

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

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

CASCABEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2015

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

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

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, como parte das exigências
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Energia na Agricultura,
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr. Armin Feiden

Co-orientador: Dr. Joel Gustavo
Teleken

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO - 2015

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO (CIP)

C937d

Cremones, Paulo André

Digestão anaeróbia de polímero orgânico à base de fécula de mandioca./Paulo André Cremones. Cascavel, 2015.

98 p.

Orientador: Prof. Dr. Armin Feiden

Coorientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Energia na Agricultura

1. Biocombustíveis. 2. Aditivos. 3. Glicerol. 4. Polímeros biodegradáveis.
5. Combustíveis alternativos. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II.
Título.

CDD 21.ed. 633.682

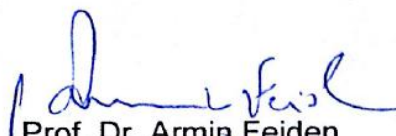
Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9ª/965

PAULO ANDRÉ CREMONEZ

“Digestão anaeróbia de polímero orgânico à base de fécula de mandioca”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:



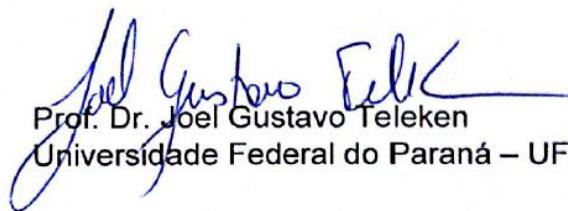
Prof. Dr. Armin Feiden

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



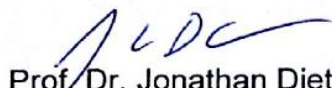
Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina



Prof. Dr. Jonathan Dieter

Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 09 de fevereiro de 2015.

Dedico este trabalho a *minha família, namorada e amigos, por fazerem parte dos meus sonhos e compartilharem das minhas conquistas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça da vida e pela condição de buscar meus sonhos e objetivos ao lado de grandes amizades, além de ser luz que ilumina meus caminhos e apoio nos momentos de dificuldade;

A meus pais, Vicente e Vera, pelos cuidados, carinho e educação ao longo de toda minha jornada, tornando-me um ser humano, cidadão e profissional correto e honrado;

A minha namorada Mariele Pasuch de Camargo, pelos conselhos, auxílio, carinho e compreensão durante toda minha jornada acadêmica em que me acompanhou até o presente momento;

A meus irmãos Filipe, Sara e Ana Maria, que além de família são pessoas de caráter, os quais tenho profunda admiração e amor;

Ao meu orientador Prof. Dr. Armin Feiden, pelas orientações, pelos valiosos ensinamentos e confiança. Todo o meu respeito;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken, pela amizade, conhecimentos transmitidos e suporte durante a elaboração dos experimentos;

Ao professor Dr. Cleber Lindino por suporte em algumas etapas de desenvolvimento da pesquisa. A empresa Planotec Biodigestores por suporte em algumas etapas de desenvolvimento da pesquisa;

Aos bons amigos de sempre que me acompanharam toda minha vida, e aos novos conquistados nessa nova etapa da vida, agradeço todo companheirismo, ajuda e apoio;

As secretarias Vanderléia e Isis sempre dedicadas a auxiliar os pós-graduandos e que facilitaram minha vida com esclarecimentos no decorrer do mestrado;

A Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, pelo apoio e recurso concedido para elaboração de várias etapas da pesquisa;

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná pelo ensino de qualidade e pela estrutura concedida para elaboração de diversos projetos;

A CAPES pela bolsa de estudos concedida;

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram e participaram dessa conquista tão importante.

*“A educação não transforma o mundo.
Educação muda pessoas. Pessoas
transformam o mundo”.*

(Paulo Freire)

*“Descobrir consiste em olhar para o que
todo mundo está vendo e pensar uma coisa
diferente”.*

(Roger Von Oech)

LISTA DE SÍMBOLOS

ARS	Água Residuária de Suinocultura
AI	Alcalinidade Intermediaria
AP	Alcalinidade Parcial
AT	Alcalinidade Total
AV	Acidez Volátil
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
G	Glicerol
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
MCFC	Célula a Carbonato Fundido
NA	Nitrogênio Amoniacal
NH₃	Amônia
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
PAFC	Célula de Ácido Fosfórico
PBM	Polímero Biodegradável de Fécula de Mandioca
PCS	Poder Calorífico Superior
PEM	Célula a Eletrólito Polimérico
RALF	Reator de Leito Fluidizado
SO₂	Dióxido de Enxofre
SOFC	Célula de Óxido Sólido
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Voláteis
STF	Sólidos Totais Fixos
SVB	Sólidos Voláteis Biodegradáveis
SVR	Sólidos Voláteis Refratários
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Maiores produtores de fécula de mandioca no país (Adaptado de SEAB, 2012).	6
Figura 2. Fluxograma do processo de industrialização da mandioca e obtenção da fécula (Fonte: SCHMIDT, 2006).	7
Figura 3. a) amilose; b) amilopectina (CORRADINI et al. 2005).	9
Figura 4. Material biodegradável à base de fécula utilizado na pesquisa.	12
Figura 5. 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.	14
Figura 6. a) Reatores instalados no interior da estufa; b) Gasômetros visualizados ao exterior das estufas.	14
Figura 7. Kit de análise de biogás AlfaKit® (Fonte: Alfakit.ind.br, 2013).	18
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho comparando o PBM com amostra de fécula de mandioca.	21
Figura 9. Esquema da conversão da DQO Total (Adaptado de CHERNICHARO, 2008).	25
Figura 10. Composição média do biogás nos 3 tratamentos com PBM.	27
Figura 11. Teores médios de H ₂ S e NH ₃ no biogás gerado pelos tratamentos estudados.	29
Figura 12. Perfil de produção de biogás nos quatro tratamentos avaliados.	31
Figura 13. Produção acumulada de biogás nos 4 tratamentos estudados, sendo A= 0 g (R ² = 0,9815); B= 40 g (R ² = 0,9983); C= 120 g (R ² = 0,9983); D= 200 g (R ² = 0,9966).	33
Figura 14. a) Material biodegradável à base de fécula utilizado na pesquisa; b) Amostra de glicerina bruta utilizada no experimento.	45
Figura 15. Esquema construtivo dos reatores e gasômetros, sendo: a) reatores PVC 100 mm; b) termostato para controle de temperatura; c) estufa caseira; d) mangueira silicona de 1”; e) conexão para tomada de gás; f) gasômetro PVC 100 mm; g) selo d’água; h) guia dos gasômetros; i) aquecedor.	47
Figura 16. a) Reatores e gasômetros confeccionados; b) Gasômetros visualizados	

ao exterior das estufas.	47
Figura 17. Kit de análise de biogás AlfaKit® (Fonte: Alfakit.ind.br, 2013).	51
Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho comparando o PBM com amostra de fécula de mandioca.	54
Figura 19. Composição média do biogás dos tratamentos analisados.	60
Figura 20. Impurezas presentes no biogás dos tratamentos estudados.	62
Figura 21. Comparação do perfil de produção de biogás em tratamentos com adição de glicerol e PBM.	63
Figura 22. Produção acumulada de biogás nos tratamentos estudados com adição de glicerol, sendo A= Controle (R^2 - 0,9966); B= G1 (R^2 - 0,9987); C= G3 (R^2 - 0,9995); D= G5 (R^2 - 0,9971).	65
Figura 23. Produção acumulada de biogás nos tratamentos estudados com adição de PBM, sendo A= Controle (R^2 - 0,9963); B= PBM1 (R^2 - 0,9914); C= PBM3 (R^2 - 0,9982); D= PBM5 (R^2 - 0,9990).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da fécula de mandioca cultivada no Brasil	7
Tabela 2. Métodos empregados para determinação dos parâmetros.....	17
Tabela 3. Ficha técnica e limites de detecção do kit de análise de biogás	18
Tabela 4. Parâmetros de entrada dos reatores de cada tratamento.....	23
Tabela 5. Característica do material de saída dos reatores nos diferentes tratamentos testados.....	24
Tabela 6. Eficiência de remoção de sólidos e DQO nos tratamentos estudados.....	25
Tabela 7. Tecnologias de utilização de biogás e seus limites de H ₂ S	29
Tabela 8. Produção acumulada de biogás e metano nos tratamentos estudados....	31
Tabela 9. Relação de conversão de STV e DQO em biogás e metano nos tratamentos estudados.....	32
Tabela 10. Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos quatro tratamentos.	34
Tabela 11. Análise de composição e poder calorífico do material biodegradável a base de fécula de mandioca.....	35
Tabela 12. Comparação entre PCS do material estudado e outros polímeros com finalidades energéticas.....	35
Tabela 13. Composição Química média de ARS.....	39
Tabela 14. Métodos empregados para determinação dos parâmetros.....	50
Tabela 15. Ficha técnica e limites de detecção do kit de análise de biogás	51
Tabela 16. Parâmetros de entrada dos tratamentos estudados	55
Tabela 17. Parâmetros de saída dos tratamentos estudados.....	56
Tabela 18. Eficiências de Remoção de ST, STV e DQO para os tratamentos estudados.....	57
Tabela 19. Eficiência de Remoção de ST, STV e DQO em trabalhos utilizando o glicerol como aditivo na biodigestão anaeróbia.....	58
Tabela 20. Produção acumulada de Biogás e de Metano nos tratamentos estudados	64
Tabela 21. Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos tratamentos experimentais	66
Tabela 22. Relação de conversão de STV e DQO em biogás e metano nos	

tratamentos estudados.....	67
Tabela 23. Conversão de STV e DQO em biogás e metano em trabalhos utilizando aditivos	68

RESUMO

CREMONEZ, Paulo André. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2015. **Digestão anaeróbia de polímero orgânico a base de fécula de mandioca.** Prof. Dr. Armin Feiden, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

O aumento na geração e acúmulo de resíduos sólidos compostos principalmente por embalagens, acarretou uma busca por tecnologias de desenvolvimento de plásticos e filmes biodegradáveis passíveis de tratamento a partir de processos convencionais utilizados para materiais orgânicos. Atualmente, diversos plásticos, poliestireno expandido e filmes biodegradáveis, são produzidos das mais diversas formas, sendo que o presente trabalho visa avaliar principalmente a degradação anaeróbia de polímeros biodegradáveis à base de fécula de mandioca. A dissertação é dividida em dois capítulos sendo que o primeiro visa avaliar a digestão anaeróbia de polímero orgânico à base de fécula de mandioca diluído em água residual de suínos em diversas concentrações. Enquanto isso, o segundo capítulo tem por finalidade comparar o polímero biodegradável à base de mandioca com outro material largamente estudado como aditivo no processo de biodigestão, o glicerol. As utilizações de processos de biodigestão anaeróbia mostram-se eficientes na degradação e estabilização de materiais poliméricos a base de mandioca e garantem elevadas taxas de produção de biogás rico em metano, podendo ser utilizado com diversas finalidades energéticas, garantindo economia em processos produtivos. O polímero ainda pode ser considerado interessante aditivo em processos de digestão de outros resíduos agroindustriais visando-se rápido aumento da produção de biogás e apresentando resultados superiores a outros aditivos largamente empregados como o glicerol. Apesar disso, pela fácil degradabilidade do material e rápida produção de ácidos voláteis, a adição de altas concentrações de polímero não é indicada pela possibilidade de acidificação dos reatores.

Palavras-chave: biocombustíveis, aditivos, glicerol, polímeros biodegradáveis, combustíveis alternativos.

ABSTRACT

CREMONEZ, Paulo André. University of West Paraná, february, 2015. **Anaerobic digestion of organic polymer based on manioc starch.** Prof. Dr. Armin Feiden, Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken.

The increase in the generation and accumulation of solid residues mainly compounds for packaging, led to a search for development technologies of plastics and biodegradable films eligible for treatment by conventional processes used for organic materials. Currently, various plastics, expanded polystyrene and biodegradable films are produced from the most diverse forms. The present work aims to evaluate primarily anaerobic degradation of biodegradable polymers based on manioc starch. The dissertation is divided into two chapters, the first aims at assessing the anaerobic digestion of organic polymer based on manioc starch diluted in residual water of pigs in various concentrations. Meanwhile, the second chapter aims to compare the cassava-based biodegradable polymer with other material widely studied as an additive in the biodigestion process, the glycerol. The anaerobic biodigestion process proves to be effective in the degradation and stabilization of polymeric materials based on cassava and guarantee high rates of production of biogas, rich in methane that can be used for multiple purposes, ensuring energy savings in production processes. The polymer can still be considered interesting additive on digestion processes of other agro-industrial waste aimed at quickly increased production of biogas and showing superior results to other widely used additives as glycerol. Nevertheless, for easy and quick production material degradability of volatile acids, the addition of high concentrations of polymer is not indicated by the possibility of acidification of the reactors.

Keywords: biofuels, additives, glycerol, biodegradable polymers, alternative fuels.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPITULO 1 - DIGESTÃO ANAERÓBIA DE POLÍMERO ORGÂNICO A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA DILUÍDO EM ÁGUA RESIDUAL DE SUÍNOS.....	3
RESUMO.....	3
ABSTRACT.....	3
1.1. INTRODUÇÃO.....	4
1.1.1. Fécula de mandioca	5
1.1.2. Polímeros biodegradáveis	8
1.1.3. Biodigestão Anaeróbia.....	10
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
1.2.1. Local do experimento	11
1.2.2. Substratos para digestão	11
1.2.3. Inóculo	12
1.2.4. Biodigestores e gasômetros em escala laboratorial	12
1.2.5. Controle da temperatura.....	15
1.2.6. Parâmetros de tratamento do resíduo	15
1.2.7. Poder Calorífico	16
1.2.8. Espectroscopia de Infravermelho	16
1.2.9. Demais parâmetros de entrada	16
1.2.10. Caracterização do gás.....	17
1.2.11. Modelo cinético de produção de biogás	19
1.2.12. Análise estatística.....	19
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
1.3.1. Caracterização do material de entrada dos reatores	20
1.3.1.1. Infravermelho.....	20
1.3.1.2. Características operacionais	21

1.3.2.	Eficiência de Remoção de Sólidos e DQO	23
1.3.3.	Produção de biogás.....	27
1.3.3.1.	Composição do biogás	27
1.3.3.2.	Perfil de produção e produção acumulada	30
1.3.4.	Poder calorífico superior (PCS)	34
1.4.	CONCLUSÃO	36
CAPITULO 2 - COMPARAÇÃO ENTRE GLICEROL E POLÍMERO BIODEGRADÁVEL A BASE DE MANDIOCA COMO ADITIVOS NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....		37
RESUMO.....		37
ABSTRACT.....		37
2.1.	INTRODUÇÃO.....	38
2.1.1.	Água residual de suinocultura (ARS).....	39
2.1.2.	Glicerol	40
2.1.3.	Polímeros biodegradáveis a base de amido	41
2.1.4.	Biodigestão Anaeróbia e Biogás.....	43
2.2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
2.2.1.	Local do Experimento	44
2.2.2.	Substratos para digestão	44
2.2.3.	Inóculo	45
2.2.4.	Biodigestores e gasômetros em escala laboratorial	45
2.2.5.	Controle da temperatura.....	48
2.2.6.	Parâmetros de tratamento do resíduo	48
2.2.6.1.	Espectroscopia de Infravermelho	49
2.2.7.	Caracterização do gás.....	50
2.2.8.	Cinética de produção de biogás	51
2.2.9.	Análise Estatística	52
2.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
2.3.1.	Caracterização do material dos tratamentos	53
2.3.1.1.	Espectroscopia de Infravermelho	53
2.3.1.2.	Características operacionais	54
2.3.2.	Eficiência de Remoção de Sólidos e DQO	56
2.3.3.	Produção de biogás.....	59

2.3.3.1.	Composição do biogás produzido.....	59
2.3.3.2.	Produção de biogás e metano	62
2.4.	CONCLUSÃO	68
CONCLUSÃO GERAL.....		69
REFÊNCIAS.....		70

INTRODUÇÃO GERAL

Mais do que representar uma alternativa para mitigação dos impactos ambientais e emissões de gases precursores do efeito estufa, os biocombustíveis são atualmente estudados com a principal finalidade de garantir mudanças na matriz energética mundial, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis e garantindo a segurança nacional principalmente de países em desenvolvimento.

O Brasil vem se destacando como referência no que diz respeito à produção de biocombustíveis em larga escala. Isso ocorre devido ao alto investimento em tecnologias que visam à transformação da biomassa tradicional, como a lenha e o carvão em formas de biomassa moderna como o biodiesel, o bioetanol e o biogás.

A produção de biogás a partir de processos de biodigestão anaeróbia de resíduos florestais e agroindustriais vem se mostrando uma interessante alternativa para reduzir os custos energéticos e destinar adequadamente os resíduos gerados nestes segmentos.

Nos últimos anos, o aumento na geração e acúmulo de resíduos sólidos compostos principalmente por embalagens, acarretou uma busca por tecnologias de desenvolvimento de plásticos e filmes biodegradáveis que possam ser tratados a partir de processos convencionais utilizados para materiais orgânicos. Atualmente, diversos plásticos, poliestireno expandido (usualmente conhecido como isopor) e filmes biodegradáveis são produzidos das mais diversas formas, sendo que o presente trabalho visa avaliar principalmente a degradação anaeróbia de polímeros biodegradáveis a base de fécula de mandioca.

As seguintes sessões são divididas em dois capítulos, os quais são compostos por dois artigos descritos abaixo:

- *Capítulo 1* - Digestão anaeróbia de polímero orgânico a base de fécula de mandioca diluído em água residual de suínos: Este capítulo apresenta a avaliação do processo de digestão anaeróbia do polímero biodegradável a base de fécula de mandioca em diversas concentrações diluído em água residuária de suinocultura

estabilizada.

- *Capítulo 2* - Comparação entre glicerol e polímero biodegradável como aditivos na biodigestão anaeróbia: Este capítulo visa comparar o polímero biodegradável a base de mandioca com outro material largamente estudado como aditivo no processo de biodigestão, o glicerol.

CAPITULO 1 - DIGESTÃO ANAERÓBIA DE POLÍMERO ORGÂNICO A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA DILUÍDO EM ÁGUA RESIDUAL DE SUÍNOS

RESUMO

Atualmente, poucos trabalhos são encontrados em literatura avaliando-se a real digestibilidade de polímeros biodegradáveis. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo realizar o processo de biodigestão anaeróbia de material plástico polimérico biodegradável à base de fécula de mandioca, com diluição em água residual de suinocultura (ARS), utilizando-se de biodigestores de escala laboratorial em orientação vertical 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 visando-se a produção de biogás. Para a condução do processo de digestão anaeróbia empregaram-se reatores com alimentação batelada em escala laboratorial de volume total de aproximadamente 4 L e volume útil de 3,2 L. O experimento foi desenvolvido com estufas em condição mesofílica. Realizaram-se 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, garantindo a entrada total de 40, 120 e 200 g de material biodegradável nos reatores de cada tratamento, respectivamente. A partir dos resultados parciais obtidos, pode-se concluir que polímeros biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca apresentam elevada biodegradabilidade se submetidos a biodigestão anaeróbia em fase mesofílica. A alta produção de biogás em curto período temporal é outro fator a se destacar. 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 com 40 g de polímero biodegradável, por concentração reduzida de polímeros, proporcionou valores de pH próximo a neutralidade e as maiores produções de biogás e remoção de sólidos.

Palavras-chave: biocombustíveis, resíduos agroindustriais, biogás.

ABSTRACT

Currently, few works are found in the literature evaluating the real digestibility of biodegradable polymers. Thus, 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, aiming to compare the efficiency of solids removal, chemical oxygen

demand and biogas production. The first treatment had only stabilized swine waste, whereas the others 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. Thus, the treatment with 40 g of biodegradable polymer, by reduced concentration of polymers, provided pH values close to neutrality and the largest production of biogas as well as solids removal.

Keywords: biofuels, agro-industrial waste, biogas.

1.1. INTRODUÇÃO

A proteção ambiental é um dos princípios fundamentais do homem moderno, levando-o não somente a se preocupar com o controle e mitigação dos impactos causados, como também com o desempenho e qualidade do ambiente no qual está inserido. (FERREIRA et al. 2010).

Significativa parcela da energia utilizada no planeta é proveniente de origem não renovável, contudo, ressalta-se a crescente e importante busca por fontes alternativas de energia que, por sua vez, estimulam o desenvolvimento de pesquisas com a finalidade de produção de biocombustíveis (SANTOS et al. 2012). Dentre 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).

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

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). A matéria prima destinada a elaboração destes polímeros deve ser uma fonte de carbono renovável (carboidratos), normalmente derivado de culturas de extensiva e larga produção, como o milho, trigo, batata, mandioca e do óleo de algumas culturas oleaginosas, como a soja, girassol e palma (ALVES et al. 2012).

Nos últimos anos, grandes quantidades de compostos passaram a ser comercializados intitulando-se biodegradáveis. Os termos “oxi-biodegradável”, “biológico” e “verde” são comumente utilizados para promover e denominar diversos tipos e formas de polímeros quanto a sua procedência ou alteração de características ao ser depositado no ambiente. Dentre estes compostos se incluem os de origem biológica e fibras naturais, tais como polímeros convencionais aditivados visando maior degradabilidade. No entanto, poucas pesquisas são realizadas visando determinar o grau de degradabilidade e gestão destes resíduos utilizando métodos como a compostagem e a biodigestão anaeróbia (EDWARDS, 2013).

