

Avaliação da Degradação de Bioplástico Comercial Poli (β -hidroxibutirato) (PHB) Através de Biodigestão Anaeróbia em Diferentes Razões Inóculo/Substrato

Evaluation of Commercial Bioplastic Degradation Poli (β -hydroxybutyrate) (PHB) Through Anaerobic Biodigestion in Different Ratios Inoculum/Substrate

Luiz A. M. Bacca,^{a,*} Joel G. Teleken,^a Paulo A. Cremoniz,^a Emanuel C. de L. Oliveira^a

^a Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, CEP 85950-000, Palotina-PR, Brasil.

*E-mail: luizmarafon@outlook.com

Recebido em: 2 de Abril de 2021

Aceito em: 12 de Abril de 2021

Publicado online: 28 de Julho de 2021

The growing concern about the environment in recent decades has mobilized several researchers around the world to seek solutions to the problems caused by human action. A very impactful point is the high amount of plastic packaging from oil that is discarded in shape. The use of biodegradable polymers from renewable sources has been highlighted by the possibility of replacing a large portion of polymers from fossil sources. Thus, the present work aimed to conduct the PHB polymer degradation process through anaerobic biodigestion in reactors with batch operation. This process was performed in reactors with a total volume of 500 ml and useful volume of 400 ml. different inoculum/substrate ratios (0.00034; 0.00056; 0.00068; 0.0009 and 0.001 on the basis of volatile solids) were used in order to evaluate the behavior of biopolymer degradation with increased solids in the reactor. The variables of interest were the hydrogenic potential (pH), total solids (TS), volatile total solids (STV), volatile acidity (VA), total alkalinity (TA). With the results obtained it can be concluded that the best reasons for the biodegradation of PHB were 0.00056 and 0.00068 that achieved removal of TS and STV above 40 and 50%.

Keywords: Biodigestion; biopolymer; packaging; PHB

1. Introdução

Com o avanço da tecnologia e aumento constante da produção industrial, efeitos imediatos e de longo prazo sobre o meio ambiente são constatados, principalmente devido ao aumento de emissões de CO₂ na atmosfera e a incorreta destinação dos resíduos provenientes de indústrias e residências.

Uma importante alternativa para evitar a poluição causada por descarte de resíduos é o uso de polímeros biodegradáveis, podendo ser degradados pela ação de microorganismos, tais como bactérias, fungos ou algas.¹

As embalagens biodegradáveis produzidas utilizando biopolímeros oferecem várias opções de gestão de resíduos, mas tais materiais somente serão plenamente desenvolvidos quando houver um conhecimento maior da população a respeito dos mesmos.² Ou seja, terão um custo benefício acessível apenas no momento em que a população perceber a sua importância e o seu benefício para o meio ambiente.

Dentre os biopolímeros, o poli (β -hidroxibutirato) (PHB), descoberto em 1927 por Lemoigne, vem ganhando amplo destaque. Este composto pode ser empregado nos mais diversos setores, desde as áreas da saúde até a agricultura. O PHB pode ser usado na produção de sacos e vasilhames para fertilizantes e defensivos agrícolas, vasos para mudas e produtos injetáveis. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea.³

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo realizar a degradação do polímero PHB através do processo de biodigestão anaeróbia variando-se as razões inóculo/substrato.

1.1. Descarte de embalagens

A criação da embalagem surgiu dos esforços do homem em adaptar os recursos provenientes da natureza às suas necessidades vitais.⁴ Diante disso, os polímeros são os que mais possuem

utilidades e com eles são confeccionados os mais diversos artefatos.⁵ Porém, esses materiais apresentam um tempo longo de vida útil e, conseqüentemente, provocam sérios problemas ambientais. Tendo como exemplo a poluição de rios e lagos, a morte de animais por ingestão de polímeros convencionais, a obstrução de galerias pluviais provocando inundações.¹

Como uma solução para estes problemas, surgem os polímeros biodegradáveis que, quando entram em contato com diversos tipos de microrganismos, incidência solar ou umidade se degradam rapidamente.¹

1.2. Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras.⁶

Uma boa utilidade para tais matérias-primas é a substituição dos atuais copos de polipropileno por copos fabricados utilizando amidos ou outros materiais biodegradáveis. Algumas empresas já produzem copos utilizando restos de fécula de mandioca provenientes de indústrias de processamento da mesma.

