade de tamponamento mantendo o pH do sistema equilibrado, e a presença de micro e macronutrientes favorece o crescimento de microrganismos anaeróbios. (HARTMANN e AHARING, 2006).

2.6.2 Biopolímeros

Todos os plásticos são considerados biodegradáveis, mas o que os diferem é o tempo de degradação, os que se degradam de forma lenta são denominados de duráveis e não biodegradáveis, já os de degradação rápida são considerados biodegradáveis. (SOROUDI e JAKUBOWICZ, 2013). Em decorrência das altas produções, consumo, e acumulação de plásticos sintéticos, houve a necessidade de busca por plásticos alternativos que apresentem um tempo de degradação inferior, surgindo assim o termo biopolímeros. (MOGHADDAM et al., 2016).

Biopolímeros é a denominação atribuída a polímeros extraídos de recursos renováveis, sendo classificados de acordo com os métodos de sua produção, divididos em três grupos principais, conforme a FIGURA 2. (ROUF e KOKINI, 2016).

FIGURA 2 – CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS



FONTE: Adaptado de AVÉROUS (2008).

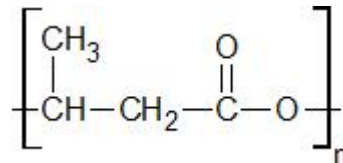
Os poli-hidroxicarbonatos (PHAs) são biopolímeros sintetizados através de uma ampla gama de microrganismos acumuladores como bactérias e *archaea* os quais necessitam de fontes ricas em carbono, obtidas principalmente de amidos, caldo de cana-de-açúcar e óleos comestíveis. (FAUZI et al., 2019; SUDESH et al., 2000; DIETRICH et al., 2017).

Na presença de bactérias, fungos ou enzimas os PHAs podem ser biodegradados e gerar diferentes produtos, mas estes variam de acordo com as vias degradativas associadas, em meios aeróbios tem-se como produto final a biomassa microbiana, CO₂ e H₂O, já em vias anaeróbias a sua decomposição resulta em ácidos orgânicos, CO₂, CH₄ e H₂O. (GU, 2003).

2.6.2.1 Poli-hidroxibutirato (PHB)

Descoberto na década de 1920, por Maurice Lemoigne o PHB é um biopolímero participante da classe de poliésteres alifáticos naturais sintetizado a partir da fermentação bacteriana, sendo o membro mais conhecido dos PHAs, podendo ser observado a sua estrutura química na FIGURA 3. (LENZ e MARCHESSAULT, 2005).

FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB)



FONTE: LEN e MARCHESSAULT (2005).

O PHB é um biopolímero de cadeia curta, insolúvel em água e não-tóxico, responsável por uma ampla gama de aplicações em produtos farmacêuticos, tecidos, embalagens, agricultura e tratamento de águas residuais. (SUGUNA et al., 2014; CHEN, 2010).

Obtido através de diferentes fontes renováveis como a cana-de-açúcar, o PHB apresenta características muito semelhantes aos plásticos sintéticos, sendo um material termoplástico cristalino, biodegradável, biocompatível e quebradiço, onde estas tem tornado ao biopolímero uma alternativa competitiva para substituição dos plásticos a base de petróleo. (DA SILVA MOURA et al., 2019; UBLEKOV et al., 2018; PARK et al., 2019).

Devido seu alto poder de degradação, o PHB pode ser empregado no processo da codigestão anaeróbia, favorecendo assim a geração de biogás e dando um destino após sua utilização. Mas o alto custo de produção do PHB tem-se tornado um grande impasse, não sendo atraente em grande escala. (CAROFIGLIO et al., 2017).

2.7 INÓCULO

O inóculo é o principal responsável pelo processo da digestão anaeróbia, pois nele está contida a comunidade microbiana necessária para desempenhar atividades metabólicas, favorecendo a degradação da matéria orgânica. (DE LA RUBIA et al., 2018).

A seleção do inóculo é um ponto crucial para a digestão anaeróbia, pois desempenha um papel muito importante para o início do processo, equilíbrio da população microbiana e o correto funcionamento. (FANTOZZI e BURATTI, 2011).

Atualmente existe uma ampla gama de inóculos, os quais apresentam particularidades de acordo com a comunidade bacteriana em função das condições e fatores empregados durante o processo, mas o inóculo adequado para a digestão anaeróbia é obtido através de um digestor existente em funcionamento, que apresente o mesmo tipo de substratos e condições similares. (YARBERRY et al., 2019).

A obtenção de uma população microbiana balanceada na digestão anaeróbia é obtida através da relação substrato/inóculo (base em sólidos voláteis (STV)), sendo responsável por identificar a quantidade de inóculo necessária para degradar todo o substrato presente no processo. (ZHU et al., 2014).

2.8 FATORES QUE INFLUENCIAM A CODIGESTÃO ANAERÓBIA

A produção de biogás na digestão anaeróbia é influenciada diretamente por vários parâmetros operacionais, os quais garante um ambiente estável e equilibrado no reator. (CABBAI et al., 2013). Esses parâmetros que desempenham um papel muito importante na digestão anaeróbia, podem ser ambientais e operacionais, dentre os quais podemos citar: temperatura; pH; relação carbono/nitrogênio; tempo de retenção hidráulica (TRH) e relação de ácidos voláteis totais/ alcalinidade total, sendo explicados nos tópicos a seguir. (PALATSI et al., 2011; ANNACHHATRE, 2012).

2.8.1 Temperatura

A temperatura é um dos principais fatores que influenciam o processo da digestão anaeróbia, estando associado diretamente com o seu desempenho e crescimento microbiano, onde é classificada em três grupos, sendo eles: psicrófila (<20°C), mesófila (25 a 45°C) e termófila (>45°C). (JABLOŃSKI, RODOWICZ e LUKASZEWICZ, 2015).

O aumento da temperatura favorece positivamente na taxa metabólica anaeróbia, mas na digestão anaeróbia, condições de temperatura mesofílicas resultam em um melhor rendimento na produção de metano e na estabilidade do processo quando comparados com condições termofílicas, podendo ser empregados em regiões temperadas e de climas tropicais. (FENG et al., 2019; CHEN e HE, 2015).

A temperatura ideal para o processo da digestão anaeróbia com finalidade de produzir biogás se encontra no intervalo de 20°C a 40°C. (BOND e TEMPLETON, 2011).

2.8.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH é um dos fatores mais importantes que influenciam a digestão anaeróbia, pois está relacionado com o tempo de adaptação dos microrganismos no processo, afetando diretamente a produção de biogás. (BUDIYONO et al., 2014; SYAICHURROZI et al., 2016). A faixa ideal de pH se encontra dentro do intervalo de 6,8 a 7,4, entretanto, é notável a eficiência do processo no limite de pH entre 6 e 8, com taxas menos elevadas. (MAO et al., 2015; FORESTI, 1998).

Valores de pH inferiores e superiores a faixa ideal mencionada, resultam negativamente na digestão anaeróbia, diminuindo a produção de biogás e podendo inibir o processo em alguns casos. (SYAICHURROZI; SUHIRMAN e HIDAYAT, 2018).

2.8.3 Relação Carbono/Nitrogênio

A geração de biogás através de resíduos agrícolas requer a manutenção adequada do reator, garantindo uma relação ótima de carbono (C) para nitrogênio (N) do substrato utilizado. (PIATEK et al., 2016). A relação C/N ótima no processo de

digestão anaeróbia é de 25/1, mas este valor pode variar de 20/1 até 30/1. (WANG et al., 2012).

O substrato utilizado para a digestão anaeróbia deve respeitar a relação C/N para garantir um equilíbrio na relação, caso contrário, ocorre a diminuição do rendimento de metano, instabilidade, acúmulo de amônia, são fatores que favorecem para o colapso do processo. (ZHANG et al., 2019; WEILAND, 2010).

2.8.4 Teor de sólidos

O teor de sólidos é outro parâmetro importante na digestão anaeróbia, sendo classificado como úmido (<10% ST), semi-sólido (10 a 15% ST) e sólido (seco) (>15% ST). (KARTHIKEYAN e VISVANATHAN, 2013).

A digestão anaeróbia úmida é comumente empregada para resíduos líquidos, favorecendo o aumento da produção de biogás e garantindo o equilíbrio do processo, sem contar com um melhor controle das emissões de metano e utilização do material digerido como biofertilizante na agricultura. (ROCHA, 2016). Teores de sólidos superiores a 10%, resulta em alguns problemas, como acúmulo de sólidos diminuindo o volume útil do reator e a formação de crostas.

2.8.5 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

O tempo necessário que a matéria orgânica demora para se degradar completamente é considerado de tempo de retenção hidráulica (TRH), estando ligado diretamente com a taxa de crescimento microbiano, podendo variar de acordo com a temperatura, tipo de matéria orgânica e a composição do substrato. (MAO et al., 2015).

Longos TRH garantem a completa degradação da matéria orgânica, mas requer reatores de maior porte para suportar a quantidade de substrato, já em TRH curtos, o volume do reator é menor, mas isso requer um maior cuidado, pois deve ser dimensionado para maximizar a produção de metano e garantir uma degradação completa do substrato. (EL ACHKAR et al., 2018). Segundo Ruffino et al. (2015), o TRH de resíduos agroindustriais na digestão anaeróbia é de aproximadamente 30 dias, garantindo a completa degradação da matéria orgânica.

2.8.6 Relação Acidez Volátil (AV) /Alcalinidade Total (AT)

A acidez volátil (AV) também conhecida por ácidos graxos voláteis (AGVs), são produtos intermediários gerados pela via da produção de metano, onde os principais ácidos encontrados são o ácido acético, ácido butírico e ácido propiônico. (NESHAT et al., 2017). A principal função dos AGVs é indicar o desempenho da digestão anaeróbia, mas o seu acúmulo resulta em uma diminuição do pH para valores inferiores a 6. (NESHAT et al., 2017).

A principal consequência dos valores baixos de pH é a inativação dos microrganismos metanogênicos e a alteração do consórcio microbiano no processo da digestão anaeróbia, favorecendo a produção de compostos indesejáveis ou sem valor. (BAH et al., 2014).

A alcalinidade é um parâmetro relacionado com a capacidade de neutralização de ácidos (tamponamento) na digestão anaeróbia. (WANG et al., 2018). Esse parâmetro é usado para monitorar o desempenho do processo, em casos da queda de pH ocorre um desequilíbrio da alcalinidade resultando em mudanças na capacidade tampão, com isso é preferível trabalhar com substratos que apresente valores de pH próximos a 7, garantindo um melhor desempenho do processo e favorecendo a produção de metano. (WANG et al., 2018; NESHAT et al., 2017).

Segundo Leite et al. (2004) o estado de equilíbrio dinâmico no reator é observado através da relação de AV/AT, onde o valor encontrado deve ser inferior a 0,5, caso contrário, o processo pode ser influenciado negativamente podendo até comprometer a digestão anaeróbia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

O experimento foi desenvolvido na Universidade Federal do Paraná (UFPR) Setor Palotina, em três laboratórios, sendo eles: Laboratório de Produção de Biocombustíveis (LPB), Laboratório de Química Analítica e Análise Ambiental e o Laboratório de Análise Instrumental e Controle de Qualidade. A cidade de Palotina é localizada na região oeste do Paraná, com latitude de 24°30', longitude de 53°92' e altitude de 310 metros, apresentando um clima subtropical (cfa) conforme Köppen. (IAPAR, 2019).

3.2 SUBSTRATOS E INÓCULO UTILIZADOS NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Utilizou-se dois substratos, sendo o PHB e ARS, na presença do inóculo, adicionados nos reatores em anaerobiose para a produção de biogás.

O biopolímero utilizado foi o PHB, da marca BIOCYCLE® 1000 (FIGURA 4) degradável e renovável cedido pela PHB Industrial Ltda, que é uma indústria especializada na produção de biopolímeros degradáveis. Este foi sintetizado a partir da sacarose obtida da industrialização da cana-de-açúcar.

FIGURA 4 – PHB EM PÓ UTILIZADO NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA



FONTE: O autor (2019).

A ARS foi coletada no Granja Miotto localizada no município de Palotina-PR, Brasil, em uma unidade produtora de leitão (UPL) com suínos de até 23 kg, totalizando 1000 matrizes. O inóculo utilizado foi obtido na mesma granja, sendo coletado na saída do biodigestor modelo canadense. Adotou-se a adição de 20% (v/v) de inóculo do volume útil do reator, fundamentado por estudos realizados por Sánchez et al. (2001) e Cho et al. (2011).

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TÉRMICA DO PHB

O biopolímero selecionado para desenvolvimento do presente trabalho foi submetido a diversas análises de caracterização.

A caracterização foi realizada por três tipos diferentes de análises, sendo elas: térmicas, físicas e químicas. A análise física realizada, foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as químicas foram a Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Difratomia de Raios X (DRX), e por fim as térmicas, sendo a Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em uma técnica amplamente utilizada e consolidada, para analisar matérias e caracterizar sua morfologia. (IRDE et al., 2019). Sendo uma técnica física, o MEV visa observar a estrutura física do material analisado afim de observar irregularidades, rupturas e uniformidade do material.

A análise do MEV foi desenvolvida com um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, com diferentes ampliações, com finalidade observar a superfície, morfologia e a homogeneidade das partículas presentes no biopolímero. Essa análise foi realizada na Universidade Federal do Paraná (UFPR) na central de microscopia eletrônica.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com acessório de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) é um método utilizado para determinar a estrutura do polímero analisado, por meio de frequências características da amostra analisada. (GUO et al., 2019; DE DIEGO-DÍAZ et al., 2019).

A análise de FTIR-ATR foi realizada através do espectrofotômetro da marca Pelkin Elmer, com Refletância Total Atenuada (ATR), que apresenta uma resolução de 2 cm^{-1} com 20 varreduras sucessivas, e leituras na região do infravermelho de 4000 a 650 cm^{-1} . Realizou-se a análise de FTIR-ATR na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) de Toledo, no Laboratório de Análise Instrumental.

3.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A Difratometria de Raios X (DRX) é uma análise que permite a determinação das estruturas cristalinas dos materiais, índices de cristalinidade e os tamanhos dos cristalitos, sendo consequência da dispersão dos raios X sobre a amostra. (DE DIEGO-DÍAZ et al., 2019).

O equipamento utilizado para a análise de DRX, foi o D2 Phaser Bruker, com anodo de Cu $K\alpha_1$ radiação, onde os ângulos variaram de 5° a 80° (2θ), com tempo total de 19,2 s por passo, e tamanho de passo de $0,01^\circ$. Essa análise foi realizada no Laboratório Central Analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) de Toledo.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é um método utilizado para observar a degradação térmica do material, possibilitando visualizar a sua estabilidade térmica. (OLLIER et al., 2018). Essa análise foi realizada com auxílio de um analisador termogravimétrico STA 6000 Perkin Elmer, onde a massa inicial da amostra foi de 9,267 mg, e o gás transportador usado foi o nitrogênio, com uma vazão de 50 mL/min. A amostra foi submetida a uma variação de temperatura 30°C até 400°C , com uma

taxa de aquecimento igual a 10 °C/ min. A análise de TGA foi realizada no Laboratório Central Analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) de Toledo.

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica utilizada para analisar as reações que ocorrem na amostra quando submetidas ao calor, observando assim propriedades de capacidade calorífica, temperatura da transição vítrea, temperatura de cristalização, ponto de fusão as quais caracterizam os materiais poliméricos. (DRZEŹDŹON et al., 2018).