Apesar da garantia de que compostos desta natureza apresentar alta degradabilidade, poucos estudos são realizados avaliando-se processos, condições e períodos necessários para degradação completa destes materiais.

1.1.1. Fécula de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura perene (EL-SHARDAWY, 1993) que se encontra dentre as mais importantes voltadas para a alimentação nos trópicos úmidos. Possui origem sul-americana, cultivada em todo território nacional devido a sua fácil adaptação a quase todos os tipos de clima e solo, além de boa adaptação a ambientes com baixa disponibilidade de água e nutrientes. O baixo custo vinculado à tecnologia de produção faz com que seu cultivo seja geralmente ligada à agricultura familiar e a pequenas propriedades rurais (FIORDA et al. 2013; SOARES et al. 2008).

Segundo a *Food Agriculture Organization* para o ano de 2011, foram produzidos mais de 256 milhões de toneladas de mandioca, sendo que o Brasil

enquadrou-se como terceiro maior produtor com cerca de 25,4 milhões de toneladas. A mandioca é cultivada em praticamente todas as regiões do país sendo a segunda mais importante fonte de amido.

No ano de 2012, o estado do Paraná foi o principal produtor da região sul e o segundo maior do país, perdendo apenas para o Pará. Responde por 70% da produção na mencionada região e contribui com 71% do volume de fécula (366 mil toneladas em 2011), caracterizando-se como líder nacional na produção deste material (SEAB, 2012). Os principais estados produtores de fécula de mandioca do país podem ser visualizados a partir da Figura 1.

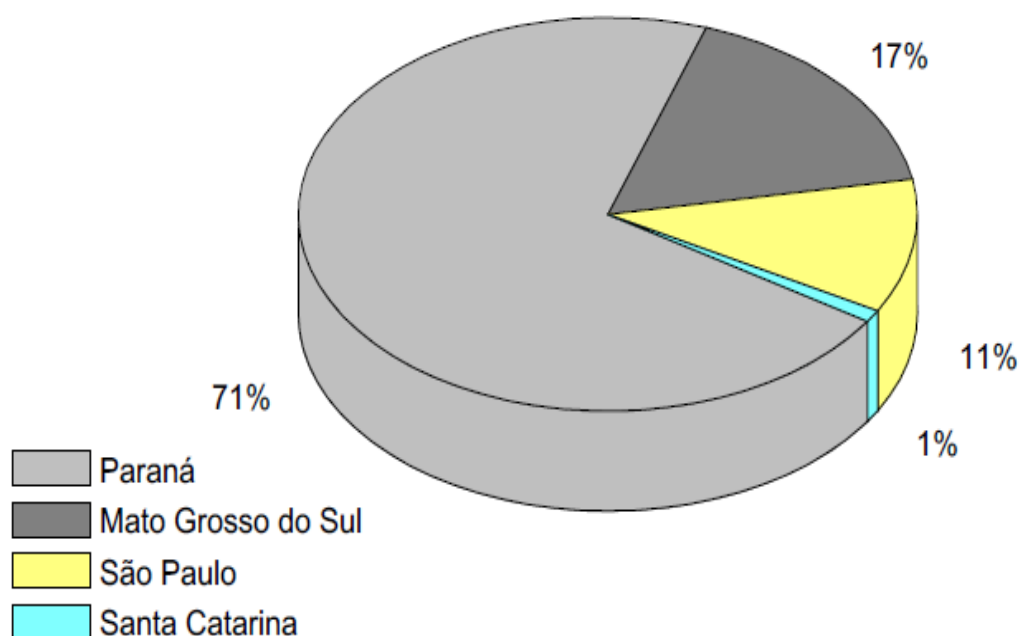


Figura 1. Maiores produtores de fécula de mandioca no país (Adaptado de SEAB, 2012).

Fécula e amido podem ser considerados sinônimos, sendo chamado de amido o material amiláceo que é encontrado nos grãos (milho, trigo), e fécula as substâncias da mesma composição encontradas nas raízes e tubérculos (CEREDA, 2002). A fécula é utilizada principalmente na indústria de alimentos e sua composição média pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da fécula de mandioca cultivada no Brasil

Componentes	%
Umidade	1,1
Matéria Seca	
Carboidratos	97,3
Proteínas	0,6
Lipídios	0,3
Fibra bruta	0,6
Cinzas	0,1
Cianídeos	0,0

Adaptado de CEREDA e TAKAHASHI (1996).

A fécula de mandioca apresenta alta expansão devido ao fato de seus grânulos sofrerem significativo inchaço se aquecidos em água. Ressalta-se que a estrutura química desta 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 (FRANCO et al. 2001; CEREDA et al. 2003; VEIGA et al. 1995).

O processo de obtenção da fécula de mandioca pode ser visualizado através de fluxograma esquematizado na Figura 2.

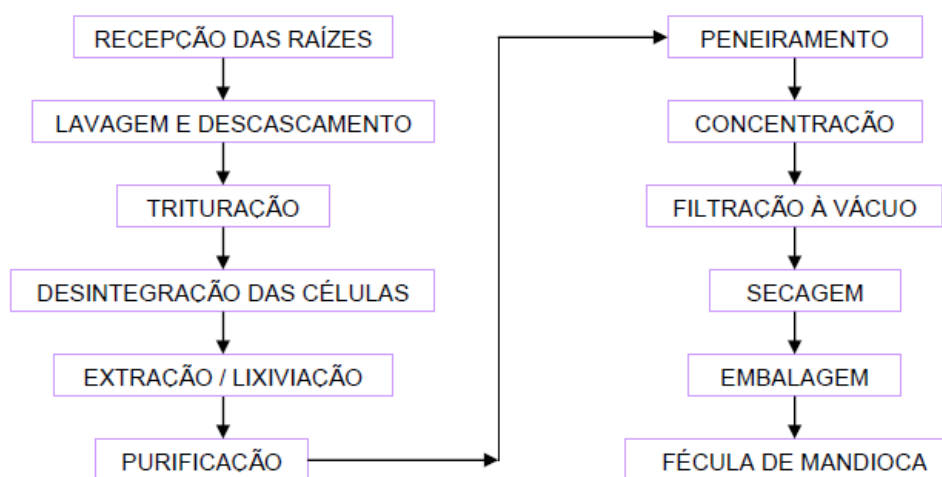


Figura 2. Fluxograma do processo de industrialização da mandioca e obtenção da fécula (Fonte: SCHMIDT, 2006).

1.1.2. Polímeros biodegradáveis

O uso de embalagens e materiais plásticos tem aumentado consideravelmente no mundo todo, atingindo aproximadamente 100 milhões de toneladas produzidas por ano. Esses materiais sintéticos formados por polímeros são muito resistentes à degradação e quando descartados de forma incorreta podem trazer sérios danos ao ambiente. Cabe mencionar que alguns plásticos exigem mais de 100 anos para a sua degradação total, devido à alta massa molar média e hidrofobicidade (REDDY et al. 2003; TORIKAI e HASEGAWA, 1999; ROSA et al. 2004).

Polímeros biodegradáveis naturais são produzidos durante o ciclo de crescimento e desenvolvimento de organismos, sendo que a sua síntese e produção ocorrem a partir de reações catalisadas e reações com crescimento de cadeia através de monômeros ativados por processos metabólicos complexos (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis têm capacidade de serem degradados por enzimas ou certos metabolizados em condições aeróbias e anaeróbias, proporcionando a redução destes materiais a compostos mais simples, como a glicose. O período de degradação e impacto ambiental destes materiais deve ser inferior se comparado aos seus semelhantes não biodegradáveis. A corrente conservacionista e o crescente apelo ambiental têm levado grande número de empresas, em todo o planeta, a buscarem novas alternativas para seus processos e produtos (ALVES et al. 2012).

A principal matéria-prima para a elaboração destes polímeros são fontes renováveis de carbono, normalmente advindas de culturas comerciais como a mandioca, trigo e milho (ALVES et al. 2012). Devido ao seu alto custo quando comparado aos polímeros sintéticos, misturas ou junções de materiais sintéticos com amido, também nomeadas blendas poliméricas, são vistas como alternativa eficaz para reduzir os custos dos polímeros biodegradáveis, além de aumentar o potencial de degradação dos polímeros sintéticos (ROSA et al. 2001).

Dentre as matérias-primas potenciais para produção de bio-polímeros, o amido é um material abundante e encontrado em praticamente todas as regiões do globo, tendo este, uma infinidade de possibilidades de modificações

químicas. Este polissacarídeo é composto de basicamente 2 polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina (Figura 3), 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 produção de polímeros à base de amido ainda apresenta algumas desvantagens, como a sua flexibilidade e ao fato destes polímeros serem pouco resistentes a água. Desta forma, observa-se a necessidade de adição de algumas fibras e plastificantes através de tratamentos especiais que visam melhorar o desempenho destes materiais e tornam suas características mais próximas possíveis de seus concorrentes não biodegradáveis (SALGADO et al. 2008).

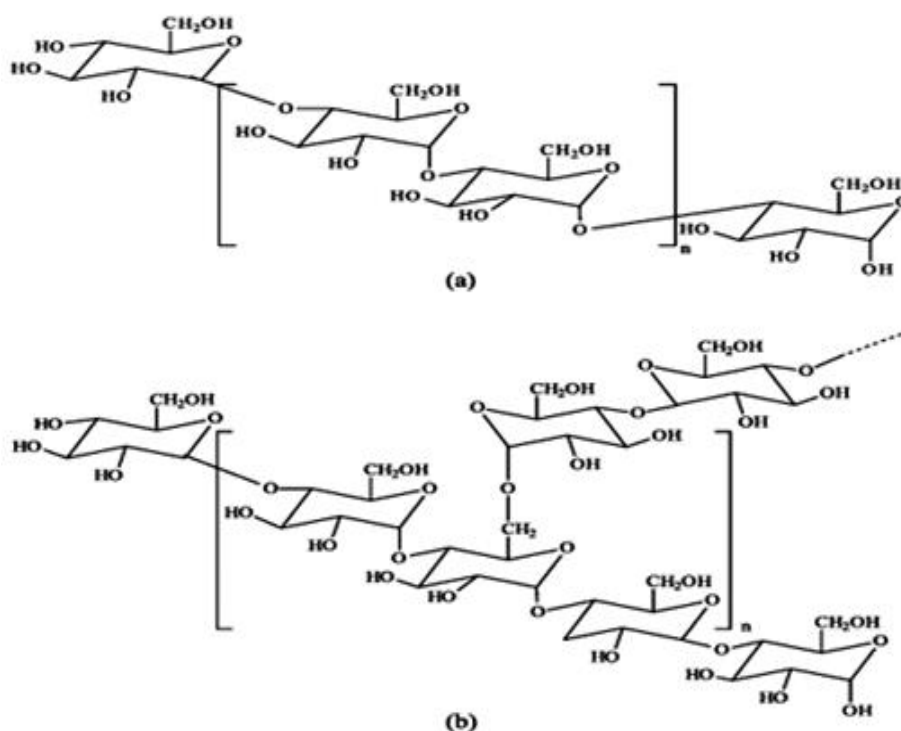


Figura 3. a) amilose; b) amilopectina (CORRADINI et al. 2005).

Diversos métodos são utilizados para produzir embalagens biodegradáveis a partir da fécula e amido de mandioca, tais como os processos de extrusão, injeção e a termoprensagem (HOFMANN et al. 1998), fazendo

com que a produção mundial de bioplásticos no ano de 2011 alcançasse aproximadamente 1,2 milhões de toneladas. Segundo a empresa European Bioplastics (2013) estima-se que até o ano de 2016 a capacidade de produção atingirá aproximadamente 6 milhões de toneladas. Segundo a mesma empresa, 85% deste material poderia ser substituído por plástico advindo da biomassa.

1.1.3. Biodigestão Anaeróbia

O processo de biodigestão anaeróbia é uma forma de tratamento onde a matéria orgânica por meio de degradação, gera metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Pode ser considerado um processo tecnológico bioquímico utilizado no tratamento de efluentes industriais, resíduos animais e substratos sólidos, pois ele envolve degradação e estabilização da matéria orgânica complexa por um consórcio de microorganismos produzindo por um lado o biogás, um combustível renovável, e o efluente do biodigestor, utilizado na agricultura como biofertilizante. Esse processo biológico tem se mostrado como um dos processos mais vantajosos para maximizar a reciclagem de nutrientes e maximizar a recuperação de seus componentes (DEMIRER e CHEN, 2005; RAPOSO et al., 2011; HOLM-NIELSEN et al., 2009; BAERE, 2000; EDELMANN et al., 2000).

A co-digestão é a digestão de uma mistura homogênea de dois ou mais resíduos, o termo é utilizado independentemente da proporção em que é feita esta mistura dos efluentes. A co-digestão vem como uma possibilidade de melhorar o balanço de nutrientes, equalização das partículas, flutuantes, acidificantes e fixas, além de proporcionar diluição do material a ser digerido (BRAUN, 2002; NIELSEN et al., 2002).

Diante do cenário apresentado e da escassez de trabalhos com propósitos semelhantes, o objetivo geral desta pesquisa é avaliar o processo de biodigestão anaeróbia de material plástico polimérico biodegradável à base de fécula de mandioca, com diluição em água residual de suinocultura (ARS), utilizando-se de biodigestores de escala laboratorial em orientação vertical com alimentação batelada.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1. Local do experimento

O experimento foi conduzido na cidade de Palotina-PR, 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. Suas temperaturas médias anuais variam entre 17 e 19 °C com verões quentes e médias de chuvas bem distribuídas durante o ano, variando entre 1.200 e 2.000 mm (IAPAR, 2006).

1.2.2. Substratos para digestão

Utilizou-se água residual de suinocultura (ARS) já digerida e estabilizada por processo de biodigestão como diluente de copos plásticos biodegradáveis (Figura 4) produzidos a partir de fécula de mandioca. A ARS utilizada é estabilizada para que não interfira de forma acentuada na produção de biogás e 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 do experimento 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 matrizeiro de suínos com capacidade para até 900 animais, localizado no município de Palotina-PR, Brasil. O material, já estabilizado, foi retirado da saída do biodigestor, acondicionado em recipientes de polietileno e mantido sob refrigeração até o momento do uso.



Figura 4. Material biodegradável à base de fécula utilizado na pesquisa. Fonte: Acervo Pessoal.

1.2.3. Inóculo

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

1.2.4. Biodigestores e gasômetros em escala laboratorial

Para a condução do processo de digestão anaeróbia empregaram-se reatores com alimentação batelada de 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, obtém-se um 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 de forma batelada 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, garantindo a entrada total de 40, 120 e 200 g de material biodegradável nos reatores de cada tratamento, respectivamente.

Os gasômetros também foram confeccionados em PVC, sendo que estes apresentavam configuração de 100 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento. Os mesmos foram, em seguida, 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 contendo 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 esquema construtivo dos biodigestores e gasômetros pode ser visualizado na Figuras 5 e na Figura 6 podem ser visualizados os reatores e gasômetros instalados.

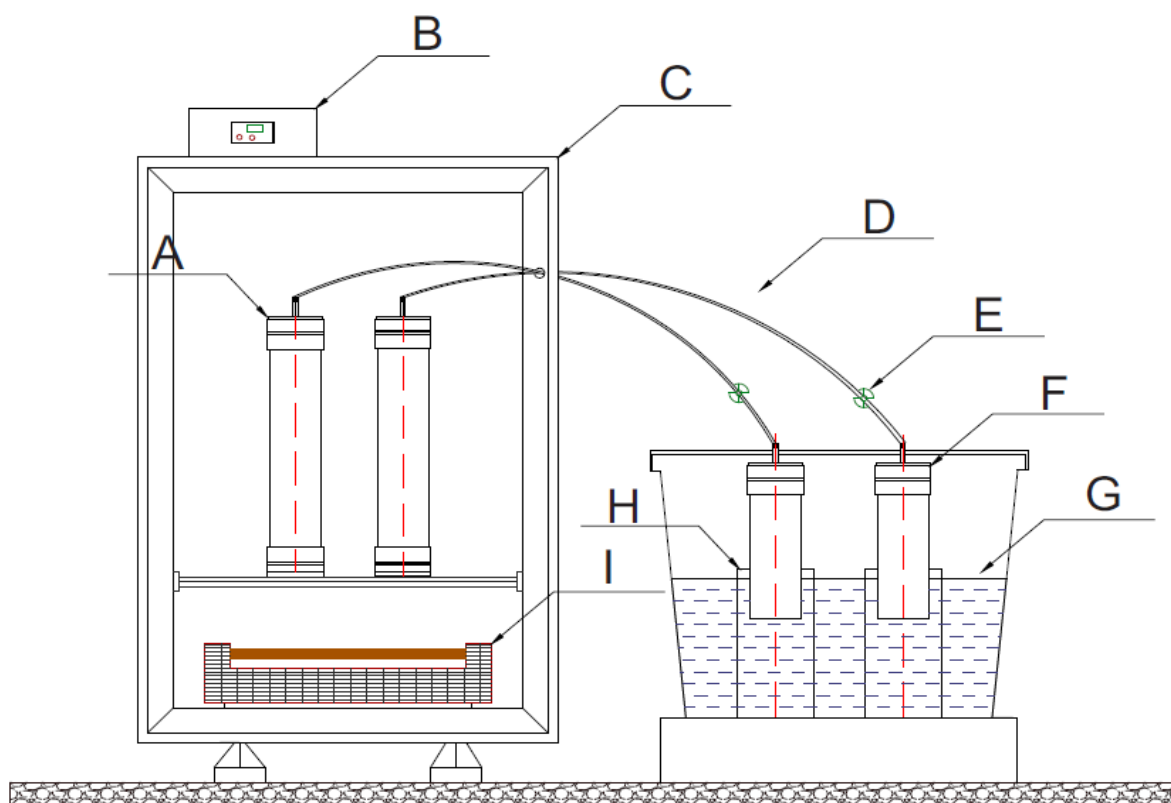


Figura 5. Esquema construtivo dos reatores e gasômetros, sendo: a) reatores PVC 100 mm; b) termostato para controle de temperatura; c) estufa caseira; d) mangueira de silicone de 1"; e) conexão para tomada de gás; f) gasômetro PVC 100 mm; g) selo d'água; h) guia dos gasômetros; i) aquecedor.

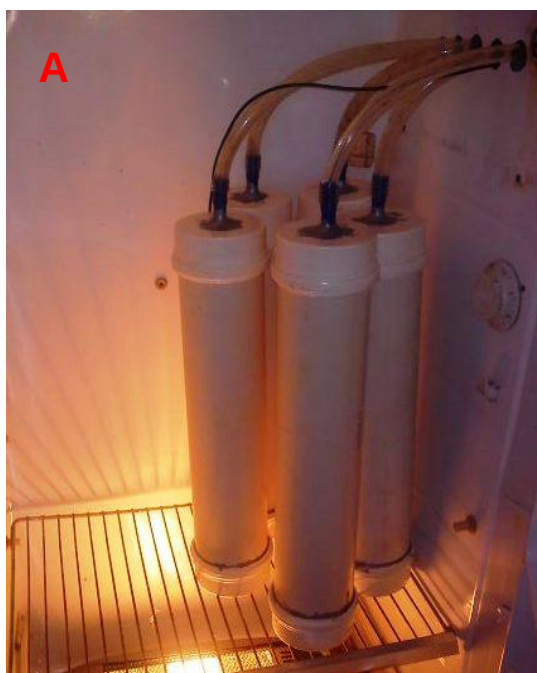


Figura 6. a) Reatores instalados no interior da estufa; b) Gasômetros visualizados ao exterior das estufas.

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 Equação 1 utilizada por Aquino et al. (2007). A pressão proporcionada pelo peso do reator foi irrelevante ao cálculo empregado.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1 \text{ (CNTP)}} = \frac{P_2 V_2}{T_2 \text{ (EXP.)}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

P_1 – Pressão CNTP (mmHg);

V_1 – Volume CNTP (L);

T_1 – Temperatura CNTP (K);

P_2 – Pressão Local (Palotina-PR)

V_2 – Volume medido em amostragem (L);

T_2 – Temperatura medida no momento da amostragem (K).

1.2.5. Controle da temperatura

Os reatores foram mantidos em 2 incubadoras sob a temperatura média de 35 °C ($\pm 1,0$ °C). As incubadoras foram confeccionadas com casco térmico e termostato digital marca Full Gauge®, 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, retardo de ligada de saída, offset, mínimo e máximo setpoint, em seu modo padronizado de fábrica.

1.2.6. Parâmetros de tratamento do resíduo

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.

1.2.7. Poder Calorífico

Para o material à base de fécula realizou-se determinação de teor de hidrogênio, teor de enxofre total e determinação do poder calorífico segundo respectivas especificações ASTM 05373-08, ASTM 04239-12 - Método A e ASTM 05865-12. Esta análise foi realizada visando obter-se e analisar-se o potencial energético do material estudado, compará-lo com outros resíduos atualmente estudados e ao poder calorífico obtido do gás gerado no presente estudo.

1.2.8. Espectroscopia de Infravermelho

Para o material à base de fécula realizou-se a análise de espectroscopia de infravermelho com a finalidade de comparar a composição do material estudado no presente trabalho com a composição de carboidratos e polímeros presentes na fécula de mandioca pura.

