

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO



JOSÉ DIEGO MAGALHÃES SOARES

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE CASCAS DE BANANA EM
REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA**

Maceió
2019

JOSÉ DIEGO MAGALHÃES SOARES

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE CASCAS DE BANANA EM
REATOR ANAERÓBIO EM BATELADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Maceió
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

S676p Soares, José Diego Magalhães.
Produção de hidrogênio a partir de cascas de banana em reator anaeróbio em batelada / José Diego Magalhães Soares. – 2019.
60 f. : il.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.
Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 52-60.

1. Biohidrogênio. 2. Fermentação. 3. Hidrólise alcalina. I. Título.

CDU: 62-622



Folha de Aprovação

JOSÉ DIEGO MAGALHÃES SOARES

Produção de hidrogênio a partir de cascas de banana em reator anaeróbico em
batelada

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim (Orientador)

Banca examinadora:

Prof. Dra. Karina Ribeiro Salomon (Examinadora interna)

Dra. Fernanda Santana Peiter (Examinadora externa - USP)

Dedico esta dissertação a meu pai Geraldino (*in memoriam*), que foi exemplo de caráter e meu maior incentivador.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, Maria do Carmo e Geraldino (*in memoriam*), pelo apoio dado desde a graduação até a conclusão desta nova etapa e a minha irmã, Dayana, por sua dedicação.

Venho agradecer também aqueles que contribuíram para a realização desta dissertação e que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Lucena. Obrigado pelo apoio e confiança oferecidos quando mais precisei.

À Prof^a. Dra. Daniele Vich pela competência, dedicação e disposição em ajudar.

Ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento (PPGRHS) e aos(as) professores(as): Marllus Neves, Nélia Calado, Carlos Ruberto, Karina Salomon e Antônio Pedro Netto pelos conhecimentos ministrados e pelos conselhos.

À técnica de laboratório do Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), Nadjane, pela contribuição e ensinamentos a respeito das análises laboratoriais.

Aos servidores terceirizados da segurança e limpeza da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) por sempre estarem por perto ajudando quando necessário.

Ao colega de mestrado, Israel, que sem dúvida teve grande importância nessa conquista através da parceria na realização dos trabalhos e do incentivo para continuar.

Aos amigos Pedro, Júnior, Samy, Marcelo, Carla e, especialmente, Manoel pela confiança e presença nos momentos difíceis.

Was mich nicht umbringt, macht mich stärker.”¹

Friederich Nietzsche.

¹ O que não me mata me fortalece.

RESUMO

A matriz energética mundial é, em grande parte, voltada para o uso de combustíveis fósseis e isso provoca grandes impactos ambientais. As fontes alternativas de energia, dentre as quais o biohidrogênio, surgem como uma possibilidade de substituição destes combustíveis não renováveis. Para a produção do hidrogênio, tem-se a biodigestão anaeróbia, que se destaca pela degradação da matéria orgânica sem a necessidade de luz e por poder ser conduzida a baixas temperaturas. Desse modo, este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência de um reator anaeróbio em relação à produção de hidrogênio a partir de casca de banana como substrato. Os ensaios foram realizados em batelada com temperatura controlada (35 ± 1 °C) e com agitação em 120 rpm, utilizando como inóculo lodo de uma estação de tratamento de efluentes. Foram variadas as quantidades de inóculo (0,139 g e 0,209 g de sólidos voláteis (SV) por batelada) e substrato (0,695 g e 2,78 g de SV por batelada), assim como o pH inicial com valores 5,5 e 6. Além disso, foi avaliado o efeito do pré-tratamento do substrato para todas as condições reacionais. Os melhores resultados para consumo de carboidratos, remoção de demanda química de oxigênio e produção de hidrogênio foram obtidos nos reatores com tratamento alcalino do substrato. O reator R3 (com 209 g de SV por batelada de inóculo, pH inicial 6 e 0,695 g de SV por batelada de substrato) foi o que apresentou melhores resultados para a taxa específica de produção de hidrogênio, atingindo o valor de 309,82 mL.g⁻¹SV quando submetido a tratamento prévio do substrato.

Palavras-chave: Biohidrogênio. Processo fermentativo. Tratamento alcalino.

ABSTRACT

The global energy matrix is largely geared towards the use of fossil fuels, and this has major environmental impacts. Alternative sources of energy, including biohydrogen, appear as a substitute for these non-renewable fuels. For hydrogen production, we have anaerobic biodegradation, which stands out for the degradation of organic matter without the need for light and for being able to be conducted at low temperatures. Thus, this study aims to evaluate the efficiency of an anaerobic reactor in relation to the production of hydrogen from banana peel as a substrate. The tests were carried out in batch with controlled temperature (35 ± 1 °C) and with agitation at 120 rpm, using as inoculum the sludge from an effluent treatment plant. The amounts of inoculum (0.139 g and 0.209 g of volatile solids (SV) per batch) and substrate (0.695 g and 2.78 g SV per batch) were varied, as were the initial pH values of 5.5 and 6. In addition, the effect of substrate pretreatment for all reaction conditions was evaluated. The best results for carbohydrate consumption, removal of chemical oxygen demand and hydrogen production were obtained in reactors with alkaline treatment of the substrate. Best result for the specific rate of hydrogen production was the R3 (with 209 g of SV per batch of inoculum, initial pH 6 and 0.695 g of SV per substrate batch), reaching the value of 309.82 mL.g⁻¹SV when subjected to pretreatment of the substrate.

Keywords: Biohydrogen. Fermentative process. Alkaline treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação trimestral do PIB brasileiro por setor produtivo	19
Figura 2 – Distribuição percentual do consumo de energia	22
Figura 3 – Representação esquemática da digestão anaeróbia	24
Figura 4 – Modelo de Gompertz modificado (linha sólida) ajustada aos dados experimentais (pontos sólidos)	30
Figura 5 – Etapas da pesquisa experimental.....	31
Figura 6 – Cascas de banana prata em processo de secagem em estufa.....	33
Figura 7 – Reatores antes (parte superior da imagem) e após (parte inferior da imagem) o processo de digestão anaeróbia.....	35
Figura 8 – Curvas da função e da primeira derivada da função sigmoidal Gompertz	39
Figura 9 – Comparativo entre as concentrações iniciais das misturas reacionais dos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato	40
Figura 10 – Consumo de carboidratos nos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato.....	41
Figura 11 – Eficiência da remoção de DQO nos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato.....	44
Figura 12 – Produção acumulada de H ₂ nos reatores..	46
Figura 13 – Produção temporal acumulada de H ₂ , ajustada ao modelo sigmoidal de Gompertz para os reatores em batelada.....	47
Figura 14 – Pontos de inflexão dos ajustes de Gompertz para os reatores anaeróbios em batelada.....	48
Figura 15 – Taxa máxima de produção de hidrogênio nos reatores anaeróbios em batelada sem (A) e com (B) hidrólise do substrato.....	49
Figura 16 – Produção específica de hidrogênio nos reatores anaeróbios em batelada sem (A) e com (B) hidrólise do substrato.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo orgânico em cascas de banana trituradas.	21
Tabela 2 – Estudos anteriores que avaliaram o uso de resíduos da bananicultura como substrato na produção de hidrogênio em reatores anaeróbios..	28
Tabela 3 – Reatores anaeróbios em batelada com farinha de casca de banana como substrato..	32
Tabela 4 – Características da farinha das cascas de banana prata utilizadas nos reatores.	33
Tabela 5 – Características físico-químicas do inóculo.	34
Tabela 6 – Procedimentos analíticos durante a operação do sistema em batelada.....	36
Tabela 7 – Valores inicial e final de pH dos reatores.....	43
Tabela 8 – Principais resultados obtidos através dos processos de digestão anaeróbia utilizando reatores anaeróbios com e sem tratamento prévio do substrato	50
Tabela 9 – Resultado dos ajustes do modelo de Gompertz modificado por reator analisado ..	51
Tabela 10 – Resultado da ANOVA por ajuste de modelo de cada reator	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância
AOV – Ácidos Orgânicos Voláteis
APHA - American Public Health Association
ART – Açúcares redutores totais
AWWA - American Water Works Association
CST – Carboidratos Solúveis Totais
CSTR - Continuous Stirred Tank Reactors
CTEC - Centro de Tecnologia
DGGE - Denaturing Gradient Gel Electrophoresis
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DTC - Detector de Condutividade Térmica
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
FV – Fatores de Variância
FIEA – Federação das Indústrias do Estado de Alagoas
GL – Graus de Liberdade
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IAL - Instituto Adolfo Lutz
IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LCA - Laboratório de Controle Ambiental
LSA - Laboratório de Saneamento Ambiental
MDA - Ministério do Desenvolvimento Agrário
MO - Matéria Orgânica
PCR - Polimerase Chain Reaction
pH - Potencial Hidrogeniônico
PIB – Produto Interno Bruto
PPGRHS – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento
PVC – Policloreto de Vinila
QM – Quadrado Médio
REN21 – Renewable Energy Policy Network for the 21st Century
SF - Sólidos Fixos
SQ – Soma dos Quadrados

ST - Sólidos Totais

SV - Sólidos Voláteis

UASB - Up-flow Anaerobic Sludge Blanket

UFAL - Universidade Federal de Alagoas

WEF - Water Environment Federation

LISTA DE SÍMBOLOS

A/M – Relação Alimento/Microrganismo

CH₄ - Metano

CO₂ - Dióxido de carbono

e – Número de Euler

F – Teste de Fisher

H – Produção acumulada de hidrogênio (mmol)

H₂ - Hidrogênio gasoso

HCl – Ácido clorídrico

λ – Tempo da fase *lag* (h)

N₂ – Nitrogênio gasoso

NaOH – Hidróxido de sódio

P – Potencial máximo de produção de hidrogênio (mmol)

R² – Coeficiente de determinação

R_m – Taxa máxima de produção de hidrogênio (mmol.h⁻¹)

t – Tempo de incubação (h)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS E METAS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Subprodutos da agroindústria	19
3.2 Produção de hidrogênio	21
3.3 Microbiologia	22
3.4 Digestão Anaeróbia	24
3.5 Parâmetros que devem ser avaliados para a produção de biohidrogênio.....	26
3.6 Produção de hidrogênio a partir de resíduos da agroindústria de banana.....	28
3.7 Cinética da produção de biogás.....	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 Etapa 1: Planejamento experimental e pré-tratamentos	32
4.1.1 Planejamento experimental.....	32
4.1.2 Substrato: Cascas de banana prata.....	32
4.1.3 Inóculo: lodo de ETE (Estação de Tratamento de Efluentes)	34
4.2 Etapa 2: Desenvolvimento e monitoramento experimental	34
4.2.1 Ensaios em Batelada.....	34
4.2.2 Análises laboratoriais	36
4.2.3 Determinação de Hidrogênio.....	37
4.3 Etapa 3: Análise estatística	37
4.3.1 Dados estatísticos e cinética da produção de biogás	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Efeito do pré-tratamento alcalino na sacarificação do substrato e consumo de carboidratos	40
5.2 Produção de hidrogênio	43
5.2.1 pH dos reatores	43
5.2.2 Demanda Química de Oxigênio	44
5.2.3 Produção acumulada de hidrogênio.....	45
5.3 Análise dos modelos ajustados	51
6 CONCLUSÕES	54

7 RECOMENDAÇÕES A TRABALHOS FUTUROS	55
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

A utilização de energias não renováveis baseadas em combustíveis fósseis provocou a expansão industrial, que culminou no atual cenário tecnológico e de desenvolvimento mundial. Contudo, o seu uso e dependência gradualmente irá ocasionar o esgotamento de recursos naturais e aumento da produção de gases, que por ventura impactam de forma negativa no clima global (NOBLECOURT et al., 2018).

Com a crescente preocupação acerca dos impactos ambientais, observa-se a busca crescente por alternativas viáveis para a substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis. Diversas pesquisas vêm investigando processos com características inovadoras para a produção de fontes alternativas de energia, que não degradem o meio ambiente, tais como as apresentadas por Reverberi et al. (2016), que avaliaram os processos de geração de hidrogênio levando em consideração as técnicas mais recentes e sua aplicabilidade em grande escala.

Neste contexto, ressalta-se o problema do consumo energético e de geração de resíduos advindos do processo e beneficiamento das matérias-primas do setor agroindustrial, que em muitos dos casos não são tratados ou não são dispostos de forma adequada, o que pode gerar potenciais riscos ao meio ambiente. Além disso, cresce o desperdício de produtos alimentícios, com valores próximos a um terço do total produzido, ocasionando a emissão de grandes quantidades de gases do efeito estufa (REYNOLDS et al., 2019).

No Brasil, a agroindústria é um dos pilares econômicos. Segundo o IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada) (2013), as estimativas do Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) apontam para um crescimento dos empreendimentos agroindustriais que beneficiem ou transformem algum tipo de matéria-prima. Assim, é de suma importância identificar os subprodutos e os resíduos oriundos de tais processos, a fim de desenvolver métodos para seu manejo e reaproveitamento.

Um dos subprodutos comuns dos processos agroindustriais são os resíduos orgânicos oriundos do beneficiamento de frutas, dentre as quais se pode destacar a banana. Os resíduos do processo produtivo desta fruta são baratos e produzidos em larga escala, além de que, em sua maioria, apresentam carboidratos essenciais para a produção do biohidrogênio. Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) de 2017, o Nordeste brasileiro

produz 33% da banana nacional e Alagoas é responsável por 3,65% desta produção. Fernandes et al. (2013) relataram que no processo produtivo da banana são produzidas grandes quantidades de resíduos e ao se colher uma tonelada de banana, 100 kg de fruta e 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos (3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaço, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas) são rejeitados.

O biohidrogênio é uma das alternativas limpas para produção energética e tem poder calorífico superior em torno de 142 MJ/kg, cujo valor é quase o triplo do gás natural (52 MJ/kg). Além disso, a sua produção pode tratar grandes quantidades de resíduos orgânicos utilizando a digestão anaeróbia (HANBY, 1994; NOBLECOURT et al., 2018; SINGHANIA et al., 2012).

Através da literatura, observa-se que a digestão anaeróbia se apresenta como uma alternativa promissora para o tratamento de resíduos agroindustriais. O processo de biodigestão anaeróbia é uma transformação natural em que microrganismos consomem as estruturas da matéria orgânica (MO) para produzir compostos como hidrogênio, acetato, dióxido de carbono (CO_2) e água residual (AVACI et al., 2013).

O subproduto do processo anaeróbio pode ser aproveitado como combustível em diferentes maquinários, o que possibilita a redução de custos energéticos e consequente minimização dos custos produtivos, além da redução da poluição ao meio ambiente ao não se usar combustíveis fósseis.

Este estudo apresenta uma avaliação de diferentes parâmetros que afetam a produção de hidrogênio em reator anaeróbio em batelada e visa à investigação de uma forma alternativa de se produzir o biohidrogênio a partir de resíduos oriundos do processo de produção da banana.

2 OBJETIVOS E METAS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a avaliar a produção de biohidrogênio a partir de resíduos da banana através de reator anaeróbio em batelada.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterização dos resíduos do processo produtivo da banana utilizados como substrato;
- Avaliação da influência de pré-tratamento alcalino do substrato na produção de hidrogênio;
- Verificação da influência de variação das condições experimentais (substrato, pH e inóculo);
- Análise estatística dos dados experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Subprodutos da agroindústria

Inicialmente, se faz necessário compreender o conceito de agroindústria que, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2017), é o conjunto de atividades ligadas ao beneficiamento, transformação e processamento de matérias-primas provenientes da agropecuária e, que promove a integração do meio rural com economia de mercado. Os produtos agropecuários são aqueles de origem animal ou vegetal ligados ao campo.

Neste sentido, a agroindústria brasileira, segundo o IBGE (2017), obteve um valor aproximado de 12% na composição do Produto Interno Bruto (PIB), como pode ser observado na Figura 1, que representa, por sua vez, um aumento de participação do PIB por setor, quando comparado com dados dos anos anteriores.

Figura 1 – Variação trimestral do PIB por setor produtivo



Fonte: IBGE (2017)

Por essa expressiva composição do setor, pode-se citar a EMBRAPA como referência e pilar de desenvolvimento tecnológico, pois é onde diversas pesquisas são geradas com o intuito de melhorar e desenvolver produtos agroindustriais, além de buscar soluções tecnológicas e inovadoras para problemas de produção agropecuária.