O equipamento utilizado para a realização da análise foi o DSC – 60 Shimadzu, com uma massa de amostra de 7,211 mg de PHB, sendo o nitrogênio o gás transportador com uma vazão de 50 mL/min. A amostra foi submetida a uma variação de temperatura de 30°C até 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A análise do DSC foi realizada no Laboratório Central Analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) de Toledo.

3.4 REATORES E GASÔMETROS

A condução da codigestão anaeróbia foi realizada com o auxílio de 12 reatores verticais de escala laboratorial com operação batelada. Os mesmos, foram confeccionados em PVC, apresentando dimensões de 100 mm para o diâmetro e 500 mm para a altura, respeitando proporções 5:1 de altura: diâmetro (h:d) (FIGURA 5a). Com essas medidas os reatores apresentaram um volume total de aproximadamente 4 litros, e delimitou-se o volume útil de 3,2 litros respeitando 20% do volume livre, para em casos de formação de espumas, não comprometer o sistema de captação dos gases.

FIGURA 5 – (a) REATORES E (b) GASÔMETROS UTILIZADOS NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA

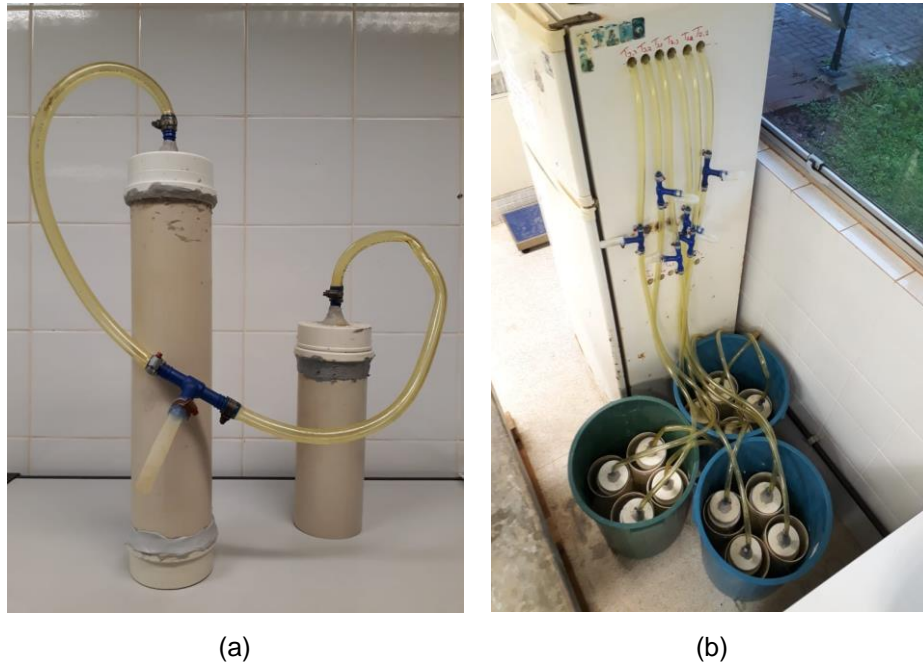


FONTE: O autor (2019).

Os gasômetros também foram confeccionados em PVC, apresentando dimensões de 100 mm para diâmetro e 300 mm de altura (FIGURA 5b). A fim de evitar problemas com escape de gases foram desenvolvidos direcionadores em PVC de 150 mm para guiar o deslocamento dos gasômetros, onde foram submersos em uma solução salina acidificada, servindo de selo e evitando o escape dos gases (FIGURA 6b). A solução salina acidificada utilizada tem como principal função evitar o escape de biogás e impossibilitar a dissolução de CO₂ presente no gás, sendo composta por 25% (v/v) de cloreto de sódio e 3% (v/v) de ácido sulfúrico. (LARSEN, 2009).

A ligação entre os reatores e os gasômetros foi realizada com o auxílio de mangueira siliconadas de ½ polegada, apresentando uma conexão para efetuar a coleta de gás para análises, conforme apresenta a FIGURA 6a.

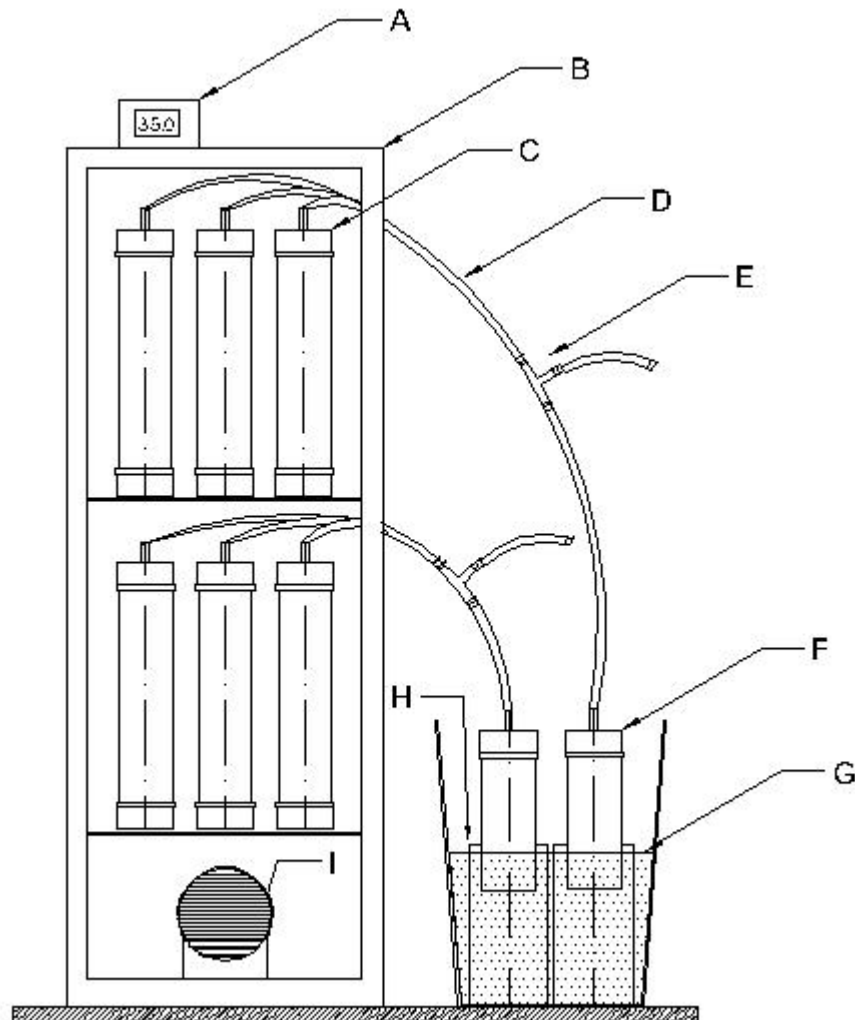
FIGURA 6 – SISTEMA COMPLETO, SENDO (a) REATOR E GASÔMETROS LIGADOS POR UMA MANGUEIRA SILICONADA E UMA CONEXÃO T, (b) GASÔMETROS EXTERNAMENTE À ESTUFA, IMERSO NA SOLUÇÃO SALINA



FONTE: O autor (2019).

A projeção frontal do conjunto completo (reator, gasômetro, estufa, aquecedor) utilizado para realizar a codigestão anaeróbia, está sendo apresentada na FIGURA 7 a seguir, onde é possível observar os constituintes de todo o sistema.

FIGURA 7 – PROJEÇÃO FRONTAL DO SISTEMA COMPLETO, SENDO: A) TERMOSTATO; B) ESTUFA; C) REATORES PVC 100 MM; D) MANGUEIRA SILICONADA DE ½ POLEGADA; E) CONEXÃO T PARA COLETA DE GÁS; F) GASÔMETROS PVC 100 MM; G) SELO DE SOLUÇÃO SALINA; H) GUIA DOS GASÔMETROS; I) TERMOVENTILADOR



FONTE: O autor (2019).

3.5 PRODUÇÃO DO BIOGÁS

O biogás gerado foi quantificado através do deslocamento vertical dos gasômetros conforme pode ser observado externamente à estufa na FIGURA 6b, onde diariamente foram anotados os valores de deslocamento (cm) e temperatura (°C), para após realizar as devidas correções nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). Coletou-se o biogás através de uma conexão T, localizada na parte externa da estufa. (FIGURA 6b). O volume de biogás gerado foi calculado através da EQUAÇÃO 1.

$$V = \pi.r^2.h \quad (1)$$

Dados:

r^2 – Raio do gasômetro (cm);

h – Deslocamento vertical do gasômetro (cm);

Após calculado o volume de biogás (cm^3) ele foi corrigido para a CNTP conforme a EQUAÇÃO 2, obtendo assim o valor final de biogás produzido.

$$\frac{P1.V1}{T1} \text{ (CNTP)} = \frac{P2.V2}{T2} \text{ (EXP.)} \quad (2)$$

Dados:

$P1$ – Pressão CNTP (mmHg);

$V1$ – Volume CNTP (cm^3);

$T1$ – Temperatura CNTP (K);

$P2$ – Pressão local (Palotina-PR)

$V2$ – Volume medido em amostragem (cm^3);

$T2$ – Temperatura medida no momento de coleta da amostra (K).

3.6 CINÉTICA DE PRODUÇÃO DO BIOGÁS

Através dos dados de produção acumulada de biogás para os tratamentos testados, realizou-se a modelagem a partir da equação de Gompertz, (EQUAÇÃO 3) sendo um modelo não linear, onde foi possível realizar a cinética de produção de biogás com o auxílio do Software Statistica 8.0. Na biodigestão anaeróbia esse modelo é muito utilizado, pois através de equações empíricas é possível interpretar e descrever a cinética de produção de biogás para o processo. (DONOSO et al.,2010; LI et al.,2012 PARAMESWARAN et al., 2012).

$$M(t) = A \exp \left[-\exp \left(\frac{\mu_{max}}{A} e(\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (3)$$

Dados:

M – Produção de biogás acumulada observada (mL);

A – Volume máximo de biogás (mL);

μ_{max} – Velocidade específica máxima (h^{-1});

λ – Tempo de duração da fase lag (h);

t – Tempo de observação (h);

e – Exponencial.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

3.7.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Uma das técnicas mais utilizadas para determinar a composição do biogás é a cromatografia gasosa, sendo uma técnica de separação e análise de substâncias voláteis. Inicialmente a amostra é introduzida na forma de vapor por meio da fase móvel (gás de arraste) até a coluna cromatográfica (fase estacionária) e por afinidade os constituintes do gás se separam, e após sair da coluna são quantificados por meio de um detector. (AGUIAR, 2017). O detector se encontra localizado na saída da coluna, que de acordo com o tempo de saída dos gases são gerados sinais elétricos, formando picos com áreas proporcionais a massa do composto detectado, possibilitando realizar a sua quantificação. (CRUZ, 2010).

Através de ampolas gasométricas de vidro, com volume de aproximadamente 40 mL, coletou-se alíquotas do biogás com a finalidade de quantificar a sua composição. As coletas do biogás foram realizadas semanalmente, e analisadas no Laboratório de Análises Agroambientais (LAA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) de Cascavel.

A composição do biogás foi analisada com auxílio do cromatógrafo a gás Shimadzu® 2010, equipado com uma coluna de modelo Carboxen® 1010 PLOT (30 m x 0,53 mm x 0,30 μ m). O gás de arraste utilizado no cromatógrafo foi o Argônio, com uma vazão de 8 mL/min, onde injetou-se 500 μ L de amostra do biogás com a temperatura ajustada de 200°C no injetor. A detecção dos constituintes do biogás foi realizada através do detector de condutividade térmica (TCD) em uma temperatura de 230°C.

3.8 CONTROLE DE TEMPERATURA NA ESTUFA

Os reatores foram mantidos em uma estufa com temperatura controlada na fase mesofílica (35°C) fornecida por um termoventilador localizado na parte inferior da estufa (FIGURA 8b). A estufa foi confeccionada com casco térmico (FIGURA 8b), e com o auxílio de um termostato digital (FIGURA 8a) foi possível definir a temperatura de set-point desejado, juntamente com um segundo termômetro digital localizado dentro da estufa, com objetivo de monitorar a temperatura interna.

FIGURA 8 – SISTEMA EXTERNO, SENDO: (a) TERMOSTATO DIGITAL, (b) ESTUFA UTILIZADA PARA MANTER A TEMPERATURA DO PROCESSO



(a)



(b)

FONTE: O autor (2019).

3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS TRATAMENTOS

Realizou-se três tratamentos com diferentes adições de PHB, onde as concentrações foram obtidas através da relação entre a concentração dos sólidos totais voláteis do inóculo pela concentração de sólidos totais voláteis do biopolímero (STV inóc/STV PHB). Segundo Cremonez (2019), razões inferiores a 2 se mostram mais eficientes na produção de biogás e remoção de sólidos, sendo estas

empregadas a polímero biodegradável de fécula de mandioca (PBM), as quais foram levadas em consideração ao biopolímero PHB.

Nos três tratamentos realizados, utilizou-se razões de 0,01, 0,1 e 0,5 com denominações PHB3, PHB2 e PHB1 respectivamente, juntamente também com o tratamento controle (branco) que apenas adicionou-se o inóculo e a ARS. Na TABELA 3, é possível observar as devidas adições de PHB realizadas para cada tratamento.

TABELA 3 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TRATAMENTOS

Tratamentos	Relação STV inóc / STV PHB	Porcentagem em volume útil		PHB (g)
		ARS (%)	Inóculo (%)	
Branco	0	80	20	0
PHB1	0,5	80	20	4,5
PHB2	0,1	80	20	22,6
PHB3	0,01	80	20	45,2

FONTE: O autor (2019).

Cada tratamento sem e com adições de PHB realizou-se triplicatas, garantindo melhor precisão nos resultados. O sistema de operação (alimentação) empregada aos reatores foi batelada.

3.10 PARÂMETROS DE CONTROLE DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Os substratos utilizados para a codigestão anaeróbia foram submetidos a diferentes análises, com intuito de avaliar a eficiência de conversão em biogás, através da subtração dos dados iniciais pelos finais. Inicialmente realizou-se análises de pH, STV, AT e AV afim de observar o comportamento do efluente evitando possíveis desequilíbrios que possam colapsar o processo.

O tempo de retenção hidráulica (TRH) demandado para a degradação completa do PHB foi de 33 dias, sendo estabelecido após o processo da codigestão anaeróbia. Os dados foram obtidos através das análises de potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais fixos (STF), acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI) e temperatura.

As análises mencionadas foram desenvolvidas na entrada (afluente) e saída (efluente) do processo, em exceção ao PHB adicionado, pois o mesmo se encontra no estado sólidos não se dissolvendo em nenhuma solução, o que dificulta a obtenção

de alguns dados como pH, AV e AT. É possível observar na TABELA 4 as metodologias utilizadas para a realização das análises.

TABELA 4 – PARÂMETROS E METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA A REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES

Parâmetro	Método	Nº do método	Referência
pH	Potenciométrico	4500 - H*	APHA, 1995
Temperatura	Leitura direta	-	-
ST	Gravimétrico	2540 - B	APHA, 1995
STV, STF	Gravimétrico	2540 - E	APHA, 1995
AV, AT, AP e AI	Volumétrico	-	SILVA, 1977
Metano	Respirometria	-	AQUINO et al. 2007

FONTE: O autor (2019).

3.11 ENERGIA CONTIDA NO BIOGÁS GERADO

O produto gasoso gerado da codigestão anaeróbia foi submetido a coletas semanais para análise de sua composição, sendo realizadas em 7, 14, 21 e 28 dias de experimento. O gás coletado foi analisado por meio da cromatografia gasosa afim de identificar a sua composição.