Para realização da análise, utilizou-se espectrofotômetro marca Pelkin Elmer, com leituras na região do infravermelho (4000 a 700 cm^{-1}) com reflectância total atenuada (ATR), resolução de 2 cm^{-1} com 20 varreduras sucessivas. Essa faixa foi definida visando visualizar-se a maior faixa possível de picos referentes a grupos funcionais relevantes a comparação dos materiais.

1.2.9. Demais parâmetros de entrada

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 metodologia empregada nas análises foi citada juntamente com suas respectivas fontes na Tabela 2.

Estipulou-se para avaliação do trabalho a realização de Tempo de Retenção Hidráulica de 8 dias, período considera curto em processos de degradação biológica. Esse TRH foi embasado ao fato que a água residuária de suinocultura apresentou concentração de sólidos relativamente baixa aos valores usualmente utilizados em operações batelada.

Além disso, o resíduo proveniente da moagem dos copos biodegradáveis apresenta segundo literatura consultada, alta solubilidade e capacidade de degradação superior se comparado a seus relativos inorgânicos (ALVES et al. 2012).

Tabela 2. Métodos empregados 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)

1.2.10. Caracterização do gás

A determinação da composição de metano presente no biogás pode ser realizada através de lavagem do gás, como descrito por Aquino et al. (2007), onde deve-se lavar o gás com solução de NaOH (15%) de modo que ocorra a absorção do CO₂, assumindo que metano e dióxido de carbono são os componentes majoritários da mistura de gás. Segundo o mesmo autor, esta metodologia é descrita e utilizada por diversos grupos de pesquisa (ROCHA et al. 2001; ALVES et al. 2005), tendo como principal vantagem, a não necessidade de cromatógrafo para determinação da composição do gás.

Para o atual estudo coletou-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, composto basicamente de seringa de vidro acoplada por meio de suporte a outra seringa contendo solução alcalina. O kit da empresa AlfaKit® (Figura 7) 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 como percentual de metano, dióxido de carbono, amônia e ácido sulfídrico presentes no biogás. A ficha técnica do kit pode ser visualizada na Tabela 3.



Figura 7. Kit de análise de biogás AlfaKit® (Fonte: Alfakit.ind.br, 2013).

Tabela 3. Ficha técnica e limites de detecção do kit de análise de biogás

PARÂMETROS MÉTODO INFORMAÇÃO		
Amônia	Azul de Indofenol	Concentração leitura em ppmV de gás (mg.m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorvância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.
Gás sulfídrico	Azul de Metileno	Concentração leitura direta em de gás (mg.m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorvância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.
Gás carbônico	Orsat	0 – 100% resolução 2,5%
Metano	Orsat	0 – 100% resolução 2,5%

Fonte: Alfakit.ind.br (2013).

1.2.11. Modelo cinético de produção de biogás

A cinética para os dados da produção acumulada de biogás nos experimentos testados foram obtidos 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 2:

$$M(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R}{P} e^{(\lambda - t)} + 1 \right] \right\} \quad \text{Equação 2}$$

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 Matlab R2011b, versão 7.13 (MathWorks, Natick, USA). Foi utilizado o método não-linear de mínimos quadrados e 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 R^2 .

1.2.12. 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.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão, serão discutidos todos os resultados obtidos a partir da caracterização dos materiais utilizados na biodigestão anaeróbia, tal como seu desempenho durante o processo. Os resultados encontrados serão comparados com dados disponíveis na literatura em estudos realizados por outros pesquisadores.

1.3.1. Caracterização do material de entrada dos reatores

A definição de proporções através da caracterização do material de entrada dos biodigestores é de extrema importância visando-se garantir um processo eficiente de biodigestão sem que ocorra acidificação e consequentemente colapso dos reatores.

1.3.1.1. Infravermelho

Segundo Canevarolo (2006), o método de espectroscopia de infravermelho é uma das ferramentas mais empregadas na caracterização de materiais poliméricos, sendo aplicada, principalmente de forma qualitativa, na determinação de espécies moleculares dos mais diversos tipos. Essa técnica pode fornecer informações como composição, características químicas e estruturas (conformacional e configuracional).

Está técnica tem sido associada diretamente a quimiometria visando à caracterização de alterações estruturais de amidos, principalmente os quimicamente modificados (TAKIZAWA et al. 2004). O resultado da análise de espectroscopia pode ser visualizado a partir da Figura 8.

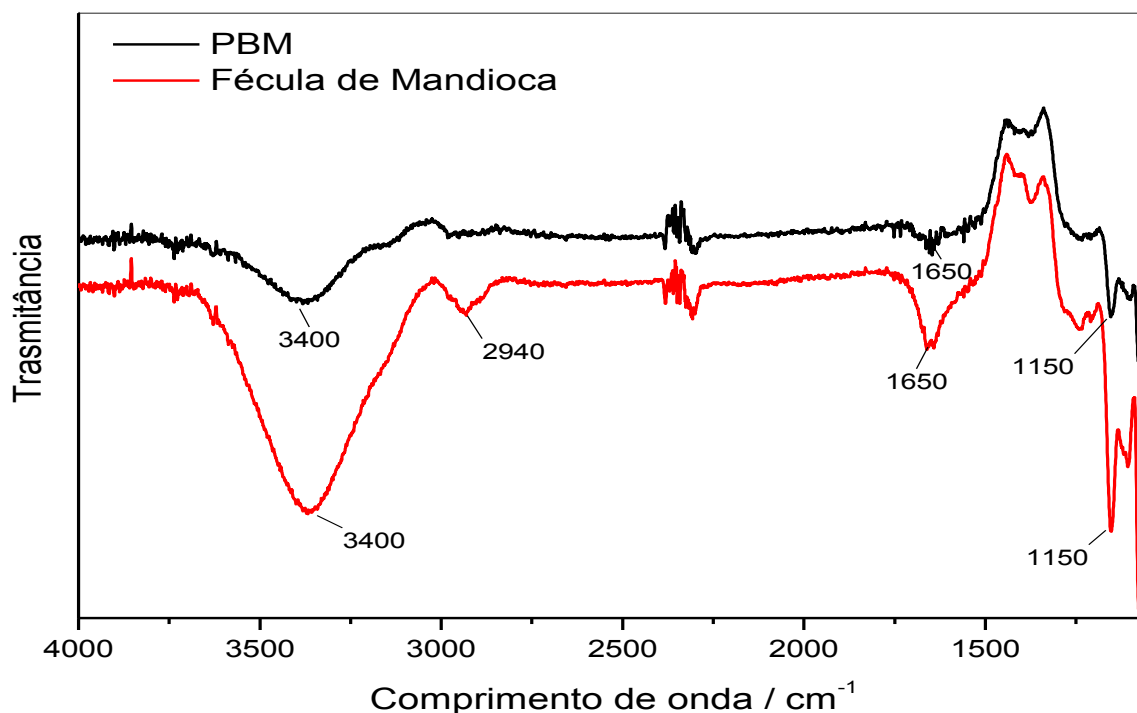


Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho comparando o PBM com amostra de fécula de mandioca.

A resposta apresentada por amido nativo revela bandas que se encontram em região entre 2900 a 3000 cm⁻¹, as quais correspondem a ligação C-H (KIZIL et al. 2002; VAN SOEST et al. 1995). As bandas próximas a 1000 cm⁻¹ se referem a deformações atribuídas a C-OH e CH₂. As bandas entre 1150-1085 cm⁻¹ representam o grupo C-O-C em forma de anel de seis átomos como ocorre molécula de glicose (SILVERSTEIN et al. 1991).

Ainda segundo Lima et al. (2012), as deformações ocorridas próximas a 3400 e 1650 cm⁻¹ são referentes às existentes na fécula devido a deformação angular das ligações -OH. As bandas na região 1200 a 1000 cm⁻¹ também são bandas características do amido e são atribuídas a vibrações de deformação axial de C-O. Sendo que a partir da leitura e comparação realizada pode-se afirmar que os compostos apresentam respostas qualitativas para grupos funcionais muito semelhantes.

1.3.1.2. 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 foi 0,1 e é favorável à biodigestão visto que para relação é estabelecida quando se obtém valores inferiores a 0,5, sendo a faixa de 0,1-0,3 ideal para o processo de biodigestão. Pela característica sólida do polímero biodegradável não se realizou a análise AV/AT neste (VAN HAANDEL, 1994; FERNADES Jr.,1995).

Segundo Bueno (2010), a relação de alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis deve ser cuidadosamente controlada, pois pode ocorrer acúmulo de ácidos orgânicos voláteis no meio, levando ao consumo da alcalinidade, inibição do efeito tampão no reator e consequentemente 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 a alta e rápida produção de ácidos voláteis do material orgânico complexo e devido a metanogênese retardada (EAA, 2005). A caracterização do material de entrada dos reatores de cada tratamento pode ser visualizada na Tabela 4.

O percentual de ST de entrada para os tratamentos 0 g, 40 g, 120 g e 200 g foi de 0,20, 1,29, 3,47 e 5,40% respectivamente. Digestores de fluxo pistonado 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 o percentual de sólidos, com o incremento nas adições de PBM aos tratamentos estudados, a DQO aumentou significativamente do tratamento controle ao tratamento com 200 g de adição.

Conforme 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 em um limite de pH entre 6 e 8, embora em taxa de remoção de material orgânico e consequente produção de biogás menos expressiva. Desta forma, o pH do meio de digestão do experimento apresentou-se em condição favorável ao bom desempenho do processo.

Tabela 4. Parâmetros de entrada dos reatores de cada tratamento

Tratamentos	Parâmetros			
	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)
0 g	7.453,3	2.296,9	1.075,9	1.221
40 g	31.167,4	12.887,5	11.742,0	1.145,5
120 g	80.199,4	34.741,6	33.165,3	1.576,3
200 g	133.435,0	54.445,2	51.818,6	2.626,6
Análises ARS + Inóculo				
pH	7,8		AI (mg.L ⁻¹)	383,6
AT (mg.L ⁻¹)	3.300		AV (mg.L ⁻¹)	340
AP (mg.L ⁻¹)	2.916,7			

1.3.2. Eficiência de Remoção de Sólidos e DQO

As características do material de saída dos 4 tratamentos pode ser visualizada na Tabela 5. Observou-se que conforme aumentava-se a concentração de material biodegradável adicionado aos tratamentos, o pH de saída dos reatores decrescia de forma linear, sendo este fato explicado pela característica do polímero à base de mandioca. 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 e proporcionem a acidificação dos reatores mesmo que estes apresentem relação inicial AV/AT dentro dos limites estipulados 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 metanogênica (MATA-ALVAREZ et al. 1992; CALLAGHAN et al. 2002; BOUALLAGUI et al. 2009).

Uma saída eficiente para o tratamento de resíduos com características de alta degradabilidade e solubilidade é o emprego do processo de biodigestão em 2 fases, onde as etapas do processo ocorrem em diferentes meios reacionais. Um reator é utilizado para fase de acidificação do material e em sequência esse material é transferido para outro reator de tamanho superior

para realização da fase de metanogênese. Pela condição onde o volume do reator de metanogênese é superior ao de acidogênese, mesmo com uma alta taxa de ácidos produzidos não existe sobrecarga de ácidos e conseqüente queda de pH do meio, desta forma se é possível uma maior velocidade de alimentação com cargas orgânicas superiores (GHOSH et al. 2000; FEIDEN, 2001).

Tabela 5. Característica do material de saída dos reatores nos diferentes tratamentos testados

Tratamentos	Parâmetros				
	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
Resumo ANOVA (Valor de F)					
Tratamentos	177,09*	9308,14*	425,44*	9,21*	4,53*
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.

Da remoção de DQO, parte desta é convertida em biogás, parte em células e outra parte fica mantida no lodo. A análise da eficiência de remoção da DQO se baseia na diferença da DQO alimentada pela DQO obtida no efluente do digestor, tendo-se como conversão 3 possíveis destinos, como pode ser visualizado na Figura 9.

Sólidos Totais Voláteis (STV) são os convertidos a gases voláteis quando ST são submetidos ao forno mufla a 600°C durante duas horas. Estes sólidos podem ser considerados a matéria orgânica presente no resíduo e são passíveis de transformação. Os quais são os responsáveis diretos pela produção de biogás, visto 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. Santos (2004) afirma que STV superiores a 79% caracterizam o substrato como material de alta degradabilidade.

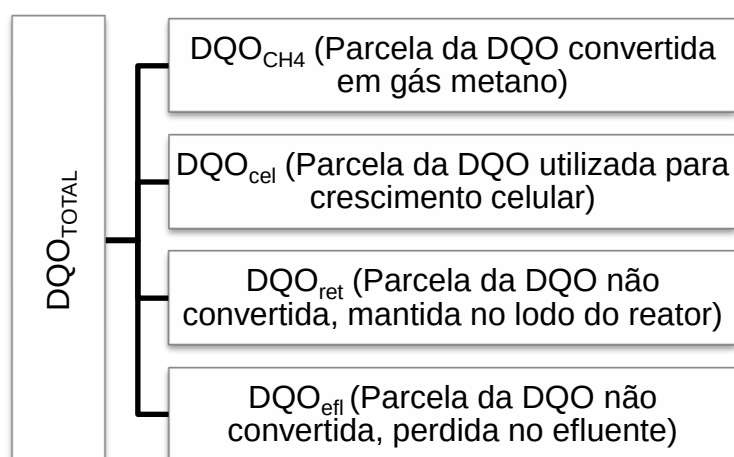


Figura 9. Esquema da conversão da DQO Total (Adaptado de CHERNICHARO, 2008).

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 na Tabela 6.

Tabela 6. 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
Resumo ANOVA (Valor de F)			
Tratamentos	1.029,96*	105,59*	58,16*
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.

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 sua condição era de material já estabilizado. Desta forma, 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 mesofílica (35 °C) quanto termofílica (55 °C). Em trabalho de Cho et al. (2011), realizando-se digestão de composto de amido e policaprolactona, obtiveram remoção de 83% dos sólidos voláteis para conversão em biogás, no entanto, estes resultados foram obtidos com TRH de 139 dias. Ainda em 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 o experimento conduzido por estes autores, foi realizado em condição termofílica (55 °C). Kim et al. (1999), utilizando o mesmo composto, na Coreia do Sul, conseguiu percentuais de degradação que alcançaram 70% em menos de 40 dias.

Pesquisas realizadas por Guo et al. (2011), em processos de biodigestão de biopolímeros à base de amido de milho, mandioca e trigo, com inóculo altamente ativo, obtiveram degradação da faixa de 58-62%. Já em trabalho produzido por Mohee et al. (2008), utilizando material biodegradável composto de 60% de amidos ou derivados e cerca de 40% de resina hidrofóbica biodegradável, observaram-se valores de remoção de STV de 35% com 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 complexa estrutura e conformação espacial.

1.3.3. Produção de biogás

1.3.3.1. Composição do biogás

A composição do biogás normalmente compreende uma mistura de gases, tendo como principais constituintes o metano e o dióxido de carbono, os quais apresentam teores determinados pela característica do resíduo e condições de operação e funcionamento do processo de biodigestão (COLDEBELLA et al. 2008). O mesmo autor ainda afirma que o teor médio de metano no biogás é de 65%, sendo o restante basicamente dióxido de carbono com traços de alguns gases como nitrogênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e monóxido de carbono.

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, conforme se pode visualizar a partir da Figura 10.

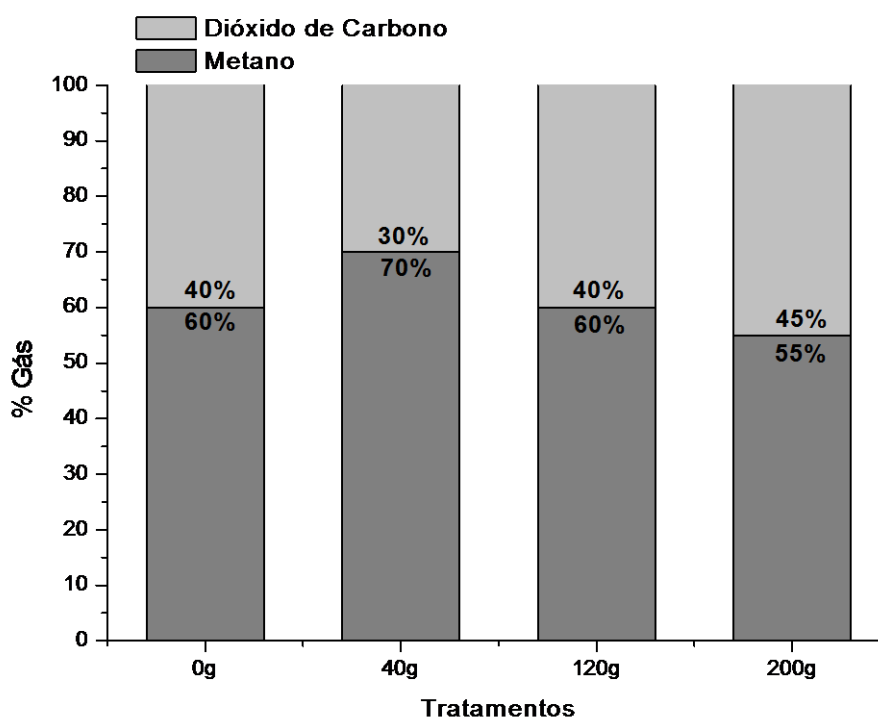


Figura 10. Composição média do biogás nos 4 tratamentos estudados.

Estudo realizado por Guo et al. (2013) com biodigestão de espumas biodegradáveis a base de amido de trigo, fécula de batata e amido de milho (95% em composição de amido) obtiveram teores de metano de 65% em relação ao percentual total de biogás gerado. Pesquisa realizada 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, Kolstad et al. (2012), obtiveram biogás produzido com percentuais de metano variando entre 69-74%.

Dentre os contaminantes presentes em concentrações mínimas no biogás, o sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável que dá ao gás o odor de ovo podre, sendo comum sua formação em processos de decomposição anaeróbia. Em soluções aquosas, nas quais a nomenclatura atribuída é “ácido sulfídrico”, apresenta propriedades corrosivas e tóxicas até mesmo em baixas concentrações (METCALF e EDDY, 2004).

O biogás apresenta aplicações tanto em caldeiras, quanto em motores de combustão interna ou externa. O emprego do biogás em caldeiras e motores Stirling é menos rigoroso quanto ao teor de sulfeto de hidrogênio presente no gás, isso se dá pela sua configuração de combustão externa. Motores de combustão interna são relativamente tolerantes a presenças balanceadas de H_2S , no entanto, células a combustível e o gás natural requerem tratamento complexo por serem menos tolerantes a contaminantes além do caso das células, seu potencial de intoxicação catalítica (ZICARI, 2003). Os limites de sulfeto de hidrogênio para cada tipo de tecnologia pode ser visualizado a partir da Tabela 7.

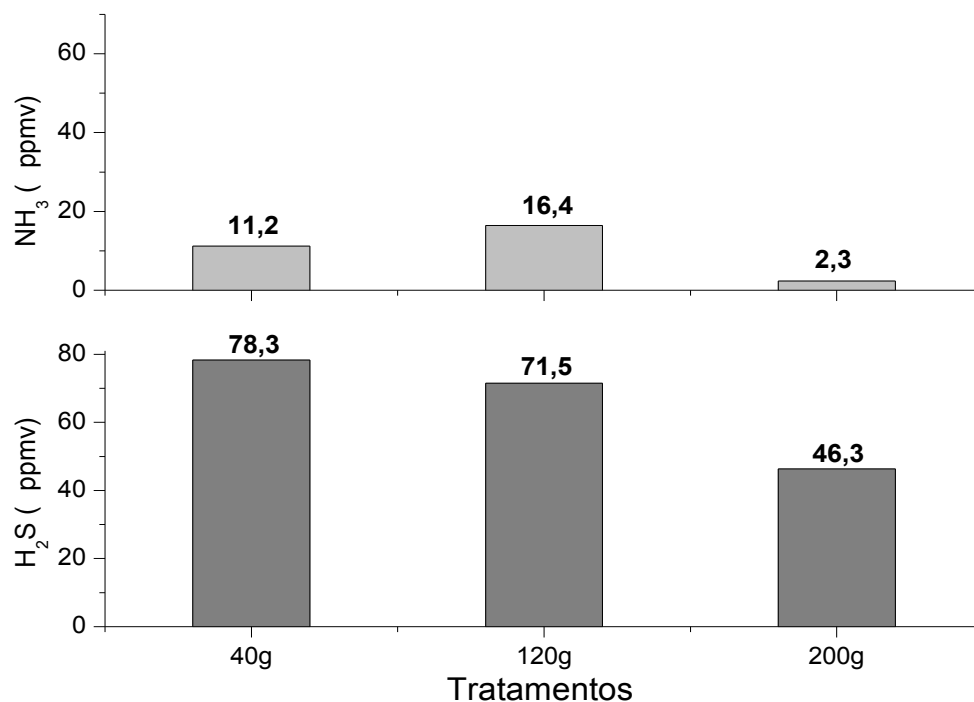


Figura 11. Teores médios de H₂S e NH₃ no biogás gerado pelos tratamentos estudados.

Tabela 7. Tecnologias de utilização de biogás e seus limites de H₂S

Tecnologia	Limite de H₂S
Caldeiras	<1000 ppm
Motores de combustão interna	<100 ppm
Micro-turbinas	<70.000 ppm
Célula a combustível	PEM: 0 ppm PAFC: <20 ppm MCFC: <10 ppm Halogênio: <1 ppm SOFC: <1 ppm
Gasoduto	<4 ppm

Adaptado de: Arias (2010).