1.3. Polihidroxibutirato

Os poli (hidroxialcanoatos) (PHAs) são poliésteres produzidos por processos biossintéticos, sendo que o poli (3-hidroxibutirato) (PHB) tem despertado interesse comercial, por apresentar-se como uma alternativa à substituição dos plásticos convencionais derivados do petróleo.⁷

No Brasil o PHB produzido por via fermentativa utiliza produtos derivados de cana de açúcar, passando pelas etapas de síntese, extração e purificação do polímero com solventes naturais.⁸ Este polímero apresenta a particularidade de ser altamente biodegradável quando exposto a ambientes biologicamente ativos, o que o torna muito atraente como substituto de plásticos tradicionais em situações de descarte no meio ambiente.⁹

1.4. Biodigestão anaeróbia

Dentre as formas alternativas de energia renováveis, pode-se citar a de conversão da biomassa em energia secundária, destacando-se a biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos.¹⁰

O processo de biodigestão anaeróbia pode ser dividido em quatro fases: Hidrólise, Acidogênese, Acetogênese e Metanogênese. Na fase de Hidrólise as bactérias liberam no meio as enzimas extracelulares que irão promover a hidrólise de partículas, transformando moléculas grandes em menores e mais solúveis.¹¹ Na Acidogênese os compostos gerados na hidrólise são utilizados por um grupo de bactérias e excretadas como substâncias orgânicas simples como ácidos e álcoois.¹² Na terceira etapa do processo tem-se a acetogênese, onde as bactérias acetogênicas transformam os ácidos orgânicos em acetato, dióxido de carbono e

nitrogênio. E por fim a metanogênese, onde várias bactérias metanogênicas consomem acetato, dióxido de carbono e hidrogênio para produção de metano.¹³

1.5. Fatores que afetam a biodigestão

A eficiência da biodigestão anaeróbia depende de condições específicas de temperatura, pH, tipo de substrato, entre outros.¹⁴ As temperaturas 35 e 40 °C são melhores para a produção de biogás e diminuição da fase de partida dos biodigestores, sendo assim, consideradas importantes por permitir mais rápido início de cargas contínuas em biodigestores.^{15,16} O crescimento dos microrganismos metanogênicos é ótimo na faixa de pH de 6,8 a 7,4.¹⁷ A composição do substrato é importante para a quantificação e a qualidade do biogás, o que está diretamente ligado à quantidade de nutrientes e contaminantes potenciais.¹⁸

2. Material e Métodos

O presente experimento foi realizado no Laboratório de Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná.

2.1. Substrato utilizado

O polímero PHB utilizado para degradação foi obtido de indústria especializada na produção dos mais diversos compostos de poli (hidroxialcanoato) (PHA), com finalidade de produção de bioplásticos. Também se utilizou inóculo suíno para diluição destes materiais visando a biodigestão.

2.2. Biodigestores

Para a condução do processo de digestão anaeróbia, empregaram-se reatores com operação em regime batelada de escala laboratorial construídos basicamente em PET, em garrafas com volume total de aproximadamente 0,5 L. Para realizar o experimento foram presas mangueiras as tampas das garrafas utilizadas, sendo estas imersas em água para que ocorra a liberação do gás produzido sem que o oxigênio entre na mesma.

Delimitou-se como volume útil de trabalho no reator o volume de 0,4 L, excluindo-se 20% do volume total. O abastecimento do biodigestor foi realizado de forma batelada apenas uma vez no início do processo.

2.3. Delineamento experimental

Foram realizados testes em diferentes razões de concentração inóculo/substrato, sendo estas as razões: 0,00034; 0,00056; 0,00068; 0,0009 e 0,001 baseados em sólidos voláteis. Tais razões serão tratadas neste relatório como razões 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Todos os tratamentos apresentaram 10 unidades experimentais,

totalizando 50 reatores. A cada três dias retirou-se uma unidade de cada uma das razões estudadas para condução de análises de acompanhamento.

2.4. Controle da temperatura

Os reatores foram mantidos em incubadora sob a temperatura média de 35 °C ($\pm 1,0$ °C) em testes mesofílicos. As incubadoras foram confeccionadas com casco térmico e termostato digital para o controle da temperatura e definição de *set-point*, juntamente com um segundo controlador digital independente, com objetivo de garantir e manter a temperatura desejada em toda zona reacional.

2.5. Parâmetros de controle dos reatores

Os efluentes a serem digeridos foram submetidos a testes de pH, Alcalinidade Total (AT), Acidez Volátil (AV), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais (ST) visando-se a análise e estabelecimento da composição e proporção da mistura para que a biodigestão ocorra de forma eficiente.

