

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N° 180

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMISSIONAMENTO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS A
PARTIR DE VÁRIOS RESÍDUOS**

Valéria Paula Pessoa de Amorim

Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha
Sérgio Peres Ramos da Silva

Recife/PE

Setembro/2012

VALÉRIA PAULA PESSOA DE AMORIM

**COMISSIONAMENTO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE
VÁRIOS RESÍDUOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Biotecnologia

Orientadores:

Prof. Maria de Los Angeles Perez F. Palha
Prof. Sérgio Peres Ramos da Silva

Recife
2012

Catalogação na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

A524c

Amorim, Valéria Paula Pessoa de.

Comissionamento e produção de biogás a partir de vários resíduos / Valéria Paula Pessoa de Amorim. - Recife: O Autor, 2012.
85 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Maria de Los Angeles Perez F. Palha.

Orientador: Dr.^o Prof.^o Sérgio Peres Ramos da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.
Inclui Referencias e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2.Biogás. 3.Metano. 4.Biodigestor.
5.Biometano. I.Palha, Maria de Los Angeles Perez F. (Orientadora).
II. Silva, Sérgio Peres Ramos da (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2012-292

Valeria Paula Pessoa de Amorim

**COMISSIONAMENTO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE VÁRIOS
RESÍDUOS**

Linha de Pesquisa: Processos Bioquímicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 14 de setembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.Dra. María de Los Angeles Pérez Fernández Palha- DEQ/UFPE

Prof.Dr. Sergio Pérez-Ramos da Silva-DEQ/UFPE

Prof.Dra. Sonia Souza Melo Cavalcanti de Albuquerque - DEQ/UFPE

Prof.Dr. Camilo Enrique La Rotta Hernandez-CCT/UNICAP

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por conduzir os meus passos, por Seu amor constante em minha vida, por me iluminar, abençoar e nunca me abandonar. Agradeço por todos os que Ele colocou em minha vida.

A meus pais e meus irmãos, que, além de me amarem, sempre me apoiaram em tudo que quis realizar.

A Maria de Los Angeles por sempre acreditar em mim, principalmente nos momentos em que eu não acreditava. A Sérgio Peres pelo apoio, cuidado, orientação, amizade e participação no decurso da minha Pós-graduação.

Aos meus amigos, Conceição, Thiago Antonio, Antonio Roberto, Gabriele Laila, Márcia, do Laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Química da UFPE, que sempre estiveram ao meu lado apoiando-me. Aos amigos integrantes do Laboratório de Combustíveis da UPE – POLICOM, Adalberto Freire, Bernardo, Micheline, Marina, Alexandre, Bruno, Rafael, Carlos, pela amizade e disponibilidade.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa do Professor Mohamed Benachour, pela oportunidade e pela formação, e por demais Professores que o compõe.

Aos Professores Augusto Knoechelmann e Alexandre Ricardo Schuler pelo apoio e contribuição acadêmica.

Aos meus amigos, que sempre estiveram do meu lado, apoiando, corrigindo e incentivando em minha vida.

Enfim, a todos que contribuíram direta e indiretamente no decurso de minha Pós-graduação.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A preocupação ambiental é tema recorrente nas últimas décadas não só por ambientalistas, como também pelos setores industriais e empresariais. Diante dessa preocupação são tomadas medidas de preservação do meio ambiente. As fontes de energias renováveis têm sido o alvo de pesquisa por vários estudiosos, bem como de diversas indústrias pela necessidade da preservação do meio ambiente como também para manter o conforto conquistado pelo desenvolvimento tecnológico. Dessa destaca-se a produção de biodiesel, o qual no Brasil desde 2010 é obrigatório à adição de 5% de biodiesel no óleo diesel convencional consumido no país (Resolução nº 06/2009, da ANP), com produção de 2,4 bilhões de litros em 2011. A produção do biodiesel gera como resíduo a glicerina denominada bruta ou residual que não está apropriado para sua utilização em setores industriais convencionais. Para cada 1 L de biodiesel produzido são gerados 100 mL dessa glicerina, que constitui um produto de tratamento oneroso e que se encontra em excesso nas usinas de biodiesel, constituindo um considerável passivo ambiental. Por outro lado, os abatedouros de bovinos, por exemplo, geram uma carga orgânica elevada uma vez que a relação de dejetos/animal abatido é em média 15 kg, o que causa alto impacto ambiental, notadamente aos recursos hídricos, sendo fundamental o aproveitamento desse material para a geração de biogás. Somado a esse tipo de indústria, nas atividades industriais, agroindustriais, pecuárias, rede hoteleira, restaurantes industriais, pousadas, residências, a geração de resíduos mostra-se bastante expressiva, podendo ser tão impactantes quanto aqueles de matadouros ou glicerina residual se mal administrados. Uma das alternativas para utilização consciente desses resíduos é a obtenção de energia limpa e renovável como a produção de biogás, gás combustível oriundo da digestão microbiana anaeróbia de resíduos orgânicos. Contudo, a depender da matéria orgânica, o biogás pode apresentar um poder calorífico variável devido à concentração de metano. A composição média do biogás apresenta 44-65% de metano, 44-55% de dióxido de carbono e 1% de mistura de outros gases. Por isso, o objetivo deste trabalho foi de estudar a produção biogás em seus diversos parâmetros: composições variáveis de resíduos orgânicos, como a glicerina bruta oriunda do biodiesel, resíduos de matadouros; sais nutrientes, temperatura, comissionamento de biodigestores e purificação do biogás. Como resultado, projetou-se um biodigestor com capacidade para 6.000 L de resíduo acoplado a um gasômetro móvel que está sendo testado em uma pousada praieira. Além disso, foram feitos testes de purificação química do biogás, obtendo-se 97% de metano, ou seja, o biometano.

Palavras-chave: biogás; metano; glicerina; biodigestor; biometano.

ABSTRACT

The concern about the environment is a recurring theme in the last decades not just for environmentalists, but also for the industrial and business sectors. Due to this concern, some actions were taken in order to preserve the environment. The renewable energy sources have been the research objectives for several scholars, as well for many industries, because of the necessity of preserving the environment and also to keep the comfort conquered by the technological development. From these sources, it can be highlighted the Brazilian biodiesel production in which has been mandatory the addition of 5% by volume to all diesel fuel commercialized since 2010 (ANP Resolution number 06/2009). The Brazilian biodiesel, production was 2.14 billion liters in 2011. However, the production of biodiesel generates as a residue the denominated crude or residual glycerin, which gives a non-appropriate aspect for its use in conventional industrial sectors. For each liter of biodiesel produced, one hundred milliliters of crude glycerin are also generated, which requires an expensive treatment to be used and it can be found in excess in the biodiesel factories, creating a considerable environmental passive. On the other hand, the bovine slaughterhouses, for example, generate a high organic charge, once the ratio of dejects/slaughtered animal is approximately 15 kg, which causes a high environmental impact, mainly to the water sources. Hence, it is fundamental to use this material and to generate biogas in order to reduce its environmental impact. Besides the biodiesel factory, residues are also generated in the industrial, agro industrial, livestock, hotels and residential activities. The residues generation can be as impacting as those of slaughterhouses or residual glycerin if badly managed. One of the alternatives to the conscious use of these residues is the production of clean and renewable energy, as the production of biogas, a combustible gas that results from the anaerobic microbial digestion of organic products. However, depending on the organic matter, the biogas can present a variable calorific value due to the concentration of methane. The average composition of biogas is: 44-65% methane, 44-55% carbon dioxide and 1% of a mix of other gases. Due to this fact, the objective of this work was to study the production of biogas using several parameters: different composition of organic residues, such as the crude glycerin that comes from the biodiesel; the residues of slaughterhouses; nutrient salts; temperature; commissioning of biodigesters and purification of the biogas. As a result, a biodigester was built with the capacity of 6,000 liters of residue attached to a mobile gasometer which is being tested in a beach hotel. Besides, some tests of chemical purification of the biogas were made, obtaining 97% of methane, i.e., the biomethane.

Keywords: biogas; methane; glycerin; biodigester; biomethane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Digestão anaeróbia e utilização do Biogás.....	17
Figura 2 - Esquema de produção de biogás por fermentação combinada.....	20
Figura 3 - Esquema do Processo Fermentativo para produção de biogás.....	29
Figura 4 - Detector de Gás Portátil DRAGËR X-am 7000.....	33
Figura 5 - Biodigestor (a) e gasômetro sem gás ou biogás (b).....	36
Figura 6 - Aspecto da glicerina residual.....	37
Figura 7 - Esquema de produção e purificação do biogás.....	39
Figura 8 - Sistema de produção e purificação do biogás.....	40
Figura 9 - Queima do biogás produzido	44
Figura 10 – Volume de biogás produzido por tempo de fermentação utilizando-se glicerina comercial (99%)	44
Figura 11 - Produção do biogás por tempo e concentrações de CO ₂ e CH ₄	45
Figura 12 - Curva Padrão para CO ₂ para Cromatógrafo FID	46
Figura 13 – Modelo e equação da curva de concentração de CO ₂ no biogás.....	47
Figura 14 - Concentração de CO ₂ no biogás em 192 horas ou 8 dias de fermentação ...	47
Figura 15 - Produção de biogás a 35°C, a pressão atmosférica	48
Figura 16 - Produção de biogás com diferentes cossubstratos (50 ml a 35°C)	49
Figura 17 - Presença de anel de óleo na superfície do meio fermentativo	54
Figura 18 - Ensaio com glicerina residual	54
Figura 19 - Gráfico da produção de biogás pelo tempo, utilizando o líquido ruminal...	58
Figura 20 - Biodigestor instalado na pousada em Fernando de Noronha.....	60
Figura 21 - Biodigestor e Gasômetro na indústria durante o comissionamento.....	61
Figura 22 - Purificação da glicerina residual (a 10, 20, 30, 40 e 50%) com solução de NaCl a 10%.....	62
Figura 23 - Fermentações com as amostras de glicerina tratada com NaCl.....	63
Figura 24 - Sistema adaptado para a produção de biogás a 35°C	64
Figura 25 - Sistema de Purificação do biogás	66
Figura 26 - Borbulhador do sistema de purificação	66
Figura 27 - Concentração do Ca(OH) ₂	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fontes de matéria prima e porcentagem de metano no biogás	16
Tabela 2 - Disposição dos ensaios de diferentes fontes de carbono a temperatura ambiente e a 35°C.....	30
Tabela 3 - Disposição de ensaios com reatores de 300mL a temperatura de 35°C.....	30
Tabela 4 - Disposição dos ensaios analisando-se o efeito do nitrogênio e potássio.....	31
Tabela 5 - Disposição dos ensaios analisando-se o efeito da concentração de glicerina residual ou bruta oriunda do biodiesel.....	32
Tabela 6 - Disposição da combinação lodo/restos de alimentos/água.....	34
Tabela 7 - Concentrações de glicerina residual e solução salina de NaCl	37
Tabela 8 - Produção de Biogás utilizando glicerina comercial	43
Tabela 9 - Cálculo da concentração de CO ₂	47
Tabela 10 - Resultados da produção de biogás em reatores anaeróbios com 300 ml....	49
Tabela 11- Resultados da produção de biogás em reatores anaeróbios de 50 ml a 35°C	50
Tabela 12 - Resultados dos ensaios a 35°C.....	52
Tabela 13 - Resultados dos ensaios a 50°C	52
Tabela 14 - Resultado da produção de biogás utilizando glicerina residual como fonte de carbono	56
Tabela 15 - Produção do Biogás sem o uso do líquido ruminal	57
Tabela 16 - Concentrações dos gases no biogás utilizando líquido ruminal	59
Tabela 17 - Resultados da Purificação da Glicerina Residual com NaCl	61
Tabela 18 - Fermentação com a glicerina tratada.....	63
Tabela 19 - Resultados da produção de biogás em reator anaeróbio e sua purificação .	65
Tabela 20 - Produção de biogás e diminuição da concentração alcalina.....	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 MEIO AMBIENTE: UMA RESPONSABILIDADE SOCIAL	12
2.2 BIOGÁS	15
2.3 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA	17
2.3.1 Micro-organismos Envolvidos	20
2.3.1.1 Bactérias Presentes	20
2.3.2 Temperatura do Processo de Biodigestão Anaeróbia	22
2.3.3 Condições do pH do Meio de Cultura.....	22
2.3.4 Principais Gases do Processo de Biodigestão Anaeróbia	23
2.3.4.1- Dióxido de Carbono	23
2.3.4.2 Ácido Sulfídrico (Sulfeto de hidrogênio)	25
2.4 MODELO MATEMÁTICO	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 PRODUÇÃO DE BIOGÁS	28
3.1.1 Pesquisa do Meio de Cultura Adequado	28
3.1.2 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Comercial.....	28
3.1.3 Estudo do Efeito dos Nutrientes e da Temperatura na Obtenção do Biogás. .	29
3.1.3.1- Efeito da Adição de Açúcares e da Temperatura.....	29
3.1.3.2 Estudo do Efeito dos Sais de Fosfato e da Temperatura.....	30
3.1.4 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Residual.....	31
3.1.5 Obtenção de Biogás a Partir de Rejeitos de Matadouros	32
3.1.5.1 Produção de Biogás com resíduos de matadouro	32
3.1.5.2 Produção de Biogás com resíduos de matadouro e líquido ruminal bovino.	33
3.1.6 Obtenção do Biogás a Partir de Rejeitos Alimentares	34
3.1.6.1 Comissionamento do Biorreator	35
3.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL	36
3.2.1 Purificação da Glicerina Residual Utilizando Solução de NaCl	37
3.2.2.1 Produção de Biogás Utilizando Glicerina Residual Purificada	38
3.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	38
3.3.1 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Bário	38
3.3.2 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Cálcio	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41

4.1 PRODUÇÃO DE BIOGÁS	41
4.1.1 Pesquisa do Meio de Cultura Adequado	41
4.1.2 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Comercial.....	42
4.1.3 Estudo do Efeito dos Nutrientes e da Temperatura na Obtenção do Biogás .	48
4.1.3.1- Efeito da adição de açúcares e da Temperatura.....	48
4.1.3.2 Estudo do Efeito dos Sais de Fosfato e da Temperatura.....	51
4.1.4 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Residual.....	53
4.1.5 Obtenção de Biogás a Partir de Rejeitos de Matadouros	56
4.1.5.1 Produção de Biogás com resíduos de matadouro	56
4.1.5.2 Produção de Biogás com resíduos de matadouro e líquido ruminal bovino.	57
4.1.6 Obtenção do Biogás a Partir de Resíduos Alimentares.....	59
4.1.6.1 Comissionamento do Biorreator	60
4.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL	61
4.2.1 Purificação da Glicerina Residual Utilizando Solução de NaCl	61
4.2.2.1 Produção de Biogás Utilizando a Glicerina Purificada com NaCl	62
4.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS	63
4.3.1 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Bário	64
4.3.2 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Cálcio	65
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES	69
5.1 CONCLUSÃO.....	69
5.2 SUGESTÕES	69
5.3 SUGESTÕES PARA DOTOURADO	70
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
7 APÊNDICE	77
APÊNDICE A – Certificado de trabalho apresentado no XLIX CBQ (1)	78
APÊNDICE B – Certificado de apresentação de trabalho no XLIX CBQ (2)	79
APÊNDICE C – Certificado de Trabalho no I SEMINÁRIO DE TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS	80
APÊNDICE D – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII COBEQ (1)	81
APÊNDICE E – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII COBEQ (2).....	82
APÊNDICE F – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII SINAFERM (1) ...	83
APÊNDICE G – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII SINAFERM (2)...	84
APÊNDICE H – Resumo do trabalho completo do XVII COBEQ	85

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e a consciência social, o aumento do preço dos combustíveis e a necessidade de tecnologias que minorem o impacto ambiental resultaram na necessidade de serem pesquisadas energias alternativas que impactem menos o meio ambiente, e que mantenham o nível de conforto e a praticidade alcançada por conta dos petroderivados (ERGÜDER; GÜVEN; DEMIRER, 2000; KASHYAP; DADHICH; SHARMA, 2003; DEMIRER; CHEN, 2008). Diante dessa preocupação, tem sido intensa a pesquisa em vários países por combustíveis renováveis, econômicos e não sujeitos às condições climáticas e sazonais. Desta forma, a utilização de resíduos domésticos, agrícolas ou industriais para produção de energia renovável tem se mostrado interessante. Entre esses resíduos encontra-se a biomassa celulósica e, devido ao programa do biodiesel, a glicerina residual oriunda da transesterificação de óleos e gorduras.

De acordo com as metas estabelecidas e cumpridas pelo ***Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*** (da Lei N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005, da ANP), em 2008 foi realizada a adição de 2% de biodiesel (Biodiesel B2) no diesel A, produzindo cerca de 840 milhões de litros de Biodiesel, do montante estimado de demanda do óleo diesel, de 43 bilhões de litros. Segundo o site da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, “*Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de B100 adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional*” (www.anp.gov.br, 2011). Portanto, pode-se verificar a necessidade da utilização deste combustível em vista à preservação ambiental e saúde populacional. Uma resolução (Resolução n° 06/2009), do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), em julho de 2009, estabeleceu a adição de 5% de Biodiesel (B5), a partir de 1º de janeiro de 2010 (www.anp.gov.br, 2011), aumentando assim, a produção do biodiesel para 2,4 bilhões de litros.

Contudo, apesar de todo benefício obtido pelo biodiesel, este gera como resíduo a glicerina bruta, cada 100 kg de biodiesel produzido gera um resíduo de aproximadamente

10 kg de glicerina (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009). Essa oferta provoca um excedente de glicerina bruta que tem características variáveis, difícil e oneroso de beneficiar para fins industriais, como fármacos e alimentos. Assim há várias alternativas para sua utilização, entre elas a produção de biogás por fermentação anaeróbia utilizando como inóculo dejetos bovinos.

