

Biodigestão anaeróbia de polímero orgânico de fécula de mandioca

Anaerobic digestion of cassava starch-based organic polymer

Paulo A. Cremonez^{1,*}, Joel G. Teleken², Armin Feiden¹, Eduardo de Rossi¹, Samuel M. de Souza¹, Jhony Teleken³, Jonathan Dieter² e Jhonatas Antonelli¹

¹ Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE-Campus Cascavel), Paraná, Brasil. Pós-graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Departamento de Ciências Agrárias. Rua Universitária, 2069, CEP: 85.819-130, Bairro Faculdade, Cascavel - PR, Brasil;

² Universidade Federal do Paraná (UFPR-Setor Palotina), R. Pioneiro, 2153, CEP: 85.950-000, Bairro Jardim Dallas, Palotina - PR, Brasil;

³ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC-Campus Trindade), Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, Santa Catarina, 88040-900, Brasil.

(*E-mail: pa.cremonez@gmail.com)

<http://dx.doi.org/10.19084/RCA15028>

Recebido/received: 2015.03.05

Aceite/accepted: 2015.06.10

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo realizar o processo de biodigestão anaeróbia de material plástico polimérico biodegradável à base de fécula de mandioca, utilizando-se de biodigestores de escala laboratorial com modo de operação batelada. Utilizou-se água residual estabilizada de suinocultura como matéria-prima e copos plásticos biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca para a produção de biogás. A experiência foi desenvolvida utilizando-se estufas em condição mesófila, onde se realizaram 4 tratamentos garantindo a entrada total de 0, 40, 120 e 200 g de material biodegradável nos reatores de cada tratamento, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que polímeros biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca (PBM), apresentam elevada biodegradabilidade (taxas de remoção de STV e DQO de até 75,2% e 79,3%, respectivamente) se submetidos a biodigestão anaeróbia em fase mesófila. A elevada produção de biogás em curto período temporal é outro fator a destacar observando-se produções de até 1274 ml gSTV⁻¹. Pela característica de fácil degradabilidade do material, elevadas concentrações de PBM sob biodigestão podem proporcionar acidificação do reator pela elevada produção de ácidos voláteis como ocorrido nos reatores dos tratamentos de adição de 120 e 200 g de PBM.

Palavras-chave: biocombustíveis, biodegradação, bioenergia, biogás, resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The present work aimed to perform the process of anaerobic digestion of biodegradable polymeric material based on cassava starch, by using laboratory-scale digesters running on batch operation. We used stabilized swine wastewater as raw material and degradable plastic cups made from cassava starch for the production of biogas. The experiment was carried out in greenhouses under mesophilic conditions. Four treatments were performed, received concentrations of 12.5, 37.5 and 62.5 g.L⁻¹, which provided a total input of 40, 120 and 200 g of biodegradable material in the reactors of each treatment, respectively. From the partial results obtained, it was possible to conclude that biodegradable cassava starch-based polymers show high biodegradability when subjected to anaerobic digestion in mesophilic phase. The elevated production of biogas in a short time span is another remarkable factor. Due to the easy degradability of the material, high concentrations of polymeric material under digestion may cause reactor acidification with the increased production of volatile acids.

Keywords: agro-industrial waste, bioenergy, biofuels, biogas, biodegradation.

INTRODUÇÃO

Entre as fontes para produção de energia com maior potencial para os próximos anos encontra-se a biomassa, que além de considerada uma das

principais alternativas para diversificação da atual matriz energética, proporciona a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis (Neto *et al.*, 2010).

Entre as principais formas de conversão da biomassa, destaca-se o processo de biodigestão anaeróbia, que tem sido amplamente utilizado como alternativa para remoção de elevadas concentrações de matéria orgânica presentes em resíduos e polímeros orgânicos (Nielsen e Angelidaki, 2008).

O uso de embalagens e materiais plásticos tem aumentado consideravelmente no mundo todo, atingindo 100 milhões de toneladas produzidas ao ano. Esses materiais formados por polímeros são muito resistentes à degradação e se descartados de forma incorreta podem culminar em sérios danos ao ambiente (Torikai e Hasegawa, 1999; Reddy *et al.*, 2003; Rosa *et al.*, 2004).

Polímeros biodegradáveis são materiais de fácil degradação que geram dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), água e biomassa pela ação de fungos, bactérias ou algas (Rosa *et al.*, 2004). Outra característica interessante em relação a esta classe de compostos é a sua origem renovável (Chandra e Rustgi, 1998). Entre as matérias-primas potenciais para produção de bio-polímeros, o amido é um material abundante e encontrado em praticamente todas as regiões do globo. Este polissacarídeo é composto de basicamente dois polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina, sendo que o primeiro apresenta uma conformação linear, enquanto o segundo se mostra em conformação altamente ramificada. Variações nos tratamentos e proporções destes compostos podem resultar diretamente em variações bruscas nas propriedades físico-químicas e funcionais dos grânulos de amido (Ellis *et al.*, 1998; Shimazu *et al.*, 2007).

A fécula de mandioca apresenta uma estrutura química que pode ser alterada por diversos métodos físicos, enzimáticos e químicos que transformam a fécula nativa em produtos com diferentes propriedades. Variando-se a intensidade de aplicação destes processos, diversos produtos podem ser obtidos, como os acetilatos, muito utilizados na confecção de tecidos e filmes biodegradáveis (Veiga *et al.*, 1995; Franco *et al.*, 2001; Cereda *et al.*, 2003). Apesar da garantia de que compostos desta natureza apresentem alta degradabilidade, poucos estudos são realizados avaliando-se processos, condições e períodos necessários para degradação completa destes materiais.

Perante este cenário, o objetivo geral desta pesquisa foi avaliar o processo de biodigestão anaeróbia

de material (PBM), com diluição em água residual de suinocultura (ARS), utilizando-se de biodigestores de escala laboratorial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Local da experiência

A experiência foi conduzida na cidade de Palotina-PR, localizado na região do Vale do Piquiri, com latitude de 24°18' Sul; longitude 53°55' Oeste e altitude de 310 metros. O clima é subtropical (Cfa), segundo a classificação de Köppen, sem estação seca definida (IAPAR, 2006).