Estipulou-se para avaliação do trabalho a realização 10 Tempos de Retenção Hidráulica (TRH) de 3 dias, totalizando assim 30 dias, onde a cada três dias se retirou uma amostra de cada razão citada acima para análise, buscando-se determinar diferenças na composição da matéria após digestão, nos diferentes reatores. Avaliou-se o potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais (ST) e sólidos totais voláteis (STV), acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT), alcalinidade parcial (AP) e alcalinidade intermediária (AI). As metodologias empregadas nas análises podem ser visualizadas na Tabela 1.

3. Resultados e Discussão

3.1. Massa de polímero

Primeiramente, o inóculo foi analisado visando-se determinar a concentração de sólidos existentes. A partir destes valores, estipulou-se qual seria a massa de polímero adicionado em cada reator de acordo com a razão utilizando a Equação 1.

$$\text{Razão} = \frac{SV \text{ inoculo}}{SV \text{ polímero}}$$

Equação 1. Equação da razão de proporcionalidade

Tais massas estão expressas na Tabela 2.

Em seguida após adicionar tais massas de polímero nos reatores e completá-los com inóculo suíno foram realizadas todas as análises existentes na tabela 1 para estabelecer os valores de entrada dos reatores. Tais valores encontram-se na Tabela 3.

3.2. pH

Como podemos observar na Tabela 3, o pH encontrava-se um pouco acima do ideal, com média de 8,57. No entanto, optou-se por não corrigir o pH. Com a retirada de todas as amostras dos reatores foram feitas novas análises para verificar o pH existente ao final do processo. Tais valores encontram-se expressos na Figura 1.

Podemos observar que os valores não se distanciaram muito do pH inicial do sistema. Demonstrando que

Tabela 1. Parâmetros e metodologias empregadas no experimento

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico (4500-H* / APHA, 1995) ¹⁹
ST	Gravimétrico (2540-B / APHA, 1995)
STV	Gravimétrico (2540-E / APHA, 1995)
AV	Volumétrico (SILVA, 1977) ²⁰
AT	Volumétrico (SILVA, 1977)
AP	Volumétrico (SILVA, 1977)
AI	Volumétrico (SILVA, 1977)

Adaptado de Zenatti, 2011²¹

Tabela 2. Massa de polímero em cada reator

Razão	Massa (g)
1	2,8928
2	1,7563
3	1,4464
4	1,0928
5	0,9836

Tabela 3. Valores de entrada dos reatores

	pH	AT (mg/L)	AV (mg/L)	AV/AT	ST (mg/L)	STV (mg/L)
Razão 1	8,55	2314	529	0,23	7,6651	5,3444
Razão 2	8,62	2336	987	0,42	6,5088	4,1902
Razão 3	8,56	2336	873	0,37	6,2198	3,9016
Razão 4	8,57	2306	844	0,37	5,8584	3,5409
Razão 5	8,57	2321	940	0,41	5,7380	3,4207

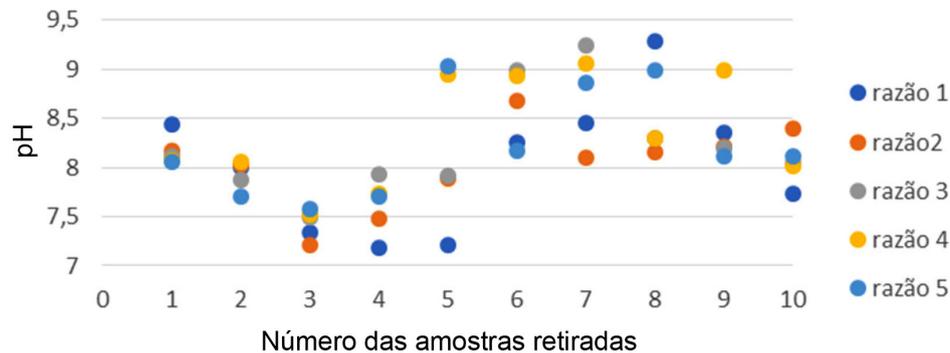


Figura 1. pH das amostras

não houve uma acidificação acima do normal durante o processo. Tais resultados encontram-se próximos aos alcançados por Rosa *et al.*⁵ ao avaliar a degradação do PHB, que atingiu 8,2.

3.3. Alcalinidade e acidez

De acordo com Barana,²² a alcalinidade é a capacidade que a amostra possui de neutralizar ácidos enquanto que acidez é a capacidade quantitativa de um ácido reagir com uma base forte. Segundo Luna *et al.*²³ a relação AV/AT deve ser abaixo de 0,5 para que o reator esteja em equilíbrio. Pode-se perceber que os valores se encontram próximos de 0,5 no início do processo, aumentam durante a acidificação devido a produção de ácidos pelas bactérias acidogênicas. Mas ao final do processo se encontram

novamente próximos a 0,5. Tal relação pode ser observada na Figura 2.