Por outro lado, outras áreas de atividades também compõem o rol de preocupações ambientais. Nas atividades agroindustriais e pecuárias, por exemplo, a geração de resíduos mostra-se bastante expressiva, entre as quais se destacam os abatedouros. A contaminação do solo, lagos e rios pelos resíduos animais, a infiltração de águas residuárias no lençol freático e o desenvolvimentos de moscas e gases malcheirosos, são alguns dos problemas de poluição ambiental provocados pelos dejetos animais (CAMPOS *et al.*, 2002). Como também as sobras de alimentos em mercearias, centros de abastecimentos de alimentos, hotéis, restaurantes, residências, entre outros, contribuem para esses problemas, aumentando a concentração de substâncias orgânicas, que podem ser devidamente tratados produzindo energia ao invés de serem simplesmente descartados de forma indevida, gerando lixo que impacta o meio ambiente.

Assim, fazem-se necessárias medidas que minimizem esses possíveis danos de forma que possa ser menos onerosa e que traga benefícios à sociedade. Uma possibilidade é a biodigestão anaeróbia desses rejeitos para produção do biogás. Esse biogás consiste na degradação estritamente anaeróbia de substratos orgânicos por um consórcio de micro-organismos, sendo obtido do tratamento de resíduos sólidos e líquidos, rejeitos orgânicos de diferentes indústrias, e é tradicionalmente utilizado na Índia (BISWAS; BHATTACHARVA; CHOWDHURY, 2006; ELANGO *et al.*, 2007; YADVIKA *et al.*, 2004), no setor doméstico, trazendo benefícios múltiplos, entre eles a preservação ambiental (AMON *et al.*, 2006; TAKE *et al.*, 2005; YADVIKA *et al.*, 2004).

O biogás é um combustível gasoso, cuja sua produção é possível a partir da degradação da matéria orgânica, através da digestão anaeróbia da biomassa, tais como resíduos animais, águas residuais municipais e resíduos de aterro. Biodigestão anaeróbia é a degradação da matéria orgânica complexa a compostos orgânicos simples por consórcio de micro-organismos (LASING; BOTERO; MARTIN, 2008). A composição teórica do biogás apresenta o metano numa faixa de 44-65%, dióxido de carbono de 40-55% e uma mistura de outros gases como hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico, monóxido de carbono, amônia, oxigênio e aminas voláteis de 1%. Dependendo da

eficiência do processo, o biogás chega a conter entre 40% e 80% de metano (PECORA, 2006).

A presença do dióxido de carbono (CO_2) e do sulfeto de hidrogênio (H_2S) no biogás diminui o seu poder calorífico. Devido a sua toxicidade e corrosividade, o H_2S danifica os equipamentos e sua queima produz o dióxido de enxofre, poluindo o ar e causando a chuva ácida (LAR; XIUJIN, 2009). Para se obter um bom desempenho na queima do biogás, é necessária a purificação do mesmo, ou em alguns casos, eliminar através de ajustes durante a fermentação, o poluente no processo fermentativo. Trabalhos sobre a purificação do biogás foram apresentados em congressos nacionais, cujos Certificados estão contidos no APÊNDICE.

Neste estudo foram criados para experimentos laboratoriais biodigestores acoplados a gasômetro nos quais foram estudadas diferentes condições ambientais para produção de biogás. A partir disso, foi projetado um biodigestor com volume de 6 mil litros acoplado a um gasômetro para armazenamento do mesmo, onde foi avaliado o seu desenvolvimento para uso industrial e doméstico em pequenas empresas ou escolas.

O presente estudo visou produzir e quantificar, em escala laboratorial, o metano contido no biogás produzido a partir de fermentação anaeróbia da glicerina comercial e residual oriunda da produção do biodiesel, da fermentação de resíduos de matadouro, de resíduos alimentares, utilizando como inóculo dejetos bovinos. Para isso, foram estudadas as melhores condições ambientais e nutricionais para o desenvolvimento microbiano, bem como a purificação do biogás.

Como objetivos específicos, têm-se os itens citados a seguir:

- Desenvolver meios de cultura adequados à produção de biogás;
- Otimizar quantitativamente o inóculo a ser utilizado;
- Quantificar e identificar os gases contidos no biogás produzido;
- Desenvolver sistema de purificação adequado à obtenção de um gás de boa qualidade;
- Desenvolver métodos de purificação do dióxido de carbono do biogás produzido;
- Desenvolver meios de cultura adequados e sistema de purificação do sulfeto de hidrogênio produzido durante a fermentação;
- Comissionar um biodigestor em escala piloto, realizar fermentação e implantá-lo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o estado da arte do tema desenvolvido nesta tese, onde se avalia a necessidade de uma maior atenção quanto ao assunto ambiental e estuda alternativa para minimizar os danos causados pelo uso de fontes de energia que poluem ou danificam permanentemente o planeta. Este apresenta uma breve análise de alternativas que substituam o uso de combustível fóssil, como a produção do biodiesel, e também da utilização de resíduos industriais como fonte de energia renovável.

2.1 MEIO AMBIENTE: UMA RESPONSABILIDADE SOCIAL

O desenvolvimento tecnológico trouxe ao ser humano um estilo de vida sofisticado, dispendioso e impactante ao meio ambiente, uma vez que este extraí da natureza os benefícios para o seu conforto sem a devida preocupação quanto à renovação das matérias primas utilizada.

Contudo, ciente do dano causado ao meio ambiente, devido muitas vezes à falta de conhecimento necessário ou apropriado, o homem tem buscado soluções e alternativas que diminuam o impacto ambiental causado pelo desenvolvimento social. Uma dessas alternativas é a substituição total ou parcial de combustíveis fósseis por outras fontes de energias renováveis e economicamente viáveis. Entre essas, destaca-se o biodiesel, combustível oriundo da transesterificação de óleos e gorduras vegetais e animais. Em vários países existem programas de adição de biodiesel ao diesel. No Brasil, a implantação tem sido gradativa, partindo-se de proporções de 2%, 3%, 4% e opera-se hoje com adição de 5% de biodiesel; esses programas são denominados por B2, B3, B4 e B5, respectivamente. O desejo dos países envolvidos nesse programa é a total substituição do diesel, ou seja, a frota utilizando 100% de biodiesel. Em julho de 2009, foi estabelecida uma resolução (Resolução nº 06/2009) pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decretando a adição de 5% Biodiesel (B5) ao diesel, a partir de 1º de janeiro de 2010. Logo, torna-se, o Brasil, um dos maiores produtores e consumidores de Biodiesel do mundo, que obteve, em 2010, uma produção de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros (www.anp.gov.br, 2011). E em janeiro de 2011 foi estabelecida a resolução da ANP nº 2, que decreta o uso experimental de B6 a B20 em motores.

No entanto, a produção do biodiesel gera entre outros resíduos a glicerina, chamada de residual ou bruta (para cada 1 litro de biodiesel produzido, gera-se aproximadamente 100 mL de glicerina), que devido ao aumento da produção e uso do

biodiesel, apresenta uma oferta superior a sua demanda (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2009), sendo assim necessária à busca por ações que consumam este subproduto em excesso. Uma destas ações é a utilização da glicerina residual na produção de biogás.

O mercado brasileiro consome entre 35 e 40 mil toneladas ao ano de glicerina, porém, com a obrigatoriedade da utilização do biodiesel adicionado ao diesel a partir de julho de 2009, na proporção de 4%, o programa injetou no mercado cerca de 260 mil toneladas de glicerina anuais (FAIRBANKS, 2009). Com isso deverão ser pesquisadas alternativas para utilização da glicerina excedente, via reforma, na produção de novos produtos ou a sua utilização como combustível.

Em testes realizados no Laboratório de Combustíveis e Energia, na Escola Politécnica de Pernambuco, Universidade de Pernambuco (POLICOM), o glicerol apresentou um poder calorífico aproximadamente igual a 21 MJ/kg, portanto, ele pode ser utilizado no processo de produção de biodiesel como fonte de calor. Ao mesmo tempo, a glicerina pode ser utilizada em processos de queima direta em caldeiras para geração de vapor para acionamento de turbinas a vapor, ou gaseificado, em gaseificadores térmicos ou em biodigestores. Portanto, é necessário realizar pesquisas a fim de se verificar a viabilidade técnico-econômica da utilização da glicerina nas várias rotas de geração de energia térmica e/ou elétrica.

Contudo há um forte apelo através das políticas energéticas nacionais à necessidade de serem encontradas formas de utilização dessa glicerina, de modo que seja possível potencializar o projeto de produção de biodiesel como forma de energia alternativa e economicamente viável. Diante do excedente na oferta de glicerina residual torna-se necessário aproveitá-la de forma a não impactar a economia e dessa forma utilizá-la como matéria prima de novos produtos. Por outro lado, dependendo da fonte de gordura ou óleo, essa glicerina residual se transforma em um transtorno econômico, visto que beneficiá-la oneraria a cadeia produtiva de bioenergia, assim para essa glicerina sugere-se transformá-la em biogás.

Tendo em vista que várias espécies de micro-organismos são capazes de metabolizar a glicerina gerando produtos com alto valor agregado, tanto em aerobiose quanto em anaerobiose, o presente trabalho é relevante por visar à utilização da glicerina bruta de má qualidade na geração de outra forma de energia alternativa. A glicerina, como subproduto do biodiesel oriundo de óleos e gorduras, apresenta um alto teor do óleo, pH variável, bem como alcoóis e ácidos voláteis, dificultando seu uso como matéria

prima de outros produtos que requerem maior purificação da mesma, como as indústrias de alimentos ou de fármacos.

A produção em larga escala de biogás exige que haja aproveitamento máximo da glicerina para geração de metano, sendo, portanto, necessário o conhecimento da cinética reacional envolvida no processo de produção do biogás.

A escolha do processo anaeróbio reside no fato deste apresentar algumas vantagens particulares:

1. Baixa produção de lodo, cerca de 5 a 10 vezes inferior a que ocorre nos processos aeróbios;
2. Não há elevado consumo de energia elétrica, uma vez que dispensa o uso de bombas, aeradores, válvulas solenóides, painéis elétricos entre outros quando comparado com os processos aeróbios;
3. Baixa demanda de área, reduzindo os custos de implantação;
4. Produção de metano, um gás combustível de elevado teor calorífico (TRUONG; ABATZOGLOU, 2005);
5. Possibilidade de preservação da biomassa (colônia de bactérias anaeróbias), sem alimentação do reator, por vários meses, ou seja, a colônia de bactérias entra em um estágio de endogenia, sendo reativada a partir de novas alimentações.

Assim, as vantagens do processo anaeróbio e a necessidade de ser maximizada a conversão de glicerina em metano resultarão no desenvolvimento de tecnologias que poderão ser consolidadas regionalmente.

O biogás sendo composto por basicamente metano e dióxido de carbono pode apresentar uma diminuição indesejável do seu poder calórico, sendo necessária a retirada ou diminuição da concentração do dióxido de carbono como também outros gases presentes, como o sulfeto de hidrogênio. O dióxido de carbono diminui o poder calorífico do biogás, enquanto que o sulfeto de hidrogênio inibe a produção do metano, sendo necessária eliminá-lo do processo fermentativo através de desenvolvimento de meios de cultura adequado que diminua a sua produção. Por outro lado o H₂S deve ser também extraído do biogás devido aos danos que causa, tanto nos equipamentos quanto ao meio ambiente.

Com isso pode-se observar que a necessidade por energias de fontes renováveis é real e, mesmo com as alternativas já existentes, faz-se mister uma busca mais aprofundada visando a otimização destas sem causar maiores danos ambientais e de baixo custo.

2.2 BIOGÁS

O Biogás é um produto da biodigestão anaeróbia, é uma mistura de gás primariamente composto por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Utilizado em instalações de pequena escala, o gás primariamente tem seu uso para aquecimento e cozinha, enquanto que em grandes unidades é utilizado em sistemas combinados de calor e força. Em alguns casos, a motivação principal para utilização do biogás é para economizar combustível fóssil ou madeira evitando, assim, a emissão de poluentes no meio ambiente. Mais recentemente, como discutidas nas conferências do Rio e Kyoto, várias emissões de gases de aquecimento têm causado sérias preocupações sobre impactos no clima, ambiental e calor. Lançamento de ácido e gases de efeito estufa está atualmente a níveis que requer ações imediatas para conter severos problemas futuros (ABRAHAML; RAMACHANDRAN; RAMALINGAM, 2007).

O biogás é um combustível gasoso de conteúdo energético elevado (biogás que apresenta em sua composição aproximadamente 65% de CH_4 , tem aproximadamente 22.353 kJ/m³, (SANTOS; JÚNIOR; SILVA 2007)), semelhante ao gás natural, sendo obtido a partir da degradação da matéria orgânica. Sua produção é possível a partir de uma grande variedade de resíduos orgânicos como lixo doméstico, resíduos de atividades agrícolas e pecuárias, lodo de esgoto, entre outros. A composição do biogás apresenta o metano numa faixa de 44-65%, 40-55% de dióxido de carbono e 1% de uma mistura de outros gases como hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico, monóxido de carbono, amônia, oxigênio e aminas voláteis. Dependendo da eficiência do processo, o biogás chega a conter entre 40% e 80% de metano (PECORA, 2006).

O biogás é tradicionalmente utilizado na Índia (BISWAS; BHATTACHARVA; CHOWDHURY, 2005; ELANGO *et al.*, 2007; YADVIKA *et al.*, 2004), no setor doméstico, onde segundo Rana *et al.* (2004) os benefícios são múltiplos, entre eles o da preservação ambiental. Sendo assim, os biocombustíveis demonstram possuir potencial suficiente para assumir um papel de destaque neste cenário (AMON *et al.*, 2006; TAKE *et al.*, 2006; YADVIKA *et al.*, 2004). No Brasil existem projetos como o da ITAIPU BINACIONAL que utiliza dejetos de animais de pequenas propriedades ao redor do lago de ITAIPU/ Paraná para produção de biogás, e esse é usado como fonte de energia elétrica para essas mesmas propriedades. Também em Pernambuco existem projetos privados de pesquisa e desenvolvimento (P&D) da Agência Nacional de Energia Elétrica

(ANEEL) para implantação de biodigestores em escolas, matadouros, hotéis, restaurantes, pousadas, abrigos entre outros.

A depender da matéria prima utilizada para a obtenção do biogás, este apresenta maior concentração de metano, aumentando o seu poder calorífico. A Tabela 1 criada por Prado e Campos (2008) apresenta as diferentes concentrações de metano obtido de diversas matérias primas por vários pesquisadores.

Tabela 1 - Fontes de matéria prima e porcentagem de metano no biogás

Fontes de matérias-primas	Metano (%)
Esgoto Urbano	50-75 ^[1]
Despejos de Lacticínios	75 ^{[3], [4]}
Lixo sem cinzas	66 ^[4]
Estrume bovino + palha	75 ^[4]
Estrume fresco de porco	81 ^[4]
Folhas de beterraba	84 ^[4]
Soro do leite	50 ^[4]
Capim fresco	70 ^[2]
Vinhoto	58 ^[3]
Estrume de galinha	52-60 ^[3]

Fontes: Prado e Campos (2008)

A energia do biogás tem algumas vantagens sobre outras fontes de energia. O sucesso no uso da tecnologia do biogás pode resultar não só na geração de energia e produção de biofertilizantes, mas também outros benefícios sociais e ecológicos, incluindo saneamento, reflorestamento e redução de óleo combustível importado (WALEKHWA, 2009). A Figura 1 apresenta fluxograma resumido da produção de insumos e inóculos para produção de biogás através da digestão anaeróbia e o uso mais comum do metano contido neste biogás, como produção de calor, eletricidade, metanol e processos utilizando vapor.

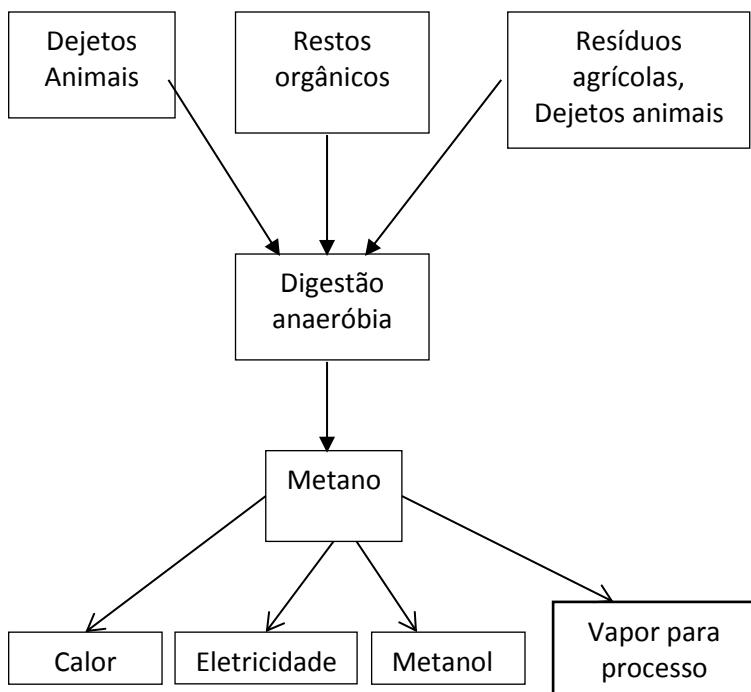


Figura 1 - Digestão anaeróbia e utilização do Biogás.