Através dos dados obtidos da fração de metano presente no gás analisado, foi possível encontrar o volume de metano pontual nos dias de coleta, conforme a EQUAÇÃO 4.

$$V_{\text{metano}} = V_{\text{biogás}} \cdot \frac{\% \text{ metano}}{100} \quad (4)$$

Dados:

V_{metano} – Volume de metano pontual (L);

$V_{\text{biogás}}$ – Volume de biogás pontual (L);

$\% \text{ metano}$ – Porcentagem de metano presente no biogás (%).

Com o volume de metano calculado, realizou-se a conversão do metano para energia, onde multiplicou-se o volume encontrado (m^3) pelo poder calorífico de metano puro que é de 9100 kcal.m^{-3} , e após convertido para kJ. (SEMAN et al., 2019).

A conversão do volume de biogás em energia foi realizada através do poder calorífico do biogás que varia de 4800 kcal.m^{-3} e 6900 kcal.m^{-3} , sendo assim multiplicou-se o volume de biogás (m^3) diário pelo potencial calorífico médio do biogás e após converteu-se em kJ. (SEMAN et al., 2019).

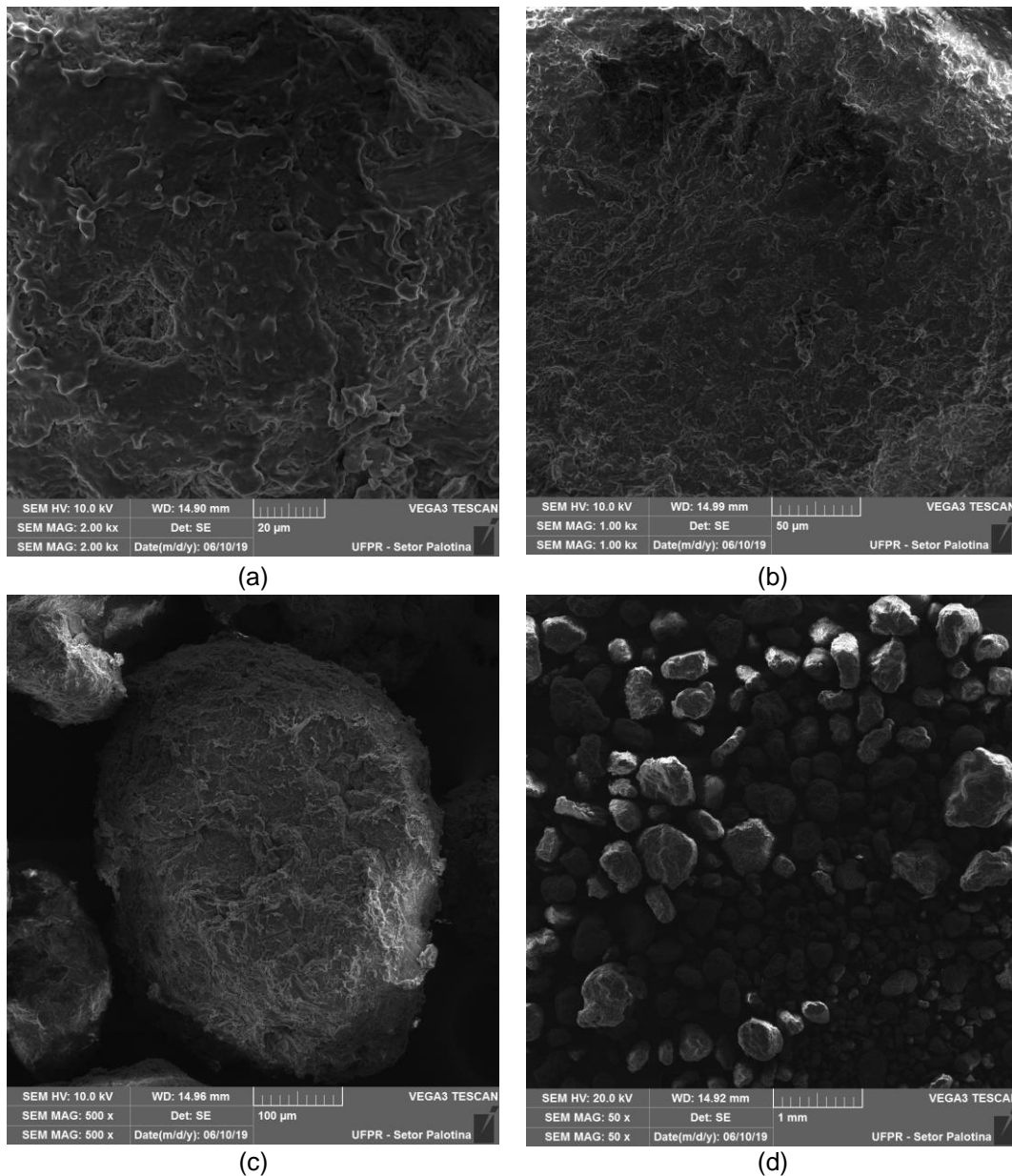
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOPOLÍMERO

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas do PHB foram obtidas através do MEV, onde podem ser observadas na FIGURA 9.

FIGURA 9 – MICROGRAFIAS DO PHB OBTIDAS ATRAVÉS DO MEV: (a) 20 μm ; (b) 50 μm ; (c) 100 μm ; (d) 1 mm



FONTE: O autor (2019).

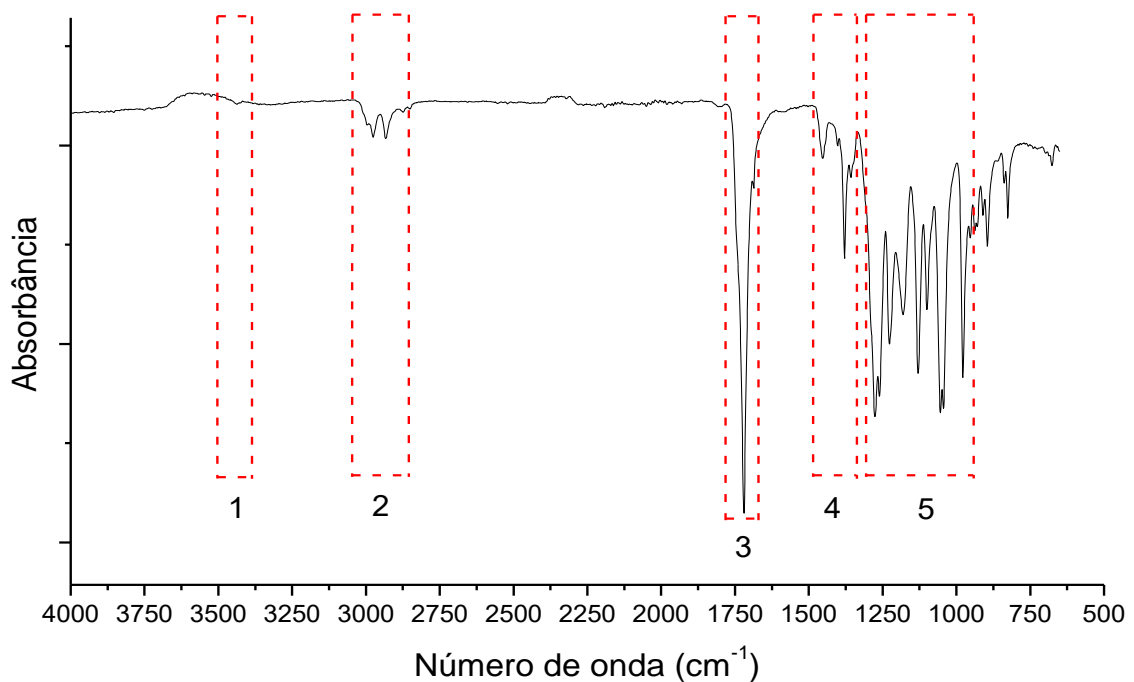
Nas micrografias é possível observar as características morfológicas do PHB, em diferentes aumentos de 20 μm (a); 50 μm (b); 100 μm (c) e 1 mm (d). Na FIGURA 9 (d) com aumento de 1 mm, é possível observar que as partículas do PHB são irregulares, com tamanhos variando entre 0,08 mm até 1 mm, já em maiores aumentos conforme a FIGURA 9 (a,b,c), é possível observar que a superfície do PHB é irregular com a presença de rugosidade distribuída por toda a superfície da partícula.

O PHB após sua extração se encontra no estado sólido em forma de partículas, conforme apresentado na FIGURA 9 (d). Estas mesmas características podem ser observadas por Florez, Fazeli e Simão (2019) ao trabalhar com PHB. A semelhança das micrografias do presente trabalho em comparativo com dados da literatura, nos garante que o biopolímero utilizado é o PHB.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A composição do PHB foi analisada através do FTIR-ATR, onde o espectro na região de infravermelho está sendo apresentado na FIGURA 10.

FIGURA 10 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO DO PHB



FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 10, podemos observar as bandas características para o PHB utilizado no presente trabalho, onde os intervalos numerados representam as suas principais designações. Na TABELA 5 é possível observar as bandas, o comprimento de onda aproximado e as suas respectivas deformações.

TABELA 5 – BANDAS E SUAS PRINCIPAIS DESIGNAÇÕES DE ABSORÇÃO POR FTIR-ATR DO PHB

Bandas	Número de onda (cm⁻¹)	Designações
1	3580	Estiramento do grupo OH
2	3000 a 2900	Deformação axial simétrica e assimétrica do grupo CH
3	1720	Deformação axial da carbonila do grupo C=O
4	1465 a 1340	Deformação simétrica e assimétrica do grupo CH ₃
5	1330 a 1000	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-O-C

FONTE: Adaptado de TOHME et al. (2018) e FLOREZ, FAZELI e SIMÃO (2019).

O principal produto gerado através da degradação do PHB é o ácido crotônico, o qual é identificado através de diferentes picos de absorção, sendo eles: 3580 cm⁻¹ (OH), 3047 cm⁻¹ a 2865 cm⁻¹ (CH) e 1771 cm⁻¹ (C=O). (AOYAGI, YAMASHITA e DOI, 2002; LI et al., 2003).

Segundo Tohme et al. (2018), as principais regiões de comprimento de onda características do PHB estão presente em 2912 cm⁻¹ e 2849 cm⁻¹, indicando o estiramento assimétrico e simétrico do metileno (CH), no comprimento de 1721 cm⁻¹ tem-se o alongamento da carbonila (C=O), e a deformação simétrica e assimétrica das ligações (CH) se encontram em comprimentos de onda iguais a 1455 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹.

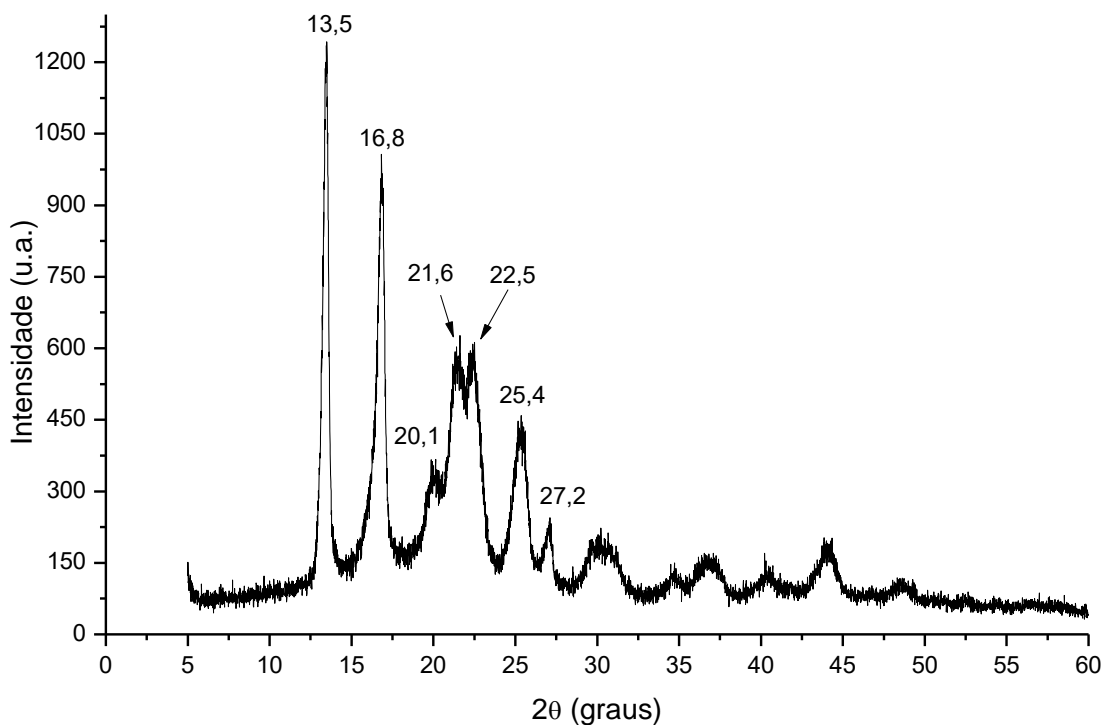
Florez, Fazeli e Simão (2019) ao realizarem a preparação e caracterização de compósitos de amido termoplástico reforçados com PHB, encontraram regiões próximas, onde os picos em 2976 cm⁻¹ e 2933 cm⁻¹ indicam as deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação CH, no comprimento de onda de 1724 cm⁻¹ ocorre a deformação axial da carbonila (C=O) e na região de comprimento de onda entre 1500 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ tem-se o alongamento das ligações CH₃ e COC.

O PHB é um polímero da classe dos poliésteres, onde a sua principal ligação está atrelada ao grupo carbonila (C=O), com comprimentos de onda próximos a 1720 cm⁻¹, essa semelhança é observada por Tohme et al. (2018), Florez, Fazeli e Simão (2019), Heitmann et al. (2016) e Arrieta et al. (2015).

4.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A cristalinidade do PHB foi analisada através do DRX, onde pode ser observada na FIGURA 11. De acordo com Zhang e Thomas (2010) os picos no difratograma indicam a presença de diferentes planos cristalográficos característicos do material analisado.

FIGURA 11 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PHB



FONTE: O autor (2019).