Por conseguinte, com o avanço do desempenho produtivo agroindustrial, em virtude da demanda populacional, suscitou-se um aumento expressivo no consumo de insumos e

como consequência, aumento na geração de resíduos (GOVINDAN, 2018). Nas atividades agroindustriais, tais aumentos, muitas vezes, associam-se ao desperdício na utilização das matérias-primas e possíveis perdas na produção. Porém, observa-se que tais materiais gerados classificados como resíduos e desperdícios e que apesentam como destino o descarte, podem ser reutilizados, mas são visualizados ao longo da cadeia produtiva como materiais que não possuem valor econômico evidente (DE CORATO et al., 2018; GIROTTO, ALIBARDI e COSSU, 2015).

Observa-se também, que dentro da cadeia produtiva há um alto custo associado ao tratamento, transporte e disposição final dos resíduos, o que implica de forma direta em aumento sobre o preço final do produto. Assim, identifica-se que esforços e tecnologias estão sendo aplicadas e desenvolvidas para promover o reuso e, conseqüentemente, estimular novas formas de utilização dos subprodutos da agroindústria (VIRMOND et al., 2013; ZAMAN, 2016).

Muitos subprodutos agroindustriais, considerados resíduos, podem ser reutilizados de diversas formas, tais como para adubação, geração de material combustível para caldeiras, alimentação animal, produção de biocombustíveis, entre outros (MARZO et al., 2019). Com essa premissa, faz-se necessário observamos as potenciais características de cada região, identificado sua capacidade agroindustrial para formular possíveis usos e aplicações dos resíduos.

Outrossim, enfatiza-se nesse estudo a indústria alimentícia no estado de Alagoas que agrega produtos alimentares congelados, supercongelados, sorvetes, sucos e concentrados, doces e conservas (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE ALAGOAS – FIEA, 2018). Em especial, destaca-se aqui a geração de produtos cuja matéria-prima é o fruto da bananeira.

Por conseguinte, pode-se citar como exemplo de uso da fruta da bananeira a produção e fabricação bolos, banana-passa, geleias, vitaminas, licor e doces que, têm como principais resíduos as cascas e as frutas descartadas no meio do processo. De forma geral, as cascas podem ser classificadas como um subproduto intermediário, pois representam uma grande porcentagem da fruta madura (47 a 50% do peso total) (HAOSAGUL, BOONYAWANICH e PISUTPAISAL, 2018; PANIAGUA, 2015).

A banana é uma das frutas tropicais mais populares do mundo e seus resíduos contêm grandes quantidades de amido e biomassa lignocelulósica (Tabela 1), possuindo então um grande potencial para diferentes fins, como a conversão em hidrogênio e metano por meio de processos de digestão anaeróbia (GUERRERO et al., 2016).

Tabela 1 – Conteúdo orgânico em cascas de banana trituradas

Parâmetro	Porcentagem em massa (%)
Umidade	83,5
Carbono orgânico	41,3
Amido	1,2
Proteína	1,8
Celulose	8,4
Hemicelulose	5,3
Glicose	2,4
Açúcares totais	29

Fonte: NATHOA, SIRISUKPOCA e PISUTPAISAL (2014)

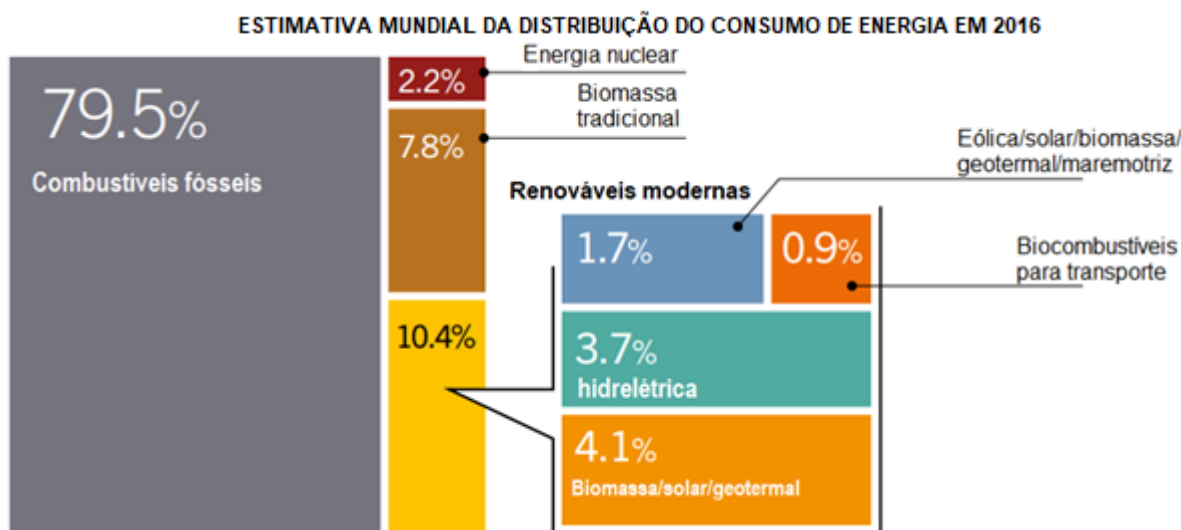
Por isso, os resíduos agroindustriais, tais como os resíduos de frutas, vegetais, laticínios, cervejarias e do setor sucroenergético estão sendo cada vez mais estudados devido à valorização de suas matérias orgânicas, que podem gerar um maior valor agregado através de sua utilização em processos de produção e biogás (BUNDHOO, 2017; EDWIGES et al., 2018; PERIMENIS et al., 2018). No entanto, existem poucos estudos voltados à produção de biogás a partir de resíduos da banana, o que propicia uma vasta possibilidade de descobertas na área deste processo.

3.2 Produção de hidrogênio

Os derivados de combustíveis fósseis representam a maior parte da energia utilizada mundialmente (Figura 2) e são gerados a partir de uma excessiva exploração, que não consegue acompanhar a demanda crescente e que faz necessária a busca por tecnologias renováveis (JENA et al., 2017; OZOE GWU et al., 2017). Ao serem utilizados, estes combustíveis geram grandes quantidades de gases poluentes, incluindo CO₂, que acarretam no aumento do efeito estufa. Neste sentido, o hidrogênio tem sido estudado por ser uma fonte de energia que pode reduzir a liberação de óxidos de carbono e de nitrogênio ao sofrer combustão, e por ser gerado a partir de diferentes tipos de materiais, principalmente aqueles

com altas taxas de concentração de matéria orgânica (CORNELI et al., 2016; INTANOO et al., 2014; KONGJAN, O-THONG e ANGELIDAKI, 2013).

Figura 2 – Distribuição percentual do consumo de energia



Fonte: Traduzida e adaptada de Renewable Energy Policy Network for the 21st Century - REN21 (2018)

Os métodos convencionais de produção de hidrogênio, tais como a oxidação parcial de hidrocarbonetos, são altamente exotérmicos e requerem altas temperaturas (>850°C), além de gerar dióxido de carbono e gases poluentes como subprodutos (SENGODAN, et al., 2018). Em função disto, tem ocorrido um aumento na pesquisa a respeito da produção biológica de hidrogênio, pois este tem se mostrado bastante rentável, menos poluente e uma possível forma de utilizar substratos renováveis em substituição ao uso de combustíveis fósseis (WANG e JIN, 2009).

No que se refere à produção biológica de hidrogênio, esta ocorre principalmente através de dois processos: fotossíntese e fermentação de compostos orgânicos. Os processos fermentativos são mais simples e não dependem da luz, além de terem baixo custo de produção e necessitarem de menos energia ao se comparar com os outros processos (ÇELIK e YILDIZ, 2017; FERRAZ JÚNIOR, et al., 2014).

3.3 Microbiologia

A fermentação, de forma geral e simplificada, é um processo de utilização de microrganismos na transformação da matéria orgânica catalisada por enzimas, que pode ser

classificada como aeróbia e anaeróbia, ou seja, com e sem a presença de gás oxigênio, respectivamente. Os processos fermentativos são utilizados desde 7000 a.C. para obtenção de bebidas (China), vinho (Irã e Egito), queijos, derivados do leite, entre outros. Egípcios já se utilizavam do processo fermentativo para a produção de pães e de um tipo de espécie de cerveja, isso em 6000 a.C. (LEGRAS et al., 2007).

Atualmente, diversos produtos são obtidos através de processos fermentativos. Dentre os diversos setores destaca-se aqui a indústria química e alimentícia. Vale salientar que um aspecto importante da fermentação é a forma com a qual ela é conduzida (batelada, batelada alimentada ou processo contínuo). Para aperfeiçoar o processo de fermentação, características das propriedades cinéticas dos microrganismos, do material a ser fermentado e aspectos de viabilidade econômica devem ser levados em consideração (CHANDEL et al., 2007).

Por conseguinte, o uso de bactérias anaeróbias para a produção de hidrogênio, utilizando substratos com alto teor em carboidratos e na ausência de luz, vem sendo desenvolvido em diversos estudos devido sua elevada eficiência e baixo custo (AMORIM, 2014; LIU et al., 2018). Por utilizar uma tecnologia simples, aliado à grande quantidade e qualidade do substrato disponível, além da eficiência observada em diversas pesquisas (AHMAD e DANISH, 2018; BONG et al., 2018; RAFIEENIA et al., 2017), foi utilizada a digestão anaeróbia neste estudo.

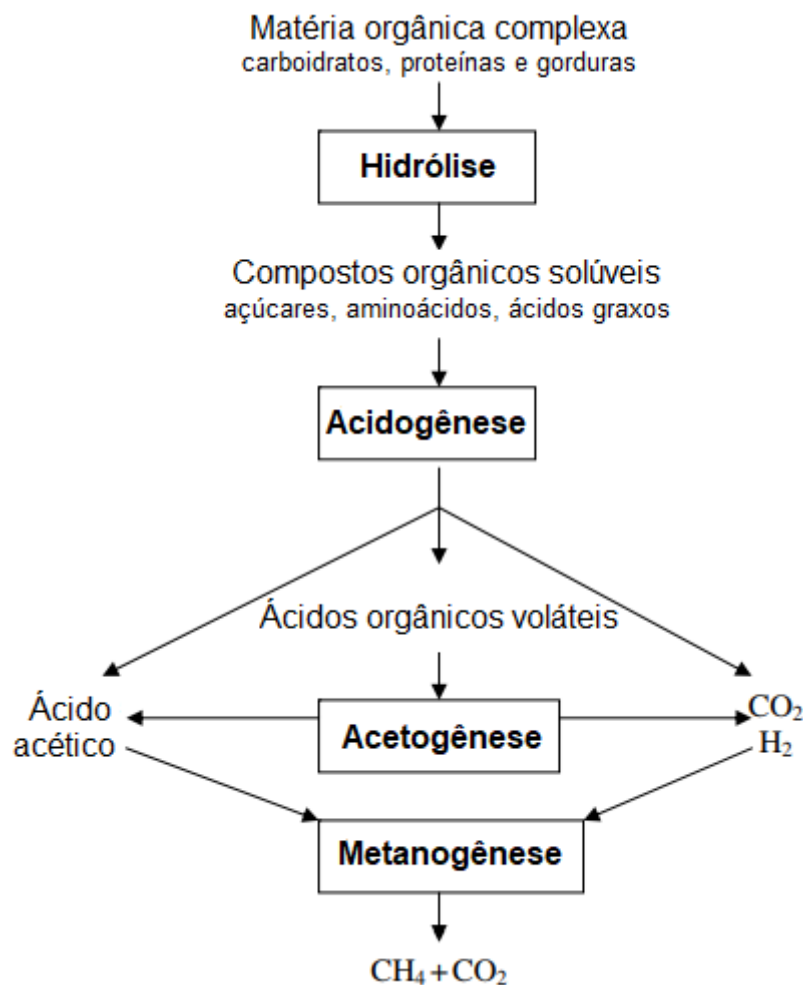
O microrganismo a ser utilizado na produção de biohidrogênio depende principalmente do tipo e composição do conteúdo orgânico do substrato (BARCA et al., 2015; KHAN et al., 2018). Neste sentido, existem diversos tipos de bactérias que podem ser utilizados na produção de hidrogênio, contudo dois tipos destacam-se nas pesquisas relacionadas (GÓMEZ et al., 2006; GUO et al., 2014; KVESITADZE et al., 2012; YASIN et al., 2013). O primeiro tipo pertence ao gênero *Clostridium*, que são microrganismos anaeróbios e o segundo tipo pertence aos *Enterobactericea*, que por sua vez são considerados anaeróbios facultativos.

Para análise da comunidade microbiana, pode-se realizar o método PCR (Polimerase Chain Reaction) – DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis), que identifica os perfis microbianos para diferentes condições de pH, temperatura, substrato e tempo de fermentação (BRAGA et al., 2016; ZHANG et al., 2008).

3.4 Digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia consiste na biodegradação da matéria orgânica para produção de gases, na ausência de oxigênio molecular, através da ação de microrganismos. Este processo ocorre em etapas (Figura 3), nas quais os componentes orgânicos complexos (lipídeos, carboidratos e proteínas) são hidrolisados a cadeias menores de carbono, que então são biologicamente oxidadas e convertidas em ácidos orgânicos (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; CORTEZ et al., 2007). Estes ácidos orgânicos são consumidos e formam-se compostos (H_2 , acetato, CO_2) que originarão o metano. Estas etapas são respectivamente: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (DUAN, BOURNAZOU e KRAVARIS, 2017; LI et al., 2007).

Figura 3 – Representação esquemática da digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de Zheng et al. (2009)

Além da produção da bioenergia, a digestão anaeróbia tem sido aplicada no tratamento de efluentes domésticos e industriais (CHAN, TOLEDO e SHIM, 2018). Dentre estes efluentes, incluem-se os derivados do processo de produção agrícola da banana que, segundo Parra-Orobio et al. (2018) ao serem tratados utilizando a digestão anaeróbia reduzem a matéria orgânica e ao mesmo tempo mantém a maioria dos nutrientes presentes (cálcio e potássio).

Algumas vantagens são observadas na fermentação quando comparada à fotossíntese, como a maior velocidade de produção de H_2 das bactérias fermentativas e por estas já estarem condicionadas à produção do biogás. Em relação às desvantagens se destacam: o rendimento obtido menor que o fotossintético e o H_2 precisar de uma separação do CO_2 gerado para um posterior uso (AMORIM, 2009; ÇELIK e YILDIZ, 2017; LI et al., 2018).

A primeira etapa, hidrólise, ocorre através de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas que transformam substratos, com maior peso molecular, em compostos dissolvidos de cadeia carbônica mais simples (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos) (CHERNICHARO, 2007; MAO et al., 2015).

Durante a acidogênese, os compostos produzidos através da hidrólise são absorvidos pelas bactérias fermentativas acidogênicas, que excretam substâncias de cadeias orgânicas mais curtas (ácidos orgânicos voláteis, álcoois e cetonas), além de H_2 e CO_2 (CHERNICHARO, 2007).

A acetogênese corresponde à fase onde ocorre a formação dos substratos adequados às bactérias metanogênicas (acetato, H_2 e CO_2). Estes produtos são gerados a partir da conversão dos compostos da acidogênese. Estas duas fases intermediárias (acidogênese e acetogênese) acontecem de forma muito mais rápida que a hidrólise e a metanogênese (DONOSO-BRAVO et al., 2011).

A última fase do processo de conversão anaeróbia, a partir de microrganismos fermentativos, transforma os compostos orgânicos remanescentes em metano e dióxido de carbono (JENA et al., 2017). Os microrganismos metanogênicos (domínio Archaea) são divididos em dois grupos principais: acetotrófico e hidrogenotrófico. O primeiro grupo reduz o ácido acético para produzir metano e CO_2 , os hidrogenotróficos utilizam hidrogênio e CO_2

para a produção do metano (BONG et al., 2018; KHAN et al., 2018; LI et al., 2017; MAZARELI et al., 2016).

3.5 Parâmetros que devem ser avaliados para a produção de biohidrogênio

A produção do biohidrogênio requer uma maior caracterização dos parâmetros a serem utilizados durante o processo, tendo em vista a procura de um maior rendimento. Alguns destes parâmetros podem favorecer o crescimento de microrganismos hidrogenotróficos que farão com que ocorra queda na eficiência de geração de H₂ (AMORIM et al., 2014; SOARES et al., 2018). As principais características a serem observadas são: pH, temperatura, substrato, e características do inóculo (GHIMIRE et al., 2015; INTANOO et al., 2014).

O pH do meio afeta diretamente a eficiência da produtividade de biohidrogênio, os componentes do biogás e os tipos de ácidos orgânicos produzidos. Estudos mostram que a produção de hidrogênio é favorável para valores de pH próximos a 5,5 (INTANOO et al., 2014; LAY et al., 2010).

Durante o processo, a manutenção do pH sem grandes variações favorece a estabilidade das relações metabólicas dos microrganismos e evita competições por novos substratos quando adicionados ao sistema (SANTOS, 2014). Para sistemas em batelada, o controle do pH se faz necessário devido à grande influência que este parâmetro causa na fase “lag” do processo de crescimento dos microrganismos (GHIMIRE et al., 2016; KAPDAN e KARGI, 2006).