3.4. Remoção de sólidos

Pode-se observar na Tabela 2 que os valores iniciais de sólidos estão bem abaixo do encontrado por outros pesquisadores. Diesel, Miranda e Perdomo²⁴ realizaram testes em dejetos suínos onde determinaram que a quantidade mínima encontrada de STV foi de aproximadamente 8000 mg/L. No entanto, segundo Scherer, Aita e Baldissera²⁵ devido ao desperdício de água durante a lavagem do local de confinamento onde os animais ficam confinados os valores de STV podem ser bem baixos. Após a análise das amostras retiradas observou-se que houve uma diminuição nos valores de ST e STV devido a degradação da matéria orgânica

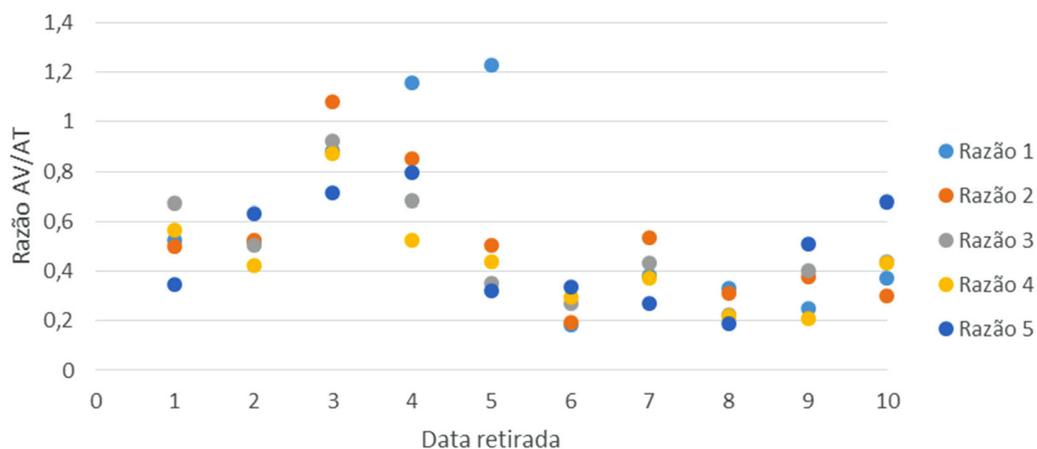


Figura 2. Relação AV/AT

Tabela 4. Remoção de ST e STV

Razões	ST	STV
Razão 1	39,33%	45,92%
Razão 2	47,45%	57,69%
Razão 3	42,52%	77,82%
Razão 4	42,34%	52,55%
Razão 5	36,17%	47,45%

pelas bactérias. Com isso passamos a determinar qual foi o percentual de remoção tanto de ST como STV ao final de 30 dias de biodigestão. Os quais estão expressos na Tabela 4.

Com relação aos resultados obtidos, ambos foram maiores do que os resultados obtidos por Angelucci, Cesare e Tomei²⁶ ao estudarem o destino de polímeros de reatores de dois estágios. Gunning et al.,²⁷ ao avaliarem a biodegradação de polihidroxibutirato, puro obtiveram valores ligeiramente acima se tratando de ST. Sendo assim, os resultados encontram-se dentro do esperado, possibilitando uma máxima degradação do PHB nas razões 2 e 3. Sendo elas 0,00056 e 0,00068 respectivamente.

4. Conclusão

Com a realização deste experimento notou-se que as remoções de ST e STV permaneceram dentro do esperado. Com isso podemos concluir que nas atuais condições experimentais, o inóculo teve uma grande eficácia na remoção de sólidos e consequente degradação do PHB.

Com isso afirma-se que embalagens produzidas utilizando como matéria-prima o PHB são substitutas viáveis a embalagens convencionais, devido a sua rápida degradação e potencial energético, além de contribuir para o meio ambiente e evitar a poluição desordenada.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal do Paraná (UFPR), ao CNPQ, à Fundação Araucária e ao Laboratório de Produção de Biocombustíveis pela infraestrutura e suporte.