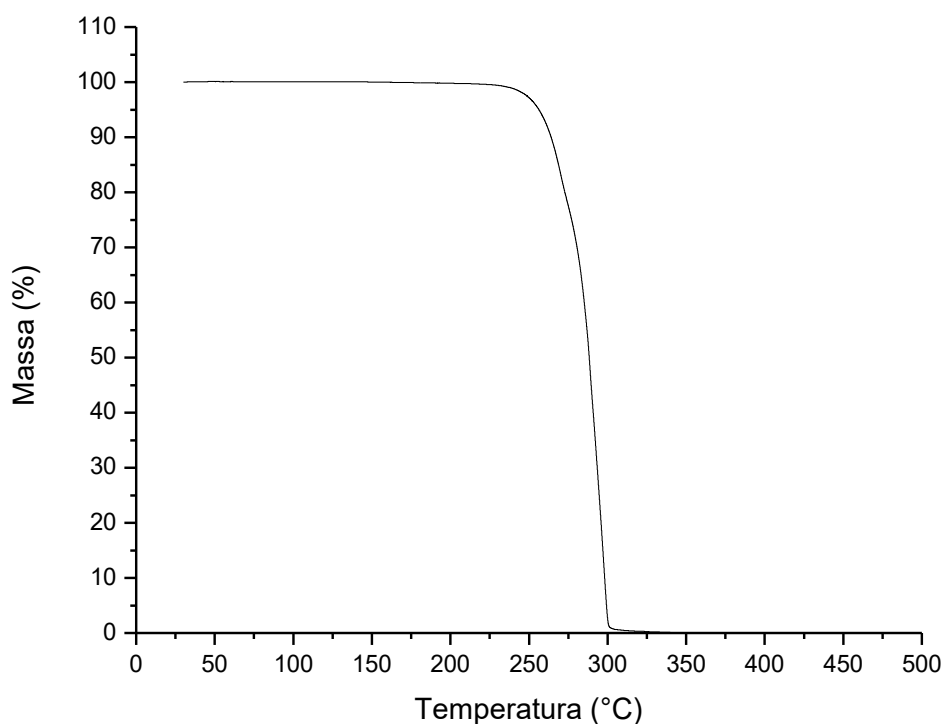
Os picos do difratograma se dividem em duas regiões, sendo uma de alta intensidade e outra de média e baixa intensidade. Os picos de alta intensidade estão localizados em $2\theta = 13,5^\circ$ e $16,8^\circ$ correspondendo aos planos cristalinos (020) e (110) respectivamente. Já os picos de baixa e média intensidade se encontram em $2\theta = 20,1^\circ$; $21,6^\circ$; $22,5^\circ$; $25,4^\circ$ e $27,2^\circ$ estando relacionado com os planos cristalográficos (021); (101); (111); (121) e (040) respectivamente. Características semelhantes aos planos cristalográficos indicados conforme a FIGURA 11 para o PHB puro, são observadas em outros trabalhos como de Flores, Fazeli e Simão (2019); Oliveira, Araujo e Guedes (2006) e Thiré, Ribeiro e Andrade (2006).

Segundo Pradhan et al. (2017) o pico mais intenso é o que indica a natureza cristalina do polímero, e para o PHB está localizado em $2\theta = 13,5^\circ$ com plano cristalográfico (020). Isso mostra a real semelhança dos resultados obtidos no presente trabalho quando comparados com os apresentados na literatura, indicando a confirmação do polímero utilizado ser o PHB.

4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O estudo da estabilidade térmica do PHB foi desenvolvido através do TGA, podendo ser observado na FIGURA 12.

FIGURA 12 – TERMOGRAMA DE TGA DO PHB



FONTE: O autor (2019).

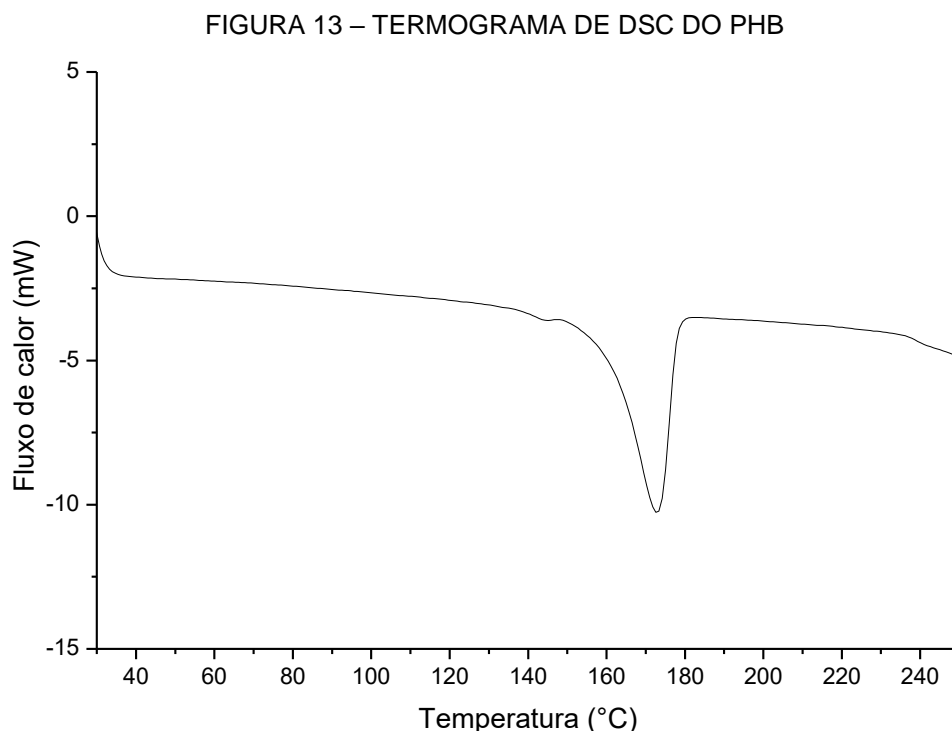
Observa-se que o PHB apresenta apenas um estágio de decomposição térmica, onde a perda de massa ocorre de forma única a partir dos 246°C até 315°C. A degradação térmica do PHB ocorre em altas temperaturas, superiores a 200°C, causando rupturas na ligação éster. Essa degradação é do tipo estereosseletiva a qual resulta na formação de ácido crotônico, por meio do mecanismo de eliminação

cis não radical e rompimento da cadeia polimérica. (PACHEKOSKI; DALMOLIN e AGNELLI, 2013).

Da Silva Moura et al. (2019), ao avaliar a influência da fibra de coco tratada com reforço de PHB, obtiveram um único estágio de decomposição para a matriz PHB puro a partir de 256°C até aproximadamente 310°C. Iulianelli et al. (2016) ao trabalhar com PHB nanoestruturado, apresentou perfil de decomposição térmica com perda de massa única entre o intervalo de 250°C até 310°C. Outro trabalho que também apresentou dados semelhantes foi de Ollier et al. (2018), ao trabalharem com o efeito do tratamento de argila na degradação térmica de nanocompósitos a base de PHB, encontraram perfil único de degradação térmica de 250°C até 300°C para o PHB puro.

4.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na FIGURA 13, podem ser observadas as propriedades térmicas do PHB através do termograma obtido pelo DSC.



FONTE: O autor (2019).

O termograma obtido pelo DSC pode identificar dois principais comportamentos característicos de cada material, como a cristalização e fusão. A

cristalização consiste em um comportamento de perda de energia (exotérmico), com fluxo de calor positivo, já na fusão ocorre o ganho de energia (endotérmico), por conta disso, o fluxo de calor será negativo. (WEI, LIANG e MCDONALD, 2015).

Na FIGURA 13, podemos observar que a curva do termograma apresenta fluxo de calor negativo, indicando um comportamento endotérmico, resultando em um pico de fusão a 173°C, variando entre 153°C e 178°C. Acevedo et al. (2018) ao analisar PHB comercial, observou um pico endotérmico a 177°C, com variação de 160°C até 217°C. Na TABELA 6, é possível observar alguns trabalhos que relatam temperaturas do pico endotérmico para o PHB semelhantes.

TABELA 6 – TEMPERATURA DO PICO DE FUSÃO CARACTERÍSTICO DO PHB DE ALGUNS ESTUDOS

Referência	Temperatura do pico endotérmico (°C)
Arrieta et al. (2014)	167,7
Martino et al. (2014)	172
Arrieta et al. (2015)	167
Cavalcante et al. (2017)	173
Reddy et al. (2019)	178

FONTE: O autor (2019).

Conforme as temperaturas do pico endotérmico mostradas na TABELA 6, é possível observar a semelhança entre os diversos estudos com a temperatura encontrada no presente trabalho, indicando assim que o biopolímero utilizado é o PHB.

4.2 PARÂMETROS OPERACIONAIS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA

O processo da codigestão anaeróbia é extremamente sensível a vários parâmetros operacionais, como pH, AI, AT, AV, os quais são fatores limitantes da codigestão. As análises de pH e DQO para o PHB, exigem que a amostra se encontre no estado líquido (aquoso), mas devido suas características hidrofóbicas, não é possível dissolver o PHB em água e solventes solúveis em água, por conta disto não foi possível quantificar os valores de pH e DQO para o PHB em pó, este mesmo impasse foi observado por Abreu et al. (2018). Outra análise que não foi possível de ser realizada pela característica sólida do PHB é a relação de AV/AT. (VAN HAANDEL, 1994; FERNANDES Jr.,1995).

O pH é um dos parâmetros mais importantes em processos bioquímicos de conversão, o qual afeta diretamente o crescimento microbiano e determina a estabilidade do processo. (ROY e DAS, 2016). Na codigestão anaeróbia, baixos valores de pH estão atrelados a pontos negativos, como acúmulo de AGVs, diminuição na produção de metano e até em alguns casos pode inibir a metanogênese e hidrólise. (LATIF, MEHTA e BATSTONE, 2017). O valor ótimo de pH se encontra dentro da faixa de 6,5 e 7,5, podendo variar entre 6 e 8 sem afetar o processo da digestão anaeróbia. (JAIN et al., 2015; LAY et al., 1997).

Na TABELA 7, é possível observar que o valor de pH do substrato (inóculo + ARS) foi igual a 7,34. Já após a codigestão anaeróbia os valores de pH para os tratamentos branco, PHB1, PHB2 e PHB3 foram de 7,51; 7,41; 7,09 e 7,01 respectivamente, mostrando que os dados encontrados, estão dentro da faixa ótima aceitável para o pH. Abreu et al. (2018) ao realizar o estudo da capacidade metanogênica do PHB, encontrou valor de pH igual a 7 após a codigestão anaeróbia.

TABELA 7 – DADOS DOS PARÂMETROS DE ENTRADA E SAÍDA PARA CADA TRATAMENTO

Parâmetros de Entrada (inóculo + ARS)				
pH	7,34 ($\pm 0,02$)	AI	475,49 ($\pm 7,80$)	
AT (mg.L ⁻¹)	1006,10 ($\pm 1,95$)	AV	802,92 ($\pm 5,54$)	
AP (mg.L ⁻¹)	530,62 ($\pm 9,76$)	Relação (AV/AT)	0,80 ($\pm 0,003$)	
Parâmetros de Saída				
Tratamentos	pH	AT (mg.L⁻¹)	AV (mg.L⁻¹)	Relação (AV/AT)
Branco	7,51 ($\pm 0,04$)	1054,34 ($\pm 18,23$)	86,17 ($\pm 2,26$)	0,08 ($\pm 0,004$)
PHB1	7,41 ($\pm 0,02$)	1047,45 ($\pm 3,98$)	117,50 ($\pm 23,93$)	0,11 ($\pm 0,023$)
PHB2	7,09 ($\pm 0,03$)	1116,36 ($\pm 13,78$)	148,83 ($\pm 9,05$)	0,13 ($\pm 0,007$)
PHB3	7,01 ($\pm 0,02$)	1088,80 ($\pm 7,96$)	219,33 ($\pm 18,09$)	0,20 ($\pm 0,015$)

FONTE: O autor (2019).

A relação AV/AT é utilizada para controlar a estabilidade do processo da digestão anaeróbia, segundo Sánchez et al. (2005), recomenda-se utilizar razão AV/AT inferiores a 0,5. Rippley, Boyle e Converse (1986) e Chernicharo (1997), por sua vez, indicam que a faixa ótima se encontra em razão AV/AT de 0,3 a 0,4.

Conforme a TABELA 7, é possível observar que a relação AV/AT de entrada apresentou um valor igual a 0,8, sendo superior ao valor máximo recomendado, mas este não influenciou diretamente o processo da codigestão anaeróbia. Os valores da relação AV/AT após a codigestão para os tratamentos branco, PHB1, PHB2 e PHB3 foram iguais a 0,08; 0,11; 0,13 e 0,20 respectivamente, onde foi possível observar

que a relação AV/AT diminuiu quando comparado com o valor de entrada, mas entre os tratamentos, nota-se o aumento da razão AV/AT em função do aumento da adição de PHB.

A relação AV/AT de entrada foi de 0,8, valor superior ao recomendado para codigestão anaeróbia, mas este resultado retrata apenas a caracterização inicial do substrato (inóculo + ARS) adicionado ao reator, sem contabilizar o PHB, com isso não apresentando a real eficiência e desempenho do tratamento anaeróbio. Ao caracterizar o produto bruto da suinocultura de crescimento e terminação na entrada de um biodigestor do modelo canadense, Kostaneski (2018) encontrou valor da relação AV/AT igual a 0,95, não influenciando negativamente o processo da digestão anaeróbia.

4.3 REMOÇÃO DE SÓLIDOS

Os sólidos se dividem em três tipos, sendo eles: sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV). Os sólidos voláteis representam a matéria orgânica presente no substrato que será degradado por microrganismos resultando na produção do biogás, os sólidos fixos é a matéria inorgânica que não se degrada e a soma dos sólidos fixos com os voláteis resulta nos sólidos totais. (LEITE et al., 2009).

Na TABELA 8, é possível observar os valores de ST, STF e STV para os substratos ARS e PHB e o inóculo.

TABELA 8 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE ENTRADA NA CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Matéria orgânica	ST	STF	STV
Inóculo (mg.L ⁻¹)	6.260,0 (±0,002)	2.727,5 (±0,000)	3.532,5 (±0,002)
ARS (mg.L ⁻¹)	3.967,5 (±0,343)	1.330,0 (±0,028)	2.637,5 (±0,315)
PHB (mg.g ⁻¹)	993,44 (±0,311)	0,60 (±0,053)	992,84 (±0,258)

FONTE: O autor (2019).

Na TABELA 8, vemos que o valor de STV do PHB é alto, indicando o seu alto potencial de degradabilidade. Esta característica também foi observada por Da Silva Moura et al. (2019); Ublekov et al. (2018) e Park et al. (2019).

Nota-se na TABELA 9, que os valores de ST, STF e STV aumentaram gradativamente para os tratamentos realizados, decorrente das diferentes adições de

PHB em cada tratamento. Observa-se que os STF dos tratamentos apresentaram um pequeno aumento em comparativo com os ST e STV, estando ligado diretamente com os baixos valores de STF do PHB adicionado.

TABELA 9 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE ENTRADA NOS REATORES

Tratamentos	Entrada		
	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)
Branco	8.926,7	3.073,0	5.853,8
PHB1	15.281,5	3.076,8	12.204,7
PHB2	167.796,2	3.168,9	164.627,2
PHB3	644.404,5	3.456,9	640.947,6

FONTE: O autor (2019).

A partir da TABELA 10, pode-se visualizar que os dados dos sólidos de saída para cada tratamento diminuíram em relação aos sólidos de entrada, onde os valores de ST variaram de 3.285,0 mg.L⁻¹ para o tratamento PHB1 até 5.255,0 mg.L⁻¹ para o tratamento PHB3.

TABELA 10 – CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DE SAÍDA APÓS A CODIGESTÃO ANAERÓBIA

Tratamentos	Saída		
	ST (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)
Branco	4.065,0 (± 325,27)	1.882,5 (±38,89)	2.080,0 (±190,92)
PHB1	3.285,0 (±115,79)	1.670,0 (±55,68)	1.545,0 (±95,70)
PHB2	4.347,5 (±38,89)	1.837,5 (±74,25)	2.482,5 (±3,53)
PHB3	5.255,0 (±92,60)	1.960,0 (±27,54)	3.290,0 (±83,27)

FONTE: O autor (2019).

A eficiência de remoção dos sólidos pode ser observada na TABELA 11. Nota-se que a remoção dos ST aumenta, de 54,46% para o tratamento sem a adição de PHB (branco) até o tratamento PHB3 com 99,18% que é o tratamento com adição de 45,2 g de PHB.

TABELA 11 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS SÓLIDOS PARA OS TRATAMENTOS

Tratamentos	ST (%)	STF (%)	STV (%)
Branco	54,46	38,74	64,47
PHB1	78,50	45,72	87,34
PHB2	97,41	42,01	98,49
PHB3	99,18	43,30	99,49

FONTE: O autor (2019).