A partir destas informações constata-se que o biogás produzido no presente trabalho apresenta características que o possibilitam ser utilizado em caldeiras, micro-turbinas e motores de combustão interna sem demais complicações. Para introdução do gás em gasodutos e utilização em células a combustível fazem-se necessários posteriores tratamentos.

A amônia é um gás alcalino, dentre os mais comuns presentes na atmosfera sendo muito importante na neutralização dos mais diversos

processos ocorrentes na atmosfera (FELIX e CARDOSO, 2004). Este gás apresenta alto poder refrigerante e baixa capacidade de destruição da camada de ozônio, tornando-o muito adequado em refrigeração industrial (Stuerchler, 2002). No entanto, algumas reações envolvendo oxidação proporcionam o consumo da amônia gasosa com formação de NO_x , além de algumas reações com espécies ácidas formando compostos secundários (BOUWMAN et al. 1997). A presença de NO_x proveniente de processos de combustão juntamente com o SO_2 na atmosfera, estão diretamente ligados a acidificação das chuvas (FREEDMAN, 1993). O impacto causado pelas chuvas ácidas no ambiente é refletido por alterações nos corpos d'água, solo e vegetação (DRUMM et al. 2014).

Os traços de amônia que compõe o biogás produzido no presente estudo apresentam-se em valores ínfimos sendo que sua concentração no biogás pode estar relacionada à quantidade de amônia presente matéria de digestão e temperatura interna aos reatores, tal qual, em temperaturas elevadas ocorre-se um maior desprendimento da amônia na solução líquida para o biogás.

1.3.3.2. Perfil de produção e produção acumulada

A produção de biogás teve início desde o primeiro dia de fermentação sendo que todos os tratamentos apresentaram volume de produção semelhante entre si. A ARS teve influência relativamente baixa na produção de biogás e metano se comparada aos tratamentos com PBM, visto que as produções para os 4 tratamentos apresentaram considerável diferença entre si comprovadas estatisticamente, conforme Tabela 8. A partir da Figura 12 pode-se visualizar o perfil de produção de biogás nos 4 tratamentos do decorrer do experimento.

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 do experimento. Nota-se que além de

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

Tabela 8. 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	11.262,22a	7.883,55a
Trat. 120 g	5.797,64b	3.478,58b
Trat. 200 g	3.014,36c	1.657,90c
Resumo ANOVA (Valor de F)		
Tratamentos	1422,77*	1777,39*
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.

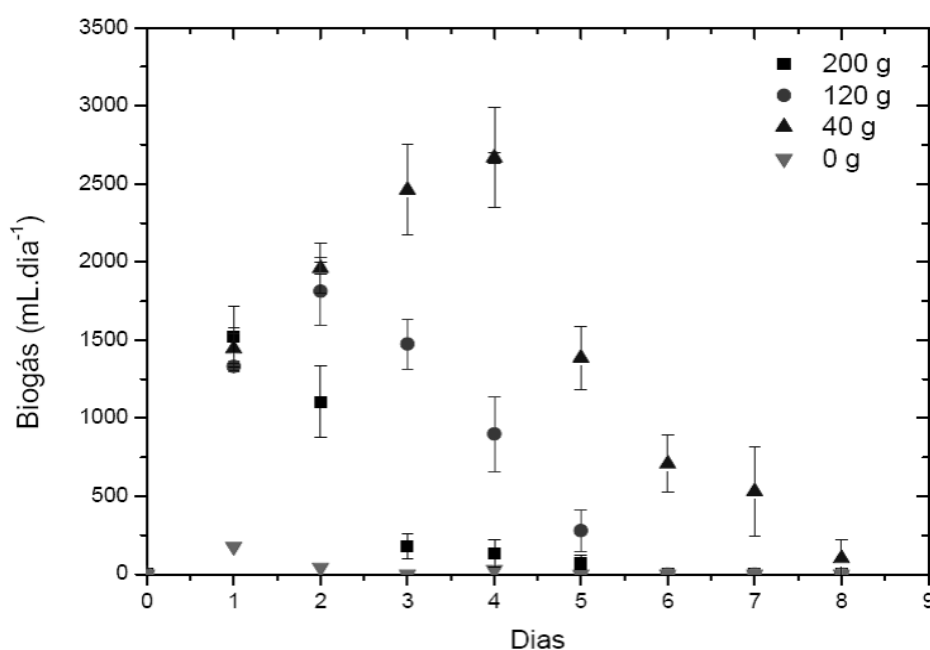


Figura 12. Perfil de produção de biogás nos quatro tratamentos avaliados.

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 ao que diz respeito a produção de biogás. A partir disso, 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.

A partir da Tabela 9, podem-se visualizar 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 a dados 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 quantificada por remoção de STV apresenta médias variando entre 750-1000 mL.g⁻¹ STV. No entanto em trabalho realizado por Torres et al. (2009) com pesquisa de biodigestão de água residual do processamento da mandioca, observou-se valores de conversão de STV em biogás variando entre 509-1642 mL.g⁻¹ STV.

Tabela 9. Relação de conversão de STV e DQO em biogás e metano nos tratamentos estudados

Tratamento	Resposta			
	mL biogás.g de STV ⁻¹	mL CH ₄ .g de STV ⁻¹	mL biogás.g de DQO ⁻¹	mL CH ₄ .g de DQO ⁻¹
40 g	1.274,44a	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
Resumo ANOVA (Valor de F)				
Tratamentos	1.246,91*	1.692,76*	46,13*	12,49*
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.

Perfil semelhante de produção de biogás pode ser constatado em trabalho realizado por Elbeshbishy e Nakhla (2012), os quais realizando a

biodigestão de proteínas e carboidratos de amido e proteínas de carne bovina, onde as produções se mostraram elevadas nos primeiros dias, tendo sua redução e estabilização a partir do 8º dia e tendo como base a demanda de carbono orgânico, constatarem produções médias de metano da faixa de 246-315 mL.g⁻¹ DQO, valores estes, muito próximos dos obtidos na atual pesquisa.

A Figura 13 ilustra o ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais para as diferentes concentrações de PBM investigados no presente estudo.

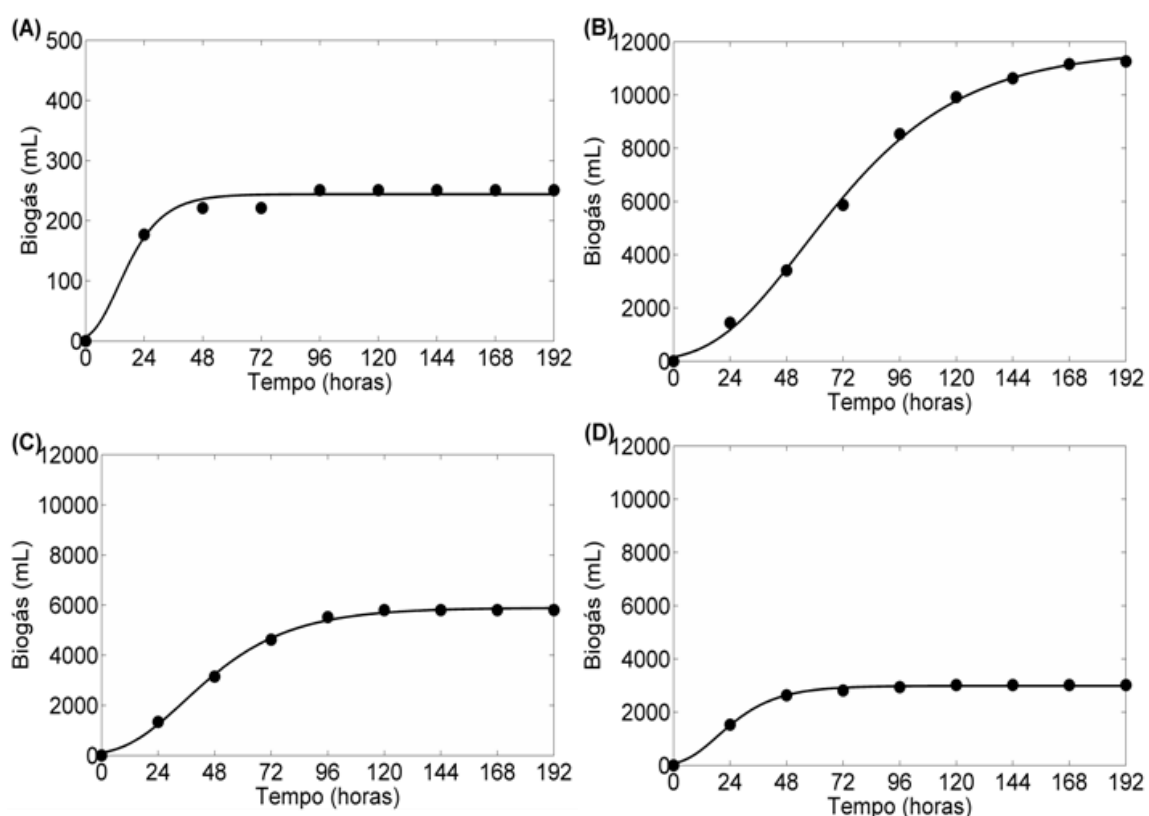


Figura 13. Produção acumulada de biogás nos 4 tratamentos estudados, sendo A= 0 g ($R^2= 0,9815$); B= 40 g ($R^2= 0,9983$); C= 120 g ($R^2= 0,9983$); D= 200 g ($R^2= 0,9966$).

A Tabela 10 exibe os valores estimados para os parâmetros do modelo com 95% de intervalo de confiança e coeficiente determinação para os quatro tratamentos investigados no presente estudo. De forma geral, todos os conjuntos de dados foram descritos pelo modelo obtendo coeficientes de determinação superiores a 0,98 em todos os casos.

Tabela 10. Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos quatro tratamentos.

Tratamento	$P(mL)$	$R(mL / h)$	$\lambda(h)$	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	5.887 (5738, 6035)	86.37 (75.98, 96.77)	10,13 (5.877, 14.38)	0,9983
200g	2.983 (2919, 3046)	78,19 (61.86, 94.54)	4,74 (0.16, 9.31)	0,9966

P= Produção de biogás acumulada observada; R= Taxa de Produção de biogás obtida; λ = Tempo da fase lag.

Os parâmetros sumarizados na tabela 10 revelam que o para o tratamento com 40 g de PMB foi observado a maior taxa específica de produção biogás (R), 114,3 mL.h⁻¹, seguida dos tratamentos a 120 e 200 g de PMB, corroborando com os resultados até aqui discutidos.

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.

1.3.4. Poder calorífico superior (PCS)

A caracterização do poder calorífico e composição do polímero biodegradável foram realizadas pela empresa IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas). A partir da Tabela 11 pode-se visualizar o resultado da análise com seus respectivos métodos.

O poder calorífico superior (PCS) obtido pelo polímero de fécula é significativo se comparado a outros materiais com finalidades energéticas e até superior a outros resíduos poliméricos. A partir da Tabela 12 pode-se constatar a comparação do PCS entre o material estudado e outros compostos com finalidades energéticas.

Tabela 11. Análise de composição e poder calorífico do material biodegradável a base de fécula de mandioca

Análise	Teor (% massa)	Método
Teor de Hidrogênio	6,37	ASTM D5373-08
Enxofre Total	<0,1	ASTM D4239012 M.A
Teor de umidade	15	ASTM E1756-08
Poder Calorífico	MJ.kg⁻¹	ASTM D5865-12
Superior	17,23	-
Inferior	15,86	-

Tabela 12. Comparação entre PCS do material estudado e outros polímeros com finalidades energéticas

Fonte Energética	PCS	Trabalho
Polímero de Fécula (MJ.kg ⁻¹)	17,23	Atual
Lenha (P. alba) (MJ.kg ⁻¹)	18,58	PEREIRA e LIMA (2002)
Diesel (MJ.kg ⁻¹)	44,35	SILVA et al. (2012)
Biodiesel (Óleo Frango) (MJ.kg ⁻¹)	38,44	SILVA et al. (2012)
Metano (MJ.m ⁻³)	25,00	BARREIRA (2011)
Briquete (resíduo madeira) (MJ.kg ⁻¹)	19,03	QURINO et al. (2005)
Bagaço de Cana (MJ.kg ⁻¹)	14,59	QURINO et al. (2005)
Palha de Milho (MJ.kg ⁻¹)	14,66	QURINO et al. (2005)

Quando comparado a importantes fontes energéticas utilizadas atualmente no setor industrial brasileiro o Polímero Biodegradável a base de fécula de mandioca (PBM) apresenta poder calorífico próximo ao da lenha e de briquetes de resíduos lenhosos além de ser superior ao potencial energético de resíduos celulósicos agroindustriais.

Para que a biodigestão do PBM seja energeticamente justificável é de importância que a quantidade de gás metano produzido por kg de STV removida proporcione PCS superior a queima do polímero *in natura*. A partir dos valores de metano produzido por STV removidos no melhor tratamento testado descrito na sessão 1.3.3.2, considera-se que 1 kg de PBM gera PCS de 19,88 MJ se levado em consideração o PCS do metano descrito por Barreira (2011). Assim, tem-se que o processo biodigestão do PBM garante geração de um gás com propriedades energéticas de queima superiores ao polímero *in natura*.

1.4. CONCLUSÃO

A partir do presente trabalho pode-se concluir que polímeros biodegradáveis produzidos a partir de fécula de mandioca apresentam elevada biodegradabilidade se submetidos à biodigestão anaeróbia em fase mesófila. A alta produção de biogás em curto período temporal é outro fator a se destacar.

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 concentração balanceada de polímeros, garantiu valores de pH próximo a neutralidade e as maiores produções de biogás e remoção de sólidos.

CAPITULO 2 - COMPARAÇÃO ENTRE GLICEROL E POLÍMERO BIODEGRADÁVEL A BASE DE MANDIOCA COMO ADITIVOS NA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade comparar o potencial aditivo no aumento da produção de biogás de polímeros biodegradáveis a base de fécula de mandioca e do glicerol, já comumente empregado com essa finalidade, ambos em co-digestão com água residuária de suinocultura. Utilizou-se como matéria-prima para produção de biogás, água residual de suinocultura, material plástico biodegradável produzido a partir de fécula de mandioca e glicerina bruta proveniente do processo de produção de biodiesel, obtido no Laboratório de Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná. Optou-se por trabalhar com 40% (v/v) de inóculo do volume total do reator, inóculo este, advindo de biodigestor modelo canadense no tratamento de resíduos de suínos. Para a condução do processo de digestão anaeróbia empregaram-se reatores com alimentação batelada de escala laboratorial de volume total de aproximadamente 4 litros e volume útil de 3,2 litros. Foram realizados 3 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, outro tratamento foi realizados testando adição de glicerol em percentuais de 1, 3 e 5% (m/v) no mesmo resíduo, além de tratamento com adições de 1, 3 e 5% (m/v) de polímero biodegradável de fécula de mandioca ao resíduo suíno. A partir dos resultados pode-se concluir que as maiores produções foram obtidas no tratamento de 3% de PBM e 1% de glicerol. A maioria dos tratamentos apresentou elevadas taxas de remoção de sólidos totais e sólidos totais voláteis. Apenas os tratamentos com PBM e glicerol na proporção de 5% obtiveram reduções inferiores a 70%.

Palavras-chave: aditivos, glicerol, polímeros biodegradáveis, combustíveis alternativos.

ABSTRACT

The present study aims to compare the potential additive on increasing the production of biogas from biodegradable polymers based on manioc starch and glycerol, already commonly employed for this purpose, both on codigestion with wastewater from pig farming. Used as raw material for production of biogas, waste water from pig farming, biodegradable plastic material made from cassava starch and raw glycerin from biodiesel production process, obtained in the laboratory of biofuel production from the Federal University of Paraná. It was chose to work with 40% (v/v) of inoculum of the gross volume of the reactor, this inoculant, derived from Canadian biodigestor in pig waste treatment. For the conduction of the anaerobic digestion process employed to

power reactors with boatload of laboratory scale of total volume of approximately 4 liters useful volume of 3.2 liters. Three treatments were carried out aimed at comparing the efficiency of solids removal, chemical oxygen demand and production of biogas. The first treatment contained only residue of swine, other treatment was performed testing addition of glycerol in percentage of 1, 3 and 5% (w/v) in the same residue, as well as treatment with additions of 1, 3 and 5% (w/v) of biodegradable polymer from cassava starch to the residue. From the results it can be concluded that the greatest productions were obtained in treating 3% of PBM and 1% glycerol. Most treatments showed high rates of removal of solids and total volatile solids. Only the treatments with PBM and glycerol in proportion of 5% obtained reductions of less than 70%.

Keywords: additives, glycerol, biodegradable polymers, alternative fuels.

2.1. INTRODUÇÃO

Devido à grande variedade de recursos, tanto de origem fóssil quanto renovável, a condição energética brasileira sempre foi privilegiada. Desde os anos 50, as fundamentações das decisões da política energética nacional têm se relacionado diretamente com a busca pela redução da dependência externa, valorizando os recursos naturais presentes no país (PIQUET e MIRANDA, 2009).

A biomassa se destaca como uma importante alternativa energética no cenário mundial quando comparada as fontes fósseis de energia como resultado da expressiva demanda, elevado custo dos combustíveis fósseis, principalmente pela diminuição de suas reservas, além de questões relacionadas a degradação ambiental e agravamento do efeito estufa (BRIDGWATER et al. 1999).

A energia que provém da biomassa apresenta grandes possibilidades de pesquisa e utilização, já que a lenha e o carvão vegetal (formas tradicionais) estão cedendo espaço à biomassa moderna (bioálcool, bioquerosene, biodiesel e biogás) apresentando formas mais eficientes de geração de energia (MIURA et al. 2011).

Levando em consideração seu alto potencial de poupança de emissões de gás de efeito estufa, o uso de biomassa residual agrícola para produção de biogás, como resultado de sua natureza descentralizada, podem contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável em áreas rurais, além

de garantir aos agricultores uma nova oportunidade de renda (CAVINATO et al. 2010).

2.1.1. Água residual de suinocultura (ARS)

Segundo Gomes et al. (2009), o plantel brasileiro de suínos se encontra em todas as regiões do país, apresentando maior concentração na região Sul (42,63%), seguido das regiões Nordeste (22,16%) e Sudeste (18,01%), sendo que o efetivo nacional de suínos somou 38,045 milhões de cabeças em 2009.

Em contrapartida, a poluição causada pelos dejetos suínos é superior a de outras espécies. Com conceitos de equivalência populacional, um suíno adulto, em termos de poluição de matéria orgânica, equivale em média, a 3,5 pessoas adultas (DIESEL et al. 2002). Os resíduos apresentam altas cargas de fósforo e nitrogênio, sedimentos, patógenos e alguns metais pesados (KUNZ et al. 2005). Ainda segundo Diesel et al. (2002), os dejetos suínos contém urina, fezes e água desperdiçada nos bebedouros fazendo com que estes dejetos podem apresentar grandes variações em seus componentes, dependendo do sistema de manejo a ser adotado. A composição da ARS pode ser visualizada na Tabela 13.

Tabela 13. Composição Química média de ARS

Variável	Concentração (mg.L⁻¹)
DQO	49.953,0
Sólidos Totais	18.717,0
Sólidos Voláteis	35.789,0
Sólidos Fixos	25.486,0
Sólidos Sedimentáveis	10.303,0
Nitrogênio Total	2.982,0
Fósforo Total	1.073,0
Potássio Total	1.593,0

Fonte: ANGONESE et al. (2006).

A água residuária de suinocultura é amplamente utilizada como fertilizante em muitos países por causa de sua alta carga orgânica e conteúdo em nitrogênio e fósforo. No entanto, a criação intensiva de animais somada as

altas cargas orgânicas do resíduo pode ser considerada um potencial poluidor do solo e causador de eutrofização em corpos hídricos (MASSÉ et al. 2004; DENG et al. 2006). Cordero et al. (2010) citam que muitos agentes patogênicos são identificados em água residuária de suinocultura, tais como *Escherichia coli*, *Salmonella* sp. e *Clostridium perfringens*.

Vários processos têm sido utilizados no tratamento de águas residuais dos suínos, como lagoas aeradas e lodos ativados, leitos cultivados, célula a combustível microbiana, o reator anaeróbio em batelada (ASBR), reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), sendo que os processos de biodigestão anaeróbia apresentam-se como alternativa mais promissora para o tratamento destes dejetos pela sua confiabilidade econômica e pela quantidade de trabalhos em literatura comprovando sua eficácia (DONG e REDDY, 2010; DURÁN-BARRANTES et al. 2008; LIM e FOX, 2011).

Neste contexto podem-se utilizar os próprios dejetos dos animais em sistemas com emprego de reatores anaeróbios para geração do biogás que que passa a ser aproveitado *in situ* em sistema de cogeração de energia, gerando água quente e ar quente para conforto das matrizes com leitões no desmame, além de eletricidade para acionar bombas d'água para o abastecimento e lavagem de instalações (GODOY JUNIOR et al. 2002).

2.1.2. Glicerol

Considerado uma importante fonte energética renovável, o biodiesel visa complementar tanto a matriz energética brasileira quanto a mundial (OSAKI e BATALHA, 2011). O atual interesse pelo desenvolvimento de diferenciadas tecnologias de produção é dado através da obrigatoriedade da mistura e de incentivos oferecidos pelos governos.

Tais incentivos são baseados nas vantagens trazidas pela produção do biodiesel, vantagens essas que incluem a redução de emissão de gases de efeito estufa, promoção do desenvolvimento da agricultura familiar e contribuição para a segurança energética das nações. Como consequência, tem-se que a produção deste vem crescendo significativamente no mundo todo (CARRIQUIRY, 2007).