Referências Bibliográficas

- Rosa, D. S.; Franco, B. L. M.; Calil, M. R.; Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímeros* **2001**, *11*, 82. [CrossRef]
- Kaeb, H.; Vink, E.; Waste management of bioplastics and biopackaging. *Bakery And Snacks*, **2008**. Disponível em: <<https://www.bakeryandsnacks.com/Article/2008/02/01/Waste-management-of-bioplastics-and-biopackaging>>. Acesso em: 12 março 2021.
- Huang, J.; Shetty, A. S.; Wang, M.; Biodegradable plastics: A review. *Advances In Polymer Technology* **1990**, *10*, 23. [CrossRef]
- Lautenschläger, B. I.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. [Link]
- Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Pantano F. R.; Agnelli, J. A. M.; Avaliação da Biodegradação de Poli-beta-(Hidroxibutirato), Poli-beta-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-épsilon-(caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros* **2002**, *12*, 311. [CrossRef]
- Brito, G. de F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processo* **2011**, *6*, 127. [Link]
- Machado, A. R. T.; Martins, P. F. Q.; Fonseca, E. M. B.; Reis, K. C. Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café. *Matéria* **2010**, *15*, 400. [CrossRef]
- Oliveira, C. F. de; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pelotas, 2010. [Link]
- Nascimento, J. F. do.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2001. [Link]
- Oliveira, P. A. V.; *Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos - manual de boas práticas*. PNMA II – Gestão Integrada de Ativos Ambientais – Santa Catarina. Concórdia, 2004. [Link]
- Arruda, M. H.; Amaral, L. P.; Pires, O. P. J.; Barufi, C. R. V.; Dimensionamento de Biodigestor para Geração de Energia Alternativa. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia* **2002**, *2*. [Link]
- Campos, J. R.; *Rede cooperativa de pesquisas: tratamento de esgotos sanitários por processo de anaeróbio e disposição controlada no solo*, 1a ed., Rima Artes e Textos: Rio de Janeiro, 1999. [Link]
- Jain, S.; Jain, S.; Wolf, I. T.; Lee, J.; Tong, Y. W.; A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. *Renewable And Sustainable Energy Reviews* **2015**, *52*, 142. [CrossRef]
- Castro, L. R.; Cortez, L. A. B.; Energia na agricultura: influência da temperatura no desempenho de biodigestores com esterco bovino. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **1998**, *2*, 97. [CrossRef]
- Miranda, A. P.; Amaral, L. A.; Lucas Júnior, J.; *Anais do VI Encontro Latino Americano De Pós-Graduação – Universidade Do Vale Do Paraíba*, São José dos Campos, 2006. [Link]
- Souza, C. F.; Lucas Júnior, J.; Ferreira, W. P. M.; Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: considerações sobre a partida. *Engenharia Agrícola* **2005**, *25*, 530. [CrossRef]

17. Cassini, S. T.; *Rede Cooperativa De Pesquisas: Digestão De Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás*. 1a ed., Rima Artes e Textos: Rio de Janeiro, 2003. [[Link](#)]
18. Karlsson, T.; Konrad, O.; Lumi, M.; Schmeier, N. P.; Marder, M.; Casaril, C. E.; Koch, F. F.; Pedroso, A. G.; *Manual básico do biogás*, 1a. ed., Univates: Lajeado, 2014. [[Link](#)]
19. Sítio Standard Methods. Disponível em: <<https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.082>>. Acesso em: 21 junho 2021.
20. Silva, M. O. S. A.; *Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos*. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977. 226 p. [[Link](#)]
21. Zenatti, D. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011. [[Link](#)]
22. Barana, A. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, 2000 [[Link](#)]
23. Luna, M. L. D.; Leite, V. D., Lopes, W. S.; Sousa, J. T.; Silva, S. A.; Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. *Engenharia Agrícola* **2009**, 29, 113. [[CrossRef](#)]
24. Diesel, R.; Miranda, C.R.; Perdomo, C.C. *Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos*. Boletim Informativo de Pesquisa. Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves – EMBRAPA e Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural - EMATER/RS, 2002. [[Link](#)]
25. Scherer, E. E.; Aita, C. Baldissera, I. T.; *Avaliação da qualidade do esterco líquido de suínos da região oeste catarinense para fins de utilização como fertilizante*. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina - EPAGRI, Boletim Técnico, 79. Florianópolis, 1996. [[Link](#)]
26. Angelucci, D. M.; Cesare, S. M. Di; Tomei, M. C.; Kinetic study of two-step mesophilic anaerobic-aerobic waste sludge digestion: Focus on biopolymer fate. *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, 118, 106. [[CrossRef](#)]
27. Gunning, M. A.; Geever, L. M.; Killion, J. A.; Lyons, J. G.; Higginbotham, C. L.; Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites. *Polymer Testing* **2013**, 32, 1603. [[CrossRef](#)]