Fonte: Jingura e Matengaifa (2009).

2.3 BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia é uma tecnologia de conversão da biomassa em energia. Vários resíduos orgânicos domésticos fornecem o chamado resíduos sólidos urbanos (RSU), uma matéria prima potencial para a digestão anaeróbia. Um dos processos mais eficazes para se livrar do material de resíduos orgânicos e, ao mesmo tempo fornecer energia muito necessária é a biodigestão anaeróbia. Quando utilizado num sistema com biodigestor e captação de gás apropriado, a biodigestão anaeróbia não só proporciona a diminuição da poluição, como também permite a produção de compostos gasosos que geram energia e resíduo rico em nutrientes que podem ser utilizados na lavoura. Em todo o mundo há cerca de 150 instalações em operações usando RSU ou de resíduos industriais orgânicos como seu principal insumo. O biogás produzido entre outros fins é utilizado para tarefas domésticas, como cozinhar (JINGURA e MATEGNAIFA, 2009). Na biodigestão anaeróbia, orgânicos complexos tais como carboidratos, proteínas e lipídios são primeiro hidrolisados por enzimas para açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, respectivamente. Esses produtos intermediários são então degradados por micro-organismos acidogênicos para ácidos graxos voláteis (VFAs), que são mais degradáveis por acetogênicas formando acetato, dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). Desses últimos, acetato e H_2/CO_2 são convertidos por bactérias acetoclásticas e as metanogênicas, utilizando H_2 , produzem metano (CH_4). O metano é o componente

principal responsável pelo valor calorífico típico de 21-24 MJ/m³ ou em torno 6 kWh/m³. Plantas maiores podem alimentar com o biogás as redes de fornecimento de gás. Na biodigestão são exigidas pelo menos três comunidades bacterianas para que, bioquimicamente, seja liberado o metano. Primeiramente, durante a hidrólise, enzimas extracelulares degradam carboidratos complexos, proteínas e lipídios em suas unidades constituintes. Em seguida tem a acidogênese (ou fermentação) onde produtos da hidrólise são convertidos em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. As bactérias facultativas mediadoras esgotam nessas reações o oxigênio residual na digestão, assim produzindo condições sustentáveis para o passo final: metanogênese, onde obriga as bactérias anaeróbias controlar a produção de metano dos produtos da acidogênese. biodigestões anaeróbias são tipicamente projetadas a operar em zonas de temperatura mesofílicas (20-40° C) ou termofílicas (acima de 40° C). O lodo produzido da biodigestão anaeróbia de biomassa líquida é frequentemente usado como fertilizante (BOND e TEMPLETON, 2011).

O processo de biodigestão anaeróbia é eficaz para a redução da matéria orgânica e produção simultânea de energia. É aplicado para o tratamento de resíduos sólidos urbanos e águas de tratamentos residuais (RAMÍREZ-SÁENZ *et al.*, 2009). Segundo Amaral (2004) há três grupos de microrganismos importantes, com comportamentos fisiológicos distintos, que participam da digestão anaeróbia da matéria orgânica, transformando-a em metano e outros subprodutos: as bactérias fermentativas, as bactérias acetogênicas e as bactérias metanogênicas.

Porém há controvérsias entre autores sobre o processo de biodigestão anaeróbia. Segundo Amaral (2004) “alguns autores defendem que o processo anaeróbio acontece em duas etapas: na primeira os compostos orgânicos complexos são transformados em ácidos orgânicos e na segunda, esses são transformados em gases, como metano e gás carbônico. Outros defendem a ideia de serem três etapas, as quais são associadas a atividades de grupos diferentes de micro-organismos. Tendo ainda um terceiro grupo que explicam que o processo se divide em quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo, este último apresentado de forma mais específica e de melhor compreensão”, que é o mais aceito pelos pesquisadores.

Amaral (2004), baseado em Chernicharo (1997), define assim as quatro fases do processo de biodigestão anaeróbia:

- Hidrólise: transformação de material particulado complexo (polímeros), tais como celulose, lipídeos, proteínas entre outros, em material

dissolvido mais simples (moléculas menores) que podem atravessar a parede celular das bactérias fermentativas;

- Acidogênese: conversão dos produtos solúveis, oriundos da hidrólise, em ácidos graxos voláteis, alcoóis, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células fermentativas e excretados. Essas bactérias são denominadas bactérias fermentativas acidogênicas;
- Acetogênese: oxidação, pelas bactérias acetogênicas, dos produtos gerados pela fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas. De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pela metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são gás carbônico, hidrogênio e o acetato;
- Metanogênese: a etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono. É efetuada pelas bactérias metanogênicas em substratos como ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. As bactérias metanogênicas, que formam metano a partir de ácido acético ou metanol, são chamadas de acetotróficas. E as que produzem metano a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono são chamadas de hidrogenotróficas.

Na Figura 2 é apresentado o esquema considerado mais próximo da realidade do que ocorre em ambientes naturais, envolvendo quatro etapas para obtenção de biogás, onde a primeira etapa há ação de bactérias e fungos responsáveis pela hidrólise de macromoléculas como celulose, proteínas, entre outros. Nas demais etapas ocorrem a fermentação combinada, envolvendo processos em anaerobiose. Durante a fermentação ocorre também a produção de H₂, que é outro gás utilizado como fonte de energia limpa (KIM *et al.*, 2012)

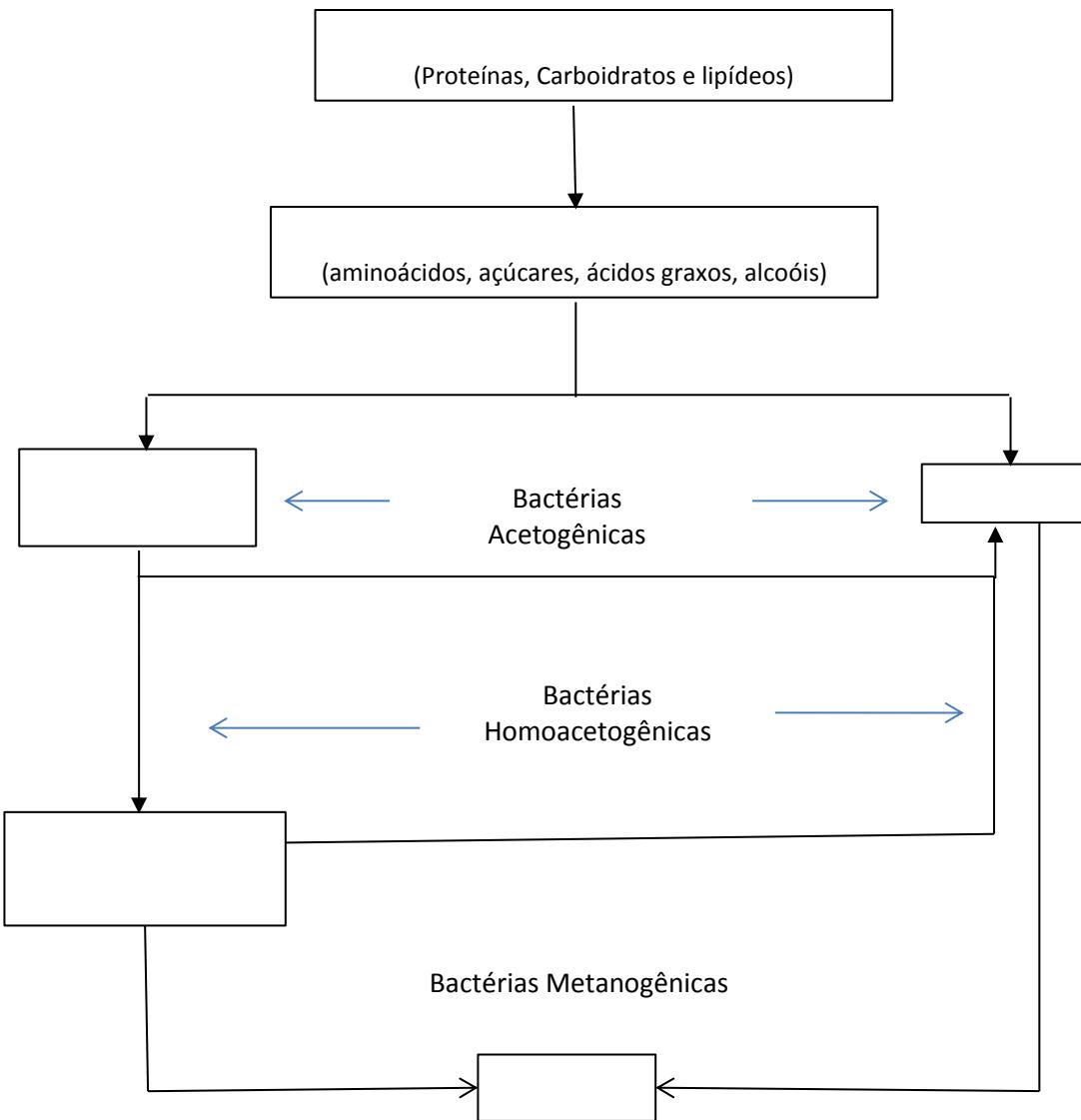


Figura 2 - Esquema de produção de biogás por fermentação combinada.
Fonte: Adaptado de KRICH *et al.*, 2005.

2.3.1 Micro-organismos Envolvidos

Na biodigestão anaeróbia muitos micro-organismos estão envolvidos nas várias etapas nela contidas, entre eles podem ser citadas bactérias fermentativas e fungos. Neste tópico foram apresentadas apenas bactérias produtoras de metano, as metanogênicas.

2.3.1.1 Bactérias Presentes

As bactérias metanogênicas envolvidas na biodigestão anaeróbia e produtoras de metano são conhecidas como as arqueobactérias (archeo = antigo / primitivo), representando um restrito grupo de organismos procariontes. Há controvérsias na designação dos micro-organismos produtores de metano, há uma corrente que não os considera como bactérias, mas como outro domínio, *Archaeabacteria* (GERARDI, 2006).

No entanto, os micro-organismos *Archeas* pertencem ao reino procarionte e será aqui tratado indistintamente ora por bactérias, ora por micro-organismos (TORTORA; FUNKE; CASE, 2000). Essas bactérias geralmente habitam em locais onde vigoram condições ambientais extremas: elevadas taxas de salinidade, altas temperaturas ou extremos de pH, que impossibilitam a ocorrência de outros tipos de vida, o que explica o baixo número de seres representantes conhecidos (TORTORA; FUNKE; CASE, 2000). No entanto também podem habitar em locais como o aparelho digestivo de alguns animais de sangue quente.

As Arqueobactérias são, segundo Tortora, Funke e Case (2000) classificadas como:

- Metanogênicas: bactérias anaeróbias estritas, onde algumas espécies utilizam o hidrogênio e o gás carbônico (CO_2) na produção de metano (CH_4), enquanto outras utilizam o acetato.
- Termoacidófilas: são arqueobactérias que sobrevivem a temperaturas altíssimas para condições bióticas (aproximadamente 100° C) e acidez baixa, em ambientes aquáticos situados próximos às falhas na crosta oceânica (fendas vulcânicas). Esses organismos realizam quimiossíntese, utilizando compostos inorgânicos (ácido sulfídrico – H_2S) para sintetizar matéria orgânica e obter energia.
- Halófitas: São bactérias primitivas que vivem em locais com alta concentração de sal, em que a solução do meio é extremamente hipertônica, como por exemplo, a salinidade do Mar Morto.

As bactérias metanogênicas, segundo a literatura, são bactérias anaeróbias estritas, de necessidades nutricionais simples, crescem bem em meio contendo amônia como fonte de nitrogênio, sulfetos ou cisteína como fonte de enxofre e acetato como fonte de carbono (AMARAL, 2004).

Amaral (2004), citando Hungate (1984) *apud* Quaresma (1992), destaca que a conversão microbiológica da matéria orgânica para o metano é bastante complexa e requer uma interação cooperativa de diversas espécies microbianas, o que implica em um maior grau de especificidade metabólica dos organismos anaeróbios em relação aos aeróbios.

Algumas bactérias produzem metano a partir do acetato e por isso são chamadas de metanogênicas acetoclásticas ou acetotróficas. Há as que produzem metano a partir do hidrogênio e do gás carbônico, sendo classificadas como hidrogenotróficas (AMARAL,

2004). Os gêneros das hidrogenotróficas mais freqüentemente isoladas são as *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanovibacter*. Quanto as acetotróficas destacam-se as *Methanosarcina* sp, *Methanosaeta soehngenii* e *Metanobacterium* (TORTORA; FUNKE; CASE, 2000; ALVES; MOTA; NOVAIS, 1995; WOESE; KANDLER; WHEELIS, 1990; KAMAGATA; MIKAMI, 1990).

2.3.2 Temperatura do Processo de Biodigestão Anaeróbia

A biodigestão anaeróbia é um processo dependente da temperatura, que é normalmente definida e operada a temperaturas constantes (ALVAREZ; LIDÉN , 2006; MASSÉ; MASSE; CROTEAU, 2003). Os microrganismos anaeróbios envolvidos na digestão são caracterizados por uma temperatura ótima, a um limite máximo para não causar a morte imediata do grupo de bactérias (CHEN, 1983).

Chae *et al.* (2007) em experimentos, obtiveram como resultados que a produção de biogás melhora com o aumento da temperatura, sendo esta avaliada entre 25 e 35° C, há outros autores que trabalham em temperatura mais altas (SINGH *et al.*, 2001; GHANEM; GOUWEI; JINFU, 2001; KARIM *et al.*, 2005), no entanto encontra-se bem estabelecido a temperatura ótima seria de aproximadamente 35° C. Sendo esta favorável devido a pouca necessidade de gasto de energia para mantê-la, principalmente em países de clima tipicamente tropical, como no Brasil.

Apesar da formação de metano poder ocorrer em condições extremas, como 0 a 97° C, a temperatura é um fator importante para se ter o processo viável tecnologicamente, principalmente para o uso de reatores de alta taxa, uma vez que as bactérias metanogênicas são bastante sensíveis.

Pode-se enquadrar a maioria das espécies de bactérias metanogênicas na faixa mesofílica, entre 20 a 40° C, e na termofílica, entre 50 a 60° C (PERES, 1982). Existe uma correlação entre a temperatura, a máxima produção de biogás obtido a partir de lodo de esgoto fresco, e o tempo de retenção hidráulica (TRH) usual: a biodigestão anaeróbia é mais rápida em temperaturas mais elevadas e consequentemente obtém-se maior produção de gás, podendo assim reduzir o tempo de retenção hidráulica do processo (IMHOFF, 1966).

2.3.3 Condições do pH do Meio de Cultura

O pH é um parâmetro importante na produção do biogás, que deve ser apropriado para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas, podendo inibir ou favorecê-las. Na literatura, encontram-se vários autores utilizando um pH aproximadamente neutro para

este tipo de bactéria (GOEL; PANT; KISHORE, 2001; BARAMPOUTI; MAI; VLYSSIDES, 2005).

Uribe e Juan (1993) *apud* Al-Masri (2001) encontram em seus estudos que o pH variável durante a evolução dessa fermentação. As bactérias metanogênicas são favorecidas com um pH entre 6,4 e 7,2 (FARQUHAR e ROVERS, 1973), ou seja, aproximadamente neutro.

A formação de metano pode ocorrer na faixa de pH de 6 a 8, sendo a faixa ótima entre 6,7 a 7,4. O efeito do pH em diversas concentrações de ácidos orgânicos voláteis também foi estudado, havendo a recomendação de manter o pH do processo entre 6,8 a 7,2. A faixa de pH ótima é diferente para as diversas populações que participam do processo anaeróbio. Para a conversão de proteínas a aminoácidos, a faixa ótima é entre 7,0 e 7,5, ao passo que para a conversão de aminoácidos a ácidos o valor ótimo é em torno de 6,3 (VITORATO, 2004).

2.3.4 Principais Gases do Processo de Biodigestão Anaeróbia

2.3.4.1- Dióxido de Carbono

A estrutura molecular do dióxido de carbono é de geometria linear e de caráter apolar, sendo, em condições ambientais, um gás. O dióxido de carbono é um gás inodoro, incolor e de sabor ácido; não é um gás combustível. É produzido naturalmente através da respiração, pela decomposição de plantas e animais e pelas queimadas naturais em florestas. Outras formas de obtenção do dióxido de carbono são as ações antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis, mudanças na vegetação (como o desflorestamento), queima de biomassa, fabricação de cimento e como subproduto de algumas combustões.

O dióxido de carbono é essencial à vida do planeta, uma vez que constitui a única fonte de carbono para bactérias autotróficas. Encontra-se envolvido no metabolismo fotossintetizante de plantas e algas, onde o CO₂ é absorvido por estas e é incorporado a matéria orgânica. Esta matéria orgânica é consumida e novamente liberada no ecossistema, mantendo o equilíbrio no mesmo, sendo esta uma das fases do chamado ciclo do carbono. O CO₂ quando liberado adequadamente, mantém esse equilíbrio no ecossistema. Contudo a sua alta concentração na atmosfera contribui com o aumento do efeito estufa, uma vez que o dióxido de carbono é importante na manutenção da temperatura da Terra. Porém alguns cientistas, como Dr Boyd, da Duke University, acreditam que a natureza soluciona esse problema utilizando o excesso de CO₂,

estimulando o crescimento das plantas, fixando, assim, o dióxido de carbono em moléculas orgânicas (TORTORA *et al.*, 2000).