Substratos para digestão

Utilizou-se água residual de suinocultura (ARS), já digerida e estabilizada por processo de biodigestão, como diluente de copos plásticos biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca. A ARS utilizada foi estabilizada para que não interfira de forma acentuada na produção de biogás e nas eficiências de remoção de material orgânico referente aos PBM. Os copos foram cedidos por uma empresa especializada na produção de materiais poliméricos biodegradáveis à base de amido e fécula, a qual possui intuito de produzir materiais que apresentem alta biodegradabilidade. Para a condução da experiência os copos foram triturados em processador até atingirem tamanho de partículas iguais ou inferiores a 2,0 cm.

A água residual de suinocultura foi obtida em um empreendimento de criação de suínos com capacidade para até 900 animais, localizado no município de Palotina-PR, Brasil. O material foi retirado da saída do biodigestor, acondicionado em recipientes de polietileno e mantido sob refrigeração até o momento do uso.

Inóculo

O inóculo utilizado no início da experiência foi obtido em propriedade localizada no município Marechal Candido Rondon-PR, Brasil, proveniente de biodigestor modelo canadense, operado com resíduos líquidos de suinocultura. Optou-se por 20% (v/v) de inóculo do volume total do reator, baseando-se em estudos realizados por Sánchez *et al.* (2001).

Biodigestores e gasômetros em escala laboratorial

Para a condução do processo de digestão anaeróbia empregaram-se reatores com única alimentação

batelada em escala laboratorial construídos basicamente em PVC, com medidas de 100 mm de diâmetro e 500 mm de altura, respeitando as proporções 5:1 (altura:diâmetro). A partir destas medidas, obtve-se volume total de aproximadamente 4 L.

Os biodigestores de operação batelada apresentam sistema simples e de menor exigência operacional, pois é abastecido apenas uma vez mantendo-se o processo de digestão por um período que seja conveniente (Deganutti *et al.*, 2002). Esta câmara de fermentação comportou a mistura do material orgânico em anaerobiose, onde as bactérias metanogênicas atuaram na produção de biogás. Delimitou-se como volume útil de trabalho no reator o volume de 3,20 litros, respeitando-se os 20% do volume total. O abastecimento do biodigestor foi realizado apenas uma vez no início do processo.

Foram realizados 4 tratamentos visando comparar a eficiência da remoção de sólidos, demanda química de oxigênio e produção de biogás. O primeiro tratamento conteve apenas resíduo de suíno estabilizado, enquanto que os outros tratamentos receberam concentrações de 12,5, 37,5 e 62,5 g.L⁻¹ de sólidos totais (ST), garantindo a entrada total de 40, 120 e 200 g de material biodegradável (ST) nos reatores de cada tratamento, respectivamente.

Os gasômetros, assim como os reatores, foram confeccionados em PVC, sendo que estes apresentavam configuração de 100 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento. Os mesmos foram embocados em canos de 150 mm obtendo a sua vedação através de selos de solução salina acidificadas, ao passo que os gasômetros e suas guias foram parcialmente imersos em tanques com essa solução. A solução ácida continha 25% (v/v) de cloreto de sódio e 3% (v/v) de ácido sulfúrico tem a função de evitar o escape do biogás e impedir a dissolução do dióxido de carbono (CO₂) presente no gás gerado (Larsen, 2009). A ligação dos reatores aos seus respectivos gasômetros se deu através de conexões de PVC e mangueiras siliconadas. A tomada de gás era realizada por conexão T acoplada à mangueira. O volume de biogás gerado nos gasômetros foi medido a partir do deslocamento vertical dos gasômetros e posterior correção para condições normais de temperatura e pressão (CNTP) conforme metodologia anteriormente utilizada por Aquino *et al.* (2007).

Os reatores foram mantidos em duas incubadoras sob a temperatura média de 35 °C (±1,0 °C). As

incubadoras foram confeccionadas com casco térmico e termostato digital marca FullGauge®, modelo TIC-17RGTi, para o controle da temperatura e definição de *set-point* juntamente com um segundo termômetro digital independente com objetivo de monitorar a temperatura interna das estufas. Todo o sistema de captação do efluente digerido e coleta do biogás foram construídos externamente às estufas. Mantiveram-se as demais propriedades disponíveis como: diferencial, atraso de ligação à saída, *offset*, mínimo e máximo *setpoint*, no modo padronizado de fábrica. O esquema construtivo dos reatores e gasômetros pode ser visualizado a partir da Figura 1.

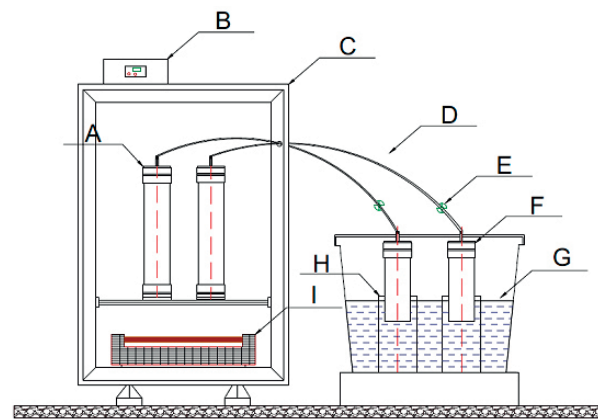


Figura 1 - Esquema construtivo dos reatores e gasômetros, sendo: a) reatores PVC 100 mm; b) termostato para controle de temperatura; c) estufa caseira; d) mangueira de silicone de 1"; e) conexão para tomada de gás; f) gasômetro PVC 100 mm; g) selo d'água; h) guia dos gasômetros; i) aquecedor.