No processo de produção de biodiesel reagem-se óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool (metanol, etanol, ou superiores), tendo como produtos da reação ésteres de ácidos graxos e glicerol (CARMO et al. 2014). Esse processo produtivo gera resíduos e subprodutos altamente poluentes, cuja valorização poderia aumentar a viabilidade do processo produtivo do biocombustível (HAZIMAH et al. 2003; PAGLIARO e ROSSI, 2008).

A glicerina refinada apresenta diversas aplicações industriais, sendo principalmente empregada na produção de cosméticos e medicamentos. No entanto, a glicerina obtida do processo de produção e obtenção de ésteres (aproximadamente 10 kg de glicerina são gerados para cada 100 kg de biodiesel produzido) apresenta diversas impurezas como água, resíduos graxos, resíduos de catalisador e elevada demanda química de oxigênio (FREITAS E PENTEADO, 2006; SANTIBANES et al. 2011), o que torna sua destinação restrita e seu refino muitas vezes não viável.

Diversos trabalhos relatam a utilização do glicerol proveniente de processos produtivos de biodiesel visando o incremento na produção de biogás na biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais (SERRANO et al. 2014; ATHANASOULIA et al. 2014; MARTÍN et al. 2013; ASTALS et al. 2013; RIVERO et al. 2014). O glicerol é uma molécula de alto poder energético, com grande disponibilidade de carbono e hidrogênio que apresenta vantagens por ser altamente digerível e facilmente armazenável durante longos períodos de tempo. O glicerol ainda apresenta valores de pH adequados a processos anaeróbios, sem mencionar seu alto teor de carbono que garante melhor relação C:N na mistura, evitando a inibição da digestão devido ao excesso de N e elevando a produção de biogás de 50 a 200% (SERRANO et al. 2014; RIVERO et al. 2014; DA SILVA et al. 2009).

2.1.3. Polímeros biodegradáveis a base de amido

Atualmente, pelo crescente desenvolvimento industrial e a busca por embalagens e materiais que sejam menos agressivos ao meio ambiente, diversos estudos são voltados ao desenvolvimento de plásticos e espumas que empregam fibras vegetais e polímeros naturais (CORRADINI et al. 2008;

ZHANG et al. 2007; BHATNAGAR e SAIN, 2005).

Os polímeros biodegradáveis obtidos de forma natural são formados no decorrer do ciclo de crescimento dos organismos vivos, sendo que sua síntese e produção são decorrentes de reações catalisadas e reações com crescimento de cadeia através de monômeros ativados por processos metabólicos complexos (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

As fontes renováveis abundantes em carbono são as principais matérias-primas na obtenção destes compostos, normalmente advindas de culturas comerciais como a mandioca, trigo e milho (ALVES et al. 2012). Os polímeros biodegradáveis advindos do fracionamento da biomassa, lipídeos, polissacarídeos e proteínas, também podem ser chamados de agropolímeros (PRADELLA, 2006). Devido ao seu alto custo se comparado aos polímeros sintéticos, as blendas poliméricas de materiais sintéticos com amido são vistas como uma alternativa promissora visando à redução de custos dos polímeros biodegradáveis, além de aumentar o potencial de degradação dos polímeros sintéticos (ROSA et al. 2001).

O amido é uma matéria-prima abundante e encontrada em todo globo, e pode sofrer uma infinidade de modificações químicas. Este carboidrato é composto basicamente de dois polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina, sendo que a primeira apresenta uma conformação linear enquanto a segunda 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 produção e confecção de biofilmes e plásticos a partir do amido são baseadas nas propriedades físico-químicas da amilose em formar géis, cuja linearidade orienta paralelamente a formação de ligações de hidrogênio e hidroxilas de polímeros adjacentes, reduzindo a afinidade do polímero com água e tornando os materiais mais resistentes (WURZBURG, 1986). O amido de mandioca é amplamente estudado visando-se a produção de polímeros biodegradáveis visto o elevado incremento na produção da cultura nas ultimas décadas (MALI et al. 2010).

Assim como o glicerol, os plásticos e espumas biodegradáveis apresentam em sua composição, principalmente hidrogênio e carbono, sendo

que quase sua totalidade é passível de rápida degradação biológica, tornando-se muito interessante o tratamento destes materiais através de processos de biodigestão anaeróbia, assim como sua utilização na co-digestão com outros resíduos industriais, visando o aumento da produção de biogás.

2.1.4. Biodigestão Anaeróbia e Biogás

O processo de digestão ocorre em quatro etapas distintas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na etapa de hidrólise o material particulado é transformado em compostos de menor peso molecular facilitando absorção pelas células. Na fase de acidogênese, as moléculas reduzidas são absorvidas pelas bactérias fermentativas, e sucessivamente excretadas na forma de ácidos graxos voláteis, álcoois e ácido láctico, além de outros compostos.

Na etapa de acetogênese, esses produtos oriundos da acidogênese formam os substratos para produção do metano, sendo eles o acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Por fim, no processo de metanogênese, o metano é produzido por bactérias acetotróficas, com a redução do ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas com a utilização do CO₂ e hidrogênio anteriormente formado (NETTMANN et al., 2010; FORESTI et al., 1999).

O biogás é uma mistura gasosa e combustível, proveniente da biodigestão anaeróbia dos mais diversos materiais orgânicos (resíduos florestais, domésticos, industriais e agrícolas) (LUCAS JR. et al., 2006).

Sua composição consiste-se entre 40% a 70% de metano, sendo o restante dióxido de carbono, hidrogênio, sulfeto e traço de alguns outros gases (SINGH e SOOCH, 2004). O biogás é produzido principalmente a partir de matérias primas que estão disponíveis localmente e pode ser aproveitado em quantidades controláveis. Em suma, a produção de energia de biogás realmente transforma um caro problema em uma solução rentável (WALEKHWA et al., 2009).

Desta forma, o presente trabalho tem por finalidade comparar o potencial aditivo de polímeros biodegradáveis a base de fécula de mandioca e do glicerol

no aumento da produção de biogás, ambos em co-digestão com água residuária de suinocultura.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Local do Experimento

O experimento foi conduzido na Universidade Federal do Paraná, na cidade de Palotina-PR, 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. Suas temperaturas médias anuais variam entre 17 e 19°C com verões quentes e médias de chuvas bem distribuídas durante o ano entre 1.200 e 2.000 mm (IAPAR, 2006).

2.2.2. Substratos para digestão

Utilizou-se como matéria-prima para produção de biogás, ARS, material plástico biodegradável (Figura 14a) produzido a partir de fécula de mandioca e glicerina bruta (Figura 14b) proveniente do processo de produção de biodiesel obtido no Laboratório de Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

A ARS foi obtida de empreendimento matrizeiro de suínos com capacidade para até 900 animais localizado no município de Palotina-PR, Brasil. O resíduo foi obtido após etapa de gradeamento, sendo que este foi coletado e acondicionado em garrafas de polietileno e mantidos sob refrigeração até o momento de sua respectiva utilização.

Os copos foram cedidos por uma empresa especializada na produção de materiais poliméricos biodegradáveis à base de amido e fécula e que possui intuito de produzir materiais (copos e bandejas) que apresentem alta biodegradabilidade. Para condução do experimento os copos foram triturados em processador até atingirem tamanho de partículas de até 2,0 cm.



Figura 14. A) Material biodegradável à base de fécula utilizado na pesquisa; B) Amostra de glicerina bruta utilizada no experimento.

A glicerina bruta, como já mencionada, foi obtida do processo de produção de biodiesel. Do material coletado, removeu-se metanol residual através de destilações e resíduos de hidróxido de sódio por sucessivas lavagens do material com água.

2.2.3. Inóculo

O inóculo utilizado para início do experimento foi obtido em propriedade localizada no município de Palotina-PR, Brasil, proveniente de biodigestor modelo canadense operado com resíduos líquidos de suinocultura. Optou-se por trabalhar com 40% (v/v) de inóculo do volume total do reator baseando-se em estudos realizados por Xavier e Lucas Jr (2010).

2.2.4. Biodigestores e gasômetros em escala laboratorial

Para a condução do processo de digestão anaeróbia, empregaram-se reatores com operação batelada de escala laboratorial construídos basicamente em PVC, com medidas de 100 mm de diâmetro e 500 mm de

altura, respeitando proporções 5:1 (altura:diâmetro). Com estas medidas obtém-se um volume total de aproximadamente 4 litros.

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 20% do volume total. O abastecimento do biodigestor foi realizado de forma batelada apenas uma vez no início do processo.

Foram realizados 2 tratamentos visando comparar a eficiência da remoção de sólidos, demanda química de oxigênio e produção de biogás juntamente com um tratamento controle. O tratamento controle conteve apenas resíduo de suíno (ARS), enquanto os outros tratamentos foram realizados testando-se a adição de glicerol em percentuais de 1, 3 e 5% (G1, G3 e G5) (m/v) no mesmo resíduo, além de tratamentos com adições de 1, 3 e 5% (PBM1, PBM3, PBM5) (m/v) de polímero biodegradável de fécula de mandioca ao resíduo suíno.

Os gasômetros foram confeccionados em PVC da mesma forma que os reatores, sendo que estes apresentavam configuração de 100 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento. Estes foram embocados em canos de 150 mm tendo sua vedação por selo de solução salina acidificada ao passo que os gasômetros e suas guias foram parcialmente imersos em tanques com essa solução. A solução contendo 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 CO₂ presente no gás (LARSEN, 2009).

A ligação dos reatores aos seus respectivos gasômetros se deu por conexões de PVC e mangueiras siliconadas e a tomada de gás era realizada por conexão T acoplada à mangueira. O esquema construtivo dos biodigestores e gasômetros pode ser visualizado na Figura 15. Na Figura 16 pode ser observada uma imagem dos reatores montados.

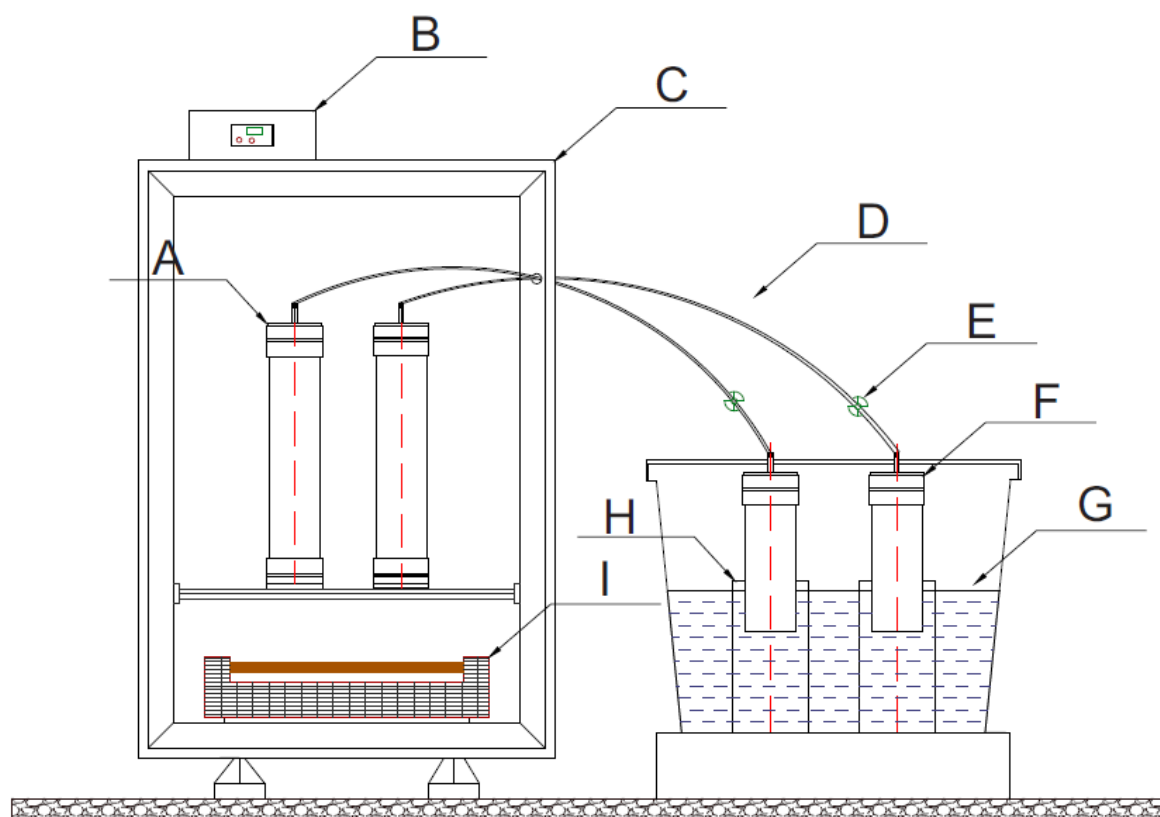


Figura 15. Esquema construtivo dos reatores e gasômetros, sendo: a) reatores PVC 100 mm; b) termostato para controle de temperatura; c) estufa caseira; d) mangueira silicone de 1"; e) conexão para tomada de gás; f) gasômetro PVC 100 mm; g) selo d'água; h) guia dos gasômetros; i) aquecedor.



Figura 16. a) Reatores e gasômetros confeccionados; b) Gasômetros visualizados ao exterior das estufas.

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 Equação 1 utilizada por Aquino et al. (2007).

$$\frac{P_1 V_1}{T_1 \text{ (CNTP)}} = \frac{P_2 V_2}{T_2 \text{ (EXP.)}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

P_1 – Pressão CNTP (mmHg);

V_1 – Volume CNTP (L);

T_1 – Temperatura CNTP (K);

P_2 – Pressão Local (Palotina-PR)

V_2 – Volume medido em amostragem (L);

T_2 – Temperatura medida no momento da amostragem (K).

2.2.5. Controle da temperatura

Os reatores foram mantidos em 2 incubadoras sob a temperatura média de 35 °C ($\pm 1,0$ °C). As incubadoras foram confeccionadas com casco térmico e termostato digital marca Full Gauge®, modelo TIC-17RGTi. Para o controle da temperatura definiu-se um *set-point* de 35°C (± 1) 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 foi construído externamente às estufas.

2.2.6. Parâmetros de tratamento do resíduo

A ARS e o inóculo foram submetidos a testes de potencial hidrogênionico (pH), acidez volátil (AV) e alcalinidade total (AT), alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP), visando-se a análise e estabelecimento a condição do material a ser digerido de forma que o processo ocorra de forma eficiente.

2.2.6.1. Espectroscopia de Infravermelho

Para o material à base de fécula ainda realizou-se a análise de espectroscopia de infravermelho com a finalidade de melhor comparar a composição do material estudado no presente trabalho com a composição de carboidratos e polímeros presentes na fécula de mandioca.

Para realização da análise, utilizou-se espectrofotômetro marca Pelkin Elmer, com leituras na região do infravermelho (4000 a 700 cm^{-1}) com reflectância total atenuada (ATR), resolução de 2 cm^{-1} com 20 varreduras sucessivas.

2.2.6.2. Demais parâmetros de entrada

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). Todas as análises realizadas no material de entrada do reator também serão 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 metodologia empregada nas análises é citada com suas respectivas referências na Tabela 14.

Estipulou-se para avaliação do trabalho a realização de Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) de 6 dias, buscando avaliar o incremento na produção de biogás neste período, visto que o glicerol e o resíduo proveniente da moagem dos copos biodegradáveis apresentam segundo a literatura, alta solubilidade e capacidade de degradação superior se comparado a seus relativos inorgânicos (ALVES et al. 2012). Ainda Souza et al. (2008), trabalhando exclusivamente com resíduos suínos com baixa concentração de sólidos e testando TRHs de 30, 25,15 e 10 dias, concluíram que TRHs inferiores garantem produção de biogás semelhantes a períodos maiores.

Tabela 14. Métodos empregados 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)

2.2.7. Caracterização do gás

Diversas metodologias são descritas para determinação do percentual de metano presente no biogás. A determinação da composição de metano presente no biogás pode ser realizada através de lavagem do gás, como descrito por Aquino et al. (2007), onde deve-se lavar o gás com solução de NaOH (15%) de modo que ocorra a absorção do CO₂, assumindo que metano e dióxido de carbono são os componentes majoritários da mistura de gás. Segundo o mesmo autor, esta metodologia é descrita e utilizada por diversos grupos de pesquisa (ROCHA et al. 2001; ALVES et al. 2005), tendo como principal vantagem, a não necessidade de cromatógrafo para determinação da composição do gás.

Para o atual estudo coletou-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, composto basicamente de seringa de vidro acoplada por meio de suporte a outra seringa contendo solução alcalina. O kit da empresa AlfaKit[®] (Figura 17) 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 como percentual de metano, dióxido de carbono, amônia e ácido sulfídrico presentes no biogás. A ficha técnica do kit pode ser visualizada na Tabela 15.



Figura 17. Kit de análise de biogás AlfaKit® (Fonte: Alfakit.ind.br, 2013).

Tabela 15. Ficha técnica e limites de detecção do kit de análise de biogás

PARÂMETROS	MÉTODO	INFORMAÇÃO
Amônia	Azul de Indofenol	Concentração leitura em ppmV de gás (mg m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorvância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.
Gás sulfídrico	Azul de Metileno	Concentração leitura direta em de gás (mg m^{-3}); Resolução: 0,01 para absorvância; Espectro de emissão de 619 - 630 nm, pico em 633 nm.
Gás carbônico	Orsat	0 – 100% resolução 2,5%
Metano	Orsat	0 – 100% resolução 2,5%

Fonte: Alfakit.ind.br (2013).

2.2.8. Cinética de produção de biogás

Os dados da produção acumulada de biogás em todos os tratamentos testados foram modelados a partir da equação de Gompertz (LAY et al. 1996).

Equações empíricas como essa, são comumente utilizadas visando-se interpretar mecanismos básicos subjacentes da produção de biogás em processos de biodigestão (LAY et al. 1997; YUSUF et al. 2011; PARAMESWARAN e BRUCE, 2012). O modelo de Gompertz descreve a produção de gás acumulado assumindo que a produção de gás é uma função do crescimento bacteriano, sendo descrita pela Equação 2:

$$M(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R}{P} e(\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (\text{Equação 2})$$

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).

O procedimento de ajuste da equação de Gompertz aos dados experimentais foi obtido através da função *fit* da ferramenta *curve fitting tool* disponível no software Matlab R2011b, versão 7.13 (MathWorks, Natick, USA). O desempenho do modelo foi avaliado através da utilização do coeficiente de determinação R^2 .

2.2.9. Análise Estatística

Utilizou-se um delineamento experimental inteiramente casualizado, onde os 2 tratamentos com seus 3 níveis juntamente com o tratamento testemunha (ARS, G1, G3, G5, PBM1, PBM3 e PBM5) tiveram 5 repetições sendo aleatoriamente distribuídos. Para verificar a diferença estatística entre os tratamentos utilizou-se análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey a 5% de probabilidade utilizando-se software ASSISTAT 7.7 beta.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Caracterização do material dos tratamentos

A definição de proporções através da caracterização do material de entrada dos biodigestores é de extrema importância visando-se garantir um processo eficiente de biodigestão sem que ocorra acidificação e consequentemente colapso dos reatores. Essas características são levantadas e utilizadas posteriormente para comparação com as respostas obtidas ao final da digestão, podendo-se avaliar a eficiência e alterações no processo.

2.3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

O resultado da análise de espectroscopia pode ser visualizado a partir da Figura 18. A resposta apresentada por amido nativo revela bandas que se encontram em região entre 2900 a 3000 cm^{-1} que correspondem a ligação C-H (KIZIL et al. 2002; VAN SOEST et al. 1995). As bandas próximas a 1000 cm^{-1} se referem a deformações atribuídas a C-OH e CH_2 . As bandas entre 1150-1085 cm^{-1} representam o grupo C-O-C em forma de anel de seis átomos como ocorre molécula de glicose (SILVERSTEIN et al. 1991).

Ainda segundo Lima et al. (2012), as deformações ocorridas próximas a 3400 e 1650 cm^{-1} são referentes a deformações existentes amido devido a deformação angular das ligações -OH. As bandas na região 1200 a 1000 cm^{-1} também são bandas características do amido e são atribuídas a vibrações de deformação axial de C-O. Sendo que a partir da leitura e comparação realizada pode-se afirmar que os compostos apresentam respostas qualitativas para grupos funcionais muito semelhantes.