O biogás produzido no processo da codigestão anaeróbia é caracterizado pela remoção de sólidos totais voláteis (STV), quanto maior for a remoção dos sólidos, conseqüentemente mais biogás será gerado. (DE OLIVEIRA & HIGARASHI, 2006). Na TABELA 11, nota-se que a porcentagem da eficiência de remoção de STV entre os tratamentos foi de grandes proporções, onde a menor remoção foi do tratamento sem a adição de PHB (branco) com 64,47% e a maior remoção foi de 99,49% para adição de 45,2g (PHB3). Segundo Santos (2004), substratos de alta degradabilidade são caracterizados com valores de STV superiores a 79,2%, e ao observar a TABELA 11, vemos que todos os tratamentos com adição de PHB (PHB1, PHB2 e PHB3) apresentaram valores superiores, afirmando a alta degradabilidade do PHB.

Budwill, Fedorak e Page (1992) ao realizar a degradação anaeróbica de copolímeros de PHB e PHBV com 13 e 20% de 3-hidroxivalerato em condições mesófilicas (35°C) encontrou valores de conversão superiores a 80% em um período de 16 dias. Puechner, Mueller e Bardtke (1995) ao analisar a digestão anaeróbia de homopolímero de PHB em pó, observou que a produção de biogás só iniciou após 3 a 4 dias, onde em 30 dias a eficiência de remoção foi de 80%. Cremones (2019) ao degradar polímero biodegradável de fécula de mandioca (PBM) em digestão anaeróbia sob condições mesofílicas (37°C), apresentou valores médios de remoção para os SV iguais a 80%, 85%, 70% e 60% para adições de 8 g, 10 g, 12 g e 14 g de biopolímero respectivamente.

Através de dados encontrados em trabalhos na literatura, é possível observar que a eficiência de conversão do PHB em biogás é de aproximadamente 80%, sendo uma característica particular pelo alto poder de degradação.

4.4 PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS

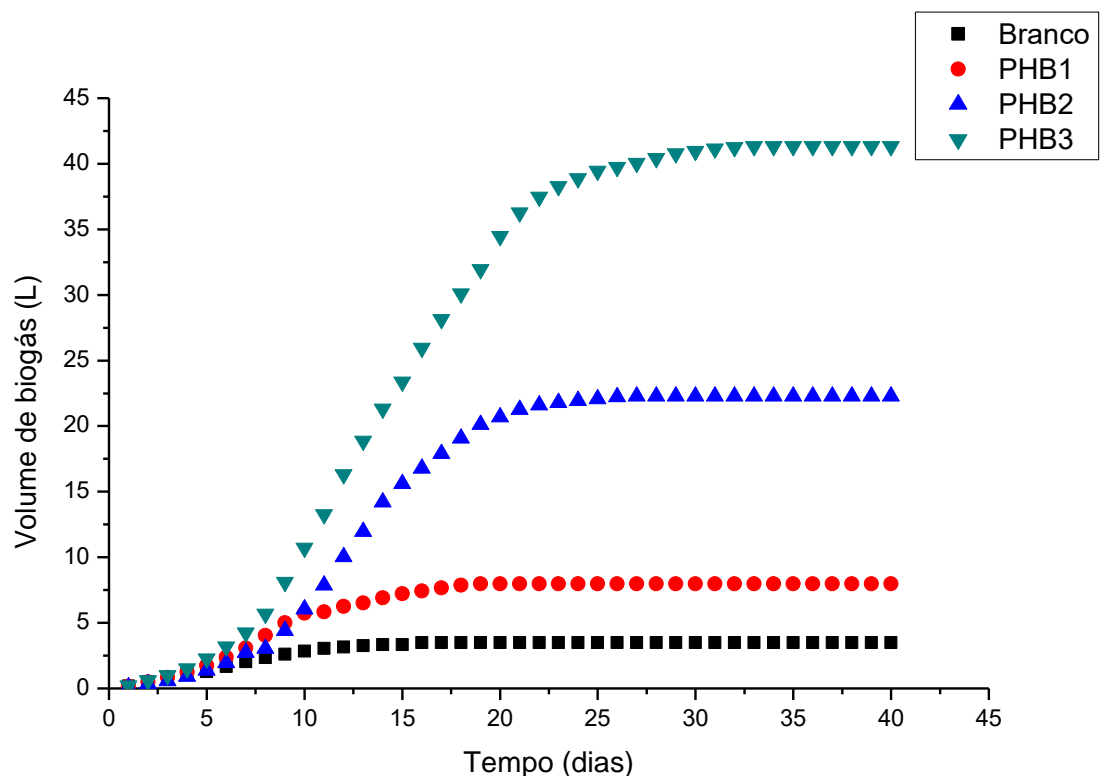
A produção acumulada do biogás se divide em dois tópicos. No primeiro são apresentados os dados da produção acumulada total do biogás para todos os tratamentos sem adição de PHB (branco) e com a adição do PHB (PHB1, PHB2 e PHB3). Já o segundo tópico, são mostrados dados da produção acumulada de biogás obtida pela adição de PHB, onde descontou-se o branco dos demais tratamentos, a fim de avaliar o acréscimo na produção do biogás para as diferentes adições de PHB.

4.4.1 Produção acumulada total de biogás

Na FIGURA 14, podemos observar a produção acumulada de biogás para todos os tratamentos com e sem adição de PHB. Nota-se que o tratamento PHB3 com adição de 45,2 g de PHB apresentou maior produção acumulada com um total de 41,3 L em 33 dias, já o tratamento branco sem a adição de PHB obteve a menor produção acumulada com um volume total igual a 3,49 L, cessando a produção em 16 dias.

Os tratamentos PHB1 (4,5 g de PHB) e PHB2 (22,6 g de PHB) apresentaram valores de produção acumulada de biogás igual a 7,96 L e 22,3 L respectivamente. Nota-se que nos 5 primeiros dias de processo, a produção de biogás entre os tratamentos foi baixa e próxima, indicando assim a adaptação do consórcio microbiano no reator. Após 5 dias de processo ocorreu a intensificação da produção do biogás, característico da degradação biológica da matéria orgânica presente no PHB. Podemos observar na FIGURA 14, que a produção de biogás em cada tratamento cessou em tempos diferentes de 16 dias para o branco, 19 dias para o PHB1, 27 dias para o PHB2 e o PHB3 teve um tempo de 33 dias.

FIGURA 14 – PRODUÇÃO ACUMULADA TOTAL DE BIOGÁS DE TODOS OS TRATAMENTOS



FONTE: O autor (2019).

Kougias, Kotsopoulos e Martzopoulos (2010) ao realizarem a codigestão anaeróbia de resíduos de suíno com água residual de azeitonas sob temperaturas mesofílicas (35°C), encontraram um tempo total de produção de biogás de 35 dias. Em codigestão de resíduo de suíno com glicerina em temperatura mesofílica (35°C) e alimentação batelada, Astals et al. (2011) observou que em 30 dias ocorreu a produção total de biogás.

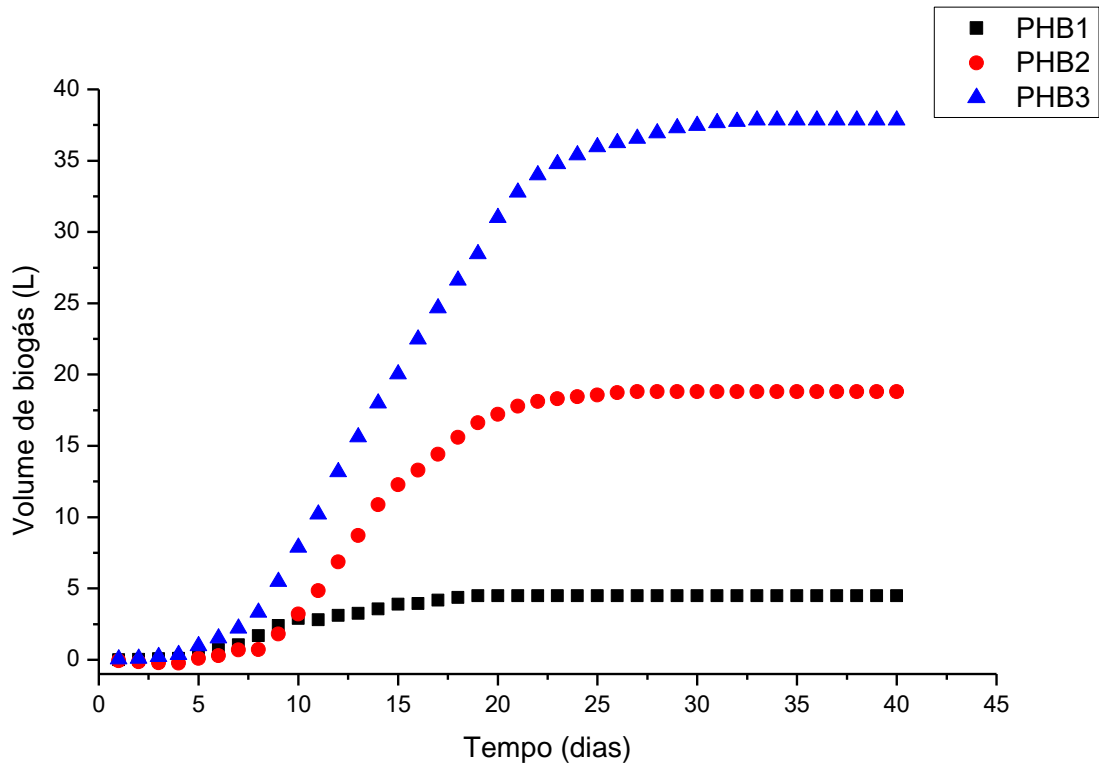
A produção de biogás no processo da codigestão anaeróbia, está diretamente ligada com a quantidade de STV e a eficiência na remoção, isso é notável ao observar a FIGURA 14, TABELA 9 e TABELA 11, onde o aumento das concentrações de PHB resultou em maiores quantidades de STV, melhor eficiência na remoção e conseqüentemente uma maior produção de biogás.

4.4.2 Produção acumulada de biogás obtida pela adição de poli-hidroxibutirato (PHB)

A produção acumulada de biogás obtida pela adição das diferentes concentrações de PHB, pode ser observada na FIGURA 15. Nota-se que o tratamento branco sem a adição de PHB não se encontra na FIGURA 15, pelo fato do mesmo ser descontado dos demais tratamentos para encontrar o real volume de biogás gerado a partir das diferentes adições de PHB.

O volume de biogás produzido em função das diferentes adições de PHB aos tratamentos, apresentou um elevado acréscimo em comparação com o tratamento branco, sem a adição de PHB. O incremento na produção do volume de biogás para os tratamentos PHB1, PHB2 e PHB3 foram de 228,0%, 638,7% e 1183,4% respectivamente, indicando assim a alta contribuição do PHB para a produção de biogás.

FIGURA 15 – PRODUÇÃO TOTAL DE BIOGÁS RESULTANTE DAS DIFERENTES ADIÇÕES DE PHB



FONTE: O autor (2019).

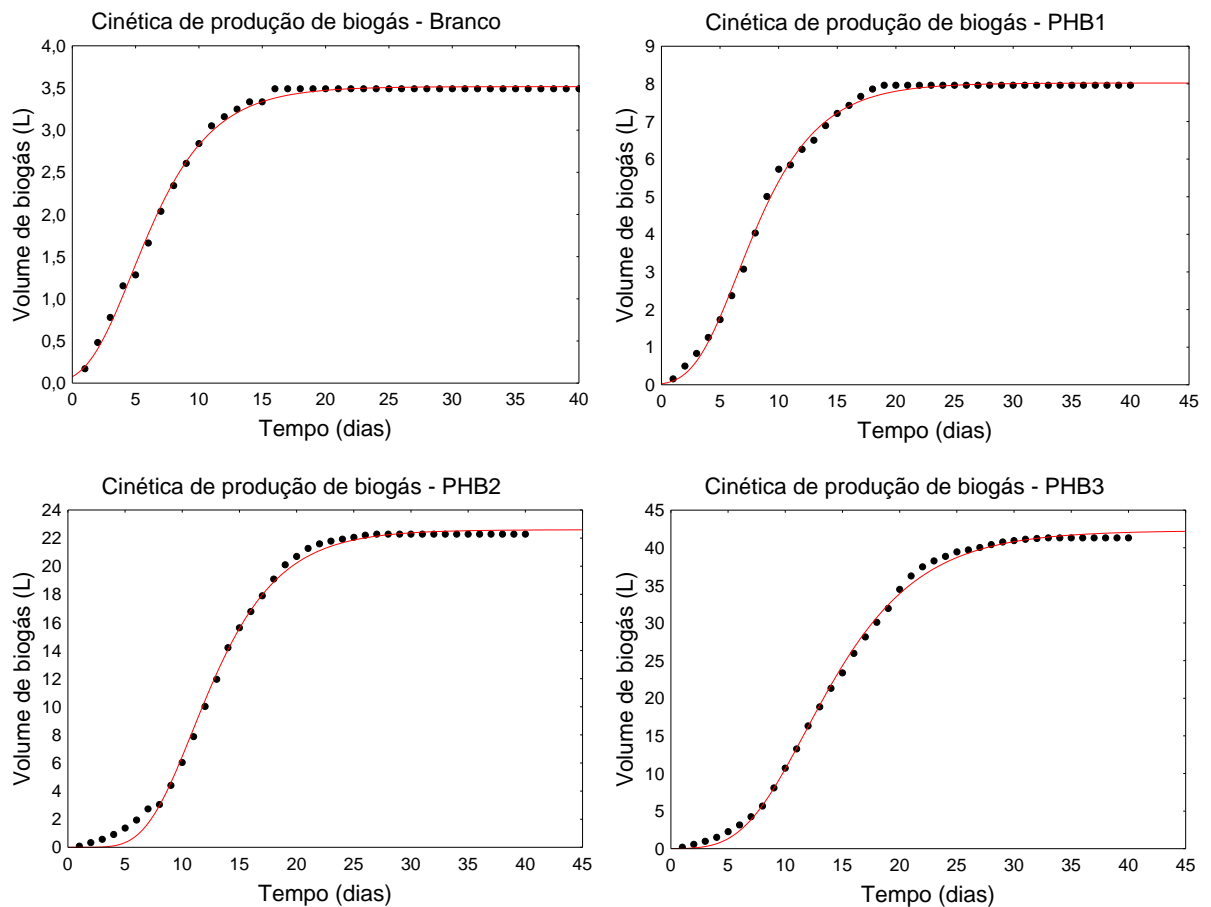
O real volume de biogás produzido para as diferentes adições de PHB podem ser observadas na FIGURA 15, onde os tratamentos PHB1 (4,5 g de PHB), PHB2 (22,6 g de PHB) e PHB3 (45,2 g de PHB) apresentaram volume total de biogás igual a 4,47L, 18,79L e 37,84L respectivamente.

Cremones (2015) ao realizar a digestão anaeróbia de polímero biodegradável de fécula de mandioca (PBM) com reator de 3,2 L, alimentação batelada e temperatura mesofílica (37°C), obteve uma produção acumulada de biogás igual a 11,26 L, para o tratamento com adição de 40 g de PBM, já os tratamentos com adição de 120 g e 200 g de PBM apresentou volumes de 5,80 L e 3,01 L. Nota-se, que conforme o aumento da adição de PBM, teve-se uma redução na produção de biogás pelo simples fato de no processo da digestão do PBM ter a formação de ácidos, este fato é contrário ao presente trabalho, onde as maiores adições de PHB resultaram em maior produção acumulada de biogás.

4.5 CINÉTICA DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Os dados de produção acumulada de biogás para os tratamentos foram modelados a partir da equação de Gompertz, onde na FIGURA 16 é possível observar o ajuste do modelo para os tratamentos realizados.