Parâmetros de tratamento

A ARS juntamente com o inóculo foram submetidos a análises de pH, Alcalinidade Total (AT), Acidez Volátil (AV) e Sólidos Totais (ST), visando-se a análise e estabelecimento da composição e proporção da mistura para que a biodigestão ocorresse de forma eficiente. Para os materiais a serem digeridos, avaliou-se ainda Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais Fixos (STF), Acidez Volátil (AV), Alcalinidade Total (AT), Alcalinidade Parcial (AP) e Alcalinidade Intermediária (AI). Todas as análises realizadas no material de entrada do reator também foram efetuadas em amostras coletadas na saída deste, tornando possível o estudo, a comparação e a avaliação da eficiência de todas as repetições dos tratamentos a partir de metodologias descritas por APHA (1995) e Silva (1977) (Quadro 1).

Quadro 1 - Métodos empregues para determinação dos parâmetros

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico (4500-H* / APHA, 1995)
DQO	Colorimétrico (5220-D / APHA, 1995)
ST	Gravimétrico (2540-B / APHA, 1995)
STV	Gravimétrico (2540-E / APHA, 1995)
STF	Gravimétrico (2540-E / APHA, 1995)
AV	Volumétrico (Silva, 1977)
AT	Volumétrico (Silva, 1977)
AP	Volumétrico (Silva, 1977)
AI	Volumétrico (Silva, 1977)

Estipulou-se para avaliação do trabalho a realização de Tempo de Retenção Hidráulica de 8 dias em operação batelada sem agitação. Esse TRH foi estabelecido ao fato que a água residuária de suinocultura apresentou concentração de sólidos relativamente baixa aos valores usualmente utilizados em operações batelada e o resíduo proveniente da moagem dos copos biodegradáveis apresentam segundo literatura consultada, alta solubilidade e capacidade de degradação superior se comparado a seus relativos inorgânicos (Alves *et al.*, 2012).

Caracterização do gás

Para o atual estudo recolheu-se o biogás dos reatores através de recipiente amostrador e utilizou-se método de lavagem de biogás em solução alcalina a partir de kit específico de biogás (mini-orsat), composto basicamente de seringa de vidro acoplada por meio de suporte a outra seringa contendo solução alcalina. O kit da empresa AlfaKit® com metodologia utilizada pela rede oficial de laboratórios de solos da EMBRAPA apresenta precisão de 2,5% e tem por finalidade atender proprietários de biodigestores rurais controlando parâmetros com a percentagem de metano, dióxido de carbono, íãoamónia e ácido sulfídrico presentes no biogás.

Modelo cinético de produção de biogás

A cinética para os dados da produção acumulada de biogás nas experiências testadas foi obtida a partir da equação modificada de Gompertz (Lay *et al.*, 1996). Equações empíricas como essa são comumente utilizadas visando-se interpretar mecanismos básicos subjacentes da produção de biogás no processo de biodigestão (Lay *et al.*, 1997; Yusuf *et al.*, 2011; Parameswaran e Bruce, 2012). O modelo de Gompertz descreve a produção de gás acumulado em lote assumindo que a produção de gás é uma função de crescimento bacteriano, sendo descrita pela Equação 1.

Equação 1

$$M(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R}{P} e(\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Onde:

M - produção de biogás acumulada observada (mL);

P - produção de biogás final (mL);

R - taxa de produção de biogás obtida (mL/h);

λ - tempo da fase lag (h);

t - tempo de observação (h);

e - exponencial (2,717).

Todo o procedimento de montagem da equação de Gompertz utilizando os dados experimentais da produção de gás acumulado foi realizada através da ferramenta função de ajuste de curva de encaixe disponível no *software* Matalab R2011b, versão 7.13 (MathWorks, Natick, USA). Foi utilizado o método não-linear de mínimos quadrados e o algoritmo de Newton reflexivo com região de confiança. A suposição inicial para cada parâmetro do modelo foi obtida através de inspeção visual das curvas. O desempenho do modelo foi avaliado através da utilização do coeficiente de determinação R².

Análise estatística

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, onde os 4 tratamentos (0 g, 40 g, 120 g, 200 g) tiveram 5 repetições sendo aleatoriamente distribuídos. Para verificar a diferença estatística entre os tratamentos utilizou-se ANOVA e Teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando-se *software* ASSISTAT 7.7 beta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características operacionais

Para condução do processo de biodigestão conferiu-se a relação da acidez volátil e alcalinidade total (AV/AT) do inóculo e da ARS utilizada como agente de diluição do polímero de fécula. A relação obtida para AV/AT foi de 0,1, sendo favorável à boa condução do processo de biodigestão visto que os valores ótimos para esta relação variam entre 0,1-0,3 e os limites estabelecidos são de até 0,5 (Van Haandel, 1994; Fernandes Jr., 1995).

Quadro 2 - Parâmetros de entrada dos reatores de cada tratamento

Parâmetros				
Tratamentos	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)
0 g	7453,3	2296,9	1075,9	1221
40 g	31167,4	12887,5	11742,0	1145,5
120 g	80199,4	34741,6	33165,3	1576,3
200 g	133435,0	54445,2	51818,6	2626,6
Análises ARS + Inóculo				
pH	7,8		AI (mg.L ⁻¹)	383,6
AT (mg.L ⁻¹)	3300		AV (mg.L ⁻¹)	340
AP (mg.L ⁻¹)	2916,7			

Segundo Bueno (2010), a relação de alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis deve ser cuidadosamente controlada, pois pode ocorrer acumulação de ácidos orgânicos voláteis no meio, levando ao consumo da alcalinidade, inibição do efeito tampão no reator e conseqüentemente redução dos valores de pH, desestabilizando o processo. Uma concentração de alcalinidade de bicarbonato deve estar sempre disponível para prevenir uma queda de pH a valores inferiores a 6, devido à alta e rápida produção de ácidos voláteis do material orgânico complexo e devido à metanogênese ser a etapa mais lenta do processo (EEA, 2005). A caracterização do material de entrada dos reatores de cada tratamento pode ser visualizada no Quadro 2.