Li et al. (2007) apresentaram que valores de pH muito baixos inibem a atividade dos microrganismos hidrogenotróficos, evitando assim o consumo de hidrogênio para geração de metano.

Para a produção de hidrogênio utilizando processos fermentativos são necessários substratos que forneçam os nutrientes essenciais aos microrganismos para que estes o gerem. Em relação ao substrato, os principais nutrientes são: glicose, sacarose e lactose; e são encontrados em grandes quantidades na maioria dos efluentes agroindustriais (ZIELIŃSKI et al., 2017). Diversos trabalhos estudam efluentes oriundos de processos agroindustriais com características favoráveis à produção de biogás: efluente da fabricação do açúcar da beterraba (ALONSO, RÍO e GARCÍA, 2016; KONGJAN, O-THONG e ANGELIDAKI, 2013),

manipueira da mandioca (AMORIM et al., 2014; OZOEKWU et al., 2017) e vinhaça do processo de fabricação de etanol da cana-de-açúcar (KOUTINAS et al., 2016).

Outros resíduos da agroindústria também são estudados como substratos para a produção de H₂ e se destacam pela alta eficiência de produção (DAREIOTI, VAVOURAKI e KORNAROS, 2014; ESTEVAM et al., 2018). Dentre estes, pode-se destacar os resíduos da produção de suco de frutas, o qual é apresentado por Torquato et al. (2017) através do uso da vinhaça de sucos cítricos e que alcançou uma bioconversão duas vezes maior que muitas águas residuárias industriais.

A taxa de produção de hidrogênio está diretamente correlacionada com as diferentes faixas de temperatura de operação de processos de digestão anaeróbia. Em função disto, deve-se selecionar a faixa de temperatura ótima para cada microrganismo. Os microrganismos que atuam em uma faixa inferior a 20 °C são os psicrófilicos, os que operam entre 20 °C e 45 °C são os mesófilicos (mais usuais para diminuição de custos e por se aproximar da temperatura ambiente) e acima de 45 °C operam os microrganismos termófilicos (JANG, CHOI e KAN, 2018; OKUDOH et al., 2014).

A temperatura é um fator importante a ser considerado para a otimização da conversão microbiológica do H₂ (GHIMIRE et al., 2016). O biogás tem baixa solubilidade na fase aquosa e transfere-se da fase líquida para a fase gasosa com facilidade, obtendo-se assim altas taxas de produção de hidrogênio na faixa de temperatura termófila. Em altas temperaturas, a digestão anaeróbia promove a hidrólise dos componentes orgânicos e favorece a produção de hidrogênio (SANTOS et al., 2014).

As bactérias metanogênicas hidrogenotróficas, tais como as espécies dos gêneros *Methanospirillum* e *Methanobacterium*, não são muito tolerantes a condições adversas de temperatura e pH (BARCA et al., 2015; LI et al., 2017; SHIDA et al., 2009; TORQUATO et al., 2017). Em função disto, se faz necessário um pré-tratamento do inóculo como demonstrado por Park et al. (2010), que o submetem a uma temperatura de 100 °C por 30 minutos para inativação das bactérias consumidoras de H₂.

Os métodos mais comuns de tratamento do inóculo são: tratamento térmico, químico e elétrico (CISNEROS-PÉREZ et al., 2017). Dentre estes, o térmico tem se mostrado com melhor eficiência e maiores rendimentos de produção de hidrogênio (SHIDA et al., 2009). A

aplicação do tratamento térmico é sugerida como forma eficiente de inativação de bactérias metanogênicas em diversas pesquisas (BARROS et al., 2010; DE GIOANNIS et al., 2013; SANTOS et al., 2014).

3.6 Produção de hidrogênio a partir de resíduos da agroindústria de banana

A produção de biohidrogênio pode ser realizada através da digestão anaeróbia de diversos produtos agroindustriais, inclusive da mistura destes produtos (DAREIOTI, VAVOURAKI e KORNAROS, 2014; DE CORATO et al., 2018). O reaproveitamento de resíduos do processo produtivo da banana na geração de biogás traz valorização às matérias-primas, que tem pouco uso atualmente para além da aplicação no plantio. Aliado às vantagens do reaproveitamento, entende-se que o descarte sem controle pode gerar a degradação da matéria orgânica com a emissão de compostos orgânicos voláteis e gases que contribuem para o efeito estufa (GUERRERO et al., 2016; WOBIWO et al., 2017).

Existem poucos estudos publicados a respeito da produção de biohidrogênio utilizando digestão anaeróbia a partir de resíduos do processo produtivo da banana (AKINBOMI e TAHERZARDEH, 2015; NATHOA, SIRISUKPOCA e PISUTPAISAL, 2014). Alguns trabalhos são voltados para a mistura de banana e/ou suas cascas com outras frutas, legumes, arroz, chá, carne, peixe e pão (ALIBARDI e COSSU, 2016; BASAK et al., 2018; BUNDHOO, 2017; CHU et al., 2012; GÓMEZ et al., 2006; GUO et al., 2014; KVESITADZE et al., 2012; RAFIEENIA et al., 2017; REDONDAS et al., 2012), em outros são utilizadas folhas da bananeira com cascas de frutas e leguminosas (PATEL, PUROHIT e KALIA, 2010; PATEL et al., 2014). Dentre os estudos citados, apresentam-se na Tabela 2 dados dos trabalhos com maiores porcentagens de resíduos da cultura da banana em seus reatores.

Tabela 2 – Estudos anteriores que avaliaram o uso de resíduos da bananicultura como substrato na produção de hidrogênio em reatores anaeróbios

Referência	Substrato	Temperatura	Reator	Produção de hidrogênio
Akinbomi e Taherzardeh (2015)	Banana (fruta inteira triturada)	55 °C	CSTR	403 mL/gSV
Alibardi e Cossu (2016)	Mistura de banana-maçã (mousse)	35 °C	Batelada	188 ± 2 mL/gSV
Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014)	Cascas de banana (trituradas)	37 °C	Batelada	209,9 ± 28 mL/gSV
Patel et al. (2014)	Cascas de banana secas (com material	37 °C	Batelada	2,65 mol/mol _{glicose consumida}

	suporte - PVC)			
Patel, Purohit e Kalia (2010)	Cascas de banana secas (com material suporte - PVC)	37 °C	Batelada	1,54 mol/mol _{glicose consumida}
Rafieenia et al. (2017)	Resíduos de alimentos com 27,8% de banana	35 °C	Batelada	55,31 mL/gSV

*CSTR - Continuous Stirred Tank Reactors; PVC – Policloreto de Vinila.

Fonte: Autor (2019)

Na pesquisa de Akinbomi e Taherzardeh (2015) foram avaliados os rendimentos de hidrogênio e a produção de ácidos voláteis, utilizando reatores CSTR, a partir de restos de frutas (laranja, banana, maçã, uva e melão) de forma separada e em grupos de misturas. No que se refere à banana, Akinbomi e Taherzardeh (2015) obtiveram como rendimento relativo de produção de hidrogênio valores próximos de 22,7 % após 15 dias de fermentação e 23,5 % após 30 dias.

Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014) utilizaram cascas de banana obtidas a partir de empresas locais, que em seguida foram lavadas, trituradas e ajustadas com concentrações entre 23,75 e 95,0 g/L de sólidos voláteis (SV) utilizando água destilada para processo de digestão anaeróbia em batelada. Eles perceberam em seus resultados, ao comparar processos fermentativos em fase única (somente produção de metano) e em duas fases (hidrogênio e metano), que o desempenho melhor foi no de duas fases em referência à recuperação de energia, com acréscimo de 81 % em relação ao de fase única.

No que tange à produção de biogás (principalmente metano), podem ser encontrados mais alguns trabalhos publicados envolvendo o uso de materiais oriundos do processo produtivo da banana. Dentre estes, encontram-se trabalhos voltados para o caule da bananeira (ZHANG et al., 2013), folha (CHANAKYA e SREESHA, 2012; JENA et al., 2017), pedúnculos e cascas de diferentes espécies (GUNASEELAN, 2004; HAOSAGUL, BOONYAWANICH e PISUTPAISAL, 2018; WOBIWO et al., 2017) e o de Kamdem et al. (2013) que utilizaram seis partes da bananeira em suas pesquisas (folhas, caule, pseudocaule, pecíolo, coração e pedúnculo).

3.7 Cinética da produção de biogás

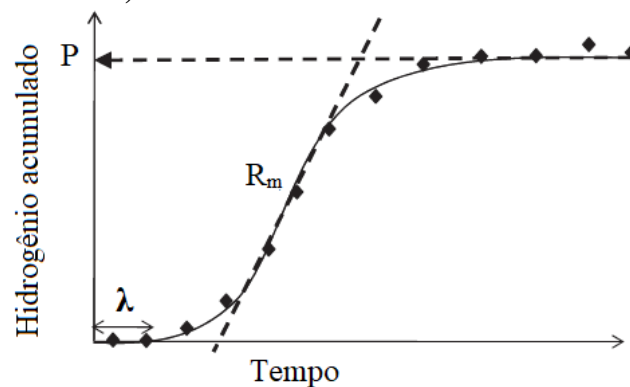
Em qualquer reator se faz necessário realizar balanços de massa para avaliar a eficiência do processo. Para este estudo, temos como parâmetros de alimentação: pH,

substrato e do inóculo. As reações bioquímicas e físico-químicas que acontecem durante o consumo do substrato pelos microrganismos irão fornecer hidrogênio e outras substâncias como produto. A equação modificada de Gompertz (equação 1) tem sido muito utilizada para a descrição da produção de hidrogênio em experimentos com digestão em batelada (AKINBOMI e TAHERZARDEH, 2015; BUNDHOO, 2017; GUO et al., 2014; NATHOA, SIRISUKPOCA E PISUTPAISAL, 2014).

$$H(t) = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

Na equação 1 tem-se H como sendo a produção acumulada de hidrogênio (mmol), P é o potencial máximo de produção de hidrogênio (mmol), R_m é a taxa máxima de produção de hidrogênio ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1}$), t é o tempo de incubação, λ é o tempo da fase *lag* (h) e e é o número de Euler (valor aproximado de 2,718218). A Figura 4 apresenta uma esquematização de ajuste de dados experimentais (tempo *versus* hidrogênio acumulado) com o modelo de Gompertz modificado.

Figura 4 - Modelo de Gompertz modificado (linha sólida) ajustada aos dados experimentais (pontos sólidos)



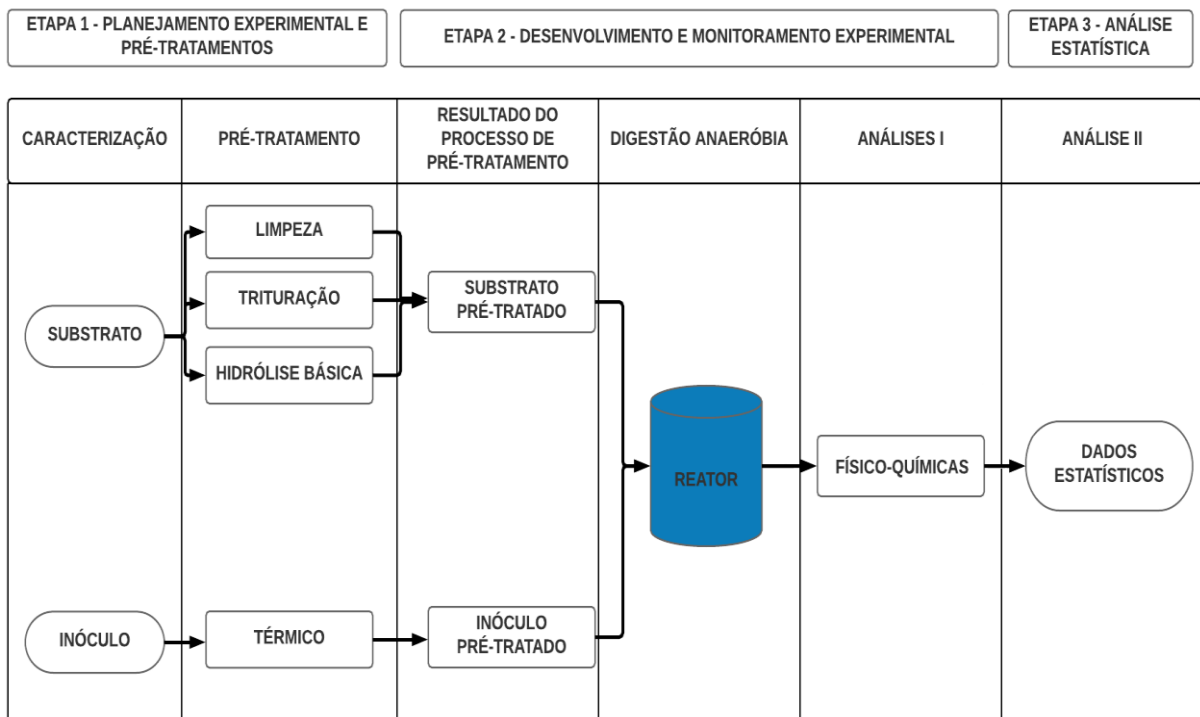
Fonte: Adaptado de GUO et al. (2014)

4 METODOLOGIA

Durante este trabalho, as etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) e no Laboratório de Biologia Molecular (LBM), localizados no Centro de Tecnologia (CTEC) do Campus A. C. Simões da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Dentre as etapas do experimento, destaca-se a realização dos ensaios em batelada para avaliação do desempenho da produção de hidrogênio, a partir de resíduos do processo produtivo da banana como substrato. A pesquisa foi realizada em três etapas. Na Etapa 1, foram realizados o planejamento experimental e os pré-tratamentos do inóculo e do substrato. Em seguida, tem-se a Etapa 2, que correspondeu a realização das operações do sistema em batelada, incluindo o monitoramento e análises dos parâmetros descritos na metodologia. A Etapa 3 englobou a análise estatística dos dados obtidos durante as etapas anteriores para avaliar a influência das variáveis do processo no rendimento operacional (Figura 5).

Figura 5 – Etapas da pesquisa experimental



Fonte: Autor (2019)

4.1 Etapa 1: Planejamento experimental e pré-tratamentos

4.1.1 Planejamento experimental

O planejamento da sequência de atividades experimentais permite a avaliação simultânea do efeito de muitas variáveis, partindo de um número reduzido de ensaios. O método utilizado neste trabalho é o fatorial, que é representado por b^k . Onde, o valor de $b = 2$ corresponde ao número de níveis escolhidos e $k = 3$ é equivalente ao número de fatores (massa de inóculo, substrato e pH). O inóculo foi variado através de sua massa em relação aos sólidos voláteis (Inóculo₋₁ = 0,139 g de SV e Inóculo₊₁ = 0,209 g de SV), o substrato teve como base a quantidade de SV para sua escolha (Substrato₋₁ = 0,695 g de SV e Substrato₊₁ = 2,78 g de SV) e o pH teve dois valores próximos de resultados ótimos para rendimentos em estudo anterior (pH₋₁ = 5,5 e pH₊₁ = 6) (NATHOA, SIRISUKPOCA e PISUTPAISAL, 2014). A variável resposta para cada ensaio (realizado em duplicata) foi a produção de hidrogênio. A Tabela 3 apresenta os dados dos ensaios realizados durante a Etapa 2.

Tabela 3 – reatores anaeróbios em batelada com farinha de casca de banana como substrato

Reatores	Inóculo (g de SV por batelada)	pH	Substrato (g de SV por batelada)	Relação A/M (g de SV de substrato/g de SV de inóculo)
R1	0,209	5,5	0,695	3,33
R2	0,139	5,5	0,695	5
R3	0,209	6	0,695	3,33
R4	0,139	6	0,695	5
R5	0,209	5,5	2,78	13,3
R6	0,139	5,5	2,78	20
R7	0,209	6	2,78	13,3
R8	0,139	6	2,78	20

A/M – Alimento/Microrganismo

Fonte: Autor (2019)

4.1.2 Substrato: Cascas de banana prata

O substrato utilizado neste experimento foi casca de banana prata. Este resíduo foi seco em estufa a 50 °C durante um período de 24 horas, e através de pesagens sucessivas foi

identificada a eliminação da umidade existente (Figura 6). Em seguida, as cascas secas foram trituradas em liquidificador industrial e armazenadas em freezer a temperatura de -15 °C.

Figura 6 – Cascas de banana prata em processo de secagem em estufa



Fonte: Autor (2019)

Para a realização dos ensaios em batelada, a farinha da casa da banana foi previamente caracterizada através de análises físico-químicas (carboidratos, pH, sólidos fixos, sólidos totais e sólidos voláteis), conforme descrição na Tabela 4. Em seguida, o substrato foi diluído em água destilada de acordo com as quantidades mencionadas na Tabela 3 do planejamento experimental.