FIGURA 16 – PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS AJUSTADA AO MODELO GOMPERTZ, PARA OS TRATAMENTOS BRANCO, PHB1, PHB2 E PHB3



FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 16, é possível observar que os dados experimentais de produção acumulada de biogás para os tratamentos, acompanharam a curva do modelo de Gompertz, resultando em valores de coeficiente de determinação superiores a 0,9 indicando que o modelo reproduziu adequadamente os dados experimentais para todos os tratamentos realizados.

Os parâmetros de desempenho do processo da codigestão anaeróbia são fornecidos através do modelo de Gompertz, podendo ser observados na TABELA 12,

sendo visível os valores de o volume máximo de biogás, velocidade específica máxima e tempo de duração da fase lag (tempo de adaptação dos microrganismos).

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO DE GOMPERTZ ENCONTRADOS PARA OS TRATAMENTOS REALIZADOS

Tratamento	A (L)	μ_{max} (h ⁻¹)	λ (h)	R ²
Branco	3,52	0,37	1,20	0,9985
PHB1	8,02	0,79	2,75	0,9987
PHB2	22,60	2,02	6,80	0,9987
PHB3	42,28	2,85	6,31	0,9993

FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: A= Volume máximo de biogás; μ_{max} = Velocidade específica máxima; λ = Tempo de duração da fase lag.

Observando a TABELA 12, nota-se que o tratamento PHB3 com adição de 45,2 g de PHB foi o que apresentou melhores resultados de volume máximo de biogás e velocidade específica, com valores iguais a 42,28 L e 2,85 h⁻¹ respectivamente. Já o tratamento que apresentou menores valores ao modelo foi o branco, sem a adição de PHB, com valores de 3,52 L para volume máximo de biogás e a velocidade específica foi de 0,37 h⁻¹.

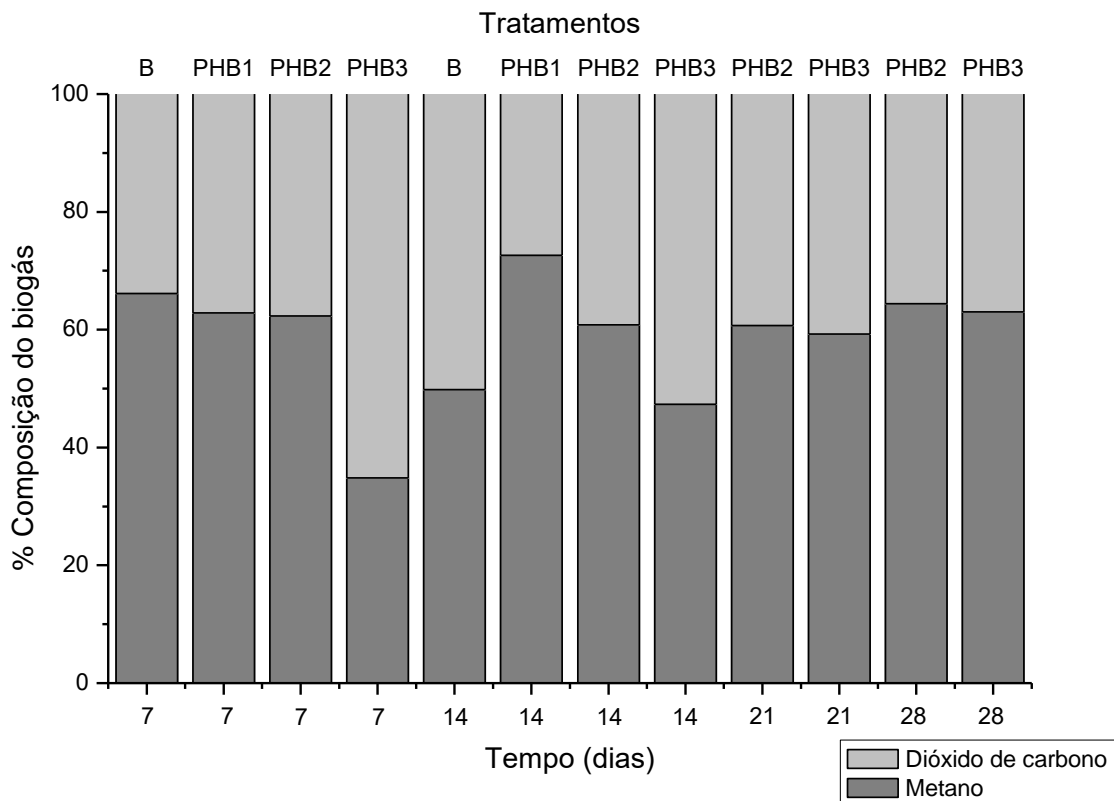
No início do processo da codigestão anaeróbia, o período de adaptação dos microrganismos é denominado de fase lag, antecedendo a fase do crescimento exponencial. (PRATS et al., 2008). O maior período de adaptação dos microrganismos foi observado no tratamento PHB2, com adição de 22,6 g de PHB com tempo igual a 6,80 horas, podendo ser recorrente a estresse a comunidade microbiana no início do processo da codigestão anaeróbia. Já o menor período de adaptação microbiana ocorreu no tratamento controle (branco) com um tempo igual a 1,20 horas, em função da baixa perturbação do processo pela não adição de PHB, favorecendo em uma adaptação da comunidade microbiana mais rápida.

Como o modelo de operação adotado na codigestão anaeróbia foi batelada, não é possível retirar amostrar ao decorrer do experimento, sendo assim, através dos dados de produção acumulada é possível acompanhar a cinética de produção de biogás.

4.6 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A partir da FIGURA 17, é possível observar a composição média dos principais constituintes do biogás, sendo eles o metano e o dióxido de carbono. Nota-se que os tratamentos, branco e PHB1 foram analisados apenas nos dias 7 e 14, após estes a produção de biogás cessou, não sendo possível quantificar sua composição.

FIGURA 17 – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS PONTUAL PARA OS DIAS DE COLETA



FONTE: O autor (2019).

Nota-se que a maior concentração de metano na mistura do biogás está presente no tratamento PHB1 em 14 dias de experimento, com um total de 72,6% de CH_4 e 27,4% de CO_2 . Já a menor concentração de metano no biogás é observada para o tratamento PHB3 em 7 dias, com um valor igual a 34,9% de metano e 65,1% de dióxido de carbono.

Observa-se que no tratamento PHB3 com maior adição PHB, a composição do metano presente no biogás cresceu durante os dias de experimento, apresentando concentrações de 34,9%, 47,4%, 59,2% e 63,0% para os dias 7, 14, 21 e 28 respectivamente. Esse aumento da concentração metano é um fator positivo,

garantindo um maior poder calorífico ao biogás. Já o experimento PHB2 apresentou valores de composições de metano bem próximas durante todo o experimento, com valores de 62,3%, 60,8%, 60,7% e 64,4% para os dias 7, 14, 21 e 28 respectivamente. Esses resultados nos mostram que o processo da codigestão anaeróbia foi eficiente, garantindo uma elevada composição de metano ao longo de todo o experimento, e caso utilizado o biogás como combustível, resultará em uma melhor eficiência na combustão pelo alto poder calorífico contido.

Cremones (2015) ao digerir anaerobicamente glicerol e PBM em ARS, utilizando reatores de alimentação batelada, controlados em temperatura mesofílica (37°C) e com TRH de 32 dias, encontrou valores de 70 a 80% de metano presente no biogás. Magalhães e Stefanutti (2017), ao realizar a produção de biogás a partir de biodegradação de resíduos orgânicos em lodo de esgoto, encontraram valores de composição média de biogás iguais a 65%, para os tratamentos com 3 e 5% da concentração de sólidos.

No biogás, o metano é o principal contribuinte para elevar seu poder calorífico, sendo assim, maiores concentrações de metano favorecem o aumento do seu potencial de geração de energia. (SEMAN et al., 2019). Observa-se que o tratamento PHB3 apresentou maior produção de biogás, juntamente com um aumento gradativo da composição do metano presente no biogás, favorecendo o aumento do poder calorífico.

4.7 ENERGIA CONTIDA NO BIOGÁS GERADO

A conversão energética do biogás pode ser realizada através de diversas tecnologias. O termo, conversão energética consiste na transformação de um tipo de energia em outro, no caso do biogás a energia química contida no gás é convertida em energia mecânica através da combustão controlada e após, ela ativa um gerador convertendo a energia mecânica em energia elétrica. (COELHO et al., 2006).

Na TABELA 13, é possível observar a relação de comparativo de 1 m³ de biogás (\cong 60% de CH₄) com outros combustíveis tradicionais.

TABELA 13 – EQUIVALÊNCIA ENERGÉTICA DE UM m³ DE BIOGÁS COM OUTROS COMBUSTÍVEIS

Combustível	Volume equivalente	Referência
Gasolina (L)	0,61	a, b
Óleo diesel (L)	0,55	a, b
Gás liquefeito de petróleo (kg)	0,45	a, b
Álcool (L)	0,80	a
Carvão mineral (kg)	0,74	a
Lenha (kg)	3,50	a
Eletricidade (kWh)	1,43	a, b

FONTE: a) NOGUEIRA (1986) e b) FERRAZ e MARRIEL (1980).

Conforme a TABELA 13, é possível observar a equivalência que 1 m³ de biogás tem perante os combustíveis tradicionais, sendo assim, calculou-se a quantidade de massa de PHB necessária para gerar uma unidade (L, kg, kWh) destes combustíveis.

A obtenção da massa de PHB necessária para equivaler uma unidade de combustível tradicional, foi realizada com base no tratamento PHB2 com adição de 22,6 g de PHB, o qual apresentou concentrações de metano na composição do biogás próximas a 60% durante todo o experimento. Com base nos dados da produção de biogás acumulada particular do tratamento do PHB2, descontado o branco, é conhecido a quantidade de biogás gerado para 22,6 g, sendo assim, encontrou-se a quantidade de PHB necessário para a obtenção de 1 m³, e conseqüentemente realizou-se a equivalência para uma unidade dos combustíveis tradicionais, conforme apresentado na TABELA 14.

TABELA 14 – EQUIVALÊNCIA ENERGÉTICA DO BIOGÁS GERADO DE PHB EM UMA UNIDADE (L, kg, kWh) DE COMBUSTÍVEL

Combustível	Massa de PHB (kg)
Gasolina (L)	1,97
Óleo diesel (L)	2,18
Gás liquefeito de petróleo (kg)	2,66
Álcool (L)	1,50
Carvão mineral (kg)	1,62
Lenha (kg)	0,34
Eletricidade (kWh)	0,84

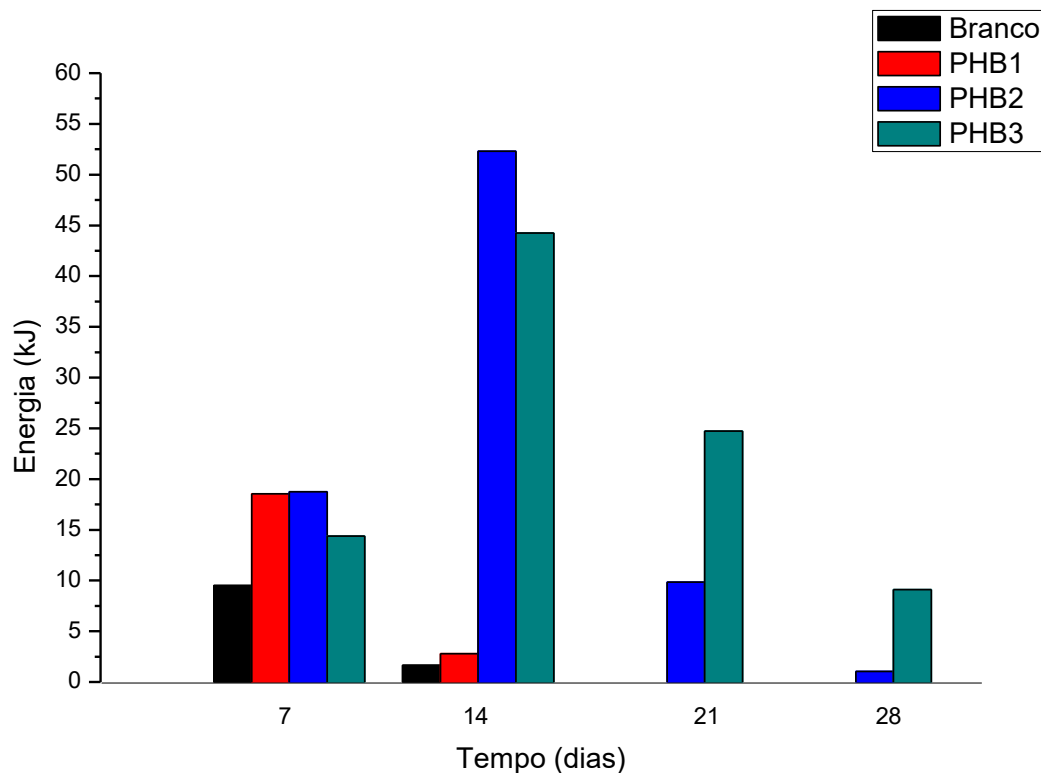
FONTE: O autor (2019).

Ao observar a TABELA 14, nota-se que o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) apresentou a maior quantidade de massa de PHB para gerar um kg, sendo necessário

2,66 kg de PHB, já a menor massa de PHB é observada para a lenha, onde são necessários apenas 340 g de PHB para equivaler a um kg de lenha.

Através do volume de biogás e a porcentagem de metano, foi possível calcular o volume de metano presente no biogás nos dias de coleta, conforme apresentado na FIGURA 18. Nota-se que a maior quantidade de energia foi obtida após 14 dias de experimento, para o tratamento PHB2 com adição de 22,6 g de PHB, apresentando valor igual a 55,28 kJ, e o mesmo tratamento apresentou a menor quantidade de energia, totalizando 1,05 kJ no dia 28.

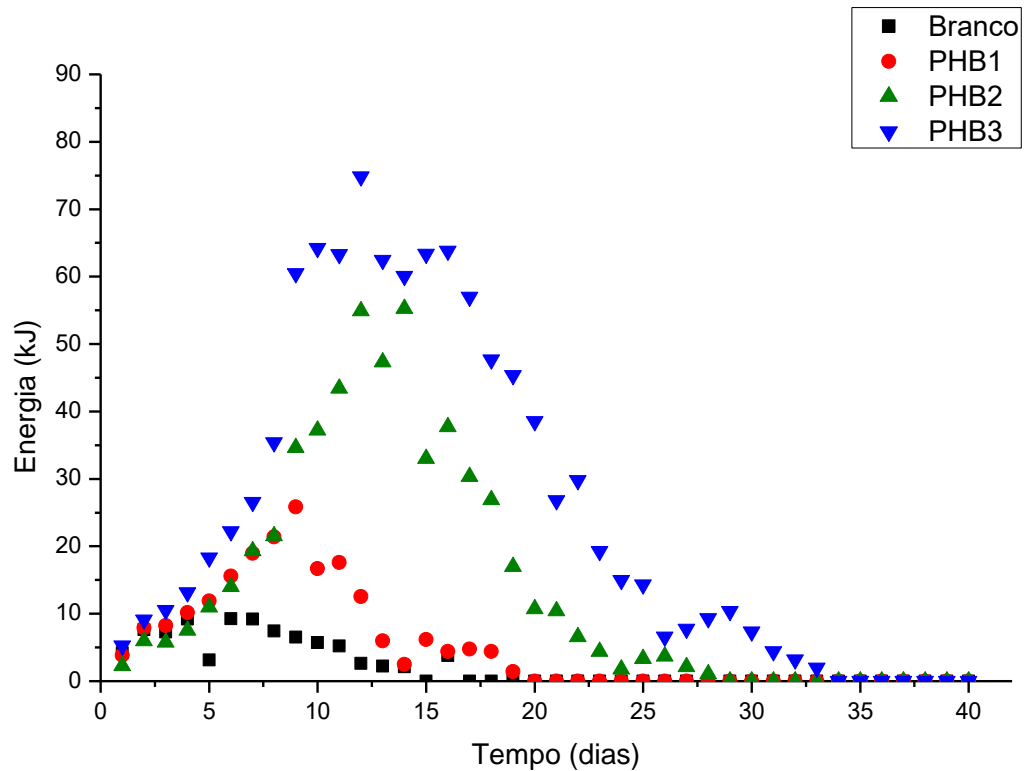
FIGURA 18 – ENERGIA GERADA A PARTIR DO VOLUME DE METANO NOS DIAS DE COLETA



FONTE: O autor (2019).