A percentagem de ST de entrada para os tratamentos 0,40 g, 120 g e 200 g foi de 0,20, 1,29, 3,47 e 5,40% respectivamente. Digestores de fluxo pistão e lagoas cobertas não devem apresentar teores de sólidos elevados, sendo que reatores de mistura completa são adequados para teores de sólidos entre 2 e 10% (Oregon, 2002), faixa na qual também é facilitado o movimento do material no interior do biodigestor, além de evitar entupimentos nos canos de entrada e saída do reator. Em casos com concentrações maiores que 10%, observa-se a diminuição da eficiência do biodigestor, aumenta-se a probabilidade de criação de crosta e entupimentos nos canos de entrada e saída dos bioreatores. Assim como a percentagem de sólidos, com o incremento nas adições de PBM aos tratamentos estudados, a DQO aumentou significativamente do nível controle ao tratamento com 200 g adicionadas de PBM.

Conforme referido por Lay *et al.* (1997), o pH ótimo

para a biodigestão anaeróbia é de 6,6 a 7,8, apesar disso, o processo continua de forma eficiente numa faixa de pH entre 6 e 8, embora em taxa de remoção de material orgânico e conseqüente produção de biogás menos expressiva. Desta forma, o pH do meio de digestão da experiência apresentou-se em condição favorável ao bom desempenho do processo.

Eficiência de Remoção de Sólidos e DQO

As características do material de saída dos 4 tratamentos pode ser visualizada no Quadro 3. Observou-se que conforme se aumentava a concentração de material biodegradável adicionado aos tratamentos, o pH de saída dos reatores decrescia de forma acentuada. Por este material apresentar fácil solubilização e hidrólise, a fase acidogênica nos reatores ocorre de forma mais rápida que a fase metanogênica, fazendo com que os ácidos gerados não sejam consumidos de forma balanceada acarretando na acidificação dos reatores mesmo que estes apresentem relação inicial AV/AT dentro dos limites considerados ideais para uma eficiente condução do processo. As bactérias metanogênicas são muito sensíveis a variações bruscas de pH podendo gerar colapso no reator (Batstone *et al.*, 2004). Operações com resíduos que apresentem essas características em reatores de uma única fase não são indicados pois podem resultar na inibição da atividade metanogênica (Mata-Alvarez *et al.*, 1992; Callaghan *et al.*, 2002; Bouallagui *et al.*, 2009).

Uma saída eficiente para o tratamento de resíduos com característica de alta degradabilidade e solubilidade é o emprego do processo de biodigestão em duas fases, onde as etapas do processo ocorrem em diferentes meios reacionais. Em um reator

Quadro 3 - Característica do material de saída dos reatores nos diferentes tratamentos testados

Parâmetro	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	pH
Trat. 0 g	6237,0c	2124,5d	1060,5c	1314,0b	7,68a
Trat. 40 g	6439,1c	4518,5c	2905,0c	1635,0b	6,87b
Trat. 120 g	55576,3b	21950,3b	18917,5b	1613,5b	4,22c
Trat. 200 g	91412,5a	47445,0a	43039,5a	4601,0a	3,75d
Tratamentos	177,09*	9308,14*	425,44*	9,21*	4,53*
M.G.	39916,43	19.07	16.48	2.29	5,58
C.V. (%)	17.44	2.53	12.79	49.76	2,39

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. C.V. (%) = coeficiente de variação; M.G. = Média Geral. *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

ocorre a fase de acidificação do material e em sequência esse material é transferido para outro reator de tamanho superior para realização da fase de metanogênese. Pelo volume do reator de metanogênese ser superior ao de acidogênese, mesmo com uma alta taxa de ácidos produzidos não existe sobrecarga de ácidos e consequente queda de pH, desta forma é possível uma maior velocidade de alimentação com altas cargas orgânicas (Ghosh *et al.*, 2000).

Os Sólidos Totais Voláteis (STV) podem ser considerados a matéria orgânica presente no resíduo e são passíveis de transformação. Os STV são responsáveis diretos pela produção de biogás, sendo que quanto maior a concentração de STV no efluente alimentado, maior será a capacidade de produção de biogás (Miranda, 2009). O PBM estudado contém, em média, teores de STV superiores a 95% dos ST no material, garantindo altas taxas de remoção de sólidos e elevada produção de biogás. No entanto, devido à possível acidificação nos reatores de concentração de PBM de 120 g e 200 g, a eficiência de remoção de ST e STV não ocorreu em elevadas taxas, consequentemente a produção de biogás nestes tratamentos foi relativamente baixa se comparada ao tratamento de 40 g sendo que em ambos os tratamentos (120 e 200 g) a produção de gás cessou após o 5º dia de fermentação. Resultados semelhantes foram obtidos na avaliação das eficiências de remoção de DQO. As eficiências de remoção de DQO, ST e STV podem ser verificadas no Quadro 4.

O tratamento controle não apresentou eficiência de remoção de sólidos, nem de DQO, visto que sua composição era baseada em grande parte de STF e de material não passível de degradação, e a sua

condição era de material já estabilizado, todavia, o interesse do desenvolvimento deste controle é baseada na comparação de um material estabilizado com boas características de diluição para o PBM estudado.

Apenas o tratamento com adição de 40 g de PBM apresentou altas taxas de remoção. Poucos trabalhos avaliando o processo de biodigestão de materiais biodegradáveis são encontrados na literatura dificultando a comparação dos dados obtidos no presente estudo.