O excesso de dióxido de carbono que atualmente é lançado para a atmosfera resulta da queima de combustíveis fósseis principalmente pelo setor industrial e de transporte, criação de gado entre outros. Além disso, reservatórios naturais de carbono e os sumidouros (ecossistemas com a capacidade de absorver CO₂) também estão sendo afetados por ações humanas. Essas emissões têm ocasionado importantes alterações nos estoques naturais de carbono e tem um papel fundamental na mudança do clima do planeta.

O CO₂ é utilizado em indústrias alimentícias, como na produção de refrigerantes, cervejas e águas. Vem sendo avaliada a sua adição em solos e em plantações, segundo Pinto, Botrel e Machado (2000) “a aplicação de gás carbônico nas culturas melhora o metabolismo e o equilíbrio hormonal nas plantas, aumenta a fotossíntese e a absorção de nutrientes, resultando em plantas mais produtivas, mais resistentes a doenças e ao ataque de pragas, gerando frutos de melhor qualidade”. Porém sempre utilizando com moderação específica a cada cultura.

Na produção de biogás por digestão anaeróbia, o dióxido de carbono é obtido numa concentração de aproximadamente 40-55%, a depender da origem da matéria orgânica. O CO₂ pode ser considerado um contaminante do biogás, uma vez que diminui o poder calorífico deste. Logo, estudos são realizados para a retirada do dióxido de carbono do biogás, como também para evitar a emissão deste gás na atmosfera, impactando-a (BARELLI *et al.*, 2005; YASUDA *et al.*, 2007).

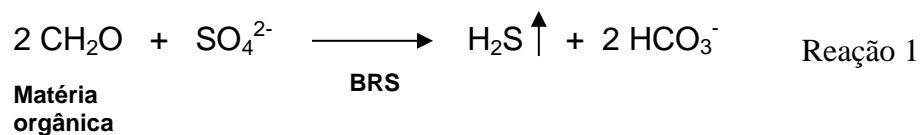
Uma alternativa apresentada para remoção do CO₂ é pela obtenção de carbonatos ou bicarbonatos de metais alcalinos terrosos, devido a sua baixa solubilidade e fácil precipitação por borbulhamento em soluções aquosas de sais destes metais (BARELLI *et al.*, 2005). Um desses, o carbonato de bário, além de ser um bom pesticida, pode ser utilizado em indústrias vítreas ou de cerâmica, na obtenção de ferritas do tipo BaM, também conhecidas como hexaferritas de bário (BaFe₁₂O₁₉), sendo estas hoje utilizadas na absorção de radiação eletromagnética e gravações de alta densidade (YASUDA *et al.*, 2007). Outros carbonatos são utilizados para correção do solo, como o carbonato de cálcio. Sendo essas algumas das alternativas a serem consideradas para a retirada desse gás do biogás, sem causar ônus ao meio ambiente.

2.3.4.2 Ácido Sulfídrico (*Sulfeto de hidrogênio*)

O sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico (H_2S) é um gás incolor, de odor desagradável (característico de ovo podre), extremamente tóxico, mais denso e mais pesado do que o ar (34,08 g/mol). É inflamável e sua temperatura de auto-ignição é de 260°C; condensa na forma líquida a temperatura de -62°C. O H_2S apresenta solubilidade em ambientes aquáticos, e de forma moderada em solo úmido e ambientes marinhos. Sulfeto de hidrogênio é extremamente tóxico para os organismos vivos e plantas. Em um nível de 0-5ppm no ar, pode ser detectado facilmente. Níveis superiores a 10ppm, podem afetar a saúde humana, enquanto teores superiores a 600ppm pode causar a morte (POTIVICHAYANON; POKETHITIYOOK; KRUATRACHUE, 2006).

A geração natural do H_2S está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações. Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do sulfeto de hidrogênio, nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfurados (MAINIER e VIOLA, 2005).

A produção de H_2S , por mecanismo microbiano, dar-se pelas bactérias redutoras de enxofre ou sulfatos/sulfitos (BRS), em meio contendo compostos sulfonados, tais como sulfatos (SO_4^{2-}) e sulfitos (SO_3^{2-}), que possam ser degradados para a formação de sulfetos. Porém outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H_2S (MAINIER e VIOLA, 2005). A reação da equação 1 exemplifica a produção de sulfeto de hidrogênio pelas BRS:



Na fermentação anaeróbia de resíduos orgânicos ocorre a produção de biogás por consórcio de micro-organismos, tais como as bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato, entre outras. As Bactérias redutoras de sulfato crescem no digestor anaeróbio, podendo utilizar como matéria orgânica o ácido acético ou propiônico, e, em presença de

compostos sulfatados, produzem H₂S. Contudo, esse consumo pelas BRS ocorre simultaneamente com a produção de metano (POTIVICHAYANON; POKETHITIYOOK; KRUATRACHUE, 2006; TRUONG e ABATZOGLOU, 2005).

Segundo Truong e Abatzoglou (2005) o biogás formado na fermentação anaeróbia consiste (mol/mol) de: 55-80% de CH₄; 20-45% de CO₂; 0-1% de H₂S e de 0 - 0,05% de NH₃, além de estar saturado com vapor de água. Normalmente a concentração de H₂S presente no biogás, pode variar entre 4 e 500ppm, dependendo da matéria orgânica utilizada e as condições que favoreçam a sua formação.

A presença de H₂S na produção do biogás, além de ser um inibidor na formação do metano, geralmente inibe a utilização direta desse gás para a produção de energia, por causa de suas propriedades tóxicas e corrosivas, como também pela formação de SO_x durante a combustão, que ocasiona danos ambientais, tais como a chuva ácida (MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005; TROUNG e ABATZOGLOU, 2005). Segundo Truong e Abatzoglou (2005), em projetos de pequena escala de fermentação anaeróbia, tentaram-se utilizar o biogás como bioenergia, porém estes projetos foram encerrados devido à corrosão e ao alto custo de manutenção. Diante disso, é necessária a remoção do H₂S presente no biogás antes do uso. Biogás contaminado com sulfeto de hidrogênio pode ser purificado por vários métodos. A escolha do processo de remoção de H₂S se dá, também, pelo produto que se deseja gerar, avaliando-se o seu valor agregado, bem como pode ser utilizado em outros fins, tomando as devidas precauções de não danificar o meio ambiente.

Remoção seletiva de H₂S pode ser realizada utilizando um processo baseado na reação de precipitação deste sulfeto com íons metálico presentes em uma solução aquosa e regeneração subsequente do sulfeto de metal sólido formado. O sulfeto da maioria dos íons metálicos bivalentes, como ferro, zinco, cobre, chumbo, magnésio, níquel e estanho são insolúveis. Logo, soluções que contenham esses íons metálicos podem ser utilizadas como líquido de lavagem em processo de dessulfurização (MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG *et al.*, 2005). Como exemplo de reação de um íon metálico bivalente e um íon sulfeto, tem-se a seguinte reação global:



Outros estudos vêm sendo realizados por vários pesquisadores para remoção do sulfeto de hidrogênio, como passagem do biogás por biofilmes (RAMÍREZ-SÁENZ *et*

al., 2009; HENSHAN e ZHU, 2001; POTIVICHAYANON; POKETHITIYOOK; KRUATRACHUE, 2006), e por adsorção (DENG *et al.*, 2009; YUAN e BANDOSZ, 2007).

2.4 MODELO MATEMÁTICO

A biodigestão anaeróbia apresenta uma série de reações complexas uma vez que essas ocorrem no interior das células. Assim, segundo Schmidell *et al.* (2001):

A modelagem matemática de processos fermentativos pode ser definida como a tentativa de representar, através de equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente no biorreator, associados às complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo e às velocidades com que essas transformações se processam. Em razão da complexidade do processo real, somada às limitações matemáticas, os modelos são baseados, geralmente, na idealidade, e, em geral, fornecem uma representação fiel da apenas algumas das propriedades do processo.

Esse processo apresenta sua complexidade na grande quantidade de reações envolvidas como também na dependência de fatores externos que conduzam a fermentação à geração de produtos finais favoráveis.

Schmidell *et al.* (2001) afirmam ainda que os processos fermentativos contêm certas características que os tornam diferentes dos processos químicos, o que pode explicar a dificuldade em se formular um modelo matemático apropriado que os representem. Não esquecendo que outros fatores também fazem parte desse processo, tais como concentrações de nutrientes e tipos de substratos, concentração do inóculo, velocidades específicas de crescimento, consórcios microbianos, entre outros.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia realizada para produção de biogás, desde a análise das melhores condições (meio de cultura, variação da fonte de carbono, temperatura, pH) até a purificação do mesmo, obtendo assim um biogás de alto poder calorífico. Diante dos resultados obtidos da produção de biogás, foi comissionado um biodigestor, que foi instalado na ilha de Fernando de Noronha.

3.1 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

3.1.1 Pesquisa do Meio de Cultura Adequado

No desenvolvimento microbiano fazem-se necessárias a utilização de algumas substâncias que atuam como nutrientes. Entre elas encontram-se nutrientes que são fonte de nitrogênio, fósforo, potássio, carbono e água, essenciais para o crescimento e metabolismo das bactérias.

Os carboidratos são a principal fonte de energia de algumas bactérias heterotróficas, e que também utilizam como fonte nutricional sais minerais, vitamina B, hemina, menadiona, amônia, ácidos voláteis, metionina, cisteína e sulfeto. Já as bactérias autotróficas utilizam como fonte de energia o dióxido de carbono (McINERNEY e BRYANT, 1981 *apud* NOVAES, 1987).

Neste trabalho, em todos os ensaios foram utilizados sais de fosfatos e amônio como nutrientes, nas seguintes proporções: K_2HPO_4 2% p/v, KH_2PO_4 20% p/v e $(NH_4)_2SO_4$ 3,5% p/v, e como fonte de carbono foi utilizada glicerina. Estes sais foram escolhidos devido a sua presença em diversos meios de culturas de bactérias anaeróbias e aeróbias.

3.1.2 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Comercial

A obtenção do biogás foi realizada por fermentação anaeróbia da glicerina comercial (Dinâmica) utilizando como inóculo dejetos bovinos. Para fermentação foram realizados os ensaios em reatores com capacidade de 12 L, sendo utilizado 5/6 desta (10 L), com concentração de 10% m/m (1 kg) de dejetos bovinos como inóculo, 20% m/m (2 kg) de glicerina comercial (Dinâmica) em uma solução contendo os seguintes sais: fosfato monoácido de potássio (K_2HPO_4) 0,2% m/m (20 g), fosfato diácido de potássio

(KH_2PO_4) 2% m/m (200 g) e uréia $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ 0,35% m/m (35 g). O reator foi colocado em banho de aquecimento, sendo mantida a temperatura de aproximadamente 35°C e o pH do meio foi de aproximadamente 7,0. Destes ensaios foi quantificado o volume de biogás produzido, bem como a sua composição. A Figura 3 apresenta um esquema do ensaio a ser realizado.

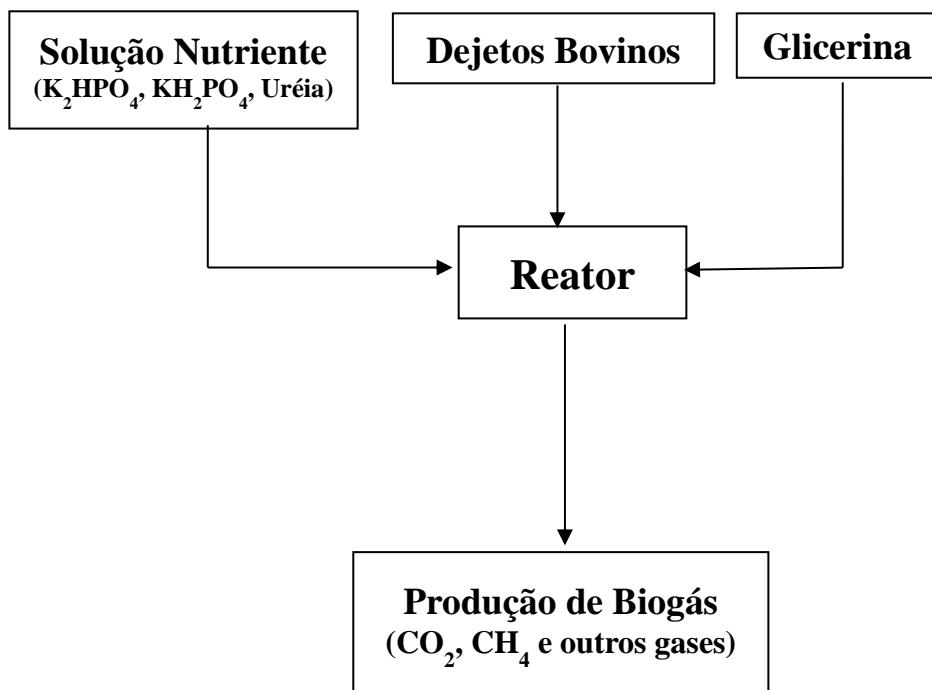


Figura 3 - Esquema do Processo Fermentativo para produção de biogás.

3.1.3 Estudo do Efeito dos Nutrientes e da Temperatura na Obtenção do Biogás

3.1.3.1- Efeito da Adição de Açúcares e da Temperatura

Para verificação da melhor produção de biogás foram realizados ensaios adicionando à glicerina outras fontes de carbono, aqui chamadas de cossubstratos, observando, assim, a produção do biogás. Foram utilizados seguintes cossubstratos: glicose, sacarose, amido e acetato de sódio. Em todos os ensaios a concentração de glicerina foi de 10% m/m, a dos cossubstratos foi de 5% m/m. As fermentações foram realizadas em frascos de Erlenmeyer de 300 ml, utilizando-se 60% do seu volume útil, em temperatura ambiente, que no laboratório fica em um intervalo de 27-30°C e a 35°C, em estufa. O mesmo procedimento foi feito em frascos de penicilina (50 ml), utilizando-se 4/5 do volume útil, conectado a seringas e mantido a temperatura de 35°C. As seringas

acopladas aos frascos tinham capacidade de 10 e 3 ml, com a finalidade de verificar o volume do gás produzido pelo deslocamento do êmbolo. Os ensaios foram realizados em diferentes condições de temperatura, um grupo foi mantido a temperatura ambiente (27-30°C) e dois em estufa a 35°C. Também foi realizado ensaio no qual no meio só havia sais de fosfato e fonte de nitrogênio sem a fonte de carbono e outro ensaio em que só havia glicerina sem os sais de fosfato e fonte de amônia, com a finalidade de verificar se haveria ou não a produção do biogás. Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se as formulações dos meios em estudo.

Tabela 2 - Disposição dos ensaios de diferentes fontes de carbono a temperatura ambiente e a 35°C

Ensaios	Excremento bovino + soluções
Reator 1	Sais de amônio e fosfato sem glicerina
Reator 2	Sais de amônio e fosfato + glicerina
Reator 3	Sais de amônio e fosfato + glicerina + glicose
Reator 4	Sais de amônio e fosfato + glicerina + sacarose
Reator 5	Sais de amônio e fosfato + glicerina + amido

Tabela 3 - Disposição de ensaios com reatores de 300mL a temperatura de 35°C

Ensaios	Excremento bovino + soluções
Reator 1	Sais de amônio e fosfato sem glicerina
Reator 2	Sais de amônio e fosfato + glicerina
Reator 3	Sais de amônio e fosfato + glicerina + glicose
Reator 4	Sais de amônio e fosfato + glicerina + sacarose
Reator 5	Sais de amônio e fosfato + glicerina + amido
Reator 6	Sais de amônio e fosfato + glicerina + acetato de sódio
Reator 7	Glicerina sem sais de amônio e fosfato

3.1.3.2 Estudo do Efeito dos Sais de Fosfato e da Temperatura

A temperatura, pH e sais nutrientes do meio fermentativo são de grande importância para fermentação; esses fatores influenciam tanto no crescimento microbiano quanto no produto final obtido. Com o intuito de favorecer a maior produção de biogás e, consequentemente, maior concentração de metano nesse biogás, foram realizados ensaios variando dois fatores: a temperatura e as concentrações dos sais. Em reatores de 50 ml de capacidade foram adicionados 10% m/m de dejetos bovinos (4 g), 20% m/m de glicerina comercial (dinâmica) (8 g). A solução nutritiva teve a seguinte disposição: de acordo com a Tabela 4 a nomenclatura A₀ corresponde o ensaio sem a adição de sais de fosfato e

uréia; a letra A corresponde a solução nutriente contendo o fosfato monoácido de potássio e os índices 1 e 2 correspondem a sua concentração no meio, de 1 g.L^{-1} e 2 g.L^{-1} respectivamente; a letra B corresponde a solução nutriente contendo o fosfato diácido de potássio e os índices 3 e 5 correspondem a sua concentração no meio, de 3 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1} respectivamente; a letra C corresponde ao uso desses dois fosfatos combinando as concentrações apresentada na Tabela 4. Em todos os reatores foi utilizada a uréia como fonte de nitrogênio para nutrição microbiana, com a concentração de $3,5 \text{ g.L}^{-1}$, não podendo ser maior essa concentração para não ocorrer inibição na produção do biogás. Os reatores foram colocados em temperaturas de 35° e 50°C . O pH de todas as soluções foi mantido próximo de 7,0.