Tabela 4 – Características da farinha das cascas de banana prata utilizadas nos reatores

Parâmetros	Valores obtidos para a casca da banana prata seca e triturada
Carboidratos (g/ kg de casca triturada)	223,067
pH	5,94
Sólidos fixos (g/ kg de casca seca triturada)	160,29
Sólidos voláteis (g/ kg de casca seca triturada)	839,71
Sólidos totais (g/ kg de casca <i>in natura</i>)	118,68

Fonte: Autor (2018)

O experimento foi realizado em reatores com e sem pré-tratamento da biomassa através de hidrólise alcalina. O processo de hidrólise do substrato teve como intuito a desnaturação das moléculas lignocelulósicas e o favorecimento do ataque enzimático (GUERRERO, BALLESTEROS e BALLESTEROS, 2017). Essa hidrólise aconteceu a partir da mistura da biomassa com solução de 0,1 M de hidróxido de sódio até pH 7 e fervida durante 30 min (CUI e SHEN, 2012). Após o resfriamento, o pH foi ajustado para atender às características do planejamento experimental. Para diferenciar os reatores foram utilizadas as letras A (sem prévio tratamento do substrato) e B (com pré-tratamento do substrato) como legenda.

4.1.3 Inóculo: lodo de ETE (Estação de Tratamento de Efluentes)

Neste experimento foi utilizado, como inóculo, lodo coletado de um reator UASB (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) pertencente a uma estação de tratamento de efluentes de um conjunto residencial localizado no bairro Tabuleiro dos Martins, em Maceió - AL. Este lodo foi analisado (Tabela 5) e passou por tratamento térmico prévio para impedir o desenvolvimento de microrganismos metanogênicos seguindo a metodologia aplicada por Maintinguer et al. (2009), que se dá pelo pré-aquecimento do lodo durante 15 minutos a 90 °C seguido de resfriamento em banho de gelo até que este atinja 25 °C.

Tabela 5 – Características físico-químicas do inóculo

Parâmetros	Valores obtidos para o inóculo
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	25.656,956 mg/L
Nitrogênio Amoniacal	76,9776 mg/L
pH	6,49
Sólidos Totais	31.828 mg/L
Sólidos fixos	6.492 mg/L
Sólidos voláteis	25336 mg/L

Fonte: Autor (2019)

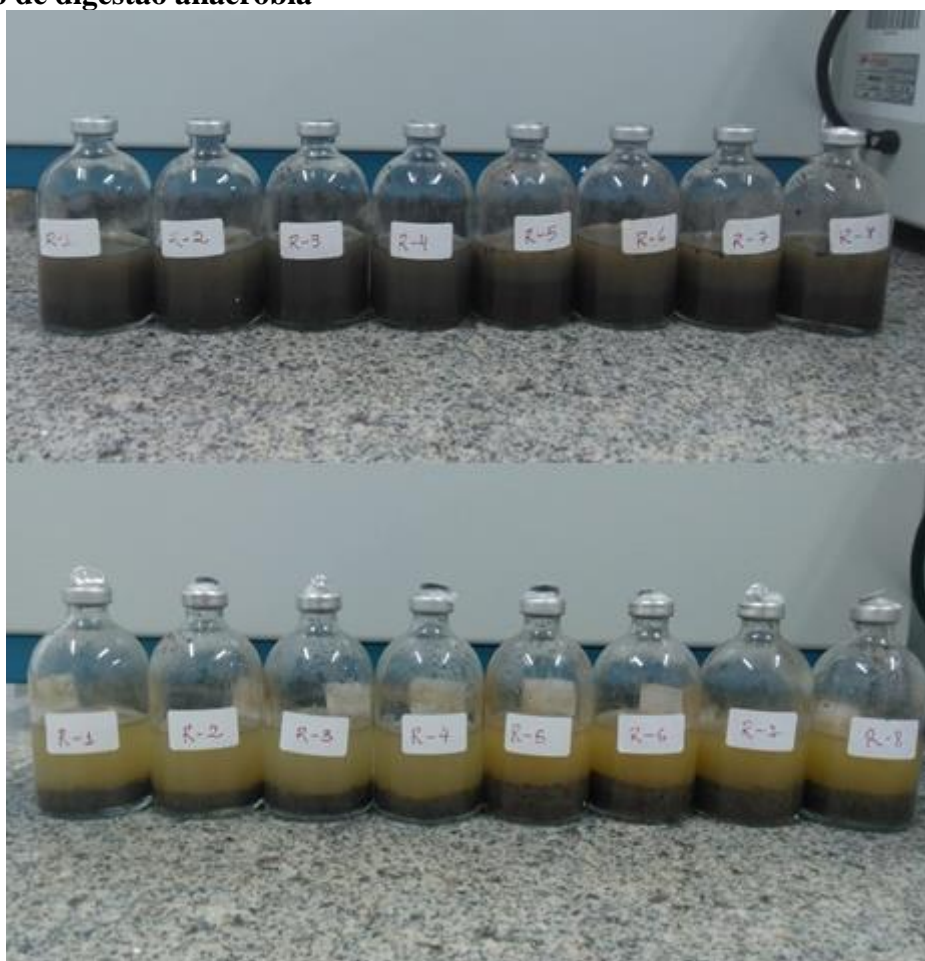
4.2 Etapa 2: Desenvolvimento e monitoramento experimental

4.2.1 Ensaios em batelada

Após a fase de pré-tratamento, foram realizados ensaios em batelada, desenvolvidos em frascos de capacidade total de 110 mL, com volume reacional de 55 mL (Figura 7) e com

substituição do ar atmosférico presente no *headspace* dos frascos através do borbulhamento de nitrogênio gasoso (N₂) para estabelecer a anaerobiose do processo fermentativo (CHANDOLIAS, PARDAEV e TAHERZADEH, 2016). Os frascos foram vedados com o auxílio de uma rolha de borracha de butila e lacre metálico (BRAGA et al. 2016; ZHANG et al., 2013).

Figura 7 – Reatores antes (parte superior da imagem) e após (parte inferior da imagem) o processo de digestão anaeróbia



Fonte: Autor (2019)

O experimento desenvolvido através de ensaios em batelada, devido à facilidade de operação e controle, foi avaliado através das variáveis: massa do inóculo, massa do substrato e pH inicial; que foram correlacionadas ao rendimento da produção hidrogênio.

O experimento foi desenvolvido em condições mesofílicas, com a temperatura de 35 ± 1 °C mantida em uma câmara incubadora refrigerada com agitação orbital (*shaker*), modelo MA380, e com 120 rpm de agitação durante 185 h. Justifica-se a escolha dessa configuração de temperatura e agitação através das diversas pesquisas desenvolvidas com

reatores em batelada para a produção de hidrogênio em condições mesofílicas (BAËTA et al., 2016; BRAGA et al., 2016; DAREIOTI, VAVOURAKI e KORNAROS, 2014; TORQUATO et al., 2017) e com reatores em batelada com agitação (CUI e SHEN, 2012; LI et al., 2018).

Através dos ensaios realizados por Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014) puderam-se estabelecer valores iniciais para os parâmetros de partida dos reatores. Dessa forma, foi possível avaliar, de acordo com o planejamento experimental, os parâmetros estabelecidos como objetivos de análise neste trabalho. A massa do substrato a ser misturada satisfaz aos valores 0,695 e 2,78 g de SV por batelada. O pH inicialmente foi corrigido com soluções aquosas de NaOH e/ou HCl para se ajustar a valores de 5,5 e 6. Já o inóculo, obedeceu aos níveis de variação 0,139 e 0,209 g de SV por batelada, correspondendo a relações de A/M entre 3,33 e 20 g de SV de substrato por grama de SV de inóculo.

4.2.2 Análises laboratoriais

Durante a fase experimental, foram realizadas análises para caracterização físico-química e análises cromatográficas para quantificação do hidrogênio produzido. Estes procedimentos estão descritos na Tabela 6, juntamente com as referências de cada método utilizado e a frequência de realização.

Tabela 6 – Procedimentos analíticos durante a operação do sistema em batelada

Análises	Método/Referência	Frequência
Carboidratos	Dubois et al. (1956)	Início e Final
DQO	APHA, AWWA e WEF (2005)	Início e Final
pH	APHA, AWWA e WEF (2005), IAL (2008).	Início e Final
Produção de hidrogênio	Maintinguer et al. (2009)	Diária
Sólidos: fixos (SF), totais (ST) e voláteis (SV)	APHA, AWWA e WEF (2005)	Início e Final
Temperatura	APHA, AWWA e WEF (2005)	Controlada Diariamente

Fonte: Autor (2018)

4.2.3 Determinação de Hidrogênio

O biogás foi quantificado diariamente através da retirada de 100 μL de amostra em fase gasosa (*headspace*) dos reatores, utilizando seringa de vidro e injeção manual em cromatógrafo gasoso, Shimadzu GC-2010-Plus®, equipado com detector de condutividade térmica, conforme descrito por Maintinguer et al. (2009). A partir das áreas dos picos de gás apresentadas no cromatógrafo foi possível mensurar em quantidade de matéria (mols) o gás hidrogênio (H_2) presente na amostra e identificar a quantidade existente no headspace. A coluna utilizada foi a Supelco Carboxen 1010 Plot (30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm) e detector de condutividade térmica (DTC). As condições cromatográficas foram:

- Gás de arraste: Argônio sob fluxo de 21,9 cm.s^{-1} ;
- Temperaturas do forno: 30 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura da coluna: 200 $^{\circ}\text{C}$;
- Temperatura do detector: 230 $^{\circ}\text{C}$.

4.3 Etapa 3: Análise estatística

4.3.1 Dados estatísticos e cinética da produção do biogás

Através da análise experimental desenvolvida no estudo, buscou-se tratar os dados obtidos com o intuito de avaliar, delinear, ponderar e prever relações entre as variáveis. Após os experimentos, foram realizadas tabulações dos dados através do programa Microsoft Excel® e, em seguida, através do programa OriginPro Trial 2019®, foram desenvolvidas as análises e construção de gráficos.

Com o SPSS® realizou-se os testes de normalidade de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk, e identificou-se que as variáveis estudadas não apresentavam distribuição normal e com isso foi decidida a aplicação de testes não paramétricos para melhor analisar e inferir os resultados obtidos.

Em seguida, foram realizados testes de correlação entre as variáveis para identificar o quanto uma variável interferia no resultado da outra, podendo assim, estabelecer possíveis parâmetros comparativos para a eficiência do processo. Como os testes de normalidade

identificaram que as variáveis não são normalmente distribuídas foi aplicado o teste de Spearman.

A partir das etapas anteriores, foi verificada a necessidade de se desenvolver modelos matemáticos para identificar o impacto ou a razão de chance de uma variável influenciar no resultado de outra. Neste sentido, fez-se o uso de modelagem não linear. Logo após, foram aplicados testes de significância (teste de Wald e Qui-quadrado) para verificação dos parâmetros do modelo.

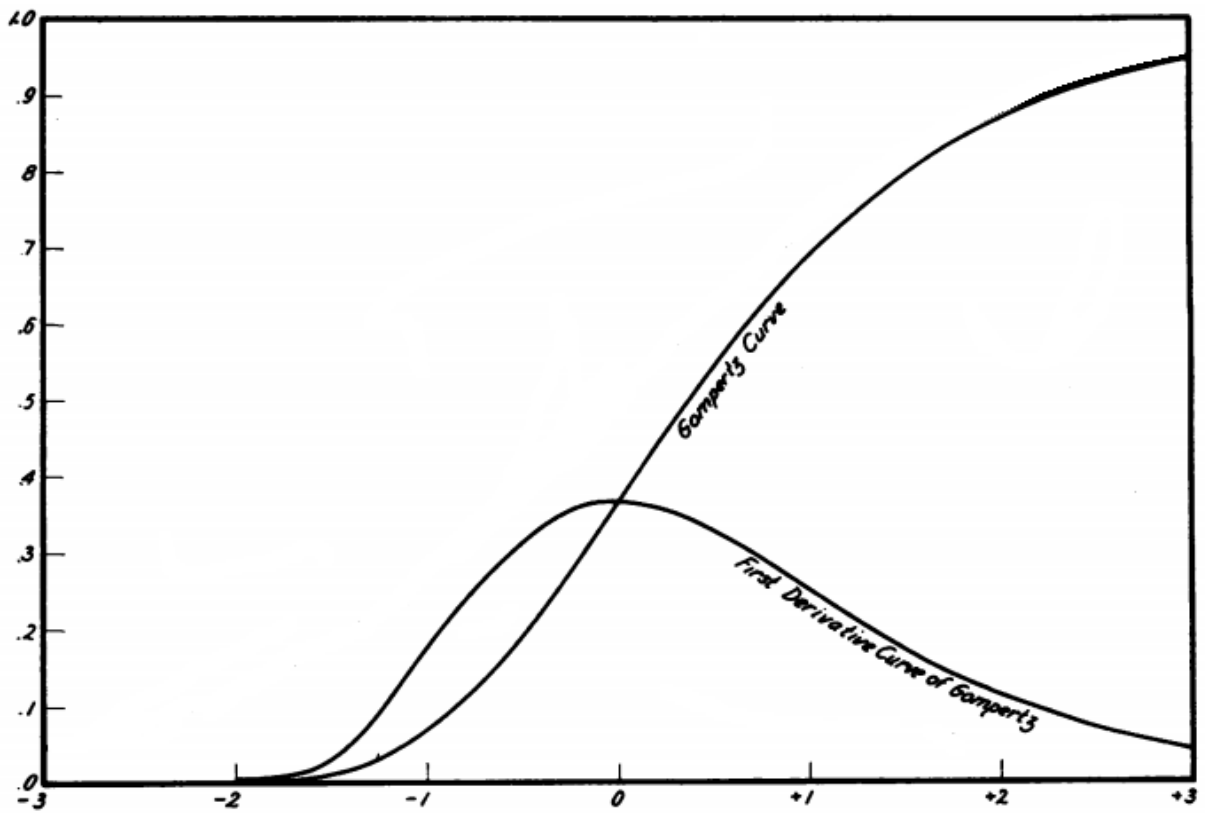
Com o banco de dados formado, foi realizada a construção de curvas com ajustes utilizando uma função sigmoideal (Gompertz modificada), ou seja, funções em forma de “S”, com o intuito de descrever a produção cumulativa de hidrogênio da atividade anaeróbia da comunidade microbiana no reator.

De forma geral, a função sigmoide tem perfil crescente dentro do intervalo de variação de tempo. Assim, através de tais características a função não apresenta pontos extremos (máximo e mínimo globais). Contudo, possui ponto velocidade máxima de crescimento absoluto, ou seja, ponto onde a taxa de variação da função é máxima.

Matematicamente, avaliando tal função (Figura 8), observa-se em seu modelo genérico que até o ponto de inflexão a concavidade será para cima e o resultado de sua segunda derivada é positivo. No ponto de inflexão da função, a segunda derivada torna-se nula e a partir desse ponto em diante a concavidade da função torna-se para baixo em virtude de sua derivada segunda ser negativa, assim há um crescimento assintótico. Por fim, a partir dos resultados das análises, foram realizadas as discussões pertinentes aos dados obtidos.

O modelo de Gompertz modificado foi ajustado aos dados experimentais utilizando-se um algoritmo de regressão não linear (OriginPro Trial 2019®). Os resultados obtidos referentes à produção de hidrogênio nos reatores foram comparados através de suas produções específicas, calculadas pela razão entre a taxa máxima de produção de hidrogênio em mL.h^{-1} e a quantidade em gramas de sólidos voláteis da biomassa inicial presente nos reatores.