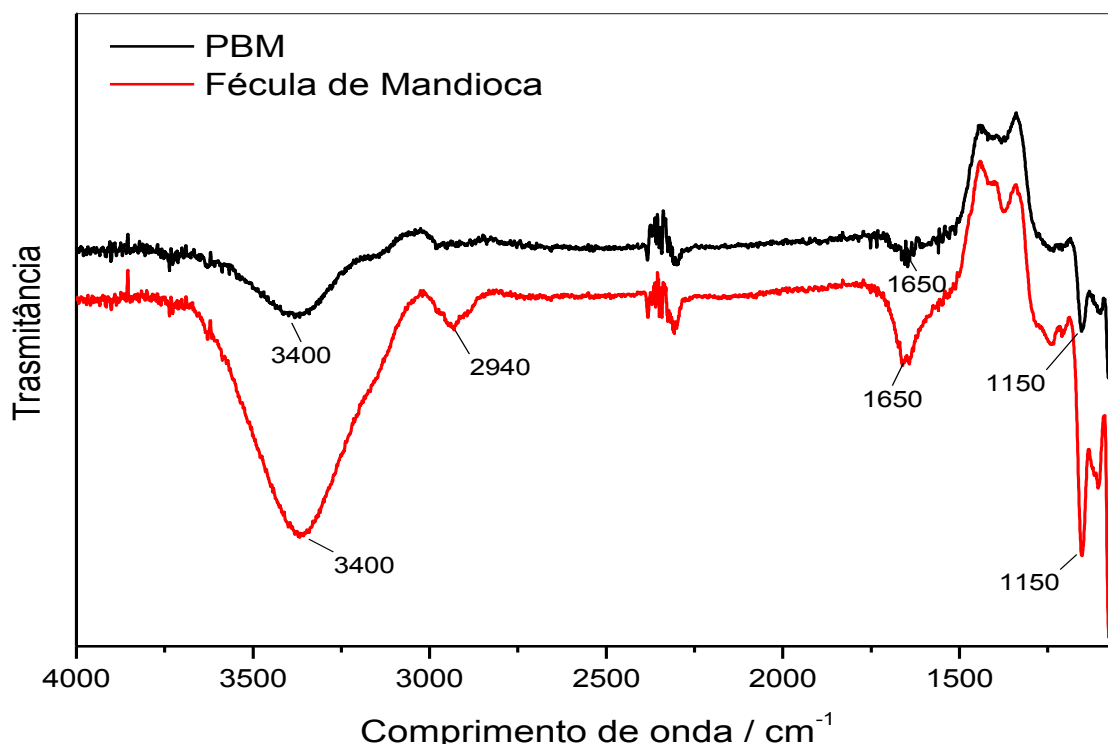


Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho comparando o PBM com amostra de fécula de mandioca.

2.3.1.2. Características operacionais

Para condução do processo de biodigestão conferiu-se separadamente a relação AV/AT do inóculo e da ARS utilizada no experimento. A relação obtida foi 0,067 para a ARS e 0,4500 para o inóculo, ambos valores favoráveis ao processo de biodigestão, visto que uma boa relação é estabelecida quando se obtém valores inferiores a 0,5, sendo a faixa de 0,1-0,3 ideal para o processo (VAN HAANDEL, 1994; FERNADES Jr., 1995). Ripley et al. (1986), afirmam que relações superiores a 0,3 podem indicar distúrbios no processo de biodigestão, enquanto que Chernicharo (1997) garante que devido particularidades de cada efluente, processos com valores de relação superiores podem ocorrer de forma normal. Pelas características do glicerol e do polímero biodegradável não se realizou a análise AV/AT nestes.

Um importante fator que define a eficiência do processo de biodigestão e precisa ser controlado é o pH. A faixa ótima de biodigestão é de 6,8 a 7,2 (CHERNICHARO, 1997; YADVIKA et al. 2004), ao passo que o processo continua de forma eficiente em valores de pH de 6 a 8. A partir disso, constata-

se que os valores de pH observados nos diferentes tratamentos apresentam-se em condição aceitável para o *start-up* do processo de biodigestão. A partir da Tabela 16 pode-se visualizar a característica do material de entrada dos reatores para os 7 tratamentos.

Tabela 16. Parâmetros de entrada dos tratamentos estudados

Tratamentos	Parâmetros (mg.L ⁻¹)			
	DQO	ST	STV	STF
Branco	22.226,03	31.240,00	22.280,00	8.960,00
G1	45.053,14	35.185,40	25.695,10	9.490,30
G3	92.458,89	44.821,80	34.272,90	10.549,00
G5	124.211,52	54.458,30	42.573,50	11.884,80
PBM1	60.543,64	35.467,20	26.654,10	8.813,10
PBM3	121.746,71	45.667,20	36.734,10	8.933,10
PBM5	179.549,53	55.867,20	46.814,10	9.053,10
ARS		Inóculo		
pH	7,22	pH	8,08	
AT (mg.L ⁻¹)	4.024,6	AT (mg.L ⁻¹)	3.200,2	
AP (mg.L ⁻¹)	2.825,1	AP (mg.L ⁻¹)	750,3	
AI (mg.L ⁻¹)	1.175,2	AI (mg.L ⁻¹)	2.450,0	
AV (mg.L ⁻¹)	270,43	AV (mg.L ⁻¹)	1440,1	

As concentrações de sólidos totais apresentados nos tratamentos foram de 3,12% (Branco/ARS); 3,51% (G1); 4,48% (G3); 5,45% (G5); 3,55% (PBM1); 4,57% (PBM3) e 5,58% (PBM5). Digestores de fluxo pistonado 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.

A partir da Tabela 17, pode-se visualizar a resposta para os tratamentos realizados. Fica comprovado estatisticamente que os valores de pH decrescem conforme o aumento da adição de PBM mesmo que apresentem boa relação AV/AT, caracterizando uma possível acidificação do tratamento com adição de 5%, diferente do observado para os tratamentos aditivados com glicerol onde todos os ensaios apresentaram valores de pH entre 5,77-5,87 muito próximo do pH do tratamento contendo exclusivamente ARS.

Essa condição apresentada nos tratamentos com adição de PBM se dá principalmente pela fácil degradabilidade do material e conversão em ácidos orgânicos. A rápida acidificação aliada a grandes produções destes ácidos podem prejudicar a atividade das *arqueas* metanogênicas e permitir que o sistema entre em colapso (BRUNO e OLIVEIRA, 2008).

Tabela 17. Parâmetros de saída dos tratamentos estudados

Tratamento	Resposta				
	DQO (mg.L ⁻¹)	ST (mg.L ⁻¹)	STV (mg.L ⁻¹)	STF (mg.L ⁻¹)	pH
ARS (Branco)	7541,64f	7970,00d	5947,50c	2019,50d	6,07a
G1	23268,86e	10654,00c	7182,50c	3471,50ab	5,87ab
G3	52114,79c	10374,00c	6669,02c	3705,00a	5,77b
G5	49809,52c	19883,50b	16548,53b	3335,09abc	5,71bc
PBM1	39902,10d	5323,02e	3154,38d	2169,00cd	5,52cd
PBM3	76870,38b	5531,32e	3050,50d	2480,50bcd	5,39d
PBM5	109059,70a	24563,45a	20395,35a	4167,65a	3,64e
Resumo ANOVA (valor de F)					
Tratamentos	390,88*	618,44*	276,59*	9,23*	253,39*
Bloco	536,6	579	279,8	9,297	295,19
C.V. (%)	7,45	5,51	10,11	19,95	2,11

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

2.3.2. Eficiência de Remoção de Sólidos e DQO

A partir da Tabela 18, podem-se visualizar as eficiências de remoção de ST, STV e DQO para todos os tratamentos avaliados.

As eficiências de remoção de sólidos, tanto totais quanto voláteis, foram mais elevadas nos tratamentos utilizando adição de PBM em concentrações de 1% e 3%, apesar dos tratamentos com adição de glicerol apresentaram remoção satisfatória. Observa-se através da Tabela 19 que os valores de remoção de sólidos no tratamento com adição de 1,3 e 5% de glicerol obtido no presente trabalho encontram-se acima da faixa de valores encontrados em pesquisa realizada por Astals et al. (2013), operando biodigestores com mesmo resíduo e mesma carga de glicerol empregada na atual pesquisa.

Tabela 18. Eficiências de Remoção de ST, STV e DQO para os tratamentos estudados

Tratamento	Resposta		
	Remoção DQO (%)	Remoção ST (%)	Remoção STV (%)
ARS (Branco)	33,93c	74,50b	73,31c
G1	61,65ab	69,72c	72,05c
G3	56,37a	76,86b	80,54b
G5	40,10bc	63,49d	61,13d
PBM1	65,91a	84,99a	88,17a
PBM3	63,14a	87,89a	91,70a
PBM5	40,74bc	56,03e	63,49d
Resumo ANOVA (valor de F)			
Tratamentos	14,26*	207,87*	59,62*
Bloco	32,36	200,51	58,52
C.V. (%)	15,12	2,40	4,45

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

Ainda comprova-se pela Tabela 19 que a eficiência de remoção de material orgânico nos tratamentos com 1% e 3% de adição de PBM é próxima ou superior a diversos trabalhos empregando resíduos agrícolas e o glicerol como aditivo. Deve-se ainda considerar que em grande parte dos experimentos comparados, os TRHs empregados foram superiores ao empregado no presente trabalho. Nota-se que para os tratamentos com adição de glicerol a remoção de sólidos é crescente até o tratamento de adição de 3% ao passo em que ocorre decréscimo de remoção no tratamento com 5% de adição de glicerol.

Apesar de o glicerol residual apresentar elevada carga orgânica de fácil degradação ainda pode apresentar o acúmulo de intermediários (LYBERATOS e SKIADAS, 1999), ácidos graxos de cadeia longa (HANAKI et al. 1981), cloretos, dentre outros. Os cloretos apresentam efeito tóxico aos microorganismos metanogênicos pela plasmólise celular (aumento da pressão osmótica e rompimento das células), sendo que este efeito já foi estudado por Riffat e Krongthamchat (2006).

Tabela 19. Eficiência de Remoção de ST, STV e DQO em trabalhos utilizando o glicerol como aditivo na biodigestão anaeróbia

Trabalho	Resíduo/Aditivo	TRH (d)	Concentração do aditivo (%)	Rem. ST (%)	Rem. STV (%)	Rem. de DQO (%)
Astals et al. (2013)	Suino/Glicerol	15	3	48,3	52,5	57,7
Nuchdang e Phalakornkule (2012)	Suino/Glicerol	4	20	±90	-	86
Serrano et al. (2014)	Morango/Peixe/Glicerol	55	51	-	96,7	-
Regueiro et al. (2012)	ARS/Glicerol	84	5	-	-	78,5
Rivero et al. (2014)	Lodo Esgoto/Glicerol	06/10	1	-	88-92	73/77
Athanasoulia et al. (2014)	Lodo Esgoto/Glicerol	7,9	2/3	-	-	84/73
Larsen et al. (2013)	Manipueira/Glicerol	5	2/3	75,47/68,79	81,18/72,24	98,69/98,59
Mafaciolli (2012)	Resíduo Avícola/Glicerol	55	3/6	16,39/10,50	18,25/21,29	-
Siqueira (2012)	ARS/Glicerol	30	2/4/6	59,13/22,43/34,91	61,60/24,36/44,83	-
Fountoulakis et al (2010)	Lodo Esgoto/Glicerol	20	1/3	-	-	90/58
Ma et al. (2008)	Manipueira/Glicerol	32	0,2	-	-	85
Chen et al. (2008)	ARS/Glicerol	14	45/60	-	58/67	-

A presença de sulfeto no glicerol residual também é um fator que pode causar problemas a biodigestão sendo que teores de $50\text{-}125\text{ mgH}_2\text{S.L}^{-1}$ são suficientes para causar inibição do processo digestivo (Chen et al., 2008). Além disso, Wohlgegeut (2009) testando adições de glicerol na digestão de resíduo suíno comprovou que adição de 4% (m/m) deste aditivo resultou em uma sobrecarga de DQO e consequente colapso do reator.

Da mesma forma, a remoção de sólidos, tanto totais quanto voláteis, nos tratamentos com adição de PBM foi crescente até adição de 3%, tendo redução significativa quando adicionado 5% do aditivo. No entanto, os motivos que configuraram menores taxas de remoção não estão relacionado às mesmas causas, e sim as condições finais dos reatores onde o pH nos tratamentos com 5% de PBM encontrou-se extremamente baixo (inferior a 4) ao final dos seis dias de digestão.

A etapa de metanogênese pode ocorrer até 3 vezes mais lenta do que a etapa de acidogênese gerando acúmulo de ácidos no sistema, no experimento, devido a rápida hidrólise e transformação do PBM em ácidos voláteis, o que pode causar acúmulo destes no sistema causando colapso nos reatores.

Com relação as remoções de DQO nota-se valores muito aproximados em tratamentos de ambos resíduos, sendo que os tratamentos com melhores respostas para essa variável foram os tratamentos G1, G3, PBM1 e PBM3, não diferindo-se entre si pelo teste de comparação de média a 5% de probabilidade. Os resultados de remoção de DQO se encontram semelhantes aos obtidos por Astalset al. (2013).

2.3.3. Produção de biogás

2.3.3.1. Composição do biogás produzido

A composição do biogás normalmente compreende uma mistura de gases, tendo como principais constituintes o metano e o dióxido de carbono, sendo seus teores determinados pela característica do resíduo, condições de operação e funcionamento do processo de biodigestão (COLDEBELLA et al. 2008). O mesmo autor ainda afirma que o teor médio de metano no biogás é de 65%, sendo o restante basicamente dióxido de carbono com traços de alguns gases como

nitrogênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e monóxido de carbono. O metano é o principal responsável pelos altos valores de poder calorífico do biogás, sendo que o metano puro possui poder calorífico de $9,9 \text{ kWh.m}^{-3}$ da mesma forma que o biogás com concentrações de metano entre 50 a 80% apresenta poder calorífico entre 4,95 e $7,9 \text{ kWh.m}^{-3}$ (CCE, 2000).

Através da Figura 19 pode-se visualizar a composição média de metano e dióxido de carbono em todos os tratamentos. Nota-se que a composição em metano é elevada em todos os tratamentos tendo valores superiores em G1, G3 e PBM3.

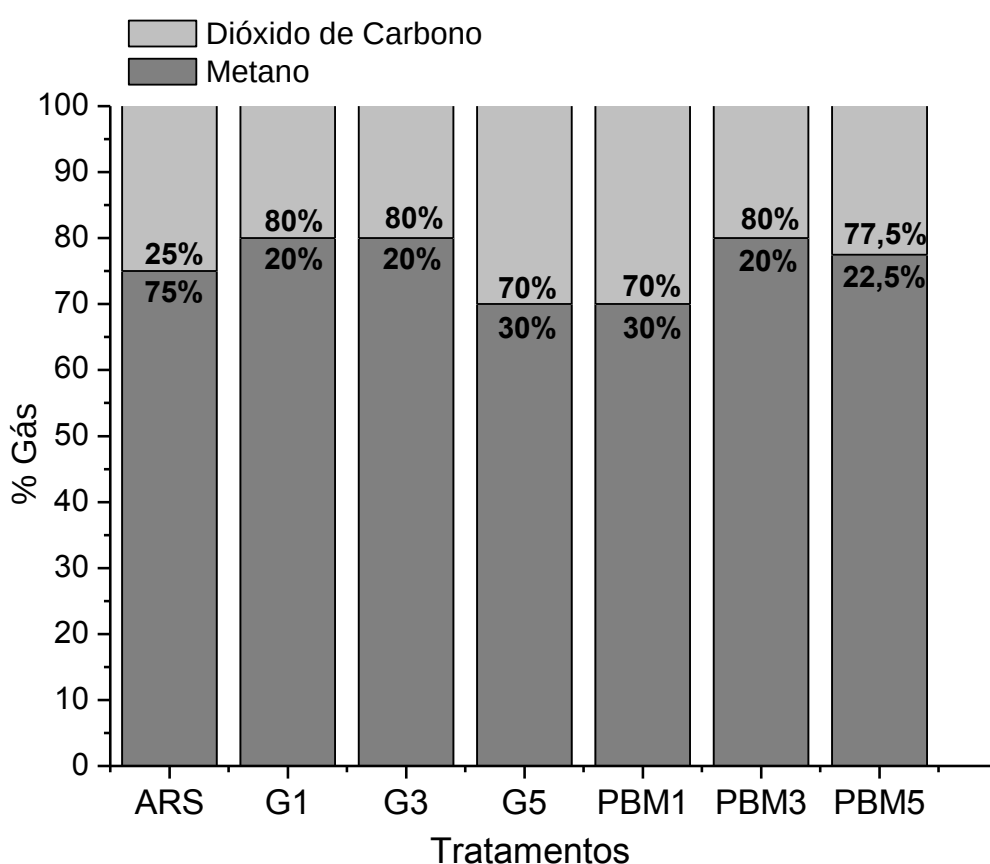


Figura 19. Composição média do biogás dos tratamentos analisados.

Trabalho de biodigestão de lodo de esgoto com adição de glicerol realizado por Rivero et al. (2014), garantiu produção de biogás com teores de metano em sua composição variando entre 49,93-62,39%. Processos de biodigestão de espumas biodegradáveis a base de amido de trigo, fécula de batata e amido de milho (95% em composição de amido) realizado por Guo et al. (2013) obteve teores de metano de 65% em relação ao percentual total de biogás gerado. Ainda em pesquisa realizada por Kryvoruchko et al. (2009), digerindo subprodutos ricos em amido

provenientes do processamento de batata obteve-se 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. A alta composição em metano garante um maior poder calorífico ao biogás produzido no atual experimento, conferindo-lhe melhores condições de combustão e maior eficiência em sua utilização como combustível.

Com relação às impurezas encontradas no biogás, tem-se como a mais prejudicial o sulfeto de hidrogênio. É um gás incolor e inflamável que dá ao gás o odor de ovo podre, sendo comum sua formação em processos de decomposição anaeróbia. Em soluções aquosas apresenta propriedades corrosivas, sendo tóxico até mesmo em baixas concentrações (METCALF e EDDY, 2004). A utilização do biogás em caldeiras e motores Stirling é menos rigoroso quanto ao teor de sulfeto de hidrogênio presente no gás (<1000 ppm), isso se dá pela sua configuração de combustão externa. Os motores de combustão interna são relativamente tolerantes a presenças balanceadas de H_2S (<100 ppm). No entanto, células a combustível e o gás natural requerem tratamento complexo por serem menos tolerantes a contaminantes além do caso das células, seu potencial de intoxicação catalítica, não sendo admitido sua presença no gás destinado a estas atividades (ARIAS, 2010; ZICARI, 2003).

A partir da Figura 20, pode-se afirmar que o biogás produzido a partir da digestão de suínos com adição de PBM apresenta características que permitem sua utilização em motores ciclo Stirling, caldeiras e até em motores de combustão interna devido a baixa presença de sulfeto de hidrogênio. As elevadas concentrações de amônia nestes tratamentos são decorrentes das características da ARS, já que esta é rica em nitrogênio.

Os traços de amônia que compõe o biogás produzido no presente estudo apresentam-se em valores ínfimos sendo que sua concentração no biogás pode estar relacionada à quantidade de amônia presente na matéria de digestão, tal qual, em temperaturas elevadas ocorre-se um maior desprendimento da amônia na solução líquida para o biogás.

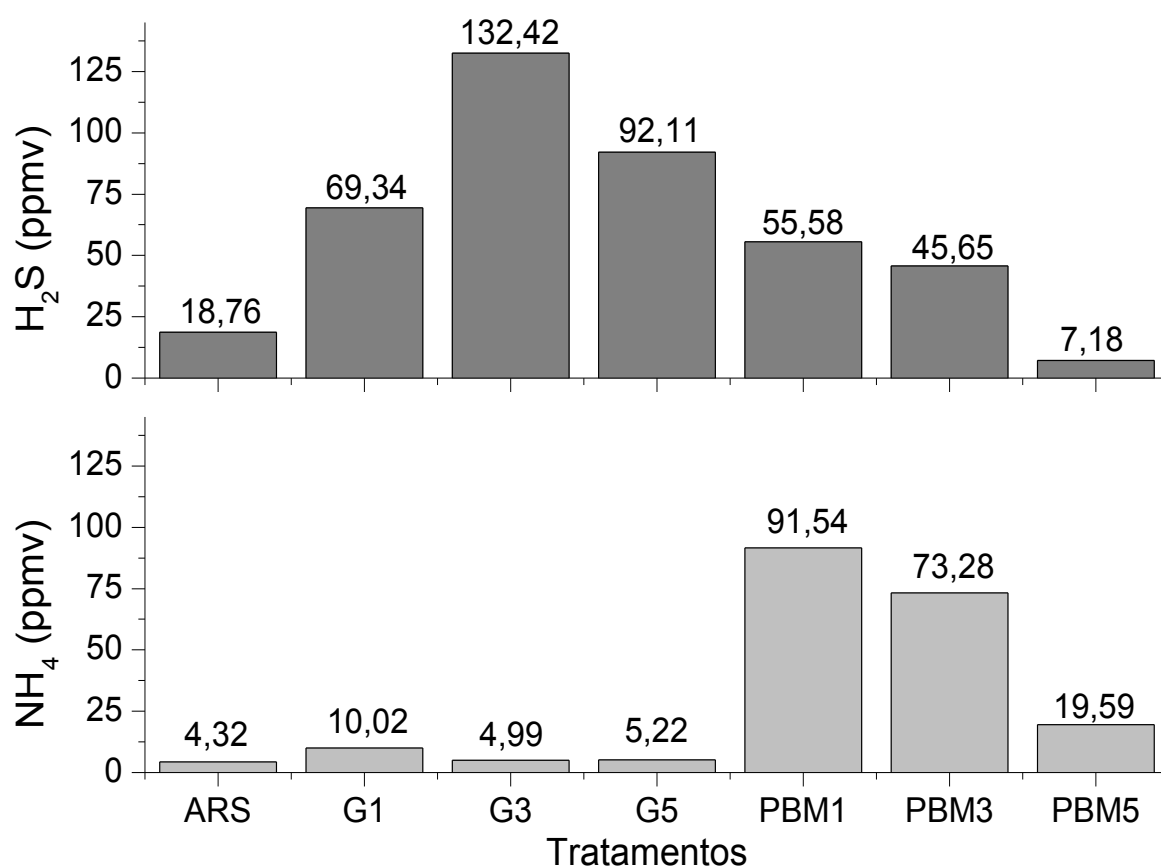


Figura 20. Impurezas presentes no biogás dos tratamentos estudados.