Tabela 4 - Disposição dos ensaios analisando-se o efeito do nitrogênio e potássio

Reatores	Concentrações dos sais
A ₀	Ausência de Sais de Fosfato e Amônio
A ₁	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), K ₂ HPO ₄ (1 g.L^{-1})
A ₂	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), K ₂ HPO ₄ (2 g.L^{-1})
B ₃	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), KH ₂ PO ₄ (3 g.L^{-1})
B ₅	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), KH ₂ PO ₄ (5 g.L^{-1})
C ₁₋₃	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), K ₂ HPO ₄ (1 g.L^{-1}) + KH ₂ PO ₄ (3 g.L^{-1})
C ₃₋₅	Uréia ($3,5 \text{ g.L}^{-1}$), K ₂ HPO ₄ (3 g.L^{-1}) + KH ₂ PO ₄ (5 g.L^{-1})

Nota: As letras maiúsculas correspondem ao uso dos nutrientes no meio de cultura: A - K₂HPO₄; B - KH₂PO₄; C - K₂HPO₄ + KH₂PO₄. Os índices correspondem as concentrações de cada sal. A uréia só não foi utilizada no A₀.

3.1.4 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Residual.

A glicerina residual oriunda da produção do biodiesel atingirá, num futuro próximo, uma quantidade de aproximadamente 92,5 milhões de litros, a qual se faz necessária uma utilidade desta, a fim de evitar o seu passivo ambiental, como poluição de rios. Com esta finalidade, foram realizados ensaios utilizando-a como fonte de carbono em digestão anaeróbia. Os mesmos foram realizados nas condições de temperatura de 35°C e de pH de aproximadamente 7,0. A glicerina utilizada tem coloração escura, com densidade de $0,95 \text{ g.L}^{-1}$, oriunda da transesterificação do óleo de algodão, tendo como catalisador o hidróxido de sódio e o etanol foi o álcool utilizado. Foram realizados os ensaios em reatores de 50 ml de capacidade, sendo utilizado 4/5, com concentrações de 10 e 20% m/m de dejetos bovino como inóculo, 10 e 20% m/m de glicerina residual em meio contendo os demais nutrientes (K₂HPO₄ 0,2% m/m, KH₂PO₄ 2,0% m/m e uréia 0,35% m/m) e outros ensaios com 10 e 20% de inóculo e 10 e 20% de glicerina bruta sem

nutrientes. Após a inoculação, cada reator foi fechado, lacrado e acoplado à tampa seringas com agulhas para verificação de formação de gás através do deslocamento do êmbolo. Na Tabela 5 é apresentada a disposição dos ensaios, onde A corresponde a concentração de 10% m/m de inóculo mais nutrientes no meio, B a 20% m/m de inóculo mais nutrientes no meio e C a 10% m/m de inóculo sem presença de nutrientes no meio. Na nomenclatura utilizada, os índices 10 correspondem à concentração de 10% m/m de glicerina residual e 20 correspondem a 20% m/m de glicerina residual.

Tabela 5 - Disposição dos ensaios analisando-se o efeito da concentração de glicerina residual ou bruta oriunda do biodiesel

Ensaios	Inóculo + glicerina + nutrientes (ou não)
A ₁₀	10% de inóculo + 10% de glicerina residual + nutrientes
A ₂₀	10% de inóculo + 20% de glicerina residual + nutrientes
B ₁₀	20% de inóculo + 10% de glicerina residual + nutrientes
B ₂₀	20% de inóculo + 20% de glicerina residual + nutrientes
C ₁₀	10% de inóculo + 10% de glicerina residual, sem nutrientes
C ₂₀	10% de inóculo + 20% de glicerina residual, sem nutrientes

Nota: As letras A, B e C correspondem à percentagem do inóculo 10, 20 e 10% m/m, respectivamente, e os índices 10 e 20 a percentagem de glicerina residual de 10 e 20% m/m, respectivamente. Os nutrientes foram o K₂HPO₄, KH₂PO₄ e uréia, incubados em estufa a temperatura de 35°C.

3.1.5 Obtenção de Biogás a Partir de Rejeitos de Matadouros

Os resíduos gerados por matadouros tornam-se um problema ambiental preocupante aos governantes em todas as regiões, devido a sua alta quantidade de carga orgânica, oriunda da água de lavagem de equipamentos para retirada do sangue, da quantidade de dejetos produzido por animal abatido e também por algumas partes não aproveitadas do bovino, como o rúmen. Cada animal abatido produz em média 28 kg de rejeitos, que compõem de: 15 kg de dejetos (53,57% em massa), 3 kg de sangue (11% em massa) e 10 kg de rúmen (35,71% em massa). Assim, faz-se necessário estudo com a finalidade de dar-se um tratamento adequado a esses a esses rejeitos. Uma alternativa também seria a digestão anaeróbia com os mesmos.

3.1.5.1 Produção de Biogás com resíduos de matadouro

Com esse intuito ambiental, foram realizadas fermentações utilizando esses rejeitos. Em reatores de 12 L de capacidade, sendo utilizado 10 L deste volume. Com base nas quantidades de rejeitos produzidos, em média, tem-se as seguintes proporções por animal abatido: 3 L de sangue, 10 kg de rúmen e 15 kg de esterco, sendo no total 28

kg de rejeito orgânico por bovino abatido. Para fermentação foi utilizado 60% (m/m) de água do volume a ser fermentado e o restante, 40% (m/m), foi de material orgânico, guardando a proporção já citada. Desses 40% (4 kg de matéria orgânica) foram utilizados 440 g de sangue (11% m/m), 1.440 g de rúmen (36% m/m) e 2.120 g de dejetos (53% m/m). O rúmen foi cortado em pedaços pequenos para melhor digestão pelas bactérias. Após a inoculação o reator foi colocado em banho de aquecimento a 35°C. O gás produzido foi armazenado e analisado pelo detector de gases Portátil DRAGËR X-am 7000, para verificar as concentrações dos gases contidos no biogás formado. O aparelho capta o gás através de uma bomba integrada que é monitorada eletronicamente, apresenta uma combinação de 25 sensores que permite um ajuste individual de medição e detecção de 100 tipos de gases sendo equipado com três detectores eletroquímicos e com dois sensores catalíticos infravermelhos ou detectores de fotoionização (www.draeger.com.br em 07/09/2012). A Figura 4 apresenta o analisador de gás utilizado para verificação das concentrações gasosas.



Figura 4 - Detector de Gás Portátil DRAGËR X-am 7000.
(www.draeger.com.br. em 07/09/2012.)

3.1.5.2 Produção de Biogás com resíduos de matadouro e líquido ruminal bovino.

As bactérias produtoras de metano, as metanogênicas, são encontradas também no trato digestivo de alguns ruminantes, nesse caso o bovino, sendo esse considerado seu habitat natural. Os gases produzidos por esses animais na primeira camada de seus estômagos, o rúmen ou vulgarmente conhecido por “bucho ou pança”, têm uma alta concentração de metano, que originam das metanogênicas presentes nele.

Diante disso foram realizados ensaios utilizando o líquido ruminal onde contem uma grande concentração dessas bactérias produtoras de metano. O líquido foi coletado diretamente do rúmen do animal e acondicionado em garrafa térmica previamente

aquecida com a finalidade de manter as condições térmicas e anaeróbias do habitat natural das metanogênicas. A fermentação foi realizada em um reator de 22 L de capacidade, sendo usado 20 L como volume útil. A massa orgânica utilizada foi de aproximadamente 22,972% m/m da massa total da fermentação, onde desta porcentagem tem-se 1.667 g de rúmen, 880 g de sangue, 1.848 g de dejetos e 200 g de líquido ruminal bovinos. Adicionou-se 15 L de água não destilada, em seguida o reator foi colocado em banho de aquecimento a 37°C. Acoplado ao reator tem-se saco coletor de gás.

3.1.6 Obtenção do Biogás a Partir de Rejeitos Alimentares

Outra forma de obtenção de biogás é através de digestão anaeróbia de restos de alimentos combinados com lodo do final do tratamento de efluente doméstico. Essa é uma prática muito utilizada por pequenos produtores e famílias em alguns países, como a China, a Índia e Brasil (no interior do Paraná), sendo de baixo custo com retorno em forma de combustível e energia para casas e lavouras.

Com a finalidade de obter uma combinação lodo/restos de alimentos que melhor apresentasse produção de biogás, foram realizados ensaios variando a concentração destes dois componentes. Em reatores de 1 L foram colocados os componentes como apresentado na Tabela 6:

Tabela 6 - Disposição da combinação lodo/restos de alimentos/água

Reatores	Combinações
Reator 1	40% lodo, 20% alimentos, 40% água destilada
Reator 2	30% lodo, 30% alimentos, 40% água destilada
Reator 3	20% lodo, 40% alimentos, 40% água destilada
Reator 4	40% alimentos, 60% água destilada

O alimento foi coletado de um restaurante, onde a maior parte era folhagem e verdura crua, e antes de ser inoculado foi triturado em liquidificador. O lodo foi coletado de uma estação de tratamento de efluentes de pequeno porte, na Ilha de Fernando de Noronha. Após inoculação de acordo como o apresentado na Tabela 6, foi acoplado aos reatores sacos coletores de gás e em seguida foram colocados em banho de aquecimento a temperatura de 35°C.

3.1.6.1 Comissionamento do Biorreator

Várias empresas privadas em Pernambuco tem projetos de produção e uso de energias renováveis em diversos setores. Entre elas, a produção de biogás em biodigestores que podem ser implantados em indústrias, escolas, hotéis, pousadas, restaurantes e abrigos entre outros, onde esse poderá ser utilizado não só como fonte de energia, mas também como combustível, em aquecimentos, em cozinhas, entre outras utilidades. Com esse intuito foi projetado um biodigestor de fibra de vidro, com capacidade de 6.000 L, bem como um gasômetro para armazenar o biogás produzido. Com a finalidade de verificar o bom funcionamento do biodigestor e do gasômetro, foi realizando um comissionamento dos mesmos com uma fermentação alcoólica da sacarose tendo a *Saccharomyces cerevisiae* como inóculo.

Ensaios realizados em laboratórios foram utilizados para dimensionar e projetar um biodigestor o qual pudesse atender de forma satisfatória a matadouros, restaurantes, pousadas, bem como a residências que assim o quisessem como fornecedor de gás para cozinha, ou até como gerador de energia. A partir de dados obtidos através de experimentos laboratoriais, foi projetado também o gasômetro para armazenamento do biogás produzido. Tanto o biodigestor quanto o gasômetro foram construídos com fibra de vidro, sendo a capacidade do biodigestor de 6.000 L, com alimentação na parte superior, acoplado a uma bomba de esgoto para recirculação do meio a ser fermentado. Já o gasômetro tinha capacidade de aproximadamente 2.000 L para armazenar o biogás produzido. Este ensaio teve como objetivo avaliar o biodigestor projetado que pode ser utilizado tanto em indústrias como em residências, com intuito de preservação da natureza e produção de energia.

Com a finalidade de verificação de funcionamento e correções de possíveis vazamentos de gases ou do conteúdo do mesmo, foi realizada uma fermentação alcoólica utilizando sacarose (335,8 kg) como fonte de carbono, os sais K_2HPO_4 (5 kg), KH_2PO_4 (5 kg), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (2,5 kg) e extrato de levedura (5 kg) para contribuição nutritiva e metabólica do micro-organismo, e como inóculo a *Saccharomyces cerevisiae* (4 kg). O volume utilizado foi 3.890 L. O açúcar foi dissolvido em água e transferido para o biodigestor através da entrada de alimentação. O mesmo foi feito com os sais e o extrato de levedura. Por fim a levedura foi colocada para ativação antes de ser adicionada no biodigestor, por aproximadamente 15 minutos. Após ativação a mesma foi colocada no biodigestor, dando início a fermentação e observada a produção de gás (CO_2) que era

captado e armazenado no gasômetro. A agitação era feita com a utilização de bomba centrífuga. A Figura 5 apresenta o biodigestor e gasômetro projetados.



Figura 5 - Biodigestor (a) e gasômetro sem gás ou biogás (b).

3.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL

Na produção do biodiesel é gerado como resíduo a glicerina bruta residual, que apresenta um aspecto desagradável e que requer um tratamento oneroso para torná-la útil ao seu uso costumeiro (cosméticos, alimentos, higiene pessoal, farmacêutico). Para aproximadamente 1 kg de biodiesel produzido gera-se 100 g de glicerina bruta, contendo esta certa quantidade de óleo, catalisador, álcool e outras substâncias, a depender da oleaginosa utilizada. Contudo, essa glicerina é de difícil degradação por digestão anaeróbia devida a essas substâncias presentes na mesma. Logo, faz-se necessária a retirada de tais substâncias para fermentação por bactérias fermentativas para produção de biogás. Uma alternativa de baixo custo para purificação dessa glicerina é a lavagem com soluções salinas. A Figura 6 apresenta o aspecto da glicerina residual após transesterificação do óleo de algodão sem tratamento.



Figura 6 - Aspecto da glicerina residual.

3.2.1 Purificação da Glicerina Residual Utilizando Solução de NaCl

Para diminuir os contaminantes da glicerina residual foram realizados ensaios utilizando-se concentrações variáveis de solução salina de cloreto de sódio e de glicerina. A Tabela 7 apresenta a disposição das concentrações da glicerina bruta e da solução salina. Os reatores registrados com a letra A correspondem aos ensaios utilizando solução salina com a concentração de 1% (1 g/100 mL de solução); os com a letra B correspondem aos ensaios com solução salina a 5% (5 g/100 mL de solução); os com a letra C correspondem aos ensaios com solução salina a 10% (10 g/100 mL de solução) e os reatores com a letra D correspondem aos ensaios com solução salina a 20% (20 g/100 mL de solução). Os índices 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem, respectivamente, a 10, 20, 30, 40 e 50% m/m de glicerina residual para os ensaios.

Tabela 7 - Concentrações de glicerina residual e solução salina de NaCl

Glicerina residual (m/m)	Solução salina			
	1%	5%	10%	20%
10%	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
20%	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂
30%	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃
40%	A ₄	B ₄	C ₄	D ₄
50%	A ₅	B ₅	C ₅	D ₅

Para a purificação foram utilizadas provetas graduadas de 100 mL. A glicerina foi misturada com a solução salina, segundo a disposição da Tabela 7, na proveta até o volume de 100 mL. Após a adição da solução salina a mistura foi agitada e em seguida deixada em repouso para separação do óleo, na forma de borra, e glicerina + água e sal.

Após o repouso os ensaios que apresentaram melhor separação da glicerina, foram utilizados para produção de biogás utilizando como inóculo dejetos bovinos, a fim de observar se produziria biogás e em qual quantidade.

3.2.2.1 Produção de Biogás Utilizando Glicerina Residual Purificada

Da purificação da glicerina foram realizadas fermentações utilizando esta glicerina que apresentou um melhor aspecto (mais límpida e com maior separação da borra) após a purificação com os sais utilizados neste item. As fermentações foram realizadas em reatores de 40 ml de volume útil acoplados a seringas para quantificação de biogás produzido. O meio de cultura era composto por K_2HPO_4 (1 g.L⁻¹), KH_2PO_4 (3 g.L⁻¹), uréia (3,5 g.L⁻¹) e a glicerina purificada (20% m/m), que apresentou um aspecto mais límpido após o processo de purificação. O inóculo utilizado foi dejeito bovino (10% m/m). Após inoculação, os reatores foram incubados a 35°C em estufa.

3.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Com a finalidade de se obter um biogás com maior poder calorífico, ou seja, com maior concentração de metano, foram realizados ensaios com um sistema acoplado a saída do reator para purificar o biogás produzido. Para produção de biogás, foram utilizadas as concentrações de glicerina e inóculo de 20% e 10% m/m, respectivamente, com a solução nutritiva de sais de fosfato e amônio (K_2HPO_4 0,2% m/m, KH_2PO_4 2% m/m e uréia 0,35% m/m), e realizado em reator anaeróbio com capacidade de 12 L, na temperatura de 35°C e pH aproximadamente neutro.

3.3.1 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Bário

Para eliminar os contaminantes do biogás, CO_2 e H_2S , foi montado um sistema onde o gás foi borbulhado em coluna contendo solução de hidróxido de bário e cloreto de bário ($Ba(OH)_2 + BaCl_2$) (MORITA e ASSUMPÇÃO, 1976), a fim de retirar o dióxido de carbono por precipitação, formando o precipitado de carbonato de bário. Por ser este hidróxido pouco solúvel em água, a solução foi filtrada após o seu preparo para retirada de bário não dissolvido e também o carbonato de bário possivelmente já produzido, uma vez que a formação deste carbonato pode ser considerada de reação rápida ou instantânea; em seguida o gás passou por tubulação contendo lã de aço para retirada do sulfeto de hidrogênio, precipitando na forma de sulfeto de ferro; sendo, por fim, o biogás armazenado em sacos coletores.

A Figura 7 apresenta o sistema de produção e purificação do biogás e o sistema montado com a fermentação. O monitoramento da produção de metano foi feito pela determinação dos gases por cromatografia gasosa, da percentagem do gás metano e do dióxido de carbono produzidos na atmosfera livre do sistema. As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo a gás modelo CG – Master Detector de condutividade térmica com coluna empacotada, “PORAPAK – N 1/8” por 6m.