Yagi *et al.* (2009), em pesquisa de biodigestão com pó de celulose obtiveram eficiência de conversão na faixa de 80% tanto em fase mesófila (35 °C) quanto termófila (55 °C). Em trabalho de Cho *et al.* (2011), realizando-se digestão de composto de amido e policaprolactona, obtiveram-se remoções de 83% dos sólidos voláteis para conversão em biogás, no entanto, estes resultados foram obtidos com TRH de 139 dias. Ainda num trabalho utilizando biopolímeros, Yagi *et al.* (2013), obtiveram degradação de celulose superior a 90% em TRH inferior a 10 dias, assim como polihidróxibutirato, um composto muito utilizado como bioplástico, observando-se degradação superior aos 60% em 11 dias. Deve-se mencionar que a experiência conduzida por estes autores, foi realizado em condição termófila (55 °C). Kim *et al.* (1999), utilizando o mesmo composto, na Coreia do Sul, conseguiu percentagens de degradação que alcançaram 70% em menos de 40 dias.

Pesquisas realizadas por Guo *et al.* (2013), em processos de biodigestão de biopolímeros à base de amido de milho, mandioca e trigo, com inóculo altamente ativo, obtiveram-se valores de degradação da faixa de 58-62%. Já em trabalho produzido por

Quadro 4 - Eficiência de remoção de sólidos e DQO nos tratamentos estudados

Tratamentos	ST (%)	STV (%)	DQO (%)
0 g	7,5d	1,43d	16,3c
40 g	64,9a	75,2a	79,3a
120 g	36,7b	42,9b	30,7bc
200 g	12,9c	18,9c	31,5b
Tratamentos	1029,96*	105,59*	58,16*
M.G.	30,40	34,68	39,46
C.V. (%)	6,040	20,02	20,42

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. C.V. (%) = coeficiente de variação; M.G. = Média Geral. *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Mohee *et al.* (2008), utilizando material biodegradável composto de 60% de amidos ou derivados e cerca de 40% de resina biodegradável, observaram-se valores de remoção de STV de 35% em 17 dias. Elbeshbishy e Nakhla (2012) desenvolvendo pesquisa de biodigestão utilizando como substrato proteína liofilizada de bovino em co-digestão com material à base de amido relataram valores de degradação de proteínas superiores a 90% ainda nos três primeiros dias de experimentação e 95% de carboidratos nos dois primeiros dias.

A partir dos trabalhos estudados considera-se que a degradação destes compostos ocorre de forma acelerada nas primeiras semanas de biodigestão, pela decomposição de polímeros como amido e sacarose, e torna-se mais lenta na medida em que passa a degradar substâncias como a celulose e hemicelulose, as quais apresentam uma complexa estrutura, além disso, alguns polissacarídeos apresentam alta solubilização, aumentando sua área superficial e garantindo maior acesso dos microrganismos ao material a ser degradado.

Produção de biogás

Composição do biogás

A composição de gás nos tratamentos é correlacionada à característica da digestão, sendo que uma digestão em condições ideais garante maiores teores de metano na composição do biogás. O tratamento com 40 g de PBM que apresentou as melhores condições de AV/AT e pH ao final do processo foi o que teve maior composição em metano com 70%. Os tratamentos 0 g, 120 g e 200 g apresentaram valores de 60, 65 e 55% respectivamente.

Num estudo realizado por Guo *et al.* (2013) com

biodigestão de espumas biodegradáveis à base de amido de trigo, fécula de batata e amido de milho (95% em composição de amido), aqueles autores obtiveram teores de metano de 65% do total de biogás gerado. Um estudo realizado por Kryvoruchko *et al.* (2009), digerindo subprodutos ricos em amido provenientes do processamento de batata revelou teores de metano no biogás em torno de 50-54%. Os valores encontrados em ambos os trabalhos apresentam-se abaixo dos obtidos na atual pesquisa.

Utilizando-se polímeros biodegradáveis confeccionados a partir de ácido láctico e com adição de diferentes concentrações de lodo ativo de aterro, Kolsstad *et al.* (2012) obtiveram biogás produzido com percentagens de metano variando entre 69-74%.

Perfil de produção e produção acumulada

A produção de biogás teve início desde o primeiro dia de fermentação sendo que todos os tratamentos apresentaram um volume de produção semelhante entre si. A ARS teve uma influência relativamente baixa na produção de biogás e metano se comparada com os tratamentos com PBM, visto que as produções para os 4 tratamentos apresentaram considerável diferença entre si comprovadas estatisticamente, conforme Quadro 5. A partir da Figura 2 pode-se visualizar o perfil de produção de biogás nos 4 tratamentos durante a experiência.

A quantidade de biogás produzido pelo tratamento com 40 g de PBM foi 94% superior ao tratamento com segunda maior produção (tratamento de 120 g) com valores de 11262,21 mL produzidos contra 5797,64 mL pelo segundo tratamento. A produção de biogás pelo tratamento de 200g alcançou produção acumulada de 3014,36 mL no decorrer da experiência. Nota-se que além de maior produção

Quadro 5 - Produção acumulada de biogás e metano nos tratamentos estudados

Parâmetro	Produção de Biogás (mL)	Produção de Metano (mL)
Trat. 0 g	250,61d	150,37d
Trat. 40 g	11262,22a	7883,55a
Trat. 120 g	5797,64b	3478,58b
Trat. 200 g	3014,36c	1657,90c
Tratamentos	1422,77*	1777,39*
M.G.	5081,21	3292,60
C.V. (%)	5,49	5,40

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. C.V. (%) = coeficiente de variação; M.G. = Média Geral. *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

acumulada de biogás, o tratamento com 40 g de PBM ainda apresentou as maiores taxas de produção diária de biogás.

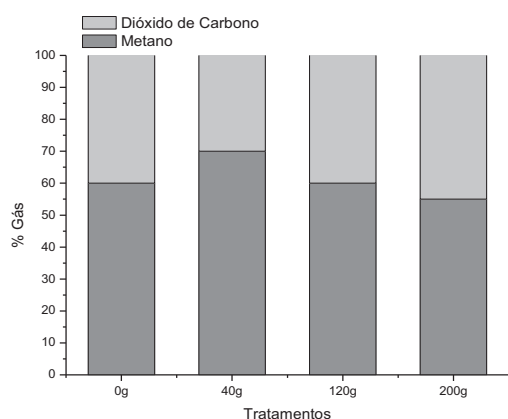


Figura 2 - Composição média do biogás nos 3 tratamentos com PBM.