2.3.3.2. Produção de biogás e metano

A comparação do perfil da produção de biogás para os tratamentos avaliados pode ser visualizada a partir da Figura 21. É possível perceber que tanto a adição de glicerol quanto de PBM proporcionaram elevadas produções de biogás desde o primeiro dia de fermentação. Pela característica de fácil e rápida degradação principalmente do PBM, as maiores produções de biogás são referentes aos primeiros dias de biodigestão, tendo sua redução a partir do terceiro dia de operação. No caso dos tratamentos utilizando-se glicerol a maior produção diária foi obtida pelo tratamento G1, no caso dos tratamentos utilizando-se PBM como aditivo as maiores produções diárias foram obtidas no tratamento PBM3. Em ambos os tratamentos com adição de 5%, as respostas referentes à produção de biogás ocorreram de forma semelhante ou inferior ao controle.

O tratamento PBM5 apresentou reduzidos valores de pH de saída além de baixas taxas de remoção de material orgânico, devidamente ocorrido pela provável

acelerada taxa de degradação do PBM em ácidos voláteis provocando uma queda brusca de pH e consequentemente a redução na atividade das *arqueas* metanogênicas. No caso do tratamento G5, diferente do tratamento PBM5, o que possivelmente ocorreu foi a alta admissão de aditivo que resultou em uma sobrecarga de DQO ou até pela alta entrada de impurezas que possam ser prejudiciais ao processo de biodigestão.

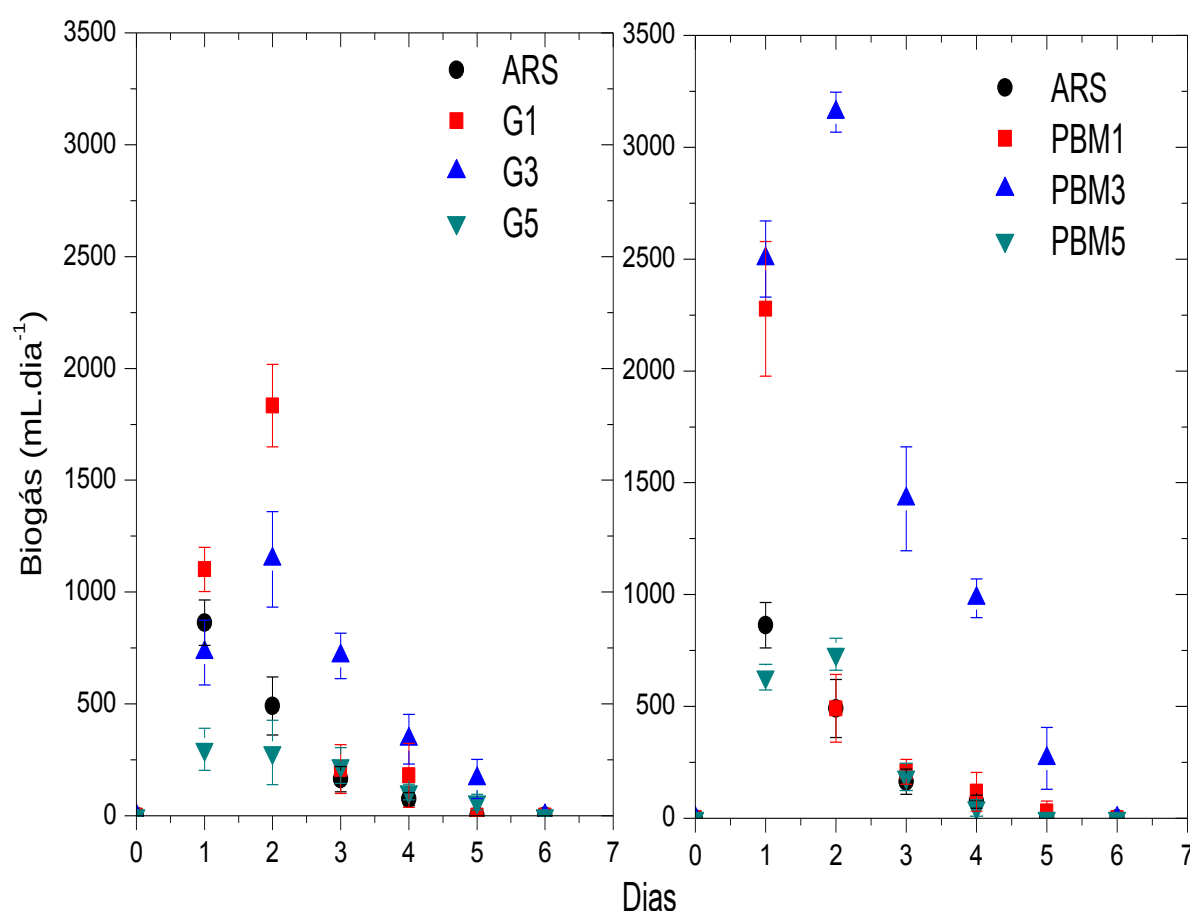


Figura 21. Comparação do perfil de produção de biogás em tratamentos com adição de glicerol e PBM.

A partir da Tabela 20, visualizam-se os valores de produção total de biogás e metano nos tratamentos estudados. As adições de glicerol em 1% e 3% e de PBM1 apresentaram aumento superior a 100% na produção de biogás e de metano, contudo não diferiram entre si estatisticamente. As maiores produções acumuladas ocorreram no tratamento PBM3 com produção de biogás 523% superior ao controle, além disso, a produção de metano foi 558% superior ao volume produzido no controle. As produções de biogás e metano deste tratamento foram muito superiores

se comparado ao melhor tratamento com adição de glicerol.

Tabela 20. Produção acumulada de Biogás e de Metano nos tratamentos estudados

Tratamento	Resposta	
	Biogás (mL)	Metano (mL)
ARS (Branco)	1.593,09c	1.194,82c
G1	3.524,15b	2.819,32b
G3	3.097,87b	2.478,30b
G5	972,62c	680,83c
PBM1	3.126,41b	2.188,48b
PBM3	8.336,28a	6.669,02a
PBM5	1.596,05c	1.236,94c
Resumo ANOVA (valor de F)		
Tratamentos	155,60*	166,85*
Bloco	159,42	169,71
C.V. (%)	13,93	14,09

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

*significativo ao nível de 5% de probabilidade.

O ajuste do modelo de Gompertz aos dados experimentais para as diferentes concentrações de Glicerol e PBM investigados no presente estudo, estão ilustrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Todos os tratamentos reduziram até a parada na produção de biogás a partir do 3º dia de fermentação, com exceção do tratamento PBM3 que seguiu produção elevada até o 4º dia, mostrando que este foi o período de provável consumo do material utilizado como aditivo.

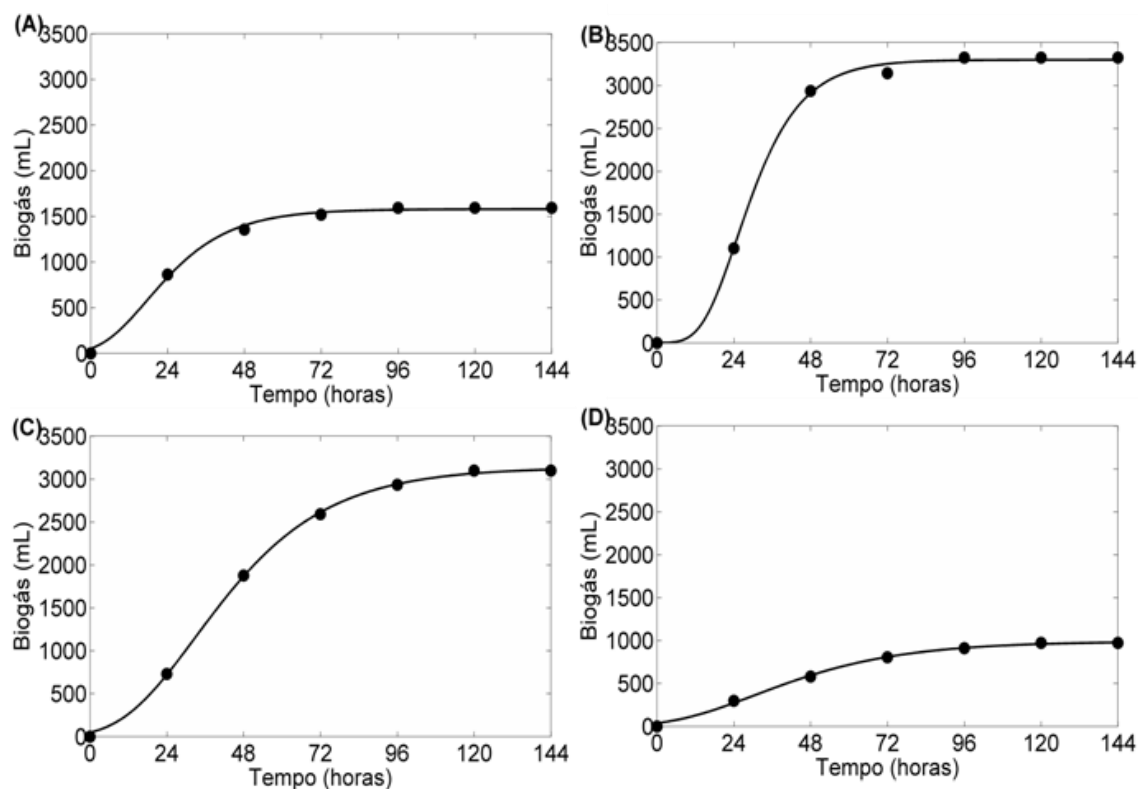


Figura 22. Produção acumulada de biogás nos tratamentos estudados com adição de glicerol, sendo A= Controle ($R^2 - 0,9966$); B= G1 ($R^2 - 0,9987$); C= G3 ($R^2 - 0,9995$); D= G5 ($R^2 - 0,9971$).

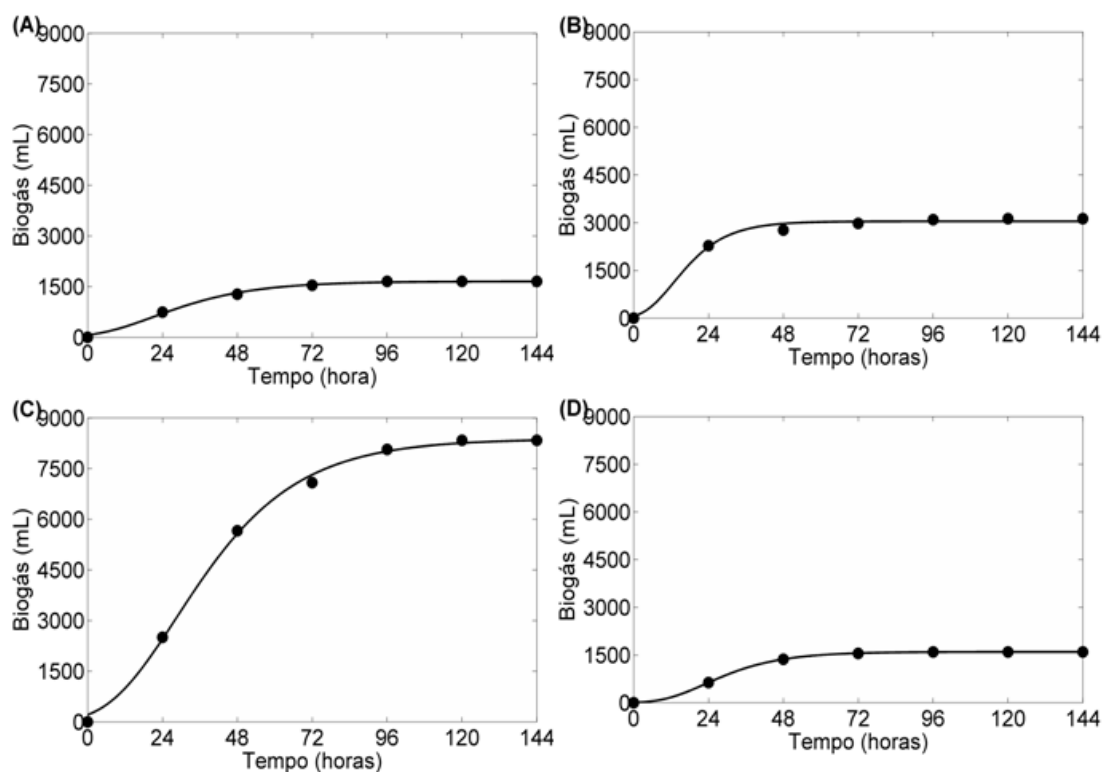


Figura 23. Produção acumulada de biogás nos tratamentos estudados com adição de PBM, sendo A= Controle ($R^2 - 0,9963$); B= PBM1 ($R^2 - 0,9914$); C= PBM3 ($R^2 - 0,9982$); D= PBM5 ($R^2 - 0,9990$).

A Tabela 21 exibe os valores estimados para os parâmetros do modelo com 95% de intervalo de confiança e coeficiente determinação para os quatro tratamentos investigados no presente estudo. De forma geral, todos os conjuntos de dados foram descritos pelo modelo obtendo R^2 superiores a 0,99 em todos os casos.

Tabela 21. Parâmetros do modelo de Gompertz otimizados a partir dos tratamentos experimentais

Tratamento	$P(\text{mL})$	$R(\text{mL} / \text{h})$	$\lambda(\text{h})$	R^2
ARS	1.579 (1516, 1642)	40,58 (28.59, 52.57)	3,34 (-3.294, 9.974)	0,9966
G1	3.298 (3208, 3388)	109,4 (83.96, 134.9)	13,9 (10.76, 17.04)	0,9987
G3	3.136 (3065, 3206)	50,19 (45.87, 54.51)	9,907 (7.207, 12.61)	0,9995
G5	990 (931.6, 1048)	14,09 (11.23, 16.94)	4,788 (-2.285, 11.86)	0,9971
ARS	1.654 (1575, 1733)	33,63 (24.77, 42.49)	3,203 (-3.726, 10.13)	0,9963
PBM1	3.042 (2874, 3210)	118,1 (48.56, 187.7)	3,386 (-8.208, 14.98)	0,9914
PBM3	8.379 (8038, 8721)	141,6 (117, 166.2)	6,739 (1.504, 11.97)	0,9982
PBM5	1.597 (1589, 1606)	43,47 (41.7, 45.25)	9,491 (8.726, 10.26)	0,9990

P= Produção de biogás acumulada observada; R= Taxa de Produção de biogás obtida; λ = Tempo da fase lag.

Os parâmetros sumarizados na tabela 20 revelam que para os tratamentos utilizando-se glicerol como aditivo a maior velocidade específica de produção de biogás (R) foi obtida pelo tratamento G1, $109,4 \text{ mL h}^{-1}$, e no caso dos tratamentos utilizando-se PBM, a maior velocidade específica foi obtida no tratamento PBM3, $141,6 \text{ mL h}^{-1}$. Em ambos os tratamentos com 5% de aditivo, as velocidade de produção foram inferiores comparadas às demais concentrações corroborando com os resultados até aqui discutidos. Sobre os efeitos tóxicos das altas concentrações de glicerol, bem como da acidificação do meio para as maiores concentrações de PBM, sobre as bactérias metanogênicas.

As relações de produção de biogás e metano podem ser visualizadas a partir da Tabela 22, sendo que as melhores taxas de conversão de sólidos voláteis em biogás e metano foram observadas a partir dos tratamentos G1 e PBM3. Estes tratamentos também apresentaram os maiores valores de produção de biogás e

metano acumulados. Nos demais tratamentos a tendência foi a mesma, onde a ordem de valores de conversão está relacionada a ordem de valores de produção de biogás e metano nos tratamentos.

Tabela 22. 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
ARS (Branco)	97,54d	73,16cd	245,11a	171,58a
G1	179,56b	143,65b	143,01b	114,41b
G3	112,23cd	89,78c	59,57cd	47,66cd
G5	37,37e	26,16e	19,51d	13,66d
PBM1	133,04c	93,13c	79,31bc	55,52cd
PBM3	247,49a	197,99a	108,78bc	87,03bc
PBM5	60,41e	46,82de	14,68d	11,38d
Resumo ANOVA (valor de F)				
Tratamentos	85,90*	94,17*	23,14*	23,85*
Bloco	2,35	2,01	2,75	2,58
C.V. (%)	13,95	14,07	38,99	36,81

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

Quando se analisam produções de biogás e metano a partir da DQO removida, os valores se invertem e o tratamento controle é o que apresenta maiores taxas de conversão.

Os valores de conversão de STV e DQO em biogás e metano em tratamentos anaeróbios com emprego de aditivos são muito variáveis segundo literatura. A partir da Tabela 23 podem-se apreciar as taxas de conversão média da matéria orgânica submetida a processos de biodigestão com emprego de aditivo visando aumento da produção de biogás.

Os valores de conversão de STV em biogás nos tratamentos com emprego de glicerol foram extremamente baixos se comparados a literatura, enquanto que os valores de obtenção de biogás com o tratamento PBM 3% são semelhantes aos valores encontrados por Larsen et al. (2013) digerindo manipueira e Chen et al. (2008) realizando digestão de ARS. Ainda assim, os valores obtidos com a adição de glicerol são muito inferiores aos demais trabalhos comparados, a exemplo de

Astals et al. (2013) que obteve valores muito superiores aos tratamentos do presente estudo empregando ARS com adição de glicerol a 3%.

Tabela 23. Conversão de STV e DQO em biogás e metano em trabalhos utilizando aditivos

Trabalho	Res./Adit.	TRH (d)	Conc. do adit. (%)	mL.g STV ⁻¹	mL.g DQO ⁻¹
Astalset al. (2013)	Suino/Glicerol	15	3	470*	-
Nuchdang e Phalakornkule (2012)	Suino/Glicerol	4	20	-	290**
Serrano et al. (2014)	Morango/Peixe/Glicerol	55	51	308**	-
Riveroet al. (2014)	Lodo Esgoto/Glicerol	6/10	1	910/1270**	150-160**
Athanasouliaet al. (2014)	Lodo Esgoto/Glicerol	7,9	2/3	750/1200*	-
Larsenet al. (2013)	Manipueira/Glicerol	5	2/3	189-97*	25-89*
Chen et al. (2008)	ARS/Glicerol	14	45/60	190-670*	-

*biogás; **metano

2.4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização do PBM resultou em melhores resultados no que se diz respeito à produção de biogás e metano se comparado ao aditivo glicerol.

As maiores produções foram obtidas no tratamento de 3% de PBM e 1% de glicerol. Concentrações de adição de 5% de PBM prejudicam o processo de biodigestão pela alta produção de ácidos voláteis e consequente acidificação dos reatores, enquanto que adições de 3% ou superiores de glicerol também reduzem a taxa de digestão.

A maioria dos tratamentos apresentou elevadas taxas de remoção de sólidos totais e sólidos totais voláteis. Apenas os tratamentos PBM 5% e G 5% obtiveram reduções inferiores a 70%.

CONCLUSÃO GERAL

As utilizações de processos de biodigestão anaeróbia mostram-se eficientes na degradação e estabilização de materiais poliméricos a base de mandioca e garantem elevadas taxas de produção de biogás rico em metano podendo ser utilizado com diversas finalidades energéticas, garantindo economia em processos produtivos.

Os PBM ainda podem ser considerados potenciais aditivos em processos de digestão de outros resíduos agroindustriais visando-se rápido aumento da produção de biogás e apresentando resultados superiores a outros aditivos largamente empregados como o glicerol.

No entanto, pela fácil degradabilidade do material e rápida produção de ácidos voláteis, a adição de altas concentrações de PBM não é indicada pela possibilidade de acidificação dos reatores.

Apesar dos relevantes resultados obtidos na atual pesquisa serem positivos, mais trabalhos devem ser desenvolvidos visando-se aperfeiçoar processos degradativos destes biopolímeros, visto a elevada gama de materiais poliméricos biodegradáveis encontrados atualmente, apresentando as mais diversas composições.

REFÊNCIAS

- ALVES, G.S.; SAMPAIO, A.P.L.; ZAVOLSKI, C.A.; BRITO, V.H.; CEREDA, M.P.; NEVES, E. Material a base de amido de mandioca para manufatura de embalagem de alimentos. **Revista Citino**, v.2, n.1, p.16-24. 2012.
- ANGONESE, A.R.; CAMPOS, A.T.; PALACIO, S.M.; et al. Avaliação da eficiência de biodigestor tubularna redução da carga orgânica e produção de biogás a partir de dejetos suínos. In: **Encontro de Energia no Meio Rural**, 6., 2006, Campinas.
- APHA. 1995. **Standard methods**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. FORESTI, E.; DOS SANTOS, M. de L.F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.12, n.2, p.192-201. 2007.
- ARIAS, J.A.V. Remoción del sulfuro de hidrógeno ($H_2S_{(g)}$)/ácido sulfhídrico ($H_2S_{(aq)}$) en el biogás. **ECAG Informa**, n.53, p.16-21. 2010.
- ASTALS, S.; NOLLA-ARDEVOLB, V.; MATA-ALVAREZA, J. Thermophilic co-digestion of pig manure and crude glycerol: Process performance and digestate stability. **Journal of Biotechnology**, v.166, n.3, p.97–104. 2013.
- ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. **Renewable Energy**, v.62, p.73-78. 2014.
- BAERE, L.D. Anaerobic digestion of solid waste: state of the art. **Water Science & Technology**, v.41, p.283–290. 2000.
- BARREIRA, P. **Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural**. 3ed. São Paulo: Ícone. 2011, 106p.
- BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; BLACKALL, L.L. The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. **Wat. Res.**, v.38, p.1390–1404. 2004.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. **J. Reinf. Plast. Compos.**, v.24, p.1259-1268. 2005.
- BOUALLAGUI, H.; LAHDHEB, H.; BEN ROMDAN, E.; RACHDI, B.; HAMDI, M. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. **J. Environ. Manage.**, v.90, p.1844–1849. 2009.
- BOUWNMAN, A.F.; LEE, D.S.; ASMAN, W.A.H.; DENTENER, F.J.; VAN DER HOEK, K.W.; OLIVIER, J.G.J. A global high-resolution emission inventory for ammonia. **Global biogeochemical cycles**, v.11, n.4, p.561-587. 1997.