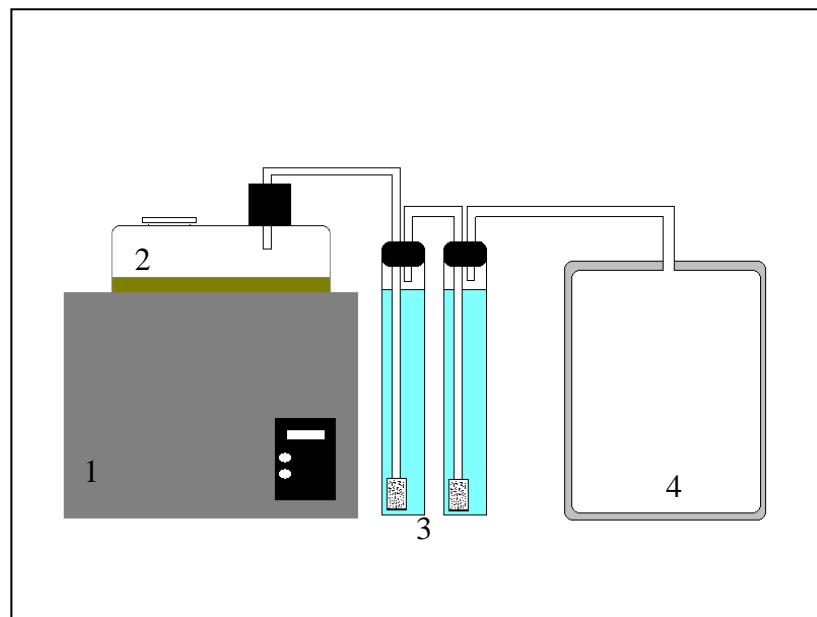


Figura 7 - Esquema de produção e purificação do biogás.
Onde 1- banho térmico, 2-biorreator, 3 - colunas de purificação química com $\text{Ba}(\text{OH})_2$ do biogás, 4 – depósito coletores de gás

3.3.2 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Cálcio

Para retirada de CO_2 do biogás foram realizados ensaios com solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), por ser este hidróxido de baixo custo e de seu carbonato ter mais opções de utilização industrial ou agropecuária, tais como recuperação carbonato na forma de óxido de cálcio (CaO), indústria de cerâmicas e como correção de solo. A obtenção do biogás foi realizada através de fermentação em anaerobiose, utilizando-se glicerina comercial como fonte principal de carbono e como inóculo dejetos bovinos. O reator com capacidade total de 12 L e volume útil de 10 L foi preenchido com 10% (em massa) de dejetos, 20% (em massa) de glicerina comercial, sais de fosfato e uréia (K_2HPO_4 2g.L⁻¹, KH_2PO_4 20g.L⁻¹ e uréia 3,5g.L⁻¹) e o que completa para 10 L com água destilada (aproximadamente 7 L). O sistema de produção e purificação do biogás mostrado na Figura 8 é composto de reator (1) submerso em banho de água aquecido a 35°C (7) e acoplado a um sistema de purificação composto por uma coluna (3) contendo solução de hidróxido de cálcio (0.12 mol/L) que era alimentada através de uma bomba

submersa (5) em um reservatório (4) contendo a base. Quanto ao biogás, este tinha o fluxo ascendente oriundo do biorreator (1). O gás, depois de borbulhado na coluna (2), foi armazenado em saco coletor (6) para análises posteriores.

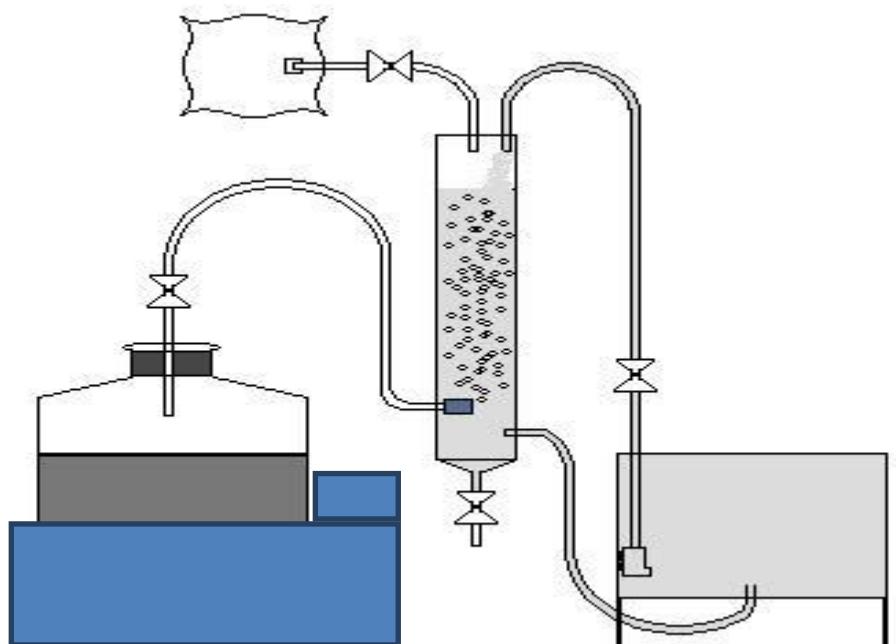


Figura 8 - Sistema de produção e purificação do biogás
Composto por biorreator (1), duto de transporte de biogás (2), coluna de purificação (3), reservatório (4), bomba de circulação (5), saco coletores (6) e banho de aquecimento (7).

A análise realizada para verificação de formação do carbonato de cálcio se deu por titulação como ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos itens apresentados no capítulo Materiais e Métodos.

4.1 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

4.1.1 Pesquisa do Meio de Cultura Adequado

O estudo dos sais de fosfato de potássio, sulfato e amônio foram acrescidos ao meio (K_2HPO_4 2% m/m, KH_2PO_4 20% m/m e $(NH_4)_2SO_4$ 3,5% m/m) de modo a analisar a influência dos mesmos na produção de biogás. A fermentação anaeróbia apresentou produção de sulfeto de hidrogênio, que foi verificado por percepção olfativa e por medição no equipamento detector de Gás Portátil DRAGËR X-am 7000, com leitura para os gases CO_2 , CO, H_2 , O_2 CH_4 e H_2S , no qual apresentou uma concentração de sulfeto de hidrogênio acima de 500 ppm, para ensaios com 20% m/m de glicerina e 10% m/m de dejetos bovinos como inóculo, a temperatura de 35°C e pH neutro. Segundo a literatura, em processos biológicos existem bactérias redutoras de sulfatos e sulfitos (BRS) em sulfetos (SMUL; GOETHALS; VERSTRAETE, 1999), que também encontram-se presentes em dejetos bovinos. Essas bactérias captam hidrogênio do meio concorrendo com as metanogênicas e produzem H_2S que baixa pH do meio, favorecendo a morte das metanogênicas. Assim, o meio contendo derivados de enxofre favorece o desenvolvimento dessas bactérias redutoras de enxofre no processo. Por conta disso, foi necessária a substituição do sulfato de amônio por outra fonte de nitrogênio para o inóculo, neste caso testaram-se várias fontes, destacando-se a uréia ($3,5\text{ g.L}^{-1}$). Sung e Liu (2003) em seus experimentos constataram que a amônia pode acarretar, ao meio em que está presente, uma inibição na produção do metano, se estiver em concentrações maiores que 4 g.L^{-1} , sendo necessário um monitoramento da mesma. E segundo Hirasawa *et al.* (2007), grandes concentrações de sulfeto de hidrogênio inibe a produção de metano, tornando o meio da fermentação mais ácido, impróprio para as bactérias produtoras de metano. Alguns autores utilizam o NH_4Cl como fonte de nitrogênio no meio de fermentação anaeróbia (LENS *et al.*, 2003).

Desta forma, o meio selecionado foi o contendo sais de fosfato como fonte de fósforo e potássio K_2HPO_4 a 2% m/m, KH_2PO_4 a 20% m/m e uréia 3,5% m/m como fonte de nitrogênio. Nos demais ensaios houve variação da concentração da glicerina e do inoculo para determinar qual a melhor concentração desses dois agentes.

Neste tópico o objetivo principal foi a produção de biogás utilizando variadas fontes de alimentação microbiana e usando como inóculo dejetos bovinos. Segundo Krich *et al.* (2005) o uso de dejetos bovinos como inóculo já induz a produção de biogás em uma concentração de metano no mesmo de aproximadamente 55-70% (mol/mol).

Segundo El-Mashad e Zhang (2010) a digestão anaeróbia é um meio de tratamento de resíduos orgânicos que produz o biogás, combustível utilizado para aquecimento e geração de eletricidade e calor em vários países há diversos anos. A capacidade calorífica desse biogás (maior ou menor concentração de metano) irá depender da biomassa utilizada na sua produção. Essa biomassa sendo de menor biodegradabilidade pode causar baixo retorno financeiro, no âmbito industrial, tornando-se pouco desejável a sua utilização, como por exemplo resíduos de indústria de lacticínios. Logo estudos de biodigestão com outras biomassas têm sido realizadas com a finalidade de se obter um biogás de melhor qualidade (maior concentração de metano) e em maior quantidade.

4.1.2 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Comercial

Vários estudos foram desenvolvidos visando a utilização de glicerol como fonte de carbono por micro-organismos, especialmente por bactérias. Muitos deles apontam principalmente a mecanismos de assimilação de glicerol para a produção de compostos intermediários de polímeros, resinas e aditivos para combustíveis (PAPANIKOLAOU *et al.*, 2002; ITO *et al.*, 2005; CHENG *et al.*, 2007).

Com a finalidade de futuras análises de produção de biogás utilizando-se a glicerina residual oriunda do biodiesel, foram realizados testes com a glicerina comercial como referência. Neste ponto a fonte de carbono analisada foi a glicerina e o inóculo foram dejetos bovinos que neste caso, apresentou 0,7252 m/m de substâncias voláteis (ZENEbon; PASCUET; TIGLEA, 2008). A glicerina, sendo uma fonte de carbono de fácil absorção pelos micro-organismos, foi utilizada neste ensaio para fins de avaliação de produção de biogás, quanto a duração da fermentação, a concentração dos gases componentes do biogás e para avaliação das condições ótimas de produção.

A fermentação foi realizada em um reator de 12 L de capacidade, com o volume útil de 10 L. Para fermentação foi utilizado 1.000 g de dejetos bovinos (10% m/m), 2.000 g (20% m/m) de glicerina comercial (Dinâmica), nutrientes (uréia – 3,5 g.L⁻¹; K₂HPO₄ – 2 g.L⁻¹; KH₂PO₄ – 20 g.L⁻¹) e 7.000 mL de água destilada. Depois de adicionados ao reator, o mesmo foi tampado hermeticamente, na saída do reator foi acoplado um saco

coletor e o reator colocado em banho de aquecimento a 35°C. A Tabela 8 apresenta o tempo da fermentação, bem como o volume produzido por dia, e as concentrações de gases, analisados pelo detector de gases Portátil DRAGËR X-am 7000.

Tabela 8 - Produção de Biogás utilizando glicerina comercial

Período (h)	Volume produzido (L)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
24	5,0	42	0,3
48	5,5	70	0,4
72	14,1	62,1	0,6
96	12,4	54	ND
120	7,0	50	ND
144	7,0	48	ND
168	3,0	48	ND
Total	54		

ND – Não Detectado.

Na fermentação utilizando-se glicerina comercial a produção de gás teve início com 24 horas de incubação, em que a formação de dióxido de carbono (CO₂) é crescente, sendo o oxigênio presente no reator consumido por bactérias fermentativas facultativas, tornando o meio anaeróbico. A produção de CO₂ atinge a sua maior produção com 72 horas de fermentação (62,1% da concentração dos gases produzidos), começando o seu decaimento a partir do 4º dia chegando ao final da fermentação com 48% da concentração dos gases. Esse valor era esperado, uma vez que é constatado através de outras experiências que este está entre os valores obtidos (TRUONG; ABATZOGLOU, 2005; PECORA, 2006). Contudo, através dessas outras experiências citadas a quantidade de metano produzido no biogás formado se encontra entre 50-55% da concentração gasosa (AMARAL, 2004), que não foi detectado pelo equipamento que analisou o biogás, posteriormente a este trabalho foi confirmado que os coletores de gás, devido a sua composição, perdiam parte do metano produzido. Porém o gás produzido queimava formando uma chama (Figura 9), comprovando a presença de gás combustível.



Figura 9 - Queima do biogás produzido

As Figuras 10 e 11 apresentam os gráficos do comportamento na evolução da produção do biogás.

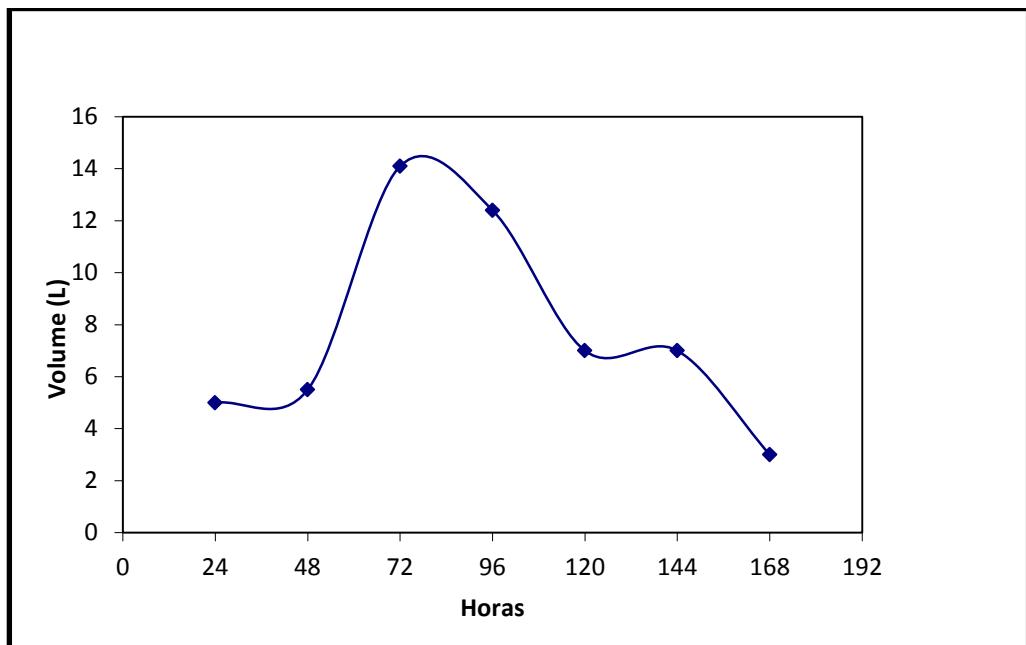


Figura 10 – Volume de biogás produzido por tempo de fermentação utilizando-se glicerina comercial (99%)

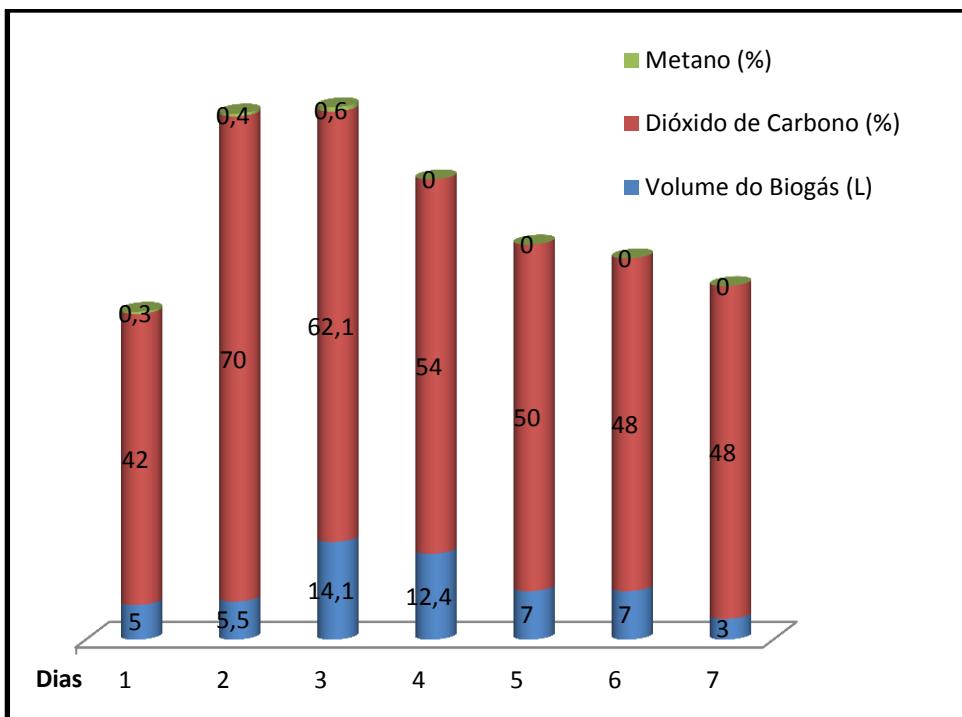


Figura 11 - Produção do biogás por tempo e concentrações de CO₂ e CH₄

O gráfico da Figura 10 apresenta a produção do biogás, onde se pode observar a maior produção de gás entre 72-96 h de fermentação, e seu decaimento findando a mesma em 168 horas (7 dias). A rapidez na formação de gás se dá porque a fonte de carbono utilizada, a glicerina, é de fácil absorção pelas bactérias fermentativas. Contudo, sendo essa fermentação descontínua, observa-se o decaimento na produção de gás e o fim da fermentação, durando aproximadamente 10 dias, onde a maior parte do gás produzido no biogás é o dióxido de carbono. Alguns autores defendem que dependendo da fonte de carbono, a produção de metano necessita de mais tempo para ser detectada em maior quantidade (ROBRA *et al.*, 2010).