A partir do perfil de produção pode-se constatar que até o final do 1º dia de biodigestão, todos os tratamentos com adição de PBM apresentaram resposta semelhante no que diz respeito à produção de biogás. A partir desse dia, a redução na produção passou a ocorrer primeiramente no tratamento com a maior concentração de resíduo seguindo-se para os tratamentos com concentrações reduzidas. Dada a possibilidade da rápida conversão do PBM em ácidos voláteis, grande probabilidade é atribuída ao choque das *archeas* metanogênicas por reduções nos valores de pH e conseqüente diminuição das taxas de produção de biogás.

No Quadro 6 apresentam-se os valores de conversão de biogás e metano a partir de STV e DQO. Os

valores obtidos no tratamento de PBM com 40 g apresentam valores de conversão de STV em biogás muito elevados, constatando-se que além da taxa de remoção de sólidos decrescer conforme o aumento da concentração PBM a conversão de sólidos voláteis em biogás também foi prejudicada por concentrações elevadas de PBM além do relativo decréscimo de pH do meio. Os resultados mais expressivos para conversão de DQO também foram obtidos a partir do tratamento de 40 g.

Os valores encontrados são superiores aos obtidos por Mohee *et al.* (2008), que trabalhando com material biodegradável composto de 60% de amidos ou derivados e mais de cerca de 40% de resina hidrofóbica biodegradável obtiveram produção de 286 mL.g⁻¹ STV. Malina e Pohland (1992) ainda afirmam que a produção de biogás por remoção de STV apresenta médias variando entre 750-1000 mL.g⁻¹ STV. No entanto, num trabalho realizado por Torres *et al.* (2009) com biodigestão de água residual do processamento da mandioca, observaram-se valores de conversão de STV em biogás variando entre 509-1642 mL.g⁻¹ STV.

Perfil semelhante de produção de biogás pode ser constatado em trabalho realizado por Elbeshbishy e Nakhla (2012). Estes autores, realizando a biodigestão de proteínas e carboidratos de amido e proteínas de carne bovina, onde as produções se mostraram elevadas nos primeiros dias, verificaram a sua redução e estabilização a partir do 8º dia, tendo como base o consumo de carbono orgânico. E constataram produções médias de metano da faixa de 246-315 mL.g⁻¹ DQO, valores estes, muito próximos dos obtidos na atual pesquisa.

Quadro 6 - Relação de conversão de STV e DQO em biogás e metano nos tratamentos estudados

Tratamento	Resposta			
	mL biogás.g STV ⁻¹	mL CH ₄ .g STV ⁻¹	mL biogás.g DQO ⁻¹	mL CH ₄ .g DQO ⁻¹
40 g	1274,44a	892,11a	455,65a	318,96a
120 g	406,91b	244,15b	228,40b	161,04b
200 g	343,36c	188,85c	75,65c	41,61b
Tratamentos	1246,91*	1692,76*	46,13*	12,49*
M.G.	674,90	441,71	243,46	171,52
C.V. (%)	4,88	4,81	21,28	41,94

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. C.V. (%) = coeficiente de variação; M.G. = Média Geral. *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O modelo de Gompertz, dado pela Equação 1, foi montado para dados experimentais para as diferentes concentrações de PBM investigados no presente estudo. As curvas podem ser observadas na Figura 3 e os parâmetros obtidos a partir da modelagem podem ser visualizados a partir do Quadro 7. O modelo ajustou-se muito bem aos dados obtidos na experiência, observando-se valores de R² superiores a 0,98 em todos os tratamentos,

permitindo uma interpretação do comportamento biológico sem dificuldades. Superestimação considerável da curva pode ser notada apenas entre o tempo de 48 e 72 horas no tratamento controle.

A partir do referido modelo são geradas respostas para a taxa de produção específica de biogás, sendo as maiores taxas observadas em ordem decrescente: 40 g > 120 g > 200 g > 0 g. Além desta variável,

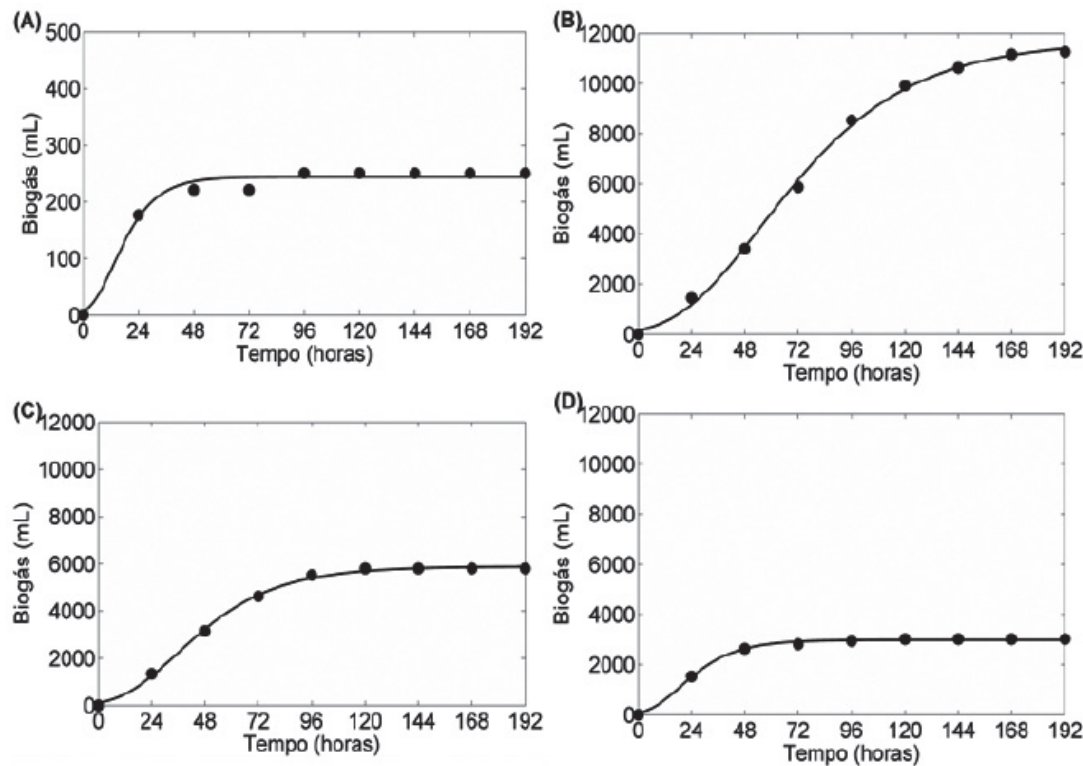


Figura 3 - Produção acumulada de biogás nos 4 tratamentos estudados, com ajuste por modelo de Gompertz.