BRAUN, R.; WELLINGER, A. Potential of Co-digestion. **IEA Bioenergy. Task 37 – Energy from biogas and land fill gas**. 2002. Disponível em: <<http://www.iea-biogas.net/>> Acesso em: out/2012.

BRIDGWATER AV, MEIER D, RADLEIN D. An overview of pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v.30, n.12, p.1479–93. 1999.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R.A. de. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Eng. Agríc.**, v.28, n.2, p.364-377. 2008.

BUENO, R. de F. Comparação entre Biodigestores Operados em Escala Piloto para Produção de Biogás Alimentado com Estrume Bovino. **HOLOS Environment**, v.10, n.1, pp.112. 2010.

CALLAGHAN, F.J.; WASE, D.A.J.; THAYANITHY, K.; FORSTER, C.F. Co-digestão contínua de chorume com resíduos de frutas e vegetais e esterco de galinha. **Biomass & Bioenergy**, v.27, p.71-77. 2002.

CANEVAROLO, S.V. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora Ltda, 2006. 277p.

CARMO, F.R.; EVANGELISTA, N.S.; SANTIAGO-AGUIAR, R.S.; FERNANDES, F.A.N.; SANT'ANA, H.B. Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid–liquid equilibrium of biodiesel + glycerol + alcohol systems. **Fuel**, v.125, p.57–65. 2014.

CARRIQUIRY, M.U.S. Biodiesel production: recent development and prospects. **Iowa Agency Review**, v.13, n.2, p.8-11. 2007.

CAVINATO, C.; FATONE, F.; BOLZONELLA; PAVAN, P. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. **Bioresource Technology**, v.101, p.545–550. 2010.

CCE – CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA. **Guia Técnico de Biogás**. Amadora – Portugal, 2000, 117p.

CEREDA, M.P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas**. Vol.1: propriedades gerais do amido. São Paulo: Fundação Cargill. 2002.

CEREDA, M. P.; et al. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Sul Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.3, cap.12, p.246-332. 2003.

CEREDA, M.P.; TAKAHASHI, M. Cassava wastes: their characterization, and uses and treatment in Brazil. In: DUFOUR, D.; O'BRIEN, G.M.; BEST, R. (Eds.). Cassava flour and starch: Progress in research and development. **Colombia: CIAT**, n.271, p.221-232. 1996.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v.23,

p.1273-1335. 1998.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource technology**, v.99, n.10, p.4044-64. 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Reatores Anaeróbios**. First Ed., Editora UFMG, v. 5. 2008, 380p.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Politécnica, 1997. 379p.

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

COLDEBELLA, A.; SOUZA, S.N.M.; FERRI, P.; KOLLING, E.M. Viabilidade da geração de energia elétrica através de um motor gerador utilizando biogás da suinocultura. **Informe Gepec**, v.12, n.2, p.45-55. 2008.

CORDERO, A.; GARCÍA, M.; HERRADORA, M.; RAMÍREZ, G.; MARTÍNEZ, R. Bacteriological characterization of wastewater samples obtained from a primary treatment system on a small scale swine farm. **Bioresource Technol.**, v.101, p.2938–2944. 2010.

CORRADINI, E.; AGNELLI, J.A.M.; DE MORAIS, L.C.; MATTOSO, L.H.C. Study of Properties of Biodegradable Composites of Starch/Gluten/Glycerol Reinforced with Sisal Fibers. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.4, p.353-358. 2008.

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

DA SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnol. Adv.**, v.27, p.30-39. 2009.

DEMIRER, G.N.; CHEN, S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. **Process Biochemistry**, v.40, n.4, p.3.542-3.549, 2005.

DENG, L.; ZHENG, P.; CHEN, Z. Anaerobic digestion and post-treatment of swine wastewater using IC–SBR process with bypass of raw wastewater. **Process Biochemistry**, v.41, p.965-969. 2006.

DIESEL, R.; MIRANDA, C.R.; PERDOMO, C.C. Coletânea de Tecnologias Sobre Dejetos Suínos. **BIPERS – Pesquisa e Extensão**, Embrapa, Suínos e Aves, EMATER, ano 10, n.14. 2002.

DONG, X.; REDDY, G.B. Soil bacterial communities in constructed wetlands treated with swine wastewater using PCR-DGGE technique. **Bioresource Technol.**, v.101, p.1175–1182. 2010.

DRUMM, F.C.; GERHARDT, A.E.; FERNANDES, G.D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M.S.; KEMERICH, P.D. da C. Air pollution from the burning of petroleum-derived fuels in motor vehicles. **Reget/UFSM**, v.18, n.1, p.66-78. 2014.

DURÁN-BARRANTES, M.M.; ÁLVAREZ-MATEOS, P.; CARTA-ESCOBAR, F.; ROMERO-GUZMÁN, F.; DE URSINOS, J.A.F. Kinetics and effect of temperature in anaerobic fluidised bed reactors with clayey supports. **Chem. Biochem. Eng. Q.**, v.22, p.393–399. 2008.

EDELMANN, W.; SCHLEISS, K.; JOSS, A. Ecological, energetic and economic comparison of anaerobic digestion with different competing technologies to treat biogenic wastes. **Water Science & Technology**, v.41, p.263–273. 2000.

EDWARDS, K.H. Sorting through the latest names, claims and performance of degradable additives and how they impact compostable plastics. **Abstracts of the 2013 US Composting Council Annual Meeting**. BASF. Orlando. <<http://compostingcouncil.org/admin/wp-content/uploads/2012/10/SPI-Abstract.pdf>> Acess: feb/2014.

EEA – Empresa de Engenharia Ambiental Ltda. 2005. **Curso de Tratamento de Esgoto**. Câmara Técnica de Saneamento (CT-SA). Cap.5. <<http://www.comitepcj.sp.gov.br/Paginas.php?CodPagina=67>> Acess: jan/2014.

EL-SHARKAWY, M.A. Drought-tolerant cassava for Africa, Asia and Latin America. **BioScience**, v.43, p.441–51. 1993.

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

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

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics**. 2013. Disponível em: <<http://en.europeanbioplastics.org/bioplastics/>> Acesso em: fev/2014.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Prognóstico agropecuário: análise da conjuntura agropecuária safra 2010/11: mandioca**. 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: fev/2014.

FEIDEN, A. Wastewater **treatment of cassava starch industry through anaerobic Digester with phase separation on a pilot scale [in Portuguese]**. 2001. 90p. Thesis (Doc. in Agronomy), Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, UNESP, Botucatu-SP.

FELIX, E.P.; CARDOSO, A.A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Quim. Nova**, v.27, n.1, p.123-130. 2004.

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

FERREIRA, A.O.; SÁ, J.C. DE M.; NASCIMENTO, C.G.; BRIEDIS, C.; RAMOS, F.S. Impacto de Resíduos Orgânicos em Abatedouro de Aves e Suínos na Produtividade do Feijão na Região dos Campos Gerais – PR – Brasil. **Revista Verde**, v.5, n.4, p.15-21. 2010.

FIORDA, F.A.; SOARES JUNIOR, M.S.; DA SILVA, F.A.; SOUTO, L.R.F.; GROSSMANN, M.V.E. Farinha de bagaço de mandioca: aproveitamento de subproduto e comparação com fécula de mandioca. **Pesqui. Agropecu. Trop.**, v.43, n.4, 408-416. 2013.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEI, A. V.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos do Tratamento Anaeróbio. In.: CAMPOS, J. R. (Coord.). **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: RiMa Artes e Textos, p. 29-52. 1999.

FOUNTOULAKIS, M.S.; PETOUSHI, I.; MANIOS, T. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. **Waste Management**, v.30, n.10, p.1849-1853. 2010.

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

FRANCO, C.M.L. et al. **Propriedades gerais do amido. Séries: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, v.1. 2001.

FREEDMAN, B. **Environmental Ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses**. Academic Press, New York, 1993.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel energia do futuro**. 1ª ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006. 146p.

GHOSH, S.; HENRY, M.P.; SAJJAD, A.; MENSINGER, M.C.; ARORA, J.L. Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). **Water Sci. Technol.**, v.41, p.101–110. 2000.

GODOY JUNIOR, E.; CARROCCI, L.R.; SILVEIRA, J.L.; et al. Biodigestores associados a sistema de cogeração para o aproveitamento do biogás produzido a partir de resíduos de suinocultura. In: **Encontro de energia no meio rural**, 4., Campinas. 2002.

GOMES, S.D.; NAGAE, R.Y.; ZENATTI, D.C.; FAZOLO, A.; GOMES, B.M. Efeito do Manejo da Lâmina D'água na Minimização do Volume de Efluentes Gerados na Produção de Suínos. **Rev. Irriga**, v.14, n.2, p.233-242. 2009.

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

HANAKI, K.; MATSUO, T.; NAGASE, M. Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. **Biotechnology and Bioengineering**, v.23, p.1591-1610. 1981.

HAZIMAH, A.H.; OOI, T.L.; SALMIAH, A. Recovery of glycerol and diglycerol from glycerol pitch. **J. Oil Palm. Res.**, v.15, p.1–5. 2003.

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

HOLM-NIELSEN, J.B.; SEADI, T.A.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v.100, p.5478–5484. 2009.

IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná. **Cartas Climáticas do Paraná**. 2006. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=856>> Acesso em: ago/2013.

KIM, M.N., LEE, A., LEE, K., CHIN, I., YOON, J. Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate). **European Polymer Journal**, v.35, n.6, p.1153–1158. 1999.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of Irradiated Starches by using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.3921-3918. 2002.

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

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

KUNZ, A.; HIGARASHI, M.M.; OLIVEIRA, P.A. Tecnologias de Manejo e Tratamento de Dejetos de Suínos Estudadas no Brasil. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v.22, n.3, p.651-665. 2005.

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

LARSEN, A.C.; BENEDITTO, M.G.; GOMES, S.D.; ZENATTI, D.C.; TORRES, D.G.B. Anaerobic co-digestion of crude glycerin and starch industry effluent. **Eng. Agric.**, v.33, n.2, p.341-352. 2013.

LAY, J.J.; LI, Y.Y.; NOIKE, T. Effect of moisture content and chemical nature on methane fermentation characteristics of municipal solid wastes. **JSCE, J. Environ. Eng. Div.**, p.101-108. 1996.

LAY, J.J.; LI, Y.Y.; NOIKE, T. Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. **Wat. Res.**, v.31, p.1518-1524. 1997.

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

LIM, S.J.; FOX, P. A kinetic evaluation of anaerobic treatment of swine wastewater at two temperatures in a temperate climate zone. **Bioresource Technology**, v.102, p.3724-3729. 2011.

LIMA, B.N.B.; CABRAL, T.B.; NETO, R.P.C.; TAVARES, M.I.B.; PIERUCCI, AP.T. Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. **Polímeros**, v.22, n.5, p.486-490. 2012.

LUCAS JR, J.; SOUZA, C; LOPES, J.S. **Construção e operação de biodigestores**. Viçosa, MG, CPT, 2006, 158p.

LYBERATOS, G.; SKIADAS, I.V. Modelling of anaerobic digestion: a review. **Global Nest: the Int. J.**, v.1, n.2, p.63-76. 1999.

MA, J.; VAN WAMBEKE, M.; CARBALLA, M.; VERSTRAETE, W. Improvement of the anaerobic treatment of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. **Biotechnology letters**, v.30, p.861-867. 2008.

MAFACIOLLI, D. **Produção de Biogás através do processo de digestão anaeróbia utilizando dejetos de aves de postura com suplementação de glicerina bruta**. 2012. 73p. Monografia (Engenharia Ambiental), Centro Universitário UNIVATES, Lajeado.

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

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

MARTÍN, M.A.; FERNÁNDEZ, R.; SERRANO, A.; SILES, J.A. Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Waste Management**, v.33, n.7, p.1633-1639. 2013.

MASSÉ, D.I.; CROTEAU, F.; MASSE, L.; DANESH, S. The effect of scale-up on the digestion of swine manure slurry in psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors. **Trans. ASAE**, v.47, p.1367-1373. 2004.

MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F.; LLABRÉS, P.; PAVAN, P. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: plant design and feasibility study. **Bioresour. Technol.**, v.42, p.33–42. 1992.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid waste. An overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v.74, p.3–6. 2000.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 4ª ed. Metcalf e Eddy, Inc. 2004, 1819p.

MIRANDA, A.P. **Pigs at different stages of Growth fed corn or Sorghum: performance, Digestibility and effects on Anaerobic Biodigestion [in portuguese]**. 2009. 147p. Thesis (Doc), Faculdade de Ciências Agrárias, UNESP, Jaboticabal-SP.

MIURA, A.K.; FORMAGGIO, A.R.; SHIMABUKURO, Y.E.; DOS ANJOS, S.D.; LUIZ, A.J.B. Avaliação de áreas potenciais ao cultivo de biomassa para produção de energia e uma contribuição de sensoriamento remoto e sistemas de informações geográficas. **Eng. Agríc.**, v.31, n.3, p.607-620. 2011.

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

NETTMANN, E.; BERGMANN, I.; PRAMSCHUFER, S.; MUNDT, K.; PLOGSTIES, V.; HERRMANN, C.; KLOCKE, M. Polyphasic Analyses of Methanogenic archaea Communities in agricultural biogas plants. **Applied and Environmental Microbiology**, v.76, n.8, p.2540-2548. 2010.

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

NIELSEN, H.B.; ANGELIDAKI, I. Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. **Bioresource technology**, v.99, n.17, p.7995-8001. 2008.

NUCHDANG, S.; PHALAKORNKULE C. Anaerobic digestion of glycerol and co-digestion of glycerol and pig manure. **Journal of Environmental Management**, v.101, p.164-172. 2012.

OLIVEIRA, P.A.V. Projeto de Biodigestor para Produção de Biogás em Sistema de Produção de Suínos. **Suinocultura Industrial**, v.28, n.3, p.10-16. 2006.

Oregon State Department of Energy. **Biomass Energy Technology [Online]**. 2002. Disponível em: <<http://www.oregondoe.org/>> Acesso: jun/2014.

OSAKI, M.; BATALHA, M.O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafios. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v.13, n.2, p.227-

242. 2011.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (United Kingdom), 2008, 104p.

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

PEREIRA, J.C.D.; LIMA, P.C.F. Comparação da qualidade da madeira de seis espécies de Algarobeira para produção de energia. **Bol. Pesq. Fl.**, v.45, p.99-107. 2002.

PIQUET, R.; MIRANDA, E. A indústria de gás no Brasil: incertezas, implicações territoriais e perspectivas. **Novos Cadernos NAEA**, v.12, n.1, p.51-66. 2009.

PRADELLA, J.G.C. **Biopolímeros e intermediários químicos. Relatório Técnico do Centro de Tecnologia de Processos e Produtos – LBI/CTPP**. Disponível em <http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr06_biopolimeros.pdf> Acesso 12/03/2014.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M.A.; BORJA, F.C.R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.861–877. 2011.

REDDY, C.S.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresour Technol.**, v.87, n.2, p.137-46. 2003.

REGUEIRO, L.; CARBALLA, M.; ÁLVAREZ, J.A.; LEMA, J.M. Enhanced methane production from pig manure anaerobic digestion using fish and biodiesel wastes as co-substrates. **Bioresource Technology**, v.123, p.507–513. 2012.

RIFFAT, R.; KRONGTHAMCHAT, K. Specific methanogenic activity of halophilic and mixed cultures in saline wastewater. **International journal of Environmental Science and Technology**, v.2, n.4, p.291-299. 2006.

RIPPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v.58, n.5, p.406-411. 1986.

RIVERO, M.; SOLERA, R.; PEREZ, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge with glycerol: Enhanced biohydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p.2481-2488. 2014.

ROSA, D.S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.2, p.82-88. 2001.

ROSA, D.S.; LOTTO, N.T.; GUEDES, C.G.F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate). **Polymer Testing**, v.23, n.1, p.3-8. 2004.

SALGADO, P.R.; SCHMIDT, V.C.; ORTIZ, S.E.M.; MAURI, A.N.; LAURINDO, J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.435-443. 2008.

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

SANTIBAÑEZ, C.; VARNERO, M.T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean J. Agric. Res.**, v.71, n.3, p.469-475. 2011.

SANTOS, J.H.T. **Avaliação de um sistema de aquecimento do substrato na biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos**. 2004. 82p. Dissertação (Magister Scientiae), Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Viçosa: UFV.

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

SANTOS, P.I.A. **COD and nitrogen removal, and study of microbial consortia in system with three overlapping reactors in series, fed with sewage [in portuguese]**. 2004. 176p. Thesis (Doc. in Civil Engineering), Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

SCHMIDT, V.C.R. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 2006. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC.

SEAB – Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento. **Mandiocultura – Análise da Conjuntura Agropecuária – 2012**. 2012. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/mandiocultura_2012_13.pdf> Acesso em: fev/2014.

SERRANO, A.; SILES, J.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, M.A. Improvement of mesophilic anaerobic co-digestion of agri-food waste by addition of glycerol. **Journal of Environmental Management**, v.140, p.76-82. 2014.

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

SILVA, F.C.M. **Tratamento dos dejetos suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada**. 1996. 115p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

SILVA, M.J.; SOUZA, S.N.M.; SOUZA, A.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D. Motor gerador ciclo diesel sob cinco proporções de biodiesel com óleo diesel. **Revista**

Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.16, n.3, p.320–326. 2012.

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

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **“Infrared Spectrometry”**. In: Spectrometric Identification of Organic Compound, John Wiley & Sons, Singapura. 1991, 91p.

SIQUEIRA, J. **Co-digestão de glicerina bruta associada a esterco bovino na produção de biogás**. 2012. 60p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR.

SOARES, L.H. de B.; ALVES, B.J.R.; CABALLERO, S.S.U.; BODDEY, R.M. **Balanco energético na produção de bioetanol de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. Cruz das Almas: Embrapa Agrobiologia, 2008, 4p.

SOUZA, C. de F.; CAMPOS, J.A.; DOS SANTOS, C.R.; BRESSAN, W.S.; MOGAMI, C.A. Produção volumétrica de metano: dejetos de suínos. **Ciênc. agrotec.**, v.32, n.1, 219-224. 2008.

STUERCHLER, P. Safety aspects/safety measures for refrigerants NH₃ and CDF/HCFC. **Int. Environ. Technol.**, v.12, p.55. 2002.

TORIKAI, A.; HASEGAWA, H. Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). **Pol. Degrad. Stab.**, v.63, p.441-445. 1999.

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

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

VAN SOEST, J.J.G.; TOURNOIS, H.; de WIT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Short-range structure en (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v.279, p.201-214. 1995.

VEIGA, P.; VILPOUX, O.; CEREDA, M.P. **Possíveis usos de amido de mandioca: critérios de qualidade**. Boletim Técnico do CERAT. 1995.

WALEKHWA, P.N.; MUGISHA, J.; DRAKE, L. Biogas energy from family-sized digesters in Uganda: Critical factors and policy implications. **Energy Policy**, v.37, p. 2754-2762. 2009.

WOHLGEMUT, O. **Co-digestion of hog manure with glycerol to boost biogas and methane production**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado), Faculty of Graduate

Studies, University of Manitoba, Winnipeg.

WURZBURG, O.B. Cross – linking starches. In: WURZBURG, O.B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. pp.41-53.

XAVIER, C.A.N.; LUCAS JR., J. Parâmetros de dimensionamento para biodigestores batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inóculo. **Engenharia Agrícola**, v.30, n.2, p.212-223. 2010.

YADVIKA, S.; SREEKRISHNAN, T.R.; KOHLI, S.; RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. **Bioresource Technology**, v.95, n.1, p.1-10. 2004.

YAGI, H.; NINOMIYA, F.; FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge. **Int J MolSci**, v.10, n.9, p.3824-3835. 2009.

YAGI, H.; NINOMIYA, F.; FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. Thermophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v.98, p.1182-1187. 2013.

YUSUF, M.O.L.; DEBORA, A.; OGHENERUONA, D.E. Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung. **Res. Agr. Eng.**, v.57, p.97-104. 2011.

ZHANG, X.Q.; DO, M.D.; DEAN, K.; HOOBIN, P.; BURGAR, I.M. Wheat-gluten-based natural polymer nanoparticle composites. **Biomacrom.**, v.8, n.2, p.345-353. 2007.

ZICARI, S.M. **Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost**. 2003. 132p. Tese (Mestrado em Ciências), Faculty of the Graduate School of Cornell University.