Continuando-se o estudo, fez-se uma fermentação nas mesmas condições (20% m/m de glicerina comercial, 10% m/m de dejetos bovinos, solução nutritiva, em fermentador com 10 L de volume útil). O biogás produzido foi analisado em cromatógrafo da marca SRI Instruments modelo 8610C equipado com um detector de condutividade térmica e de ionização de chama – FID, equipado com uma pré-coluna de sílica e coluna MOL SIELVE 5A, 1/8' de diâmetro e 3m de comprimento, cuja curva padrão é apresentada na Figura 12. O biogás produzido foi analisado durante a fermentação, que, assim como a anterior, durou pouco tempo, aproximadamente 192 h (8 dias) e que também foi observada a maior produção de dióxido de carbono em 72 h de fermentação. Contudo não foi detectada a produção de metano pelo equipamento, apesar de que o biogás formado queimava apresentando uma chama azulada, característica do

gás metano. A concentração de CO₂ foi calculada utilizando-se a equação da curva padrão para este gás ($y = 5,5021x - 6,964$), onde o valor de ‘y’ corresponde ao valor da área detectada pelo cromatógrafo e ‘x’ corresponde ao valor da concentração que procura-se, a qual foi apresentada na Tabela 9 que também apresenta o período da fermentação. O gráfico da Figura 13 representa a concentração de CO₂ durante a fermentação, onde se pode verificar a concentração no final da fermentação de aproximadamente 17% mol/mol dos gases que compõem o biogás aqui produzido, constatando que a presença de outros gases provavelmente, metano cuja alíquota foi queimada para verificar a presença do gás combustível.

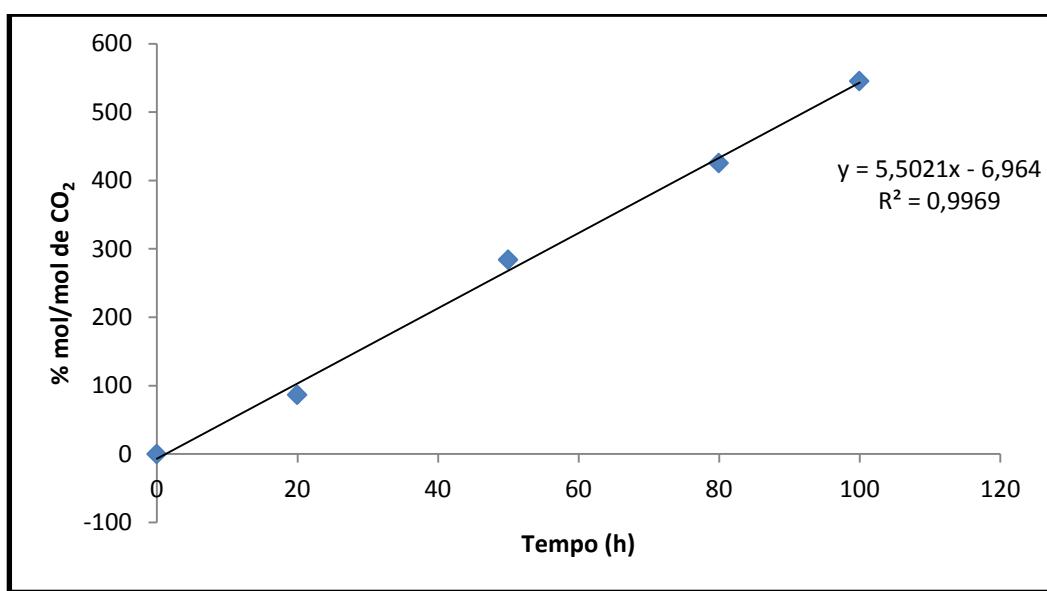


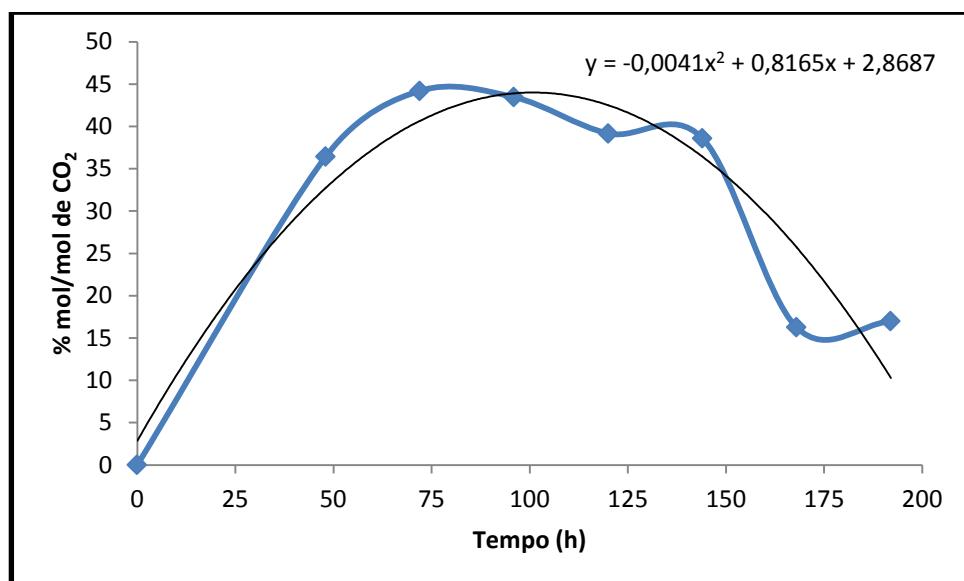
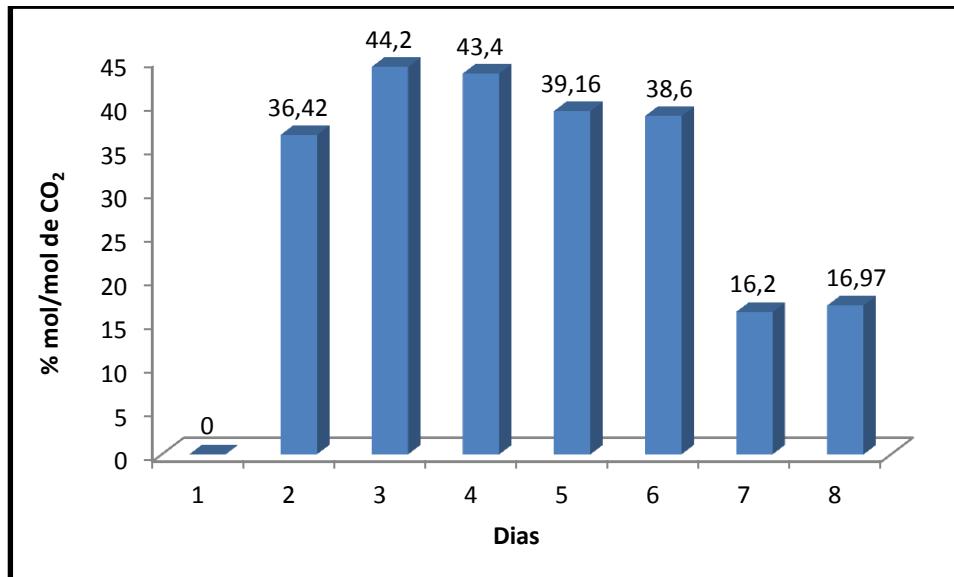
Figura 12 - Curva Padrão para CO₂ para Cromatógrafo FID

A Tabela 9 apresenta a crescente formação do dióxido de carbono, bem como o seu decaimento. A concentração desse gás ao final da fermentação mostra que a digestão anaeróbia atingiu a padrões desejáveis e esperados, pois um biogás com baixo teor de CO₂ caracteriza maior concentração de metano, aumentando, assim, o poder calorífico desse biogás. Contudo, como mencionado anteriormente, CH₄ não foi detectado nem pela cromatografia nem pelo detector de gases portátil acima citado, mas novamente houve queima desse biogás produzido. A Figura 14 apresenta o gráfico de concentração do CO₂.

Tabela 9 - Cálculo da concentração de CO₂

Período (h)	Áreas do CO ₂ no cromatógrafo (y)	% mol/mol* do CO ₂ (x)
0	0	0
48	193,439	36,423
72	236,200	44,195
96	232,131	43,455
120	208,522	39,164
144	205,352	38,588
168	82,422	16,246
192	86,448	16,977

Nota: * concentração do CO₂ com relação total de gases em um mol da amostra

**Figura 13 – Modelo e equação da curva de concentração de CO₂ no biogás****Figura 14 - Concentração de CO₂ no biogás em 192 horas ou 8 dias de fermentação**

4.1.3 Estudo do Efeito dos Nutrientes e da Temperatura na Obtenção do Biogás

4.1.3.1- Efeito da adição de açúcares e da Temperatura

As fermentações foram conduzidas em reatores dotados de seringas com a finalidade de verificar volume de biogás no tempo, conforme pode ser visto nas Figuras 15 e 16. Os reatores anaeróbios que foram colocados à temperatura ambiente ($27\text{-}30^{\circ}\text{C}$), apresentaram uma ineficiência com relação aos que foram colocados a 35°C , conforme é mostrado na Tabela 10, que confirma uma melhor temperatura de incubação da fermentação a aproximadamente 35°C . A produção de biogás em reatores anaeróbios com 300 ml de capacidade, tendo o meio fermentativo ocupado $2/3$ desse volume, apresentou-se ineficiente. Já as fermentações conduzidas em reatores, cujo volume útil foi ocupado em $4/5$ apresentaram melhor desempenho, possivelmente por conta do ambiente ser menor, favorecendo maior concentração de CO_2 , impedindo a entrada de oxigênio. Outra explicação quando se compara estes aos reatores menores, se deve ao fato de nos reatores de maior volume (Figura 15), a vedação foi ineficaz quando comparada aos reatores menores fechados com borracha e lacre de alumínio (Figura 16). As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados relativos ao deslocamento do êmbolo devido à produção de biogás nos reatores mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. Na Figura 15, têm-se reatores com volume útil de 300 ml que contêm as seguintes disposições: reator 1 – glicerina (10% m/m) e amido (5% m/m), reator 2 – glicerina (10% m/m) e sacarose (5% m/m) e reator 3 – glicerina (10% m/m) e glicose (5% m/m), todos incubados à temperatura de 35°C .



Figura 15 - Produção de biogás a 35°C , a pressão atmosférica

A Figura 16 apresenta reatores com a seguinte disposição: reator 1 – Sais de amônio e fosfato sem glicerina, reator 2 – Sais de amônio e fosfato + glicerina, reator 3 – Sais de amônio e fosfato + glicerina + glicose, reator 4 – Sais de amônio e fosfato +

glicerina + sacarose, reator 5 – Sais de amônio e fosfato + glicerina + amido, reator 6 – Sais de amônio e fosfato + glicerina + acetato de sódio e reator 7 – Glicerina sem sais de amônio e Fosfato. É observado que os melhores cossubstratos utilizados são a glicose e a sacarose.

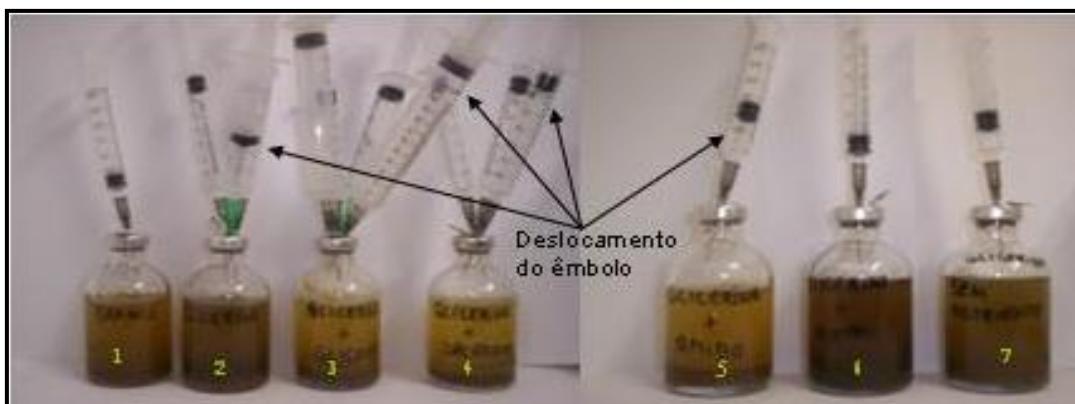


Figura 16 - Produção de biogás com diferentes cossubstratos (50 ml a 35°C)

Tabela 10 - Resultados da produção de biogás em reatores anaeróbios com 300 ml

Reator	Produção de Gás (mL)			
	T. ambiente (27-30°C)		35°C	
	Após 24h	Após 48h	Após 24h	Após 72h
1 (nutrientes sem glicerina)	S/D	S/D	S/D	S/D
2 (nutrientes + glicerina)	S/D	0,6	S/D	5,0
3 (nutrientes + glicerina + glicose)	1,0	1,3	10	11
4 (nutrientes + glicerina + sacarose)	S/D	0,2	10	11
5 (nutrientes + glicerina + amido)	S/D	1,0	S/D	S/D

S/D – Sem Deslocamento.

Os reatores contendo sais de fosfatos e amônia, acrescido da glicerina e como cossubstratos a glicose e sacarose apresentaram a maior produção de biogás, devido a fácil absorção destes cossubstratos pelos micro-organismos. Observa-se também que houve uma maior produção para os reatores que foram incubados a temperatura de 35°C, nas primeiras 24 horas.

Tabela 11- Resultados da produção de biogás em reatores anaeróbios de 50 ml a 35°C

Frasco	Produção de gás (mL)	
	Temperatura 35°C	
	após 24h	após 48h
1 (nutrientes sem glicerina)	S/D	S/D
2 (nutrientes + glicerina)	3,0	11,0
3 (nutrientes + glicerina + glicose)	3,0	15,0
4 (nutrientes + glicerina + sacarose)	3,0	9,0
5 (nutrientes + glicerina + amido)	1,0	1,0
6 (nutrientes + glicerina + acetato de sódio)	S/D	S/D
7 (Glicerina sem nutrientes)	S/D	0,6

S/D – Sem Deslocamento

Os meios de cultura contendo sais de amônio e fosfato e como fontes de carbono, glicerina (Figura 16, reator 2), glicerina e glicose (Figura 16, reator 3), glicerina e sacarose (Figura 16, reator 4) foram bons produtores de biogás, sendo melhor aquele incrementado com glicose, Figura 16, reator 3. O meio com amido (Figura 16, reator 5), dada à complexidade do polímero, não apresentou produção de biogás nas condições de estudo. Não houve fermentação com acetato (Figura 16, reator 6), nem com a glicerina sem sais de amônio e fosfato (Figura 16, reator 7). Assim, a melhor produção de biogás se deu quando a fonte de carbono foi glicerina e glicerina acrescida de glicose ou sacarose.

Rana *et al.* (2004), observaram que, nos processos utilizando dejetos animais como matéria prima para produção de CH₄, acrescidos de sais de FeSO₄ e FeCl₃, apresentaram aumento na produção de biogás; o mesmo se deu na adição de sais de níquel, devido às enzimas níquel dependentes envolvidas na produção de biogás. No presente trabalho o acréscimo de sais de fosfatos e de amônio chegou a incrementar em 90% a produção de biogás. Nos ensaios conduzidos com glicerina e glicose como matéria prima acrescida de sais de amônio e fosfato, houve a maior produção de biogás, este fato confirma os estudos de Rana *et al.* (2004). Por outro lado, a produção de biogás tradicional começa a ser efetiva em média a partir do 8º ou 10º dia de fermentação (ELANGO *et al.*, 2007; DEMIRER; CHEN, 2008), já no caso da glicerina houve expressiva produção com 48h. Elango *et al* (2007) estudando o comportamento da biodigestão de resíduos sólidos urbanos em um biodigestor, obtiveram os melhores resultados em 25 dias de retenção e faixa de temperatura que variou de 26 a 36°C. Amon *et al.* (2006) acrescentaram 6% de glicerina ao processo de biodigestão natural onde eram usados como matéria prima excremento de porcos e biomassa agrícola, resultando em um aumento de biogás em torno de 84% relativo ao processo sem glicerina.

A combinação de várias fontes de carbono ou diferentes biomassas favorece a produção de biogás devida a diversidade de nutrientes que são favoráveis a esta produção. El-Mashad e Zhang (2010) citando Mata-Alvarez *et al.* (2000) informam “ a digestão de mais de um substrato num mesmo digestor pode estabelecer sinergismo positivo e os nutrientes adicionados podem sustentar o crescimento microbiano.” Assim como utilizado por diversos autores (RICO *et al.*, 2011; RAO *et al.*, 2010; ROBRA *et al.*, 2010; CASTRILLÓN *et al.*, 2011) e em várias áreas industriais e domésticas, este trabalho utiliza o esterco bovino como inóculo para produção de biogás em diferentes fontes de carbono, observando a produção de biogás.

4.1.3.2 Estudo do Efeito dos Sais de Fosfato e da Temperatura

A variação de componentes fornece informações das melhores condições, ou seja, uma otimização na produção do biogás. Os micro-organismos metanogênicos necessitam de condições específicas para o seu desenvolvimento e produção dos produtos desejados. Esses são anaeróbios estritos e necessitam de um meio próximo ao neutro ou levemente básico para produção de metano, podem ser mesófilos ou termófilos; mas a temperatura de 45°C favorece o seu desenvolvimento desfavorecendo os demais micro-organismos existentes no meio. Contudo, na digestão anaeróbia se faz necessário um consórcio de bactérias fermentativas que auxiliem no processo, essas bactérias, no entanto, geralmente se desenvolvem favoravelmente em temperaturas menores de aproximadamente 30°C. Assim, a variação da temperatura vem a ser um ponto importante que deve ser avaliado no processo de obtenção de biogás. As Tabelas 12 e 13 mostram a formação de biogás para reatores mantidos a temperaturas de 35° (Tabela 12) e 50°C (Tabela 13).

Analisando-se o efeito dos sais de fosfato de potássio a 35°C, observa-se a necessidade desses íons, uma vez que a ausência do sal ou a sua concentração reduzida (A_0 e A_1) não produzem biogás nas condições de estudo. Os melhores resultados foram A_2 e as combinações de K_2HPO_4 e KH_2PO_4 (C_{1-3} e C_{2-5}).