Figura 8 – Curvas da função e da primeira derivada da função sigmoïdal Gompertz



Fonte: Adaptado de Winsor (1932)

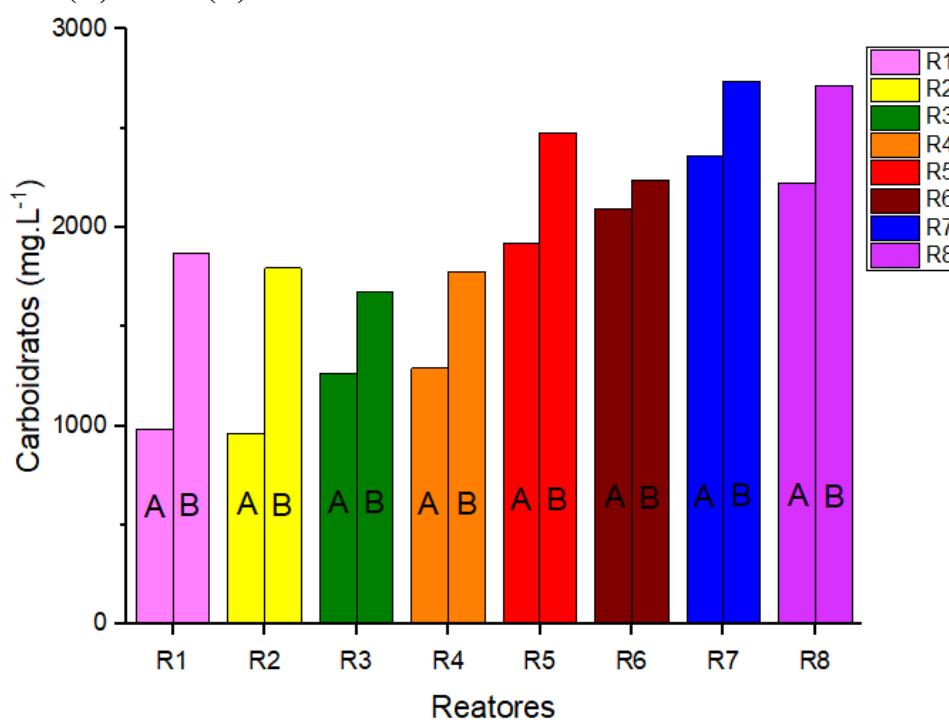
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da presente pesquisa através de tabelas e gráficos, contendo a influência do pré-tratamento do substrato e o desempenho da produção de hidrogênio nos reatores anaeróbios em batelada a partir da casca da banana como substrato.

5.1 Efeito do pré-tratamento alcalino na sacarificação do substrato e consumo de carboidratos

A hidrólise alcalina da casca de banana utilizada como substrato resultou num incremento da concentração inicial de carboidratos (mg.L^{-1}) quantificada para todas as misturas reacionais utilizadas (Figura 9). O pré-tratamento álcali possibilita uma maior biodegradabilidade da biomassa lignocelulósica devido à sua transformação em estruturas mais simples (ZHANG et al., 2013). Cui e Shen (2012) também obtiveram bons resultados com a sacarificação (transformação em compostos monoméricos, principalmente monossacarídeos) de biomassa lignocelulósica através de pré-tratamento alcalino e indicaram que este processo foi essencial para o aumento de ART (Açúcares Redutores Totais) e da produção de H_2 .

Figura 9 – Comparativo entre as concentrações iniciais das misturas reacionais dos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato



Fonte: Autor (2019)

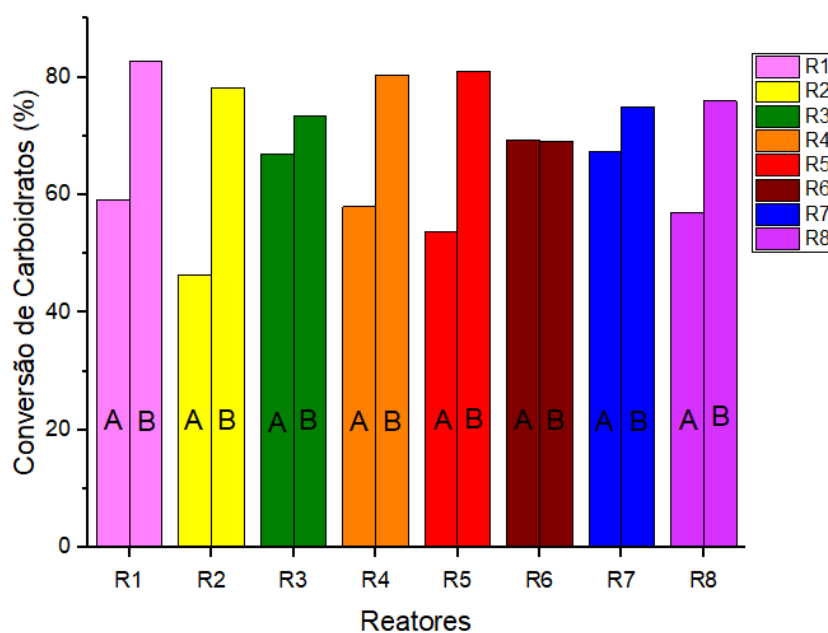
Os reatores com maior eficiência na sacarificação foram R1 e R2 com elevações de 47,3 e 46,4 % na concentração de carboidratos, respectivamente, em comparação com a mistura reacional sem o pré-tratamento alcalino.

Nota-se que o aumento na concentração de carboidratos em função da hidrólise alcalina da biomassa é perceptível, embora este aumento esteja abaixo do encontrado por Cui e Shen (2012), que observaram um incremento de até 5,84 vezes na quantidade de ART ao utilizarem grama como substrato.

Para Gabhane et al. (2014), as características do material lignocelulósico podem interferir em sua sacarificação. Tal afirmação foi constatada a partir de processos de pré-tratamento alcalino de resíduos da bananicultura (pseudocaule, medula e folha) aliados ao uso de micro-ondas, ultrassom e autoclave com variações de 14,6 a 47,33 % de rendimento de açúcares redutores.

Observa-se também que o processo de pré-tratamento do substrato favoreceu a conversão de carboidratos através do seu consumo durante a produção de hidrogênio (Figura 10).

Figura 10 - Consumo de carboidratos nos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato



Fonte: Autor (2019)

A hidrólise do substrato favoreceu o consumo de carboidratos durante a batelada nos reatores com esse pré-tratamento, com exceção do R6, que permaneceu com basicamente a mesma porcentagem de sua configuração sem a hidrólise da casca da banana. Os reatores sem pré-tratamento alcalino variaram o consumo de carboidratos entre 46,3 % (R2) e 69,2 % (R6). Já naqueles com a hidrólise alcalina, o consumo de carboidratos saltou para uma faixa entre 69,1 % (R6) e 82,7 % (R1).

As maiores porcentagens de consumo de carboidratos com pré-tratamento do substrato ocorreram nos reatores R1 (82,7 %), R5 (81,0 %) e R4 (80,3 %). Dentre estes, dois (R1 e R5) continham a mesma quantidade inicial de inóculo (0,209 g de SV por batelada) e mesmo pH (5,5), variando apenas a quantidade de substrato. Os reatores R1 e R4 continham a mesma quantidade de substrato 0,695 g de SV por batelada e o R5 continha 2,78 g de SV por batelada.

Para a série de reatores sem pré-tratamento do substrato, as porcentagens maiores de consumo de carboidratos ocorreram para as configurações de reatores R6 (69,2 %), R7 (67,3 %) e R3 (66,9 %). De forma diferente daqueles com pré-tratamento do substrato, os reatores com melhor desempenho (R6 e R7) possuíam a maior carga de substrato (2,78 g de SV por batelada). R7 e R3 possuíam a mesma quantidade inicial de inóculo (0,209 g de SV por batelada) e mesmo pH (6,0).

Em outros trabalhos envolvendo a produção de hidrogênio a partir da digestão anaeróbia, foram encontrados valores próximos aos descritos neste trabalho para a maioria dos reatores em relação à remoção de carboidratos, principalmente para os resultados dos reatores com tratamento alcalino da biomassa. Em Lazaro et al. (2014), foram obtidas porcentagens de remoção de carboidratos solúveis totais (CST) entre $79,4 \pm 2,4$ e $86,7 \pm 0,7$ % à temperatura de 37 °C e entre $42,9 \pm 11,4$ e $61,3 \pm 1,8$ % à temperatura de 55 °C através da produção de biohidrogênio em batelada utilizando vinhaça como substrato.

Já em Cheng et al. (2012), os valores de remoção de carboidratos variaram entre 64 ± 10 e 82 ± 2 % à temperatura de 35 °C, empregando resíduos da produção de bioetanol a partir da casca do arroz como substratos para a geração de H₂ através da biodigestão anaeróbia.

5.2 Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio foi acompanhada até a estabilidade ser atingida em reatores anaeróbios em batelada. Foram avaliados processos com tratamento e sem tratamento alcalino da farinha de casca de banana, utilizada como substrato, e com configurações diferentes para o pH inicial e para as quantidades de substrato e inóculo utilizadas.

5.2.1 pH dos reatores

O pH inicial dos reatores foi ajustado utilizando-se HCl 0,1 mol.L⁻¹ para valores próximos a 5,5 e 6, conforme descrito na Tabela 7. Durante a realização do experimento não foi controlado o pH das misturas reacionais.

Tabela 7 – Valores inicial e final de pH dos reatores

Reatores	pH dos reatores com tratamento térmico do substrato		pH dos reatores sem tratamento térmico do substrato	
	Inicial	Final	Inicial	Final
R1	5,55	5,48	5,52	4,86
R2	5,56	5,22	5,54	5,16
R3	6,06	5,29	6,04	5,24
R4	6,08	5,56	6,05	5,03
R5	5,57	5,23	5,55	5,02
R6	5,58	5,21	5,53	5,00
R7	6,05	5,30	6,02	5,07
R8	6,03	4,94	6,03	5,17

Fonte: Autor (2018)

O pH dos reatores sofreu uma diminuição no final da batelada (Tabela 7). Este resultado identificado está dentro de uma variação encontrada na literatura no que se refere à produção de hidrogênio a partir de substratos lignocelulósicos: Bundhoo (2017) obteve valores finais médios de $4,96 \pm 0,07$ e $4,99 \pm 0,13$ para o pH de seus reatores; Rafieenia et al. (2017) identificaram valores finais de pH para o processo de produção de H₂ entre $4,56 \pm 0,01$ e $5,51 \pm 0,1$; e nos estudos realizados por Ghimire et al. (2016), os valores finais de pH encontrados foram na faixa de $4,7 \pm 0,1$ a $5,3 \pm 0,1$ para pH inicial da mistura entre 4,5 e 6.

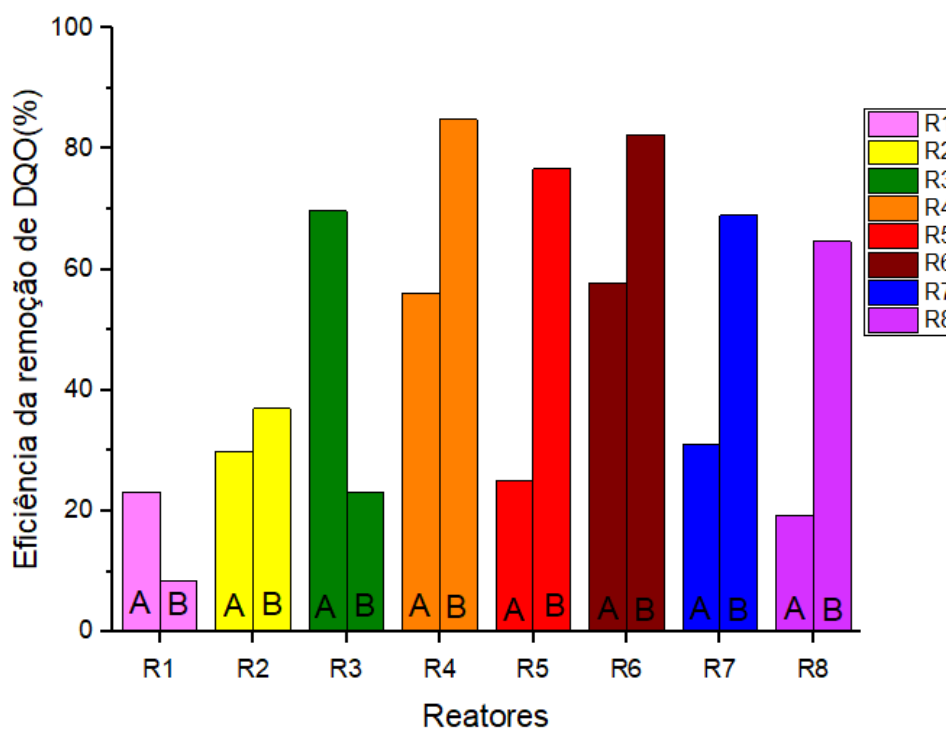
Pode-se inferir, através de estudos anteriores, que a redução no pH observada foi em decorrência da produção de H₂ acompanhada da formação ácidos orgânicos voláteis (AOV) (BUNDHOO, 2017; KHAN et al., 2018; LI et al., 2018).

Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014) obtiveram valores um pouco acima dos encontrados neste estudo. Na fase de produção de hidrogênio, ao iniciarem a batelada com pH 6, este se estabilizou em 5,4 até o final da fermentação. Esta estabilização pode estar diretamente ligada à capacidade tamponante da casca da banana, visualizada através da resistência à mudança de pH nos reatores com maiores concentrações de substrato, durante o procedimento experimental de ajuste inicial do pH.

5.2.2 Demanda Química de Oxigênio

A Figura 11 apresenta um gráfico comparativo entre os reatores com e sem tratamento prévio do substrato referente à remoção de DQO durante a produção de hidrogênio. Através destes dados, percebe-se que a hidrólise alcalina do substrato aumentou a eficiência de remoção em quase todos os reatores e que este aumento foi maior nos reatores com quantidades iniciais de substrato iguais a 2,78 g de SV por batelada (R5, R6, R7 e R8).

Figura 11 – Eficiência da remoção de DQO nos reatores sem (A) e com (B) hidrólise alcalina do substrato



Fonte: Autor (2019)

Nos reatores com 0,695 g de SV de substrato por batelada (R1, R2, R3 e R4), a eficiência de remoção de DQO aumentou com a hidrólise alcalina somente naqueles com as menores quantidades de inóculo (0,139 g de SV por batelada): R2 e R4. Tal fato pode estar associado à baixa relação A/M (alimento/microrganismo) dos reatores R1 e R3 (3,33 g de SV de substrato/g de SV de inóculo), quando comparados aos demais reatores (entre 5 e 20 g de SV de substrato/g de SV de inóculo).

Destaca-se que os reatores com maiores eficiências de remoção de DQO foram R4 (84,8 %), R6 (82,3 %) e R5 (76,7 %) com pré-tratamento do substrato. Estes resultados se aproximam dos encontrados por Cheng et al. (2016), que obtiveram como resultado 80,7 % de remoção de DQO durante produção de hidrogênio e metano em batelada a partir de resíduos da produção de bioetanol de bagaço.

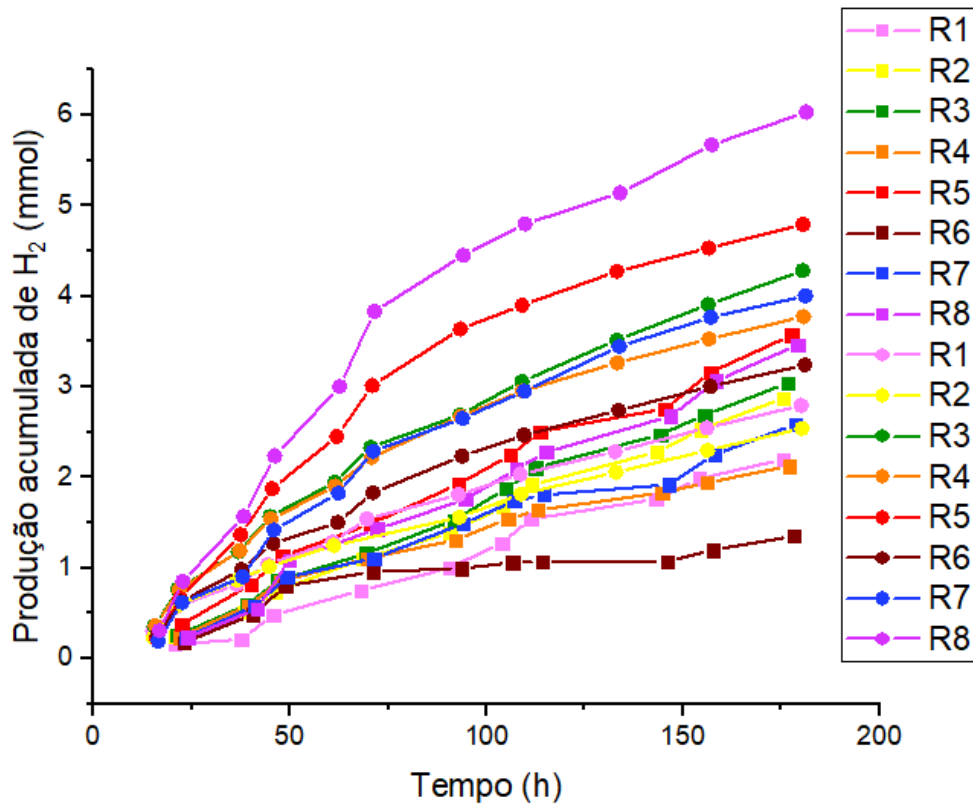
5.2.3 Produção acumulada de hidrogênio

Durante o experimento não foi observada a presença de metano nos reatores, o que deve estar relacionado com a manutenção das condições acidogênicas do pH, de forma a inibir a atividade metanogênica e o consumo de hidrogênio (SIVAGURUNATHAN et al., 2017).