Quadro 7 - Parâmetros do modelo otimizado de Gompertz para cada tratamento

Treatment	$P(mL)$	$R(mL/h)$	$\lambda(h)$	R^2
0g	244 (231.6, 256.4)	8.77 (3.71, 13.84)	2.99 (-8.60, 14.58)	0.9815
40g	11700 (11220, 12190)	114.30 (101.7, 127)	17.70 (12.29, 23.11)	0.9983
120g	5887 (5738, 6035)	86.37 (75.98, 96.77)	10.13 (5.877, 14.38)	0.9983
200g	2983 (2919, 3046)	78.19 (61.86, 94.54)	4.74 (0.16, 9.31)	0.9966

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. C.V. (%) = coeficiente de variação; M.G. = Média Geral. *significativo ao nível de 5% de probabilidade.

visualiza-se a produção acumulada (P) seguindo a mesma ordem decrescente onde o tratamento 40g apresentou produção quase 100% maior que o segundo melhor tratamento.

Pode-se verificar que o tratamento de 200 g de PBM teve sua produção de biogás estagnada a partir do 3º dia de biodigestão, o tratamento de 120 g a partir do 5º dia e o tratamento com 40 g a partir do 8º dia. Enquanto o tratamento de 40 g teve sua capacidade de produção de biogás reduzida pela diminuição da disponibilidade de substrato no meio de fermentação, os demais tratamentos tiveram sua produção cessada devido condições adversas no meio proporcionadas pela geração de ácidos voláteis e decréscimo do pH do meio.

CONCLUSÃO

A partir do presente trabalho pode-se concluir que polímeros produzidos a partir de fécula de mandioca apresentam uma biodegradabilidade elevada por bioprocessos anaeróbios em fase mesófila.

Pela característica de fácil degradabilidade do material, altas concentrações de material polimérico sob biodigestão podem proporcionar acidificação do reator pela elevada produção de ácidos voláteis. Assim, o tratamento de 40 g, por apresentar uma concentração equilibrada de polímeros, garantiu valores de pH próximos da neutralidade e as maiores produções acumuladas de biogás, remoção de sólidos e taxa de produção de específica de biogás.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, G.S.; Sampaio, A.P.L.; Zavolski, C.A.; Brito, V.H.; Cereda, M.P. e Neves, E. (2012) - Material a base de amido de mandioca para manufatura de embalagem de alimentos. *Revista Citino*, vol. 2, n. 1, p. 16-24.
- APHA (1995) - *Standard methods*. 19ª Edição. American Public Health Association, Washington, DC.
- Aquino, S.F.; Chernicharo, C.A.L.; Foresti, E.; Dos Santos, M. de L.F. e Monteggia, L.O. (2007) - Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 12, n. 2, p. 192-201.
- <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522007000200010>
- Batstone, D.J.; Keller, J. e Blackall, L.L. (2004) - The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. *Water Research*, vol. 38, n. 6, p. 1390-1404.
- Bouallagui, H.; Lahdheb, H.; Ben Romdan, E.; Rachdi, B. e Hamdi, M. (2009) - Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management*, vol. 90, n. 5, p. 1844-1849. 10.1016/j.jenvman.2008.12.002
- Bueno, R. de F. (2010) - Comparação entre biodigestores operados em escala piloto para produção de biogás alimentado com estrume bovino. *HOLOS Environment*, vol. 10, p. 112.
- Callaghan, F.J.; Wase, D.A.J.; Thayanithy, K. e Forster, C.F. (2002) - Co-digestão contínua de chorume com resíduos de frutas e vegetais e esterco de galinha. *Biomass & Bioenergy*, vol. 27, p. 71-77.