O biogás gerado diariamente também foi convertido para energia, através do valor médio entre o PCS e PCI do biogás, onde o perfil de geração média de energia, durante todo o experimento pode ser observado na FIGURA 19.

FIGURA 19 – ENERGIA MÉDIA GERADA ATRAVÉS DO VOLUME DE BIOGÁS PRODUZIDO DIARIAMENTE



FONTE: O autor (2019).

A partir da FIGURA 19, podemos observar que o tratamento PHB3 com adição de 45,2 g de PHB, apresentou maior geração de energia durante todo o experimento, totalizando 74,83 kJ no 12º dia de experimento. Já os tratamentos branco, PHB1 e PHB2 alcançaram o valor máximo de energia nos dias 6, 9 e 14 respectivamente, com valores de 9,26 kJ, 25,84 kJ e 55,28 kJ.

A quantia total de energia obtida durante todo o experimento para os tratamentos branco, PHB1, PHB2 e PHB3 foi de 85,51 kJ, 200,11kJ, 549,15 kJ e 997,39 kJ respectivamente. Sendo assim, podemos observar que a energia contida no biogás está diretamente ligada com adição de PHB, conseqüentemente os melhores resultados foram obtidos através dos tratamentos com maior quantidade de PHB adicionado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados, podemos observar que biopolímero estudado apresenta características físicas, químicas e térmicas semelhantes aos PHB's industriais, indicando que o PHB utilizado é de origem industrial.

Através das análises dos parâmetros operacionais analisados, nota-se que o pH do afluente e o efluente, apresentaram valores próximos a neutralidade, indicando que o processo da codigestão anaeróbia ocorreu de forma correta, não gerando variações bruscas nos valores de pH.

Dentre todos os tratamentos realizados, observamos que o tratamento PHB3 com adição de 45,2 g de PHB, foi o mais eficiente, apresentando valores de 99,49% para remoção de sólidos voláteis totais e uma produção acumulada de 41,3L. Vale ressaltar que esse tratamento apresentou um acréscimo de 1183,4% na produção de biogás quando comparado com o tratamento controle (branco). Já em relação a concentração de metano presente no biogás, o tratamento que maior participação apresentou, foi o PHB2 com adição de 22,6 g de PHB, totalizando 72,6% de metano no 14º dia de experimento.

Atualmente, o biogás gerado pode ser utilizado para geração de energia térmica e elétrica, substituindo assim a lenha e eletricidade (não renovável). Observa-se que para equivaler um kg de lenha e um kWh de eletricidade, são necessárias 0,34 kg e 0,84 kg de PHB respectivamente, e quando observados aos demais combustíveis, se tornam destaque por demandarem uma quantidade menor de PHB. Nota-se, que o tratamento PHB3 com adição de 45,2 g de PHB, apresentou maior conversão de biogás em energia, totalizando 997,39 kJ durante 33 dias de experimento, estando diretamente relacionado com a sua elevada produção de biogás.

A alta contribuição da produção de biogás e a quantidade de energia contida, indicam que a utilização do PHB como aditivo na digestão é uma alternativa promissora, contribuindo para um rápido aumento na geração de biogás, e os resultados obtidos se mostram mais eficientes quando comparados com outros biopolímeros.

REFERÊNCIAS

- ABPA – Associação Brasileira de Proteína Animal. **Anual 2018**. Disponível em: < <http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf> >. Acesso em 17 de abril de 2019.
- ABREU, B. B.; URZERDO, A. P. F.; KNUPP, V. F.; DE NOVAES, C. M. Estudo da capacidade metanogênica do poli(hidroxibutirato) (PHB). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMAT), 23., 2018, **Anais**. Foz do Iguaçu. p. 8083 – 8092, 2018.
- ACEVEDO, F.; VILLEGAS, P.; URTUVIA, V.; HERMOSILLA, J.; NAVIA, R.; SEEGER, M. Bacterial polyhydroxybutyrate for electrospun fiber production. **International journal of biological macromolecules**, v. 106, p. 692-697, 2018.
- AGUIAR, M. **Síntese de catalisadores de níquel suportados em mcm-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.
- ALMOMANI, F.; SHAWAQFAH, M.; BHOSALE, R. R.; KUMAR, A.; KHRAISHEH, M. A. M. Intermediate ozonation to enhance biogas production in batch and continuous systems using animal dung and agricultural waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 176-187, 2017.
- AMARAL, A. C.; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A. O PROCESSO DE BIODIGESTÃO. In: KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. do. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves-livro Científico (alice), Cap. 3. p. 15-28. 2019.
- ANDRADE, M. A. N.; RANZI, T. J. D.; MUNIZ, R. N. Biodigestores rurais no contexto da atual crise de energia elétrica brasileira e na perspectiva da sustentabilidade ambiental. **Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2002.
- ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 172, n. 4, p. 1909-1928, 2014.
- ANNACHHATRE, A. P. Dry anaerobic digestion of municipal solid waste and digestate management strategies. **Asian Institute of Technology**, 2012.
- AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly [(R)-3-hydroxybutyrate], poly [ε-caprolactone], and poly [(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 53-59, 2002.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, D.C: 19th edition, 1995.

ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; HERNÁNDEZ, A.; RAYÓN, E. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. **European Polymer Journal**, v. 50, p. 255-270, 2014.

ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; LÓPEZ, D.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 433-446, 2015.

ASTALS, S.; ARISO, M.; GALÍ, A.; MATA-ALVAREZ, J. Co-digestion of pig manure and glycerine: experimental and modelling study. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 4, p. 1091-1096, 2011.

AVÉROUS, L. Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, p. 433-450, 2008.

BAH, H.; ZHANG, W.; WU, S.; QI, D.; KIZITO, S.; DONG, R. Evaluation of batch anaerobic co-digestion of palm pressed fiber and cattle manure under mesophilic conditions. **Waste management**, v. 34, n. 11, p. 1984-1991, 2014.

BEDOÍĆ, R.; ČUČEK, L.; ĆOSIĆ, B.; KRAJNC, D.; SMOLJANIĆ, G.; KRAVANJA, Z.; DUIĆ, N. Green biomass to biogas—A study on anaerobic digestion of residue grass. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 700-709, 2019.

BIASI, C. A. F.; MARIANI, L. F.; PICINATTO, A. G.; ZANK, J. C. C. **Energias Renováveis na área rural da região sul do Brasil**. Foz do Iguaçu: Itaipu Binacional. 202 p. 2018.

BOND, T.; TEMPLETON, M.R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy for Sustainable Development**, v.15, n.4, p.347-354. 2011.

BRAZ, G. H.; FERNANDEZ-GONZALEZ, N.; LEMA, J. M.; CARBALLA, M. Organic overloading affects the microbial interactions during anaerobic digestion in sewage sludge reactors. **Chemosphere**, v. 222, p. 323-332, 2019.

BUDIYONO, I.; SYAICHURROZI, I.; SUMARDIONO, S. Kinetic model of biogas yield production from vinasse at various initial pH: Comparison between modified Gompertz model and first order kinetic model. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 7, n. 13, p. 2798-2805, 2014.

BUDWILL, K.; FEDORAK, P. M.; PAGE, W. J. Methanogenic degradation of poly (3-hydroxyalkanoates). **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 58, n. 4, p. 1398-1401, 1992.

CABBAI, V.; BALLICO, M.; ANEGGI, E.; GOI, D. **BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic co-digestion with sewage sludge**. Waste Manag., 33, pp 1626 – 1632, 2013.

CALLAGHAN, F. J.; WASE, D. A. J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C. Co-digestion of waste organic solids: batch studies. **Bioresource technology**, v. 67, n. 2, p. 117-122, 1999.

CAROFILIO, V. E.; STUFANO, P.; CANCELLI, N.; DE BENEDICTIS, V. M.; CENTRONE, D.; DE BENEDETTO, E.; CATALDO, A.; SANNINO, A.; DEMITRI, C. Novel PHB/Olive mill wastewater residue composite based film: Thermal, mechanical and degradation properties. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 6, p. 6001-6007, 2017.

CAVALCANTE, M. P.; TOLEDO, A. L.; RODRIGUES, E. J.; NETO, R. P.; TAVARES, M. I. Correlation between traditional techniques and TD-NMR to determine the morphology of PHB/PCL blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 159-165, 2017.

CCE – CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA. **Guia Técnico de Biogás**. Amadora – Portugal, 2000.

CESARO, A.; NADDEO, V.; AMODIO, V.; BELGIORNO, V. Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 19, n. 3, p. 596-600, 2012.

CHEN, G. Q. Plastics completely synthesized by bacteria: polyhydroxyalkanoates. In: **Plastics from bacteria**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 17-37, 2010.

CHEN, Si.; HE, QIANG. Persistence of Methanosaeta populations in anaerobic digestion during process instability. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 42, n. 8, p. 1129-1137, 2015.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias – Reatores anaeróbios**. Departamento de engenharia sanitária e ambiental – DESA/UFMG, Belo Horizonte, v. 5, 2ª edição, 380 p., 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 1ª ed. vol. 5, Belo Horizonte, MG: SEGRAC. 379p. 1997.

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

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; MARTINS, O. S.; ABREU, F. C. D. A conversão da fonte renovável biogás em energia. In: **Congresso Brasileiro de Planejamento Energético**. 2006.

COOK, S. M.; SKERLOS, S. J.; RASKIN, L.; LOVE, N. G. A stability assessment tool for anaerobic codigestion. **Water research**, v. 112, p. 19-28, 2017.

CREMONEZ, P. A. **Digestão anaeróbia de polímero orgânico a base de fécula de mandioca**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

CREMONEZ, P. A. **Digestão anaeróbia de um polímero à base de fécula de mandioca**. 2019. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA+] - SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. 2010, 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor da Ciências Exatas de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DA SILVA MOURA, A.; DEMORI, R.; LEÃO, R. M.; FRANKENBERG, C. L. C.; SANTANA, R. M. C. The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**, v. 18, p. 191-198, 2019.

DE DIEGO-DÍAZ, B.; CERDÁN, J. M. A.; PEÑAS, F. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. Impact of supplementary nutrients on codigestion of agricultural waste: Study of temperatures. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 120-125, 2018.

DE DIEGO-DÍAZ, B.; DURAN, A.; ÁLVAREZ-GARCÍA, M. R.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. New trends in physicochemical characterization of solid lignocellulosic waste in anaerobic digestion. **Fuel**, v. 245, p. 240-246, 2019.

DE LA RUBIA, M. A.; VILLAMIL, J. A.; RODRIGUEZ, J. J.; MOHEDANO, A. F. Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge. **Renewable energy**, v. 127, p. 697-704, 2018.

DE OLIVEIRA, P. A. V.; HIGARASHI, M. M. Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos. **Embrapa Suínos e Aves-Documentos (INFOTECA-E)**, 2006.

DIETRICH, K.; DUMONT, MJ.; DEL. RIO, L.F.; E ORSAT, V. Producing PHAs in the bioeconomy—Towards a sustainable bioplastic. **Sustainable Production and Consumption**, v. 9, p. 58-70, 2017.

DONOSO-BRAVO, A.; MAILIER, J.; MARTIN, C.; RODRIGUEZ, J.; ACEVES LARA, C.A.; WOUWER, A.V. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. **Water Res.**, p 5347 – 5364, 2011.

DONOSO-BRAVO, A.; PÉREZ-ELVIRA, S.I.; FDZ-POLANCO, F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. **Chemical Engineering Journal**. 160, 607-614, 2010.

DOS SANTOS CARSTENS, D. D.; DA CUNHA, S. K. Challenges and opportunities for the growth of solar photovoltaic energy in Brazil. **Energy Policy**, v. 125, p. 396-404, 2019.

DRZEŹDŹON, J.; JACEWICZ, D.; SIELICKA, A.; CHMURZYŃSKI, L. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.110, p. 51-56, 2018.

EL ACHKAR, J. H.; LENDORMI, T.; SALAMEH, D.; LOUKA, N.; MAROUN, R. G.; LANOISELLÉ, J. L.; HOBAIKA, Z. Anaerobic digestion of grape pomace: Effect of the hydraulic retention time on process performance and fibers degradability. **Waste management**, v. 71, p. 137-146, 2018.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2018: Ano base 2017**. Rio de Janeiro, 293 p. 2018.

FANTOZZI, F.; BURATTI, C. Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization. **Bioresource technology**, v. 102, n. 19, p. 8885-8892, 2011.

FAUZI, A. H. M.; CHUA, A. S. M.; YOON, L. W.; NITTAMI, T.; YEOH, H. K. Enrichment of PHA-accumulators for sustainable PHA production from crude glycerol. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, p. 200-208, 2019.

FENG, Q.; SONG, Y. C.; KIM, D. H.; KIM, M. S.; KIM, D. H. Influence of the temperature and hydraulic retention time in bioelectrochemical anaerobic digestion of sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 4, p. 2170-2179, 2019.

FERNANDES JR. A. **Digestão anaeróbia de manipueira com separação de fases: cinética da fase acidogênica**. 1995. 140f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

FERRAZ, J. M. G.; MARRIEL, I. E. **Biogás: Fonte Alternativa de Energia**. EMBRAPA/CNPMS, Sete Lagoas (MG). 27p, 1980.

FLOREZ, J. P.; FAZELI, M.; SIMÃO, R. A. Preparation and characterization of thermoplastic starch composite reinforced by plasma-treated poly (hydroxybutyrate) PHB. **International journal of biological macromolecules**, v. 123, p. 609-621, 2019.

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

GU, JI-DONG. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International biodeterioration & biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69-91, 2003.

GUO, C., GUO, X., CHU, W., JIANG, N., & LI, H. FTIR-ATR study for adsorption of trypsin in aqueous environment on bare and TiO₂ coated ZnSe surfaces. **Chinese Chemical Letters**, 2019.

HARTMANN, H.; AHRING, B. K. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. **Water science and technology**, v. 53, n. 8, p. 7-22, 2006.

HEITMANN, A. P.; PATRÍCIO, P. S.; COURA, I. R.; PEDROSO, E. F.; SOUZA, P. P.; MANSUR, H. S.; ...; OLIVEIRA, L. C. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate)(PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 141-150, 2016.

IAPAR – Instituto Agronômico do Paraná. **Atlas Climático do Estado do Paraná**. 2019. Disponível em: <http://www.iapar.br/arquivos/File/zip_pdf/AtlasClimaticoPR.pdf> Acesso em: abril/2019.

IFB - Institute for bioplastics and biocomposites. 2018. **Production capacities and land use Old and New Economy bioplastics**. Disponível em:< https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/Biopolymers-Facts-Statistics-2018.pdf >. Acesso em: 17/06/2019.