A hidrólise alcalina do substrato favoreceu o aumento da produção acumulada de hidrogênio em sete das configurações de reatores (Figura 12). Para os reatores sem hidrólise do substrato, os valores da produção acumulada de hidrogênio variaram entre 1,35 mmol (R6) e 3,57 mmol (R5). Em relação aos demais reatores, esta variação foi entre 2,54 mmol (R2) e 6,03 mmol (R8). Estes dados corroboram com o observado pela conversão de carboidratos para as duas situações correlacionadas com o tratamento alcalino da casca de banana.

Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014) obtiveram $93,5 \pm 19$ mL como maior valor de produção acumulada de hidrogênio, equivalente a aproximadamente 3,68 mmol, com relação A/M igual a 5. Este resultado se aproxima dos encontrados neste trabalho para os reatores com substrato hidrolisado (R3 = 4,28 mmol, com relação A/M igual a 3,33) e (R4 = 3,77 mmol, com relação A/M igual a 5). No entanto, os reatores com relação A/M iguais a 20 (R8) e 13,3 (R5), com pré-tratamento do substrato, foram os que atingiram as maiores produções de hidrogênio, com valores 6,08 e 4,79 mmol, respectivamente.

Figura 12 – Produção acumulada de H₂ nos reatores

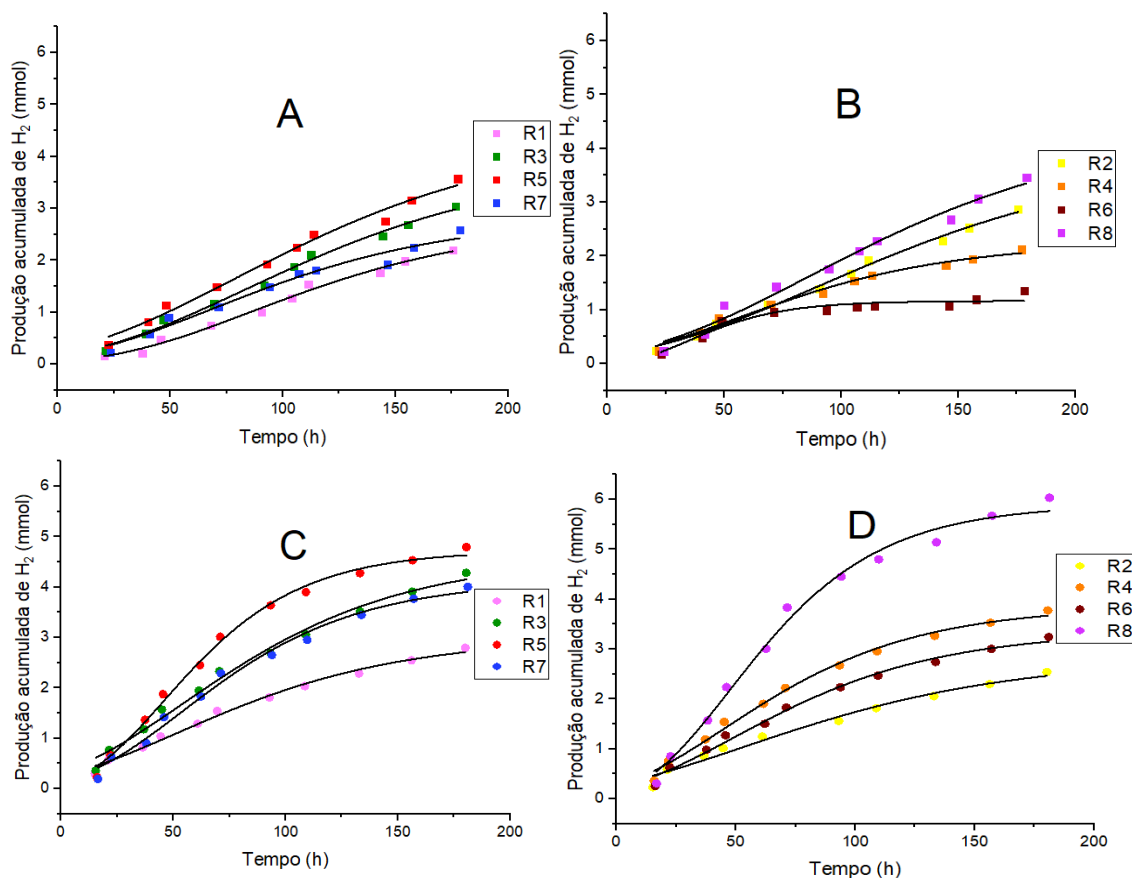


*Reatores com ●- contêm substrato com pré-tratamento através de hidrólise alcalina. Reatores com ■- contêm substrato sem pré-tratamento

Fonte: Autor (2019)

A produção acumulada de hidrogênio ajustada ao modelo de Gompertz é mostrada na Figura 13 de forma agrupada por quantidade de inóculo e realização ou não do pré-tratamento do substrato. Na Figura 13, não se faz perceptível visualmente a fase *lag*, o que se pode deduzir é que ocorreu uma rápida adaptação da comunidade microbiana durante o início da produção de hidrogênio (CABROL et al., 2017). Além disso, pode ser visualizada uma melhor estabilização da produção acumulada de H₂ nos reatores que contêm o substrato que sofreu hidrólise básica (partes C e D da Figura 13).

Figura 13 – Produção temporal acumulada de H₂, ajustada ao modelo sigmoidal de Gompertz para os reatores em batelada



*Reatores sem hidrólise do substrato com 0,209g de SV de inóculo (A) e com 0,139 de SV de inóculo (B) e sem pré-tratamento do substrato.

*Reatores com hidrólise do substrato com 0,209g de SV de inóculo (C) e com 0,139 de SV de inóculo (D) e com pré-tratamento do substrato.

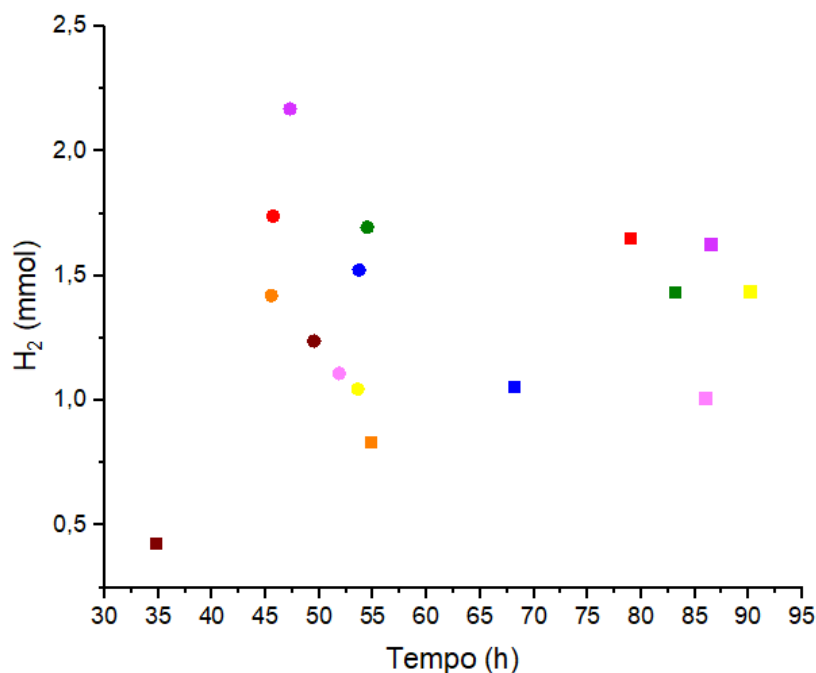
Fonte: Autor (2019)

Na Figura 14 são apresentados os pontos de inflexão das curvas de produção máxima dos modelos de regressão não linear ajustados aos dados dos reatores. Através deste gráfico, é possível ter uma noção do comportamento dos reatores em relação ao adiantamento ou prolongamento do período até que se atinja a produção máxima de hidrogênio em comparação com reatores em condições semelhantes. Percebe-se que os reatores com pré-tratamento do substrato tiveram uma concentração de seus pontos de inflexão numa faixa entre 45 h e 55 h de batelada, já os reatores sem o processo de hidrólise do substrato se concentraram, em sua maioria, numa faixa entre 80 h e 95 h. Esta diferença entre as faixas de valores para os pontos de inflexão é mais um indicativo de que a hidrólise prévia do substrato favoreceu o consumo dos substratos, tornando a matéria lignocelulósica mais acessível aos microrganismos.

O reator R6, sem pré-tratamento alcalino do substrato, se distanciou dos demais pontos, apresentando um adiantamento do ponto de inflexão (34,75 h), quando comparado aos

demais reatores sem prévia hidrólise do substrato. Pode-se então inferir que essa rapidez ao alcançar a taxa máxima de produção de hidrogênio aumentou a sua eficiência de consumo de carboidratos, ocasionando uma redução entre a diferença de consumo de carboidratos dos reatores com e sem pré-tratamento do substrato.

Figura 14 – Pontos de inflexão dos ajustes de Gompertz para os reatores anaeróbios em batelada



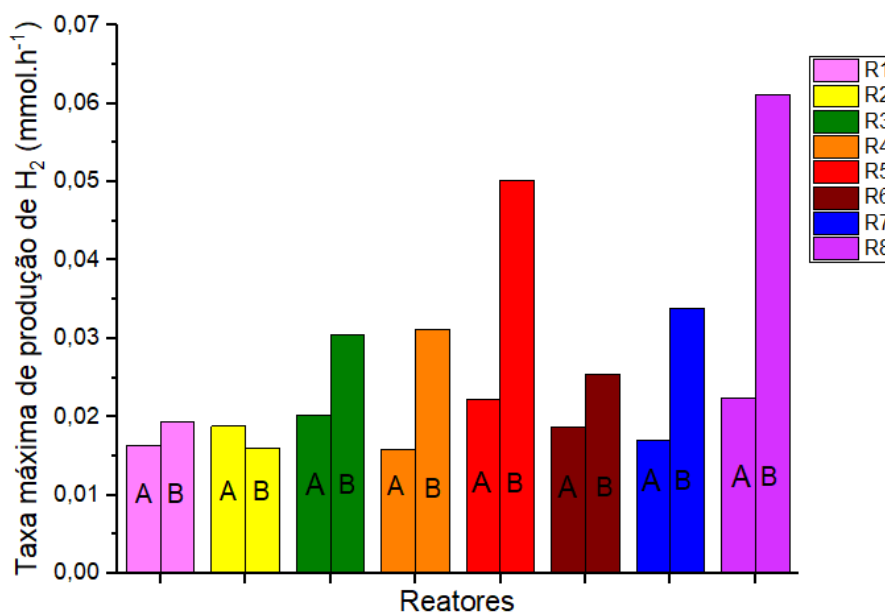
*Os quadrados (■) representam os reatores sem pré-tratamento do substrato e os círculos (●) aqueles com substrato hidrolisado.

Fonte: Autor (2019)

Em relação às taxas máximas de produção de hidrogênio, observa-se, através da Figura 15, que esta foi favorecida na maioria dos reatores (com exceção do R2) pelo pré-tratamento do substrato. Sendo que os reatores R8 ($0,062 \text{ mmol.h}^{-1}$) e R5 ($0,05 \text{ mmol.h}^{-1}$) foram os que obtiveram as maiores taxas com e sem o pré-tratamento do substrato.

Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014) obtiveram R_m igual a $5,040 \pm 1,3 \text{ mL.h}^{-1}$ para a condição de melhor resultado em seus estudos ($A/M = 5$), o que corresponde a aproximadamente $0,225 \text{ mmol.h}^{-1}$. A grande diferença entre a taxa observada pelos pesquisadores supracitados e as taxas encontradas neste estudo está diretamente ligada ao fato do volume reacional utilizado por eles ser aproximadamente 9,1 vezes maior que o deste experimento.

Figura 15 – Taxa máxima de produção de hidrogênio nos reatores anaeróbios em batelada sem (A) e com (B) hidrólise do substrato

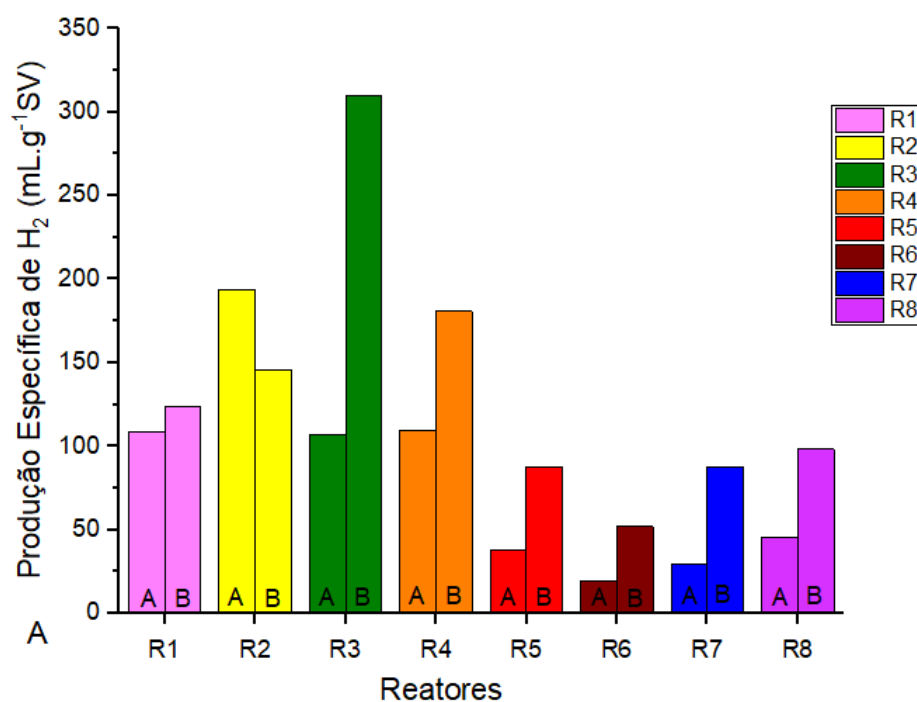


Fonte: Autor (2019)

A produção específica de H₂ foi favorecida pela hidrólise prévia do substrato, com exceção do reator R2 (Figura 16). De uma maneira geral, os reatores com relações A/M iguais a 3,3 e 5 foram os que obtiveram os melhores resultados. Dentre estes, destaca-se o R3 com pré-tratamento do substrato, que atingiu uma produção específica de hidrogênio igual a 309,82 mL.g⁻¹SV.

Os resultados obtidos para a produção específica de hidrogênio se assemelham aos encontrados por Nathoa, Sirisukpoca e Pisutpaisal (2014), que conseguiram as maiores produções específicas para relações A/M mais próximas de 5 (251,3 ± 10 mL.g⁻¹SV). Assim como, os descobertos por Alibardi e Cossu (2016), que atingiram uma produção específica de hidrogênio de 188 ± 2 mL.g⁻¹SV para uma mistura de banana com maçã como substrato.

Figura 16 – Produção específica de hidrogênio nos reatores anaeróbios em batelada sem (A) e com (B) hidrólise do substrato



Fonte: Autor (2019)

Na Tabela 8, apresenta-se um resumo dos principais resultados encontrados para os reatores com e sem pré-tratamento alcalino. Evidencia-se que para ambos os tipos de processo (com e sem prévio tratamento do substrato) houve uma queda na produção específica de hidrogênio com o aumento da relação A/M para valores iguais a 13,3 e 20.