- Cereda, M.P.; *et al.* (2003) - Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas. *São Paulo: Fundação Cargill*, vol. 3, cap. 12, p. 246-332.
- Chandra, R. e Rustgi, R. (1998) - Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, vol. 23, p. 1273-1335.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00039-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7)
- Cho, H.S.; Moon, H.S.; Kim, M.; Nam, K. e Kim, J.Y. (2011) - Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management*, vol. 31, n. 3, p. 475-480.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>
- Deganutti, R.; Pallaci, M. de C.J.P.; Rossi, M.; Tavares, R. e Dos Santos, C. (2002) - Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada. In: *Encontro de energia no meio rural*, n. 4.
- EEA – Empresa de Engenharia Ambiental Ltda. (2005) - Tratamento Anaeróbio. In: *Curso de Tratamento de Esgoto*. Câmara Técnica de Saneamento (CT-SA). Cap.5, p. 196-236.
- Elbeshbishy, E. e Nakhla, G. (2012) - Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates. *Bioresearch Technology*, vol. 116, p. 170-178.
- Ellis, R.P.; Cochrane, M.P.; Dale, M.F.B.; Duffus, C.M.; Lynn, A.; Morrison, I.M.; Prentice, R.D.M.; Swanston, J.S. e Tiller, S.A. (1998) - Starch production and industrial use (Review). *Journal of Science Food and Agriculture*, vol. 77, n. 3, p. 289-311.
- Fernandes Jr., A. (1995) - *Anaerobic digestion of cassava stillage with phase separation: kinetics of acidogenic phase* [in portuguese]. Tese de doutorado – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 140 p.
- Franco, C.M.L.; Daiuto, E.R.; Demiate, I.M.; Carvalho, L.J.C.B. e Leonel, M. (2001) - Propriedades gerais do amido. Séries: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, vol. 1, 221p.
- Ghosh, S.; Henry, M.P.; Sajjad, A.; Mensinger, M.C. e Arora, J.L. (2000) - Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Science and Technology*, vol. 41, n. 3, p. 101-110.
- Guo, M.; Stuckey, D.C. e Murphy, R.J. (2013) - End-of-life of starch-polyvinyl alcohol biopolymers. *Bioresource Technology*, vol. 127, p. 256-266.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.093>
- IAPAR – Instituto Agrônomo do Paraná (2006) - *Cartas Climáticas do Paraná*. [cit. 24/12/14].
<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=856>
- Kim, M.N.; Lee, A.; Lee, K.; Chin, I. e Yoon, J. (1999) - Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate). *European Polymer Journal*, vol. 35, n. 6, p. 1153-1158.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00089-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00089-5)
- Kolstad, J.J.; Vink, E.T.H.; Wilde, B. e Debber, L. (2012) - Assessment of anaerobic degradation of Ingeo polylactides under accelerated landfill conditions. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, n. 7, p. 1131-1141.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.003>
- Kryvoruchko, V.; Machmuller, A.; Bodiroza, V.; Amon, B. e Amon, T. (2009) - Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass & Bioenergy*, vol. 33, n. 4, p. 620-627.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.10.003>
- Larsen, A. C. (2009) - *Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, Brasil. 55 p.
- Lay, J.J.; Li, Y.Y. e Noike, T. (1996) - Effect of moisture content and chemical nature on methane fermentation characteristics of municipal solid wastes. *Journal of Environmental Systems and Engineering*, vol. 7, p. 101-108.
- Lay, J.J.; Li, Y.Y. e Noike, T. (1997) - Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research*, vol. 31, n. 6, p. 1518-1524.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00413-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00413-7)
- Malina Jr., J.F. e Pohland, F. G. (1992) - *Design of Anaerobic Processes for the treatment of industrial and Municipal Wastes*. Techtronic Publishing Inc., vol. 7, 214 p.
- Mata-Alvarez, J.; Cecchi, F.; Llabrés, P. e Pavan, P. (1992) - Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: plant design and feasibility study. *Bioresource Technology*, vol. 42, n. 1, p. 33-42.
[http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90085-C](http://dx.doi.org/10.1016/0960-8524(92)90085-C)
- Miranda, A.P. (2009) - *Pigs at different stages of Growth fed corn or Sorghum: performance, Digestibility and effects on Anaerobic Biodigestion* [in portuguese]. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Agrárias, UNESP, Jaboticabal-SP. 147 p.
- Mohee, R.; Unmar, G.D.; Mudhoo, A. e Khadoo, P. (2008) - Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management*, vol. 28, n. 9, p. 1624-1629.

- Neto, E.D.D.; Alvarenga, L.H.; Costa, L. de M.; Nascimento, P.H.; Silveira, R.Z. e Leite, L.H. de M. (2010) - Implementação e avaliação de um biodigestor de produção descontínua. *Revista eletrônica E-xacta*, vol. 3, n. 2, p. 36-43.
- Nielsen, H.B. e Angelidaki, I. (2008) - Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*, vol. 99, n. 17, p. 7995-8001. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.049>
- Oregon State Department of Energy (2002). Biomass Energy Technology. [cit. 04/06/14]. <http://www.oregondoe.org/>.
- Parameswaran, P. e Rittmann, B.E. (2012) - Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge. *Bioresource Technology*, vol. 124, p. 163-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.116>
- Reddy, C.S.; Ghai, R.; Rashmi e Kalia, C. (2003) - Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technol.*, vol. 87, n. 2, p. 137-46.
- Rosa, D.S.; Lotto, N.T. e Guedes, C.G.F. (2004) - The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). *Polymer Testing*, vol. 23, n. 1, p. 3-8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00215-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00215-X)
- Sánchez, E.; Borja, R.; Weiland, P.; Travieso, L. e Martín, A. (2001) - Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. *Process Biochemistry*, vol. 37, n. 5, p. 483-489. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00240-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00240-0)
- Shimazu, A.A.; Mali, S. e Grossmann, M.V.E. (2007) - Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. *Semina: Ciências Agrárias*, vol. 28, n. 1, p. 79-88.
- Silva, M.O.S.A. (1977) - *Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos*. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB.
- Torikai, A. e Hasegawa, H. (1999) - Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). *Pol. Degrad. Stab.*, vol. 63, p. 441-445.
- Torres, D.G.B.; Kunzler, K.R.; Gomes, S.D.; Pádua, J.A.B. e Walthier, E. (2009) - Avaliação da produção de biogás em função do consumo de DQO e redução de sólidos totais e voláteis em reator monofásico para o tratamento anaeróbio da manipueira. *Revista Raízes e Amidos Tropicais*, vol. 5, p. 815-820.
- Van Haandel, A.C. (1994) - Influence of the digested cod concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. *Water Science Technology*, vol. 30, n. 8, p. 23-34.
- Veiga, P.; Vilpoux, O. e Cereda, M.P. (1995) - *Possíveis usos de amido de mandioca: critérios de qualidade*. Boletim Técnico do CERAT.
- Yagi, H.; Ninomiya, F.; Funabashi, M. e Kunioka, M. (2009) - Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 10, n. 9, p. 3824-3835. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms10093824>
- Yagi, H.; Ninomiya, F.; Funabashi, M. e Kunioka, M. (2013) - Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n. 6, p. 1182-1187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.010>
- Yusuf, M.O.L.; Debora, A. e Ogheneruona, D.E. (2011) - Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung. *Research in Agricultural Engineering*, vol. 57, n. 3, p. 97-104.