IRDE, G.; PIETRALUNGA, S. M.; SALA, V.; ZANI, M.; BALL, J. M.; BARKER, A. J.; ...; TAGLIAFERRI, A. Imaging photoinduced surface potentials on hybrid perovskites by real-time Scanning Electron Microscopy. **Micron**, 2019.

ISEMIN, R.; KLIMOV, D.; LARINA, O.; SYTCHEV, G.; ZAICHENKO, V.; MILOVANOV, O. Application of torrefaction for recycling bio-waste formed during anaerobic digestion. **Fuel**, v. 243, p. 230-239, 2019.

IULIANELLI, G. C. V.; AZEVEDO, R. D. S.; DA SILVA, P. S. R.; TAVARES, M. I. B. PHB nanostructured: Production and characterization by NMR relaxometry. **Polymer Testing**, v. 49, p. 57-65, 2016.

JABLOŃSKI, S., RODOWICZ, P., LUKASZEWICZ, M. Methanogenic archaea database containing physiological and biochemical characteristics. **International journal of systematic and evolutionary microbiology**, v. 65, n. 4, p. 1360-1368, 2015.

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

KARTHIKEYAN, O. P.; VISVANATHAN, C. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n. 3, p. 257-284, 2013.

KHAN, I. U.; OTHMAN, M. H. D.; HASHIM, H.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F.; REZAEI-DASHTARZHANDI, M.; AZELEE, I. W. Biogas as a renewable energy fuel—A review of biogas upgrading, utilisation and storage. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 277-294, 2017.

KHATIB, H.; DIFIGLIO, C. Economics of nuclear and renewables. **Energy Policy**, v. 96, p. 740-750, 2016.

KOSTANESKI, P. C. **Comparação da eficiência de lagoas de estabilização e biodigestores no manejo e tratamento de dejetos em empreendimentos da suinocultura no município de Toledo - PR.** 2018. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

KOTHARI, R.; PANDEY, A. K.; KUMAR, S.; TYAGI, V. V.; TYAGI, S. K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 174-195, 2014.

KOUGIAS P.G.; KOTSOPOULOS T.A.; MARTZOPOULOS G.G. Anaerobic co-digestion of pig waste with olive mill wastewater under various mixing conditions. **Fresenius Environ. Bull.**, 19, 1682-1686, 2010.

LABIB, F.; FERGUSON, J.F.; BENJAMIN, M.M.; MERIGH, M.; RICKER, N.L. Anaerobic butyrate degradation in a fluidized-bed reactor: effects of increased concentrations of hydrogen and acetate. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 2, p. 369-376, 1992.

LARSEN, A.C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia.** 2009. 55p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR.

LATIF, M. A.; MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. **Water research**, v. 113, p. 42-49, 2017.

LATIFI, P.; KARRABI, M.; DANESH, S. Anaerobic co-digestion of poultry slaughterhouse wastes with sewage sludge in batch-mode bioreactors (effect of inoculum-substrate ratio and total solids). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 288-296, 2019.

LAY, J. J.; LI, Y. Y.; NOIKE, T.; ENDO, J.; ISHIMOTO, S. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. **Japan Elsevier Science**. V. 36, nº 6 – 7, p. 493 – 500. 1997.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. D.; PRASAD, S.; SILVA, S. A. Tratamento anaeróbio de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 2, p. 190-196, 2009.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; PRASAD, S. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental**. V. 9, n. 4, p. 280-284. 2004.

LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005.

LI, L.; KONG, X.; YANG, F.; LI, D.; YUAN, Z.; SUN, Y. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. **Applied Biochemical Biotechnol.** 166, 1183-1191, 2012.

LI, S. D.; HE, J. D.; YU, P. H.; CHEUNG, M. K. Thermal degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG-FTIR, and Py-GC/MS. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 6, p. 1530-1536, 2003.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Evaluation of the treatment of municipal solid waste as renewable energy resource in Campinas, Brazil. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 29, p. 19-25, 2018.

MA, H.; GUO, Y.; QIN, Y.; LI, Y. Y. Nutrient recovery technologies integrated with energy recovery by waste biomass anaerobic digestion. **Bioresource technology**, 2018.

MAGALHÃES, G. V. V.; STEFANUTTI, R. Produção de biogás a partir da biodegradação de resíduos orgânicos com diferentes concentrações de sólidos totais. In: ZANTA, Viviana Maria et al. **Gestão sustentável de resíduos sólidos: valorização: VOLUME I** Gestão e valorização de resíduos orgânicos biodegradáveis. São Leopoldo: Casa Leiria, 2017. p. 125-134.

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.

MARTINO, L.; CRUZ, M. V.; SCOMA, A.; FREITAS, F.; BERTIN, L.; SCANDOLA, M.; REIS, M. A. Recovery of amorphous polyhydroxybutyrate granules from *Cupriavidus necator* cells grown on used cooking oil. **International journal of biological macromolecules**, v. 71, p. 117-123, 2014.

MEHDI, B. J.; SLIM, B. Y. The role of renewable energy and agriculture in reducing CO₂ emissions: Evidence for North Africa countries. **Ecological Indicators**, v. 74, p. 295-301, 2017.

MILANI, M.; MONTORSI, L. Energy recovery of the biomass from livestock farms in Italy: the case of modena province. **Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, v. 6, n. 3, p. 464-480, 2018.

MOGHADDAM, S.; TAGHI KHORASANI, M.; HOSSEINKAZEMI, H.; BIAZAR, E.; FAZELI, M. Fabrication of polyhydroxybutyrate (PHB)/ γ -Fe₂O₃ nanocomposite film and its properties study. **Journal of Biomaterials science, Polymer edition**, v. 27, n. 9, p. 793-804, 2016.

MONOU, M.; KYTHREOTOU, N.; FATTA, D.; SMITH, S. R. Rapid screening procedure to optimise the anaerobic codigestion of industrial biowastes and agricultural livestock wastes in Cyprus. **Waste management**, v. 29, n. 2, p. 712-720, 2009.

MOURA, A. d. S.; DEMORI, R.; LEÃO, R. M.; FRANKENBERG, C. L. C.; SANTANA, R. M. C. The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**, v. 18, p. 191-198, 2019.

MYINT, M.; NIRMALAKHANDAN, N.; SPEECE, R. E. Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 323-332, 2007.

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

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a Alternativa Energética**. Editora Nobel, São Paulo. 93p, 1986.

OLIVEIRA, L. M.; ARAUJO, E. S.; GUEDES, S. M.L. Gamma irradiation effects on poly (hydroxybutyrate). **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 9, p. 2157-2162, 2006.

OLLIER, R. P.; D'AMICO, D. A.; SCHROEDER, W. F.; CYRAS, V. P.; ALVAREZ, V. A. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 146-152, 2018.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. A. The influence of the industrial processing on the degradation of poly (hidroxybutyrate)-PHB. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 237-332, 2013.

PALATSI, J.; VIÑAS, M.; GUIVERNAU, M.; FERNANDEZ, B.; FLOTATS, X. Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: main process limitations and microbial community interactions. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2219-2227, 2011.

PANICO, A.; D'ANTONIO, G.; ESPOSITO, G.; FRUNZO, L.; IODICE, P.; PIROZZI, F. The effect of substrate-bulk interaction on hydrolysis modeling in anaerobic digestion precess. **Sustainability**. v 6, p 8348-8363, 2014.

PARAMESWARAN, P.; RITTMANN, B.E. Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. **Bioresource Technology** 124, 163-168, 2012.

PARK, S. H.; KIM, G. B.; KIM, H. U.; PARK, S. J.; CHOI, J. I. Enhanced production of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) by expression of response regulator DR1558 in recombinant Escherichia coli. **International journal of biological macromolecules**, 2019.

PRADHAN, S.; BORAH, A. J.; PODDAR, M. K.; DIKSHIT, P. K.; ROHIDAS, L.; MOHOLKAR, V. S. Microbial production, ultrasound-assisted extraction and characterization of biopolymer polyhydroxybutyrate (PHB) from terrestrial (P.

hysterophorus) and aquatic (*E. crassipes*) invasive weeds. **Bioresource technology**, v. 242, p. 304-310, 2017.

PRATS, C.; GIRÓ, A.; FERRER, J.; LÓPEZ, D.; VIVES-REGO, J. Analysis and IbM simulation of the stages in bacterial lag phase: basis for an updated definition. **Journal of theoretical biology**, v. 252, n. 1, p. 56-68, 2008.

PUECHNER, P.; MUELLER, W. R.; BARDTKE, D. Assessing the biodegradation potential of polymers in screening-and long-term test systems. **Journal of environmental polymer degradation**, v. 3, n. 3, p. 133-143, 1995.

QIAO, W.; YAN, X.; YE, J.; SUN, Y.; WANG, W.; ZHANG, Z. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3313-3318, 2011.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. **Energy**, v. 32, n. 8, p. 1375-1380, 2007.

RAVINDRAN, B.; NGUYEN, D. D.; CHAUDHARY, D. K.; CHANG, S. W.; KIM, J.; LEE, S. R.; SHIN, J.; JEON, B.; GHUNG, S.; LEE, J. Influence of biochar on physico-chemical and microbial community during swine manure composting process. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 592-599, 2019.

REDDY, M.V.; MAWATARI, Y.; ONODERA, R.; NAKAMURA, Y.; YAJIMA, Y.; CHANG, Y.C. Bacterial conversion of waste into polyhydroxybutyrate (PHB): A new approach of bio-circular economy for treating waste and energy generation. **Bioresource Technology Reports**, p. 100246, 2019.

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

ROCHA, C. M. **Proposta de implantação de um biodigestor anaeróbio de resíduos alimentares**. 2016. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

ROUF, T. B.; KOKINI, J. L. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 22, p. 9915-9945, 2016.

ROY, S.; DAS, D. Biohythane production from organic wastes: present state of art. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 10, p. 9391-9410, 2016.

RUFFINO, B.; FIORE, S.; ROATI, C.; CAMPO, G.; NOVARINO, D.; ZANETTI, M. Scale effect of anaerobic digestion tests in fed-batch and semi-continuous mode for the technical and economic feasibility of a full scale digester. **Bioresource technology**, v. 182, p. 302-313, 2015.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a

secondary up flow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. **Bioresource Technology**, 96, p.335-344, 2005.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; WEILAND, P.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. **Process Biochemistry**, v.37, p.483-489. 2001.

SANS, C.; MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F.; PAVAN, P.; BASSETTI, A. Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor. **Bioresource Technology**, v. 51, n. 1, p. 89-96, 1995.

SANTOS, J. H. T. **Avaliação de um sistema de aquecimento do substrato na biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos**. 2004. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

SEMAN, S. Z. A.; IDRIS, I.; ABDULLAH, A.; SHAMSUDIN, I. K.; OTHMAN, M. R. Optimizing purity and recovery of biogas methane enrichment process in a closed landfill. **Renewable Energy**, v. 131, p. 1117-1127, 2019.

SILVA, M.O.S.A. **Análises Físico-químicas para Controle de Estações de Tratamento de Esgoto**. São Paulo: CETESB, p 226, 1977.

SOROUDI, A.; JAKUBOWICZ, I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2839-2858, 2013.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in polymer science**, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, 2000.

SUGUNA, P.; BINURAMESH, C.; ABIRAMI, P.; SARANYA, V.; POORNIMA, K.; RAJESWARI, V.; SHENBAGARATHAI, R. Immunostimulation by poly- β hydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV) from *Bacillus thuringiensis* in *Oreochromis mossambicus*. **Fish & shellfish immunology**, v. 36, n. 1, p. 90-97, 2014.

SYAICHURROZI, I.; RUSDI, R.; HIDAYAT, T.; BUSTOMI, A. Kinetics studies impact of initial pH and addition of yeast *Saccharomyces cerevisiae* on biogas production from tofu wastewater in Indonesia. **International Journal of Engineering-Transactions B: Applications**, v. 29, n. 8, p. 1037, 2016.

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

THIRÉ, R. M. S. M.; RIBEIRO, T. A. A; ANDRADE, C.T. Effect of starch addition on compression-molded poly (3-hydroxybutyrate)/starch blends. **Journal of applied polymer science**, v. 100, n. 6, p. 4338-4347, 2006.

TOHME, S.; HACIOSMANOĞLU, G. G.; EROĞLU, M. S.; KASAVI, C.; GENÇ, S.; CAN, Z. S.; ONER, E. T. *Halomonas smyrnensis* as a cell factory for co-production of

PHB and levan. **International journal of biological macromolecules**, v. 118, p. 1238-1246, 2018.

TOKLU, E. Biomass energy potential and utilization in Turkey. **Renewable Energy**, 2017.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A; GORINI, R. Matriz energética brasileira: uma prospectiva. **Novos estudos-CEBRAP**, n. 79, p. 47-69, 2007.

UBLEKOV, F.; BUDUROVA, D.; STANEVA, M.; NATOVA, M.; PENCHEV, H. Andaimos fibrosos nanocompósitos autoportantes, PHB e PHBV / organoclay. **Materials Letters**, v. 218, p. 353-356, 2018.

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

VERONEZE, M.L.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES J.R.; A.C., RICHART, A.; MANFRIN, J.; DA PAZ SCHILLER, A.; SCHUBA, TB. Production of biogas and biofertilizer using anaerobic reactors with swine manure and glycerin doses. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 176-184, 2019.

WANG, X.; BAI, X.; LI, Z.; ZHOU, X.; CHENG, S.; SUN, J.; LIU, T. Evaluation of artificial neural network models for online monitoring of alkalinity in anaerobic co-digestion system. **Biochemical engineering journal**, v. 140, p. 85-92, 2018.

WANG, X.; YANG, G.; FENG, Y.; REN, G.; HAN, X. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 78-83, 2012.

WEI, L.; LIANG, S.; MCDONALD, A. G. Thermophysical properties and biodegradation behavior of green composites made from polyhydroxybutyrate and potato peel waste fermentation residue. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 91-103, 2015.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

WELDEMICHAEL, Y.; ASSEFA, G. Assessing the energy production and GHG (greenhouse gas) emissions mitigation potential of biomass resources for Alberta. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4257-4264, 2016.

YAN, Z.; WANG, C.; XU, J.; HUO, X.; HUSSAIN, Q. Examining the effect of absorptive capacity on waste processing method adoption: A case study on Chinese pig farms. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 978-984, 2019.

YANG, S.; LIU, Y.; WU, N.; ZHANG, Y.; SVORONOS, S.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Low-cost, Arduino-based, portable device for measurement of methane composition in biogas. **Renewable Energy**, v. 138, p. 224-229, 2019.

YARBERRY, A.; LANSING, S.; LUCKARIFT, H.; DILTZ, R.; MULBRY, W.; YARWOOD, S. Effect of anaerobic digester inoculum preservation via lyophilization on methane recovery. **Waste Management**, v. 87, p. 62-70, 2019.

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

ZHANG, M.; THOMAS, N. L. Preparation and properties of polyhydroxybutyrate blended with different types of starch. **Journal of applied polymer science**, v. 116, n. 2, p. 688-694, 2010.

ZHANG, Y.; CALDWELL, G. S.; ZEALAND, A. M.; SALLIS, P. J. Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella vulgaris* and potato processing waste: Effect of mixing ratio, waste type and substrate to inoculum ratio. **Biochemical Engineering Journal**, v. 143, p. 91-100, 2019.

ZHU, J.; ZHENG, Y.; XU, F.; LI, Y. Solid-state anaerobic co-digestion of hay and soybean processing waste for biogas production. **Bioresource technology**, v. 154, p. 240-247, 2014.