Tabela 8 – Principais resultados obtidos através dos processos de digestão anaeróbia utilizando reatores anaeróbios com e sem tratamento prévio do substrato

Reatores	Relação A/M	Produção Acumulada de H ₂ (mmol)	Taxa Máxima de Produção de H ₂ (mmol.h ⁻¹)	Produção Específica de H ₂ (mL.g ⁻¹ SV)
A	R1	2,19	0,017	108,64
	R2	2,87	0,019	193,85
	R3	2,47	0,020	107,44
	R4	2,12	0,016	109,49
	R5	3,57	0,022	38,00
	R6	1,35	0,019	19,55
	R7	2,57	0,017	29,69
	R8	3,46	0,022	45,38

Continua

Reatores	Relação A/M	Produção Acumulada de H ₂ (mmol)	Taxa Máxima de Produção de H ₂ (mmol.h ⁻¹)	Produção Específica de H ₂ (mL.g ⁻¹ SV)	
B	R1	3,3	2,79	0,020	123,47
	R2	5	2,54	0,016	146,09
	R3	3,3	4,28	0,030	309,82
	R4	5	3,77	0,031	180,64
	R5	13,3	4,79	0,050	87,70
	R6	20	3,24	0,026	51,96
	R7	13,3	4,00	0,034	87,98
	R8	20	6,03	0,061	98,47

Fonte: Autor (2019)

5.3 Análise dos modelos ajustados

Através do programa OriginPro Trial 2019®, construiu-se as curvas dos dados, como podem ser observadas nos resultados da sessão anterior. Posteriormente decidiu-se ajustar a tais curvas, modelos estatísticos que pudessem sintetizar as relações existentes entre as variáveis analisadas. Neste sentido, optou-se pelo ajuste ao modelo do Gompertz modificado que auxilia na interpretação e análise do crescimento da produção acumulativa de H₂ em função do tempo de produção por reator, observando características de inóculo, pH e quantitativo de casca utilizada no experimento. Por conseguinte, obtiveram-se os modelos ajustados conforme pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado dos ajustes do modelo de Gompertz modificado por reator analisado

Reatores	Qui-quadrado reduzido	Coefficiente de determinação (R ²)	R ² ajustado	
A	R1	0,00689	0,99	0,98714
	R2	0,01	0,99	0,99
	R3	0,0073	0,99353	0,99168
	R4	0,01	0,99	0,98
	R5	0,01766	0,98732	0,9837
	R6	0,01	0,93	0,91
	R7	0,01916	0,97337	0,96576
	R8	0,03	0,98	0,98
B	R1	0,00678	0,99197	0,98997
	R2	0,01481	0,98016	0,97449
	R3	0,02089	0,99002	0,98753
	R4	0,01064	0,99353	0,99192
	R5	0,01717	0,99457	0,99321
	R6	0,01104	0,99101	0,98876
	R7	0,02122	0,99	0,9875
	R8	0,04298	0,99123	0,98904

Fonte: Autor (2019)

Levando-se em consideração somente o parâmetro do R^2 na Tabela 9, pode-se inferir que o modelo de Gompertz modificado, ajustado para todos os reatores é válido. Tendo em vista que o parâmetro do R^2 representa o grau percentual da qualidade do ajuste do modelo, e que seu valor em todos os modelos apresentados acima é superior a 93%, constata-se então que os modelos são significativos.

Através da Tabela 9, pode-se observar que todos os parâmetros obtidos e que integram o modelo possuem significância estatística, pois o teste da razão de verossimilhança (Qui-quadrado) é inferior a 0,05 em todos os reatores, o que pode ser corroborado através da Tabela 10, que nos mostra o valor do resultado da ANOVA (análise de variância) para os parâmetros de ajuste dos modelos para cada reator.

Assim, avaliando-se o grau de liberdade, a soma dos quadrados, o quadrado médio e, o teste F dos modelos apresentados na Tabela 10, pode-se inferir que estes conseguem descrever o comportamento da produção de H_2 em função do tempo, considerando o tratamento e o não tratamento do substrato. Observa-se que os modelos para os reatores com tratamento (B) apresentam um melhor ajuste e conseqüentemente menor erro. Desse modo, indica-se que, de forma direta, o tratamento do substrato tem influência representativa nos resultados da obtenção de H_2 .

Tabela 10 – Resultado da ANOVA por ajuste de modelo de cada reator

Reatores	FV	GL	SQ	QM	F	Valor P	Reatores	FV	GL	SQ	QM	F	Valor P		
A	R1	Tratamento	3	17,697	5,899	860,271	2,43.10 ⁻⁹	B	R1	Tratamento	3	33,081	11,027	1633,630	1,77.10 ⁻¹¹
		Resíduo	7	0,048	0,007		Resíduo			8	0,054	0,007			
		Total	10	17,745			Total			11	33,135				
	R2	Tratamento	3	30,311	10,104	1725,02	2,13.10 ⁻¹⁰		R2	Tratamento	3	25,340	8,447	649,744	1,00.10 ⁻⁸
		Resíduo	7	0,041	0,006		Resíduo			8	0,104	0,013			
		Total	10	30,352			Total			11	25,444				
	R3	Tratamento	3	35,318	11,773	1615,86	2,67.10 ⁻¹⁰		R3	Tratamento	3	76,174	25,391	1216,351	5,65.10 ⁻¹¹
		Resíduo	7	0,051	0,007		Resíduo			8	0,167	0,021			
		Total	10	35,369			Total			11	76,341				
	R4	Tratamento	3	20,724	6,908	1028,85	1,27.10 ⁻⁹		R4	Tratamento	3	66,212	22,071	2077,239	6,67.10 ⁻¹²
		Resíduo	7	0,047	0,007		Resíduo			8	0,085	0,011			
		Total	10	20,771			Total			11	66,297				
	R5	Tratamento	3	49,569	16,523	932,750	1,78.10 ⁻⁹		R5	Tratamento	3	111,013	37,004	2160,837	5,74.10 ⁻¹²
		Resíduo	7	0,124	0,018		Resíduo			8	0,137	0,017			
		Total	10	49,693			Total			11	111,150				
	R6	Tratamento	3	9,432	3,144	282,154	1,16.10 ⁻⁷		R6	Tratamento	3	46,700	15,567	1415,152	3,12.10 ⁻¹¹
		Resíduo	7	0,078	0,011		Resíduo			8	0,088	0,011			
		Total	10	9,510			Total			11	46,788				
	R7	Tratamento	3	26,239	8,746	456,898	2,18.10 ⁻⁸		R7	Tratamento	3	69,494	23,165	1090,102	8,67.10 ⁻¹¹
		Resíduo	7	0,134	0,019		Resíduo			8	0,170	0,021			
		Total	10	26,373			Total			11	69,664				
	R8	Tratamento	3	44,638	14,879	581,873	9,27.10 ⁻⁹		R8	Tratamento	3	169,390	56,463	1313,101	4,14.10 ⁻¹¹
		Resíduo	7	0,179	0,026		Resíduo			8	0,344	0,043			
		Total	10	44,817			Total			11	169,734				

FV – Fatores de Variância; GL – Graus de liberdade; SQ – Soma dos quadrados; QM – Quadrado médio; F – Teste de Fisher;

Fonte: Autor (2019)

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos experimentos realizados neste trabalho, pôde-se comprovar a viabilidade do uso da casca de banana prata como fonte de carboidratos para a produção de hidrogênio, obtendo, inclusive, melhores resultados para a produção específica de biohidrogênio ao se comparar com estudos envolvendo outras formas de processamento dos resíduos da bananicultura.

Os processos de digestão anaeróbia ocorreram de forma adequada à obtenção do biohidrogênio, sendo observada a estabilidade do pH do meio. É importante salientar, que não foi detectada a ocorrência da metanogênese e que a fase *lag* não foi identificada durante os ensaios, podendo-se então supor que ocorreu uma adaptação rápida dos microrganismos para a produção de hidrogênio.

Verificou-se também, os efeitos do pré-tratamento alcalino na produção de hidrogênio a partir da utilização da casca de banana prata em condições mesofílicas de temperatura e conclui-se que a utilização deste processo, aumentou a eficiência do consumo de carboidratos, remoção de DQO e produção de hidrogênio em relação à biodigestão sem o tratamento prévio da biomassa.

Além disso, identificou-se que a produção de hidrogênio foi diretamente influenciada pela variação nos valores iniciais da relação A/M dos reatores anaeróbios. Destaca-se que os melhores resultados para produção específica de H₂ foram observados para as menores relações A/M (3,3 e 5). Portanto, presume-se que o aumento da concentração de substrato para as maiores relações A/M (13,3 e 20) inibiu o processo de produção específico de H₂.

Desse modo, ressalta-se a importância de monitoramento das variáveis que possam influenciar a produção de hidrogênio, tais como pH e quantidades de substrato e inóculo. Com isso, pode-se aprimorar o processo de digestão anaeróbia através da seleção de microrganismos com maiores rendimentos de hidrogênio.

7 RECOMENDAÇÕES A TRABALHOS FUTUROS

A partir dos experimentos realizados sugere-se que:

- Sejam avaliadas outras partes da bananeira em consórcio com a casca;
- Avalie-se o tratamento ácido do substrato em comparação ao alcalino;
- Avalie-se a comunidade microbiana dos reatores.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T., DANISH, M. **Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review.** Journal of Environmental Management, v. 206, 330-348, 2018.
- AKINBOMI, J.; TAHERZADEH, M. J. **Evaluation of fermentative hydrogen Ppduction from single and mixed fruit wastes.** Energies, v. 8, p. 4253-4272, 2015.
- ALIBARDI, L.; COSSU, R. **Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products.** Waste Management, v. 47, parte A, p. 67-77, 2016.
- ALONSO, R. M.; RÍO, R. S. del; GARCÍA, M. P. **Thermophilic and mesophilic temperature phase anaerobic codigestion (TPAcD) compared with single-stage co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation.** Biomass and Bioenergy, v. 93, p. 107-115, 2016.
- AMORIM, E. L. C. **Efeito da concentração de glicose e da alcalinidade na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2009.
- AMORIM, N. C. S.; ALVES, I.; MARTINS, J. S.; AMORIM, E. L. C. **Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 3, p. 603-612, 2014.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association. Washington, DC, 2005.
- AVACI, A. B.; SOUZA, S. N. M.; CHAVES, L. I.; NOGUEIRA, C. E. C.; NIEDZIALKOSKI, R. K.; SECCO, D. **Avaliação econômico-financeira da microgeração de energia elétrica proveniente de biogás da suinicultura.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 17, n. 4. 2013.
- BAÊTA, B. E. L.; LIMA D. R. S.; BALENA FILHO, J. G.; ADARME, O. F. H.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F. de. **Evaluation of hydrogen and methane production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysates by two-stage anaerobic digestion process.** Bioresource Technology, v. 218, p. 436-446, 2016.
- BARCA, C.; SORIC, A.; RANAVA, D.; GIUDICI-ORTICONI, M.-T; FERRASSE, J.-H. **Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: A review.** Bioresource Technology, v. 185, p. 386-398, 2015.
- BARROS, A. R.; AMORIM, E. L. C.; REIS, C. M.; SHIDA, G. M.; SILVA, E. L. **Biohydrogen production in anaerobic fluidized bed reactors: Effect of support material and hydraulic retention time.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p 3379–3388, 2010.
- BASAK, B.; FATIMA, A.; JEON B.-H.; GANGULY, A.; CHATTERJEE, P. K.; DEY, A. **Process kinetic studies of biohydrogen production by co-fermentation of fruit-vegetable**

wastes and cottage cheese whey. Energy for Sustainable Development. v. 47, p. 39–52, 2018.

BONG, C. P. C.; LIM, L. Y.; LEE, C. T.; KLEMEŠ, J. J.; HO, C. S.; HO, W. S. **The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion** – a review. Journal of Cleaner Production, v. 172, p.1545-1558, 2018.

BRAGA, J. K.; SOARES, L. A.; MOTTERAN, F.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A. **Effect of 2-bromoethanesulfonate on anaerobic consortium to enhance hydrogen production utilizing sugarcane bagasse.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 48, p 22812–22823, 2016.

BUNDHOO, Z. M. A. **Effects of microwave and ultrasound irradiations on dark fermentative bio-hydrogen production from food and yard wastes.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 7, p. 4040-4050, 2017.

CABROL, L.; MARONE, A. TAPIA-VENEGAS, E.; STEYER, J-P.; RUIZ-FILIPPI, G.; TRABLY, E. **Microbial ecology of fermentative hydrogen producing bioprocesses: useful insights for driving the ecosystem function.** FEMS Microbiology Reviews, v. 41, n. 2, p. 158–181, 2017.

ÇELİK, D.; YILDIZ, M. **Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 36, p. 23395-23401, 2017.

CHAN, P. C.; TOLEDO, R. A.; SHIN, H. **Anaerobic co-digestion of food waste and domestic wastewater** – Effect of intermittent feeding on short and long chain fatty acids accumulation. Renewable Energy, v. 124, p. 129-135, 2018.

CHANAKYA, H. N.; SREESHA, M. **Anaerobic retting of banana and arecanut wastes in a plug flow digester for recovery of fiber, biogas and compost.** Energy for Sustainable Development, v. 16, p. 231–235, 2012.

CHANDEL, A. K.; CHAN, E. S.; RUDRAVARAM, R.; NARASU, M. L.; RAO, L. V.; RAVINDRA, P. **Economics and environmental impact of bioethanol production technologies:** An appraisal. Biotechnology and Molecular Biology Review. v. 2, n. 1, p. 32-44, 2007.

CHANDOLIAS, K.; PARDAEV, S.; TAHERZADEH, M. J. **Biohydrogen and carboxylic acids production from wheat straw hydrolysate.** Bioresource Technology, v. 216, p. 1093-1097, 2016.

CHENG, H.-H.; WHANG, L.-M.; CHUNG, M.-C; CHAN, K.-C. **Biological hydrogen and methane production from bagasse bioethanol fermentation residues using a two-stage bioprocess.** Bioresource Technology, v. 210, p. 49-55, 2016.

CHENG, H.-H.; WHANG, L.-M.; WU, C.-W.; CHUNG, M.-C. **A two-stage bioprocess for hydrogen and methane production from rice straw bioethanol residues.** Bioresource Technology, v. 113, p. 23–29, 2012.

CHERNICHARO, C. A. **Reatores anaeróbios**. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. v.5, Departamento de Engenharia Sanitária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2007.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, P. J.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. **Sugarcane vinasse: environmental implications of its use**. Waste Management, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, 2013.

CHU, C.; XU, K.-Q.; LI, Y.-Y. INAMORI, Y. **Hydrogen and methane potential based on the nature of food waste materials in a two-stage thermophilic fermentation process**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n.14, p. 10611-10618, 2012.

CISNEROS-PÉREZ, C.; ETCHEBEHERE, C.; CELIS, L. B.; CARRILLO-REYES, J.; ALATRISTE-MONDRAGÓN, F.; RAZO-FLORES, E. **Effect of inoculum pretreatment on the microbial community structure and its performance during dark fermentation using anaerobic fluidized-bed reactors**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 15, p. 9589-9599, 2017.

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

CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A.; LUCAS JUNIOR, J.; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. **Biodigestão de efluentes**. In: Cortez, L. A. B., LORA, E. S. (Ed). Biomassa para Energia. Editora da UNICAMP, Campinas, p. 493-529.

CUI, M.; SHEN, J. **Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 1, p. 1120-1124, 2012.

DAREIOTI, M. A.; VAVOURAKI, A. I.; KORNAROS, M. **Effect of pH on the anaerobic acidogenesis of agroindustrial wastewaters for maximization of bio-hydrogen production: A lab-scale evaluation using batch tests**. Bioresource Technology, v. 162, p. 218-227, 2014.

DE CORATO, U.; DE BARI, I.; VIOLA, E.; PUGLIESE, M. **Assessing the main opportunities of integrated biorefining from agrobioenergy co/by-products and agroindustrial residues into high-value added products associated to some emerging markets: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 88, p. 326–346, 2018.

DE GIOANNIS, G.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R. **A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions**. Waste Management, v. 33, n. 6, p. 1345–1361, 2013.

DONOSO-BRAVO, A.; MAILIER, J.; MARTIN, C.; RODRÍGUEZ, J.; ACEVES-LARA, A.; WOUWER, A. V. **Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review**. Water Research, v. 45, n. 17, p. 5347-5364, 2011.

- DUAN, Z.; BOURNAZOU, M. N. C.; KRAVARIS, C. **Dynamic model reduction for two-stage anaerobic digestion processes**. Chemical Engineering Journal, v. 327, p. 1102-1116, 2017.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. **Colorimetric method for determination of sugars and related substances**. Analytical Chemistry, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.
- EDWIGES, T.; FRARE, L.; MAYER, B.; LINS, L.; TRIOLO, J. M.; FLOTATS, X.; COSTA, M. S. S. M. **Influence of chemical composition on biochemical methane potential of fruit and vegetable waste**. Waste Management, v. 71, p. 618-625, 2018.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, EMBRAPA. **Agroindústria familiar** (Documento). Organização: TORREZAN, Renata. CASCELLI, Sônia Maria Ferreira. DINIZ, Janaína Deane de Abreu Sá, Brasília, 51 p, 2017.
- ESTEVAM, A.; ARANTES, M. K.; ANDRIGHETO, C.; FIORINI, A.; SILVA, E. A.; ALVES, H. J. **Production of biohydrogen from brewery wastewater using Klebsiella pneumoniae isolated from the environment**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 9, p. 4276-4283, 2018.
- FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. **Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source**. Energy Conversion and Management, v. 75, p. 603-608, 2013.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; ZAIAT, M.; GUPTA, M.; ELBESHIBISHY, E. HAFEZ, H.; NAKHLA, G. **Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UANPBR)**. Bioresource Technology, v. 164, p. 371-379, 2014.
- FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE ALAGOAS, FIEA. **Trajatória da Indústria em Alagoas: 1850/2017**. Instituto Euvaldo Lodi. 1. ed. Maceió: FIEA, 171 p, 2018.
- GABHANE, J.; WILLIAM, S. P. M. P.; GADHE, A.; RATH, R.; VAIDYA, A. N.; WATE, S. **Pretreatment of banana agricultural waste for bio-ethanol production: Individual and interactive effects of acid and alkali pretreatments with autoclaving, microwave heating and ultrasonication**. Waste Management, v. 34, n. 2, p. 498-503, 2014.
- GHIMIRE, A.; SPOSITO, F.; FRUNZO, L.; TRABLY, E.; ESCUDIÉ, R.; PIROZZI, F.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G. **Effects of operational parameters on dark fermentative hydrogen production from biodegradable complex waste biomass**. Waste Management, v. 50, p. 55-64, 2016.
- GHIMIRE, A.; FRUNZO, L.; PIROZZI, F.; TRABLY, E.; ESCUDIÉ, R.; LENS, P. N. L.; ESPOSITO, G. **A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products**. Applied Energy, v. 144, p. 73-95, 2015.
- GIROTTI, F.; ALIBARDI, L.; COSSU, R. **Food waste generation and industrial uses: A review**. Waste Management, v. 45, p. 32-41, 2015.

GÓMEZ, X.; MORÁN, A.; CUETOS, M. J.; SÁNCHEZ, M. E. **The production of hydrogen by dark fermentation of municipal solid wastes and slaughterhouse waste: A two-phase process.** *Journal of Power Sources*, v. 157, n. 2, p. 727-732, 2006.

GOVINDAN, K. **Sustainable consumption and production in the food supply chain: A conceptual framework.** *International Journal of Production Economics*, v. 195, p. 419-431, 2018.

GUERRERO, A. B.; AGUADO, P. L.; SÁNCHEZ, J.; CURT, M. D. **GIS-Based assessment of banana residual biomass potential for ethanol production and power generation: a case study.** *Waste and Biomass Valorization*, v. 7, n. 2, p. 405-415, 2016.

GUERRERO, A. B.; BALLESTEROS, I.; BALLESTEROS, M. **Optimal conditions of acid-catalysed steam explosion pretreatment of banana lignocellulosic biomass for fermentable sugar production.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 92, n. 9, p. 2351-2359, 2017.

GUNASEELAN, V. N. **Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks.** *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 4, p. 389-399, 2004.

GUO, X. M.; TRABLY, E.; LATRILLE, E.; CARRERE, H.; STEYER, J.-P. **Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: Role of butyrate and lactate pathways.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 14, p. 7476-7485, 2014.

HANBY, V. I. **Combustion and Pollution Control in Heating Systems.** Springer-Verlag London, 1994.

HAOSAGUL, S.; BOONYAWANICH, S.; PISUTPAISAL, N. **Biomethane production from co-fermentation of agricultural wastes.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 11, p. 5355-5364, 2019.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, IAL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** Cordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglia, ed.4 ed., 1. ed digital. São Paulo, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **Panorama.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/panorama>>. Acesso em: 25 de nov. 2019.

_____. **Levantamento sistemático da produção agrícola – Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil.** IBGE, Rio de Janeiro, 2017.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA, IPEA - **O perfil da agroindústria rural no Brasil - Uma análise com base nos dados do Censo Agropecuário 2006: Relatório de Pesquisa, Brasília, 2013.** Disponível em <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/130319_relatorio_perfil_agroindustria.pdf> Acesso em: 03 de Mar. 2018.

INTANOO, P.; SUTTIKUL, T.; LEETHOCHAWALIT, M.; GULARI, E.; CHAVADEJ, S. **Hydrogen production from alcohol wastewater with added fermentation residue by na**

anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) under thermophilic operation. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, p 9611-9620, 2014.

JANG, H. M.; CHOI, Y.-K.; KAN, E. **Effects of dairy manure-derived biochar on psychrophilic, mesophilic and thermophilic anaerobic digestions of dairy manure.** Bioresource Technology, v. 250, p. 927-931, 2018.

JENA, S. P.; MISHRA, S.; ACHARYA, S. K.; MISHRA, S. K. **An experimental approach to produce biogas from semi dried banana leaves.** Sustainable Energy Technologies and Assessments, v.19, p. 173–178, 2017.

KAMDEM, I.; HILIGSMANN, S.; VANDERGHEM, C.; BILIK, I.; PAQUOT, M.; THONART, P. **Comparative biochemical analysis during the anaerobic digestion of lignocellulosic biomass from six morphological parts of Williams Cavendish banana (Triploid Musa AAA group) plants.** World Journal of Microbiology & Biotechnology, v. 29, n. 12, p. 2259-2270, 2013.

KAPDAN, I. K.; KARGI, F. **Bio-hydrogen production from waste materials.** Enzyme and Microbial Technology, v. 38, n. 5, p. 569–582, 2006.

KHAN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GUO, J.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; WANG, J. **Biohydrogen production from anaerobic digestion and its potential as renewable energy.** Renewable Energy, v. 129, part B, p. 754-768, 2018.

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

KOUTINAS, A.; KANELLAKI, M.; BEKATOROU, A.; KANDYLIS, P.; PISSARIDI, K.; DIMA, A.; BOURA, K.; LAPPA, K.; TSAFRAKIDOU, P.; STERGIOU, P.-Y.; FOUKIS, A.; GKINI, O. A.; PAPAMICHAEL, E. M. **Economic evaluation of technology for a new generation biofuel production using wastes.** Bioresource Technology, v. 200, p. 178-185, 2016.

KVESITADZE, G.; SADUNISHVILI, T.; DUDAURI, T.; ZAKARIASHVILI, N.; PARTSKHALADZE, G.; UGREKHELIDZE, V.; TSIKLARI, G.; METREVELI, B.; JOBAVA, M. **Two-stage anaerobic process for bio-hydrogen and bio-methane combined production from biodegradable solid wastes.** Energy, v. 37, n. 1, p. 94-102, 2012.

LAY, C.-H.; WU, J.-H.; HSIAO, C.-L.; CHANG, J.-J.; CHEN, C.-C.; LIN, C.-Y. **Biohydrogen production from soluble condensed molasses fermentation using anaerobic fermentation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 24, p. 13445-13451, 2010.

LAZARO, C. Z.; PERNA, V.; ETCHEBEHERE, C.; VARESCHE, M. B. A. **Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 12, p. 6407–6418, 2014.

LEGRAS, J.-L.; MERDINOGLU, D.; CORNUET, J.-M.; KARST, F. **Bread, beer and wine: Saccharomyces cerevisiae diversity reflects human history.** Journal of Molecular Ecology: Wiley Online Library, v. 16, n. 10. p. 2091-2102, 2007.

LI, J.; LI, B.; ZHU, G.; REN, N.; BO, L.; HE, J. **Hydrogen production from diluted molasses by anaerobic hydrogen producing bacteria in an anaerobic baffled reactor (ABR).** International Journal of Hydrogen Energy. London, v. 32, n. 15, p. 3274–3283, 2007.

LI, Y.; HU, Q.; CHEN, C.-H.; WANG, X.-L.; GAO, D.-W. **Performance and microbial community structure in an integrated anaerobic fluidized-bed membrane bioreactor treating synthetic benzothiazole contaminated wastewater.** Bioresource Technology, v. 236, p. 1–10, 2017.

LI, Y.; ZHANG, Z.; ZHU, S.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, T.; ZHANG, Q. **Comparison of bio-hydrogen production yield capacity between asynchronous and simultaneous saccharification and fermentation processes from agricultural residue by mixed anaerobic cultures.** Bioresource Technology, v. 247, p. 1210–1214, 2018.

LIU, Y.; MA, S.; HUANG, L.; WANG, S.; LIU, G.; YANG, H.; ZHENG, D.; CHENG, J.; XU, Z.; DENG, L. **Two-step heating mode with the same energy consumption as conventional heating for enhancing methane production during anaerobic digestion of swine wastewater.** Journal of Environmental Management, v. 309, p. 301-307, 2018.

MAINTINGUER, S. I. **Obtenção e caracterização filogenética de consórcio bacteriano utilizado em reator anaeróbico em batelada aplicado à produção de hidrogênio.** 167 f. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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.

MARZO, C.; DÍAZ, A. B.; CARO, I.; BLANDINO, A. **Valorization of agro-industrial wastes to produce hydrolytic enzymes by fungal solid-state fermentation.** Waste Management & Research, v. 37, n. 2, p. 149–156, 2019.

MAZARELI, R. C. S.; DUDA, R. M.; LEITE, V. D.; OLIVEIRA, R. A. **Anaerobic co-digestion of vegetable waste and swine wastewater in high-rate horizontal reactors with fixed bed.** Waste Management, v. 52, p. 112-121, 2016.

NATHOA, C.; SIRISUKPOCA, U.; PISUTPAISAL, N. **Production of Hydrogen and Methane from Banana Peel by Two Phase Anaerobic Fermentation.** Energy Procedia, v. 50, p. 702-710, 2014.

NOBLECOURT, A.; CHRISTOPHE, G.; LARROCHE, C.; FONTANILLE, P. **Hydrogen production by dark fermentation from pre-fermented depackaging food wastes:** Bioresource Technology, v. 247, p.864–870, 2018.

OKUDOH, V.; TROIS, C.; WORKNEH, T.; SCHMIDT, S. **The potential of cassava biomass and applicable Technologies for sustainable biogas production in South Africa: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 1035–1052, 2014.

OZOEGWU, C. G.; EZE, C.; ONWOSI, C. O.; MGBEMENE, C. A.; OZOR, P. A. **Biomass and bioenergy potential of cassava waste in Nigeria: Estimations based partly on rural-level garri processing case studies.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 625-638, 2017.

PANIAGUA, C. E. S. **O uso da farinha da casca de banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

PARK, M. J.; JO, J. H.; PARK, D.; LEE, D. S.; PARK, J. M. **Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, n. 12, p 6194-6202, 2010.

PARRA-OROBIO, B. A.; DONOSO-BRAVO, A.; RUIZ-SÁNCHEZ, J. C.; VALENCIA-MOLINA, K. J.; TORRES-LOZADA, P. **Effect of inoculum on the anaerobic digestion of food waste accounting for the concentration of trace elements.** *Waste Management*, v. 71, p. 342-349, 2018.

PATEL, S. K. S.; PUROHIT, H. J.; KALIA, V. C. **Dark fermentative hydrogen production by defined mixed microbial cultures immobilized on ligno-cellulosic waste materials.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 19, p. 10674-10681, 2010.

PATEL, S. K. S.; KUMAR, P.; MEHARIYA, S.; PUROHIT, H. J.; LEE, J. K.; KALIA, V. C. **Enhancement in hydrogen production by co-cultures of *Bacillus* and *Enterobacter*.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 14663-1468, 2014.

PERIMENIS, A.; NICOLAY, T.; LECLERCQ, M.; GERIN, P. A. **Comparison of the acidogenic and methanogenic potential of agroindustrial residues.** *Waste Management*, v. 72, p. 178-185, 2018.

RAFIEENIA, R.; GIROTTO, F.; PENG, W.; COSSU, R.; PIVATO, A.; RAGA, R.; LAVAGNOLO, M. C. **Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions.** *Waste Management*, v. 59, p. 194-199, 2017.

REDONDAS, V.; GÓMEZ, X.; GARCÍA, S.; PEVIDA, C.; RUBIERA, F.; MORÁN, A.; PIS, J. J. **Hydrogen production from food wastes and gas post-treatment by CO₂ adsorption.** *Waste Management*, v. 32, p. 60-66, 2012.

REN21 – RENEABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21st CENTURY. **Advancing the global renewable energy transition.** Paris: REN21 Secretariat, 2018.

REVERBERI, A. P.; KLEMES, J. J.; VARBANOV, P. S.; FABIANO, B. **A review on hydrogen production from hydrogen sulphide by chemical and photochemical methods.** *Journal of Cleaner Production*, v. 136, parte B, p. 72-80, 2016.

REYNOLDS, C.; GOUCHER, L.; QUESTED, T.; BROMLEY, S.; GILLICK, S.; WELLS, V. K.; EVANS, D.; KOH, L.; KANYAMA, A. C.; KATZEFF, C.; SVENFELT, Å.; JACKSON, P. **Review: Consumption-stage food waste reduction interventions – What works and how to design better interventions.** *Food Policy*, v. 83, p. 7-27, 2019.

SANTOS, S. C.; ROSA, P. R. F.; SAKAMOTO, I. K.; VARESCHE, M. B. A.; SILVA, L. S. **Continuous thermophilic hydrogen production and microbial community analysis from anaerobic digestion of diluted sugar cane stillage.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 17, p. 9000-9011, 2014.

SENGODAN, S.; LAN, R.; HUMPHREYS, J.; DU, D.; XU, W.; WANG, H.; TAO, S. **Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, n. 1, p. 761-780, 2018.

SHIDA, G. M.; BARROS, A. R.; REIS, C. M.; AMORIM, E. L. C.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. **Long-term stability of hydrogen and organic acids production in an anaerobic fluidized-bed reactor using heat treated anaerobic sludge inoculum.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 9, p. 3679-3688, 2009.

SINGHANIA, R. R.; CHRISTOPHE, G.; PERCHET, G.; TROQUET, J.; LARROCHE, C. **Immersed membrane bioreactors: an overview with special emphasis on anaerobic bioprocesses.** *Bioresource Technology*, v. 122, p. 171–180, 2012.

SIVAGURUNATHAN, P.; KUMAR, G.; MUDHOO, A.; RENE, E. R.; SARATALE, G. D.; KOBAYASHI, T.; XU, K.; KIM, S-H.; KIM, D-H. **Fermentative hydrogen production using lignocellulose biomass: An overview of pre-treatment methods, inhibitor effects and detoxification experiences.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, 28–42, 2017.

SOARES, L. A.; RABELO, C. A. B. S.; SAKAMOTO, I. K.; DELFORNO, T. P.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A. **Metagenomic analysis and optimization of hydrogen production from sugarcane bagasse.** *Biomass and Bioenergy*, v. 117, p. 78–85, 2018.

TORQUATO, L. D. M.; PACHIEGA, R.; CRESPI, M. S.; NESPECA, M. G.; OLIVEIRA, J. E.; MAINTINGUER, S. I. **Potential of biohydrogen production from effluents of citrus processing industry using anaerobic bacteria from sewage sludge.** *Waste Management*, v. 59, p. 181-193, 2017.

VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. **Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, p. 197-229, 2013.

WANG, X.; JIN, B. **Process optimization of biological hydrogen production from molasses by a newly isolated *Clostridium butyricum* W5.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 107, n. 2, p. 138–144, 2009.

WINSOR, C. P. **The Gompertz curve as a growth curve.** Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 18, n. 1, p. 1-8, 1932.

WOBIWO, F. A.; EMAGA, T. H.; FOKOU, E.; BODA, M.; GILLET, S.; DELEU, M.; RICHEL, A.; GERIN, P. A. **Comparative biochemical methane potential of some varieties of residual banana biomass and renewable energy potential.** Biomass Conversion and Biorefinery, v.7, n. 2, p. 167-177, 2017.

YASIN, N. H. M.; MUMTAZ, T.; HASSAN, M. A.; RAHMAN, N.'A. A. **Food waste and food processing waste for biohydrogen production: A review.** Journal of Environmental Management v. 130, 375-385, 2013.

ZAMAN, A. U. **A comprehensive study of the environmental and economic benefits of resource recovery from global waste management systems.** Journal of Cleaner Production, v. 124, p. 41-50, 2016.

ZHANG, B.; HE, P. J.; YE, N. F.; SHAO, L. M. **Enhanced isomer purity of lactic acid from the non-sterile fermentation of kitchen wastes.** Bioresource Technology, v. 99, p. 855–862, 2008.

ZHANG, C.; LI, J.; LIU, C.; LIU, X.; WANG, J.; LI, S.; FAN, G.; ZHANG, L. **Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion.** Bioresource Technology, v. 149, p. 353–358, 2013.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; PAN, J.; JENKINS, B. M. **Anaerobic digestion of saline creeping wild ryegrass for biogas production and pretreatment of particleboard material.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1582–1588, 2009.

ZIELIŃSKI, M.; KORZENIEWSKA, E.; FILIPKOWSKA, Z.; DĘBOWSKI, M.; HARNISZ, M.; KWIATKOWSKI, R. **Biohydrogen production at low load of organic matter by psychrophilic bacteria.** Energy, v. 134, p. 1132-1139, 2017.