Tabela 12 - Resultados dos ensaios a 35°C

Frascos	Volume (mL)					
	<i>1º dia</i>	<i>2º dia</i>	<i>3º dia</i>	<i>4º dia</i>	<i>7º dia</i>	<i>8º dia</i>
A ₀	0	0	0	0	0	0
A ₁	a	0	0	0	0	0
	b	0	0	0	0	0
A ₂	a	0	0	8,5	36	72
	b	0	0	13,5	13,5	13,5
B ₃	a	0	0	0	0,8	4,4
	b	0	0	17	30	30
B ₅	a	0	0	0	6,5	40,6
	b	0	0	0,6	8,6	37,5
C ₁₋₃	a	0	4,5	13,5	13,5	13,5
	b	0	13,5	21	73	73
C ₂₋₅	a	0	0	0	0	0
	b	0	24	48	62	62,1

Nota: As letras A, B e C correspondem a K₂HPO₄, KH₂PO₄ e a mistura K₂HPO₄ + KH₂PO₄, respectivamente. O índice A₀ indica ausência de sais. Os índices 1, 2, 3, 5, 1-3 e 2-5 correspondem às concentrações dos sais de 1 g.L⁻¹ de K₂HPO₄, 2 g.L⁻¹ de K₂HPO₄, 3 g.L⁻¹ de KH₂PO₄, 5 g.L⁻¹ de KH₂PO₄, 1 g.L⁻¹ K₂HPO₄ + 3 g.L⁻¹ KH₂PO₄ e 2 g.L⁻¹ K₂HPO₄ + 5 g.L⁻¹ KH₂PO₄, respectivamente.

A fermentação a 50°C encerrou em 48 horas, enquanto que a de 35°C permaneceu por 8 dias. Pode-se observar nos frascos colocados a 50°C que houve uma produção de gás em 24 h, porém não houve grande volume de gás produzido no final da fermentação. Os reatores colocados a 35°C apresentaram maior produção de gás, mesmo com maior tempo de fermentação, que é necessário para maior produção de metano, uma vez que este gás necessita mais tempo para que as bactérias metanogênicas tenham condições favoráveis para a produção do mesmo.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios a 50°C

Frascos	Volume (mL)		
	<i>1º dia</i>	<i>2º dia</i>	<i>3º dia</i>
A ₁	a	8,5	8,5
	b	5,6	5,6
A ₂	a	6,5	8,0
	b	12	6,5
B ₃	a	12	12
	b	7,0	7,0
B ₅	a	-	0,2
	b	-	0,3
C ₁₋₃	a	7,4	7,4
	b	12	12
C ₂₋₅	a	-	-
	b	7,4	7,4

Nota: As letras A, B e C correspondem a K₂HPO₄, KH₂PO₄ e a mistura K₂HPO₄ + KH₂PO₄, respectivamente. Os índices 1, 2, 3, 5, 1-3 e 2-5 correspondem às concentrações dos sais de 1 g.L⁻¹ de K₂HPO₄, 2 g.L⁻¹ de K₂HPO₄, 3 g.L⁻¹ de KH₂PO₄, 5 g.L⁻¹ de KH₂PO₄, 1 g.L⁻¹ K₂HPO₄ + 3 g.L⁻¹ KH₂PO₄ e 2 g.L⁻¹ K₂HPO₄ + 5 g.L⁻¹ KH₂PO₄, respectivamente.

Portanto, conclui-se que o meio adequado utilizando-se glicerina como fonte de carbono, deve ser composto de glicerina - 20% (m/m), K_2HPO_4 - 1 g.L⁻¹, KH_2PO_4 - 3 g.L⁻¹, uréia - 3,5 g.L⁻¹; inóculo: dejetos bovinos - 20% (m/m) e o processo conduzido a 35°C. A importância dos cátions, anions e a temperatura têm sido reportados na literatura a respeito da digestão anaeróbia (KRICH *et al.*, 2005; ISCI; DEMIRER, 2007)

4.1.4 Obtenção do Biogás Utilizando a Glicerina Residual

A geração da glicerina bruta ou residual, oriunda da transesterificação de óleos ou gorduras para obtenção do biodiesel, tem excedido a sua demanda no âmbito industrial, tornando-se um fator preocupante que necessita de diretrizes próprias. Esse excedente tem chamado a atenção de vários estudiosos, na busca por minimizá-lo ou obter soluções para evitar que a mesma torne-se um impactante passivo ambiental. Alguns desses foram desenvolvidos visando a utilização de glicerina, com alto teor de pureza, como fonte de carbono por micro-organismos, especialmente para bactérias. Muitos deles apontam principalmente para mecanismos de assimilação de glicerina por estes micro-organismos para a produção de compostos intermediários de polímeros, resinas e aditivos para combustíveis (PAPANIKOLAOU *et al.*, 2002; ITO *et al.*, 2005; CHENG *et al.*, 2007). Outros estudos utilizam a glicerina para combustível. A glicerina bruta pode produzir um biogás com baixos custos, devido ao seu alto teor de matéria orgânica biodegradável, é também da fácil circulação em biodigestores quando mantida a temperatura acima de 30°C, temperatura que mantém em estado líquido (CASTRILLÓN *et al.*, 2011). Logo, o presente estudo utilizou a glicerina bruta, oriunda da transesterificação do óleo de algodão, usando como catalisador o hidróxido de sódio e metanol como álcool componente do éster, como fonte de carbono na biodigestão anaeróbia para obtenção de biogás, cujo inóculo utilizado foi dejetos bovinos.

A preparação do meio fermentativo apresentou um inconveniente que foi a formação de uma substância de difícil dissolução, parecida com uma borra, principalmente com a maior concentração da glicerina. Essa substância foi formada devido ao contato da glicerina residual com os sais contendo fosfato, potássio e uréia. O meio fermentativo também apresentou um anel de uma substância com aspecto de óleo, na superfície do meio, como pode ser observado na Figura 17, a qual parte foi retirada por flotação. Foi devido a essa difícil dissolução, que não foram realizados ensaios com concentrações da glicerina residual acima de 20% m/m, no entanto houve uma ótima

produção de biogás como podem ser vistos pelo deslocamento dos êmbolos nas Figuras 17 e 18.

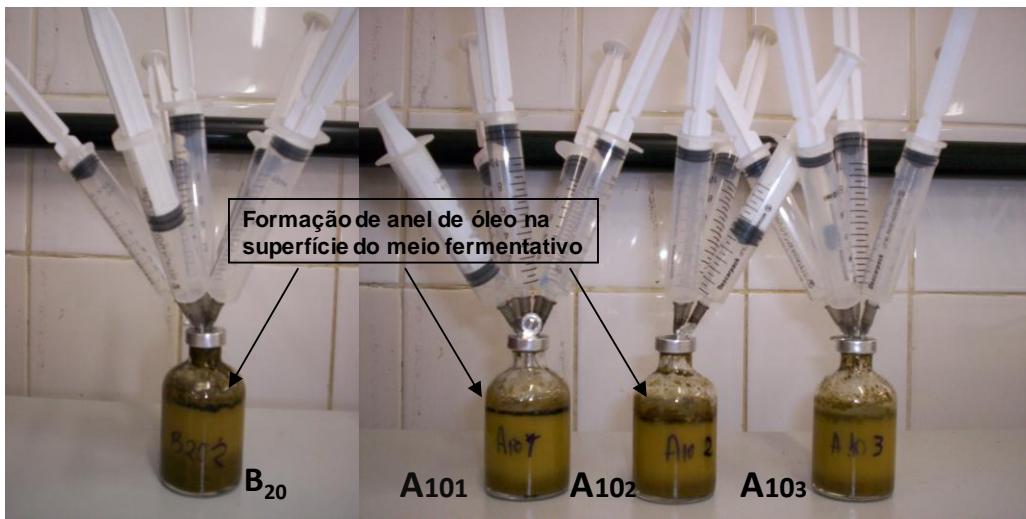


Figura 17 - Presença de anel de óleo na superfície do meio fermentativo

Nota: A nomenclatura A_{10} corresponde aos ensaios realizados com 10% de inóculo e 10% de glicerina residual; O B_{20} corresponde aos ensaios realizados com 20% de inóculo e 20% de glicerina residual.

A Figura 18 apresenta os melhores resultados da produção do biogás, onde o reator B_{20} corresponde ao ensaio com 20% m/m do inóculo e 20% m/m de glicerina residual, os reatores A_{10} correspondem a 10% m/m de inóculo e 10% m/m da glicerina residual, e o reator A_{20} corresponde a 10% m/m de inóculo e 20% m/m de glicerina residual.



Figura 18 - Ensaio com glicerina residual

No reator B_{20} obteve-se a maior produção de biogás, em 7 dias de fermentação, a temperatura de 35°C. Os reatores A_{10} apresentaram uma boa produção de biogás, porém a fermentação encerrou no segundo dia de incubação.

A Tabela 14 apresenta o resultado dos ensaios, contendo a concentração da glicerina residual e do inóculo utilizado, o período da fermentação e a média produzida

por cada ensaio. Cada ensaio foi realizado em triplicata. Deve-se estar atento à quantidade de óleo ainda existente na glicerina, para que o mesmo não prejudique a produção de biogás e iniba o crescimento dos micro-organismos. Na nomenclatura adotada, as letras A, B e C correspondem a percentagem do inóculo 10, 20 e 10% m/m, respectivamente, e os índices 10 e 20 a porcentagem de glicerina residual de 10 e 20%, respectivamente. Os nutrientes utilizados foram o K_2HPO_4 (0,2% m/m), KH_2PO_4 (2% m/m) e uréia (0,35% m/m). Após inoculação, os reatores foram incubados em estufa a temperatura de 35°C. Os índices entre parênteses correspondem a triplicata de cada ensaio. Robra *et al.* (2005) utilizaram glicerina bruta em baixas concentrações (6%) na obtenção de biogás como aditivo a outras fontes de carbono.

Os ensaios contendo 10% de glicerina tiveram a fermentação iniciada logo a partir do primeiro dia, podendo indicar uma quantidade escassa de substrato para o inóculo. Porém foram também os ensaios cuja fermentação finalizou mais rapidamente. Já os demais iniciaram a fermentação com aproximadamente 48h. O encerramento rápido da fermentação pode-se apresentar uma baixa qualidade no biogás, havendo maior concentração de CO_2 , uma vez que o início da produção de metano dar-se com mais tempo de fermentação, guardando as devidas proporções, de quantidade de substrato e inóculo. Pôde-se observar a melhor condição de produção de biogás foi a que continha 20% de inóculo, dejetos bovinos, e 20% de glicerina residual, por, aproximadamente, uma semana de fermentação.

Nos ensaios contendo 10% de glicerina residual e 10% de inóculo, dejetos bovinos, houve uma produção satisfatória de biogás em 48 horas, comparado a resultados onde foi utilizada glicerina comercial, podendo-se constatar a viabilidade do uso da glicerina residual na produção de biogás. Observa-se também que nos ensaios contendo 10% de dejetos bovinos, 20% de glicerina residual sem a presença de sais de fosfato e amônia houve uma produção satisfatória de biogás, apesar de que foi necessário um tempo maior para o início da fermentação, mas que tem sua importância na produção do biogás pelo fato de não ser necessária adição de outros nutrientes. Contudo, os ensaios realizados em escalas maiores, como 400 mL, 1 L e 10 L, não resultaram em produção de gás, mesmo tendo-se repetido a pesquisa. Não há uma boa explicação na literatura, sabe-se que há inibição da produção de gás por parte da grande quantidade de óleo, álcool, $NaOH$ e outros contaminantes existentes na glicerina residual, certamente interferindo no metabolismo dos micro-organismos, no entanto, é necessário outras pesquisas. No caso

desta dissertação, optou-se por purificar, ou melhor, diminuir a ação dos contaminantes lipossolúveis e separar a glicerina hidrossolúvel para posterior fermentação.

Tabela 14 - Resultado da produção de biogás utilizando glicerina residual como fonte de carbono

Ensaios	Resultados (mL/dia)						Média (mL)
	1º dia	2º dia	3º dia	5º dia	6º dia	7º dia	
A ₁₀ (1)	6,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	
A ₁₀ (2)	12,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	44,67
A ₁₀ (3)	-	26,0	56,0	61,0	61,0	61,0	
A ₂₀ (1)	-	-	10,0	33,0	33,0	33,0	
A ₂₀ (2)	-	-	16,0	43,0	43,0	43,0	37,83
A ₂₀ (3)	-	-	-	8,0	14,8	14,8	
B ₁₀ (1)	18,0	35,0	35,0	35,0	36,0	36,0	
B ₁₀ (2)	12,0	30,4	57,0	66,0	66,0	66,0	30,267
B ₁₀ (3)	-	11,0	11,0	11,5	11,5	11,5	
B ₂₀ (1)	-	17,0	36,0	52,2	77,0	77,0	
B ₂₀ (2)	-	28,4	61,5	61,5	61,5	61,5	57,5
B ₂₀ (3)	-	11,0	34,0	34,0	34,0	34,0	
C ₂₀ (1)	-	2,0	11,0	16,0	26,0	26,0	
C ₂₀ (2)	-	-	-	11,5	30,8	56,0	36,33
C ₂₀ (3)	-	-	-	1,0	10,0	27,0	

4.1.5 Obtenção de Biogás a Partir de Rejeitos de Matadouros

4.1.5.1 Produção de Biogás com resíduos de matadouro

Este ensaio teve como objetivo analisar o comportamento dos resíduos de matadouro (dejetos, rúmen, águas de lavagem) na produção de biogás. Após 48 horas de fermentação foram coletadas amostras. O volume diário de biogás, inicial, foi de 4.700 ml. A produção de biogás começa a decair a partir do 6º dia de fermentação, sendo coletado no fim da mesma o volume de 2.500 mL no 11º dia. A Tabela 18 apresenta o volume de biogás produzido durante o período da fermentação utilizando 40% de massa orgânica (correspondente a 4 kg de MO), como também as concentrações dos gases. As concentrações gasosas foram analisadas por cromatografia gasosa, onde o padrão continha N₂ e O₂, como ar, CH₄ e CO₂, no entanto o equipamento não tinha o padrão do sulfeto de hidrogênio (H₂S). Contudo a presença do H₂S foi contatada pelo forte odor característico de “ovo podre”. A presença desse gás, além de fazer parte da composição do biogás, nesta biodigestão anaeróbia apresenta maior concentração devido à grande quantidade de proteína contida no meio fermentativo, na forma de rúmen bovino que é

degradado pelas bactérias redutoras de enxofre. Essas consomem tanto a matéria orgânica quanto o enxofre na forma de sulfatos ou sulfitos e produzindo o sulfeto de hidrogênio. Contudo como o rúmen faz parte da composição dos resíduos de matadouro, estará sempre presente no meio fermentativo. Assim sendo, o H₂S estará presente na composição do biogás em concentração bem mais elevada se comparada com digestões utilizando outras fontes de carbono, como resto de alimentos ou lodo do final de tratamento de efluentes. A Tabela 15 apresenta o volume obtido diariamente da fermentação, bem como as concentrações dos gases.

Tabela 15 - Produção do Biogás sem o uso do líquido ruminal

PRODUÇÃO DE BIOGÁS				
Dias	Volume (L)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	Outros gases
2°	4,7	38,95	7,82	53,23
3°	4,7	77,43	10,74	11,83
4°	4,7	87,60	8,01	4,39
6°	4,7	84,33	9,33	6,34
11°	2,5	52,57	22,94	24,49
TOTAL	21,3			

Pode-se observar que a produção de biogás apresentou a concentração de CO₂ dentro da faixa esperada, contudo a concentração de metano foi abaixo do esperado (entre 55 – 65%), valor esse encontrado em outros experimentos publicados. Mas esse gás, mesmo com baixa concentração de metano, queimou formando uma chama azulada característica de hidrocarbonetos.

4.1.5.2 Produção de Biogás com resíduos de matadouro e líquido ruminal bovino.

O rúmen bovino constitui a primeira camada do estômago deste animal, vulgarmente também conhecido por “bucho” ou “pança”. Este contém grande variedade microbiana, entre eles bactérias, fungos e protozoários. O número de bactérias ainda contidas é muito elevado, por elas desempenharem um papel dominante na fermentação de fibras. Para biodigestão anaeróbia lignocelulósica, as bactérias e fungos fixam-se na superfície deste material e secretam enzimas que digeriram os componentes. A conversão anaeróbia de lignocelulose é bastante complexa, que se faz necessário um consórcio de bactérias e fungos para assim degradá-la, encontrado no líquido contido no rúmen denominado líquido ruminal (HU *et al.*, 2007).

Com isso, foram realizados ensaios utilizando o líquido ruminal com o intuito de incrementar a massa orgânica envolvida na biodigestão anaeróbia. Os experimentos realizados com líquido ruminal apresentaram maior produção de biogás e com menor teor

de dióxido de carbono, podendo assim, apresentar maior poder calorífico deste biogás. A Figura 19 apresenta o volume de biogás produzido por tempo de fermentação, onde se verifica a maior produção de gás no terceiro dia de fermentação, que finda com 6 dias. Sendo o processo descontínuo e a quantidade de massa orgânica utilizada (aproximadamente 23%) pode observar que a quantidade de biogás produzido foi maior que os ensaios sem a presença do líquido ruminal, e a quantidade de metano formado foi aproximadamente o mesmo e o dióxido de carbono apresentou-se em menor concentração.

A Figura 19 a seguir apresenta o gráfico da produção de biogás utilizando o líquido ruminal pelo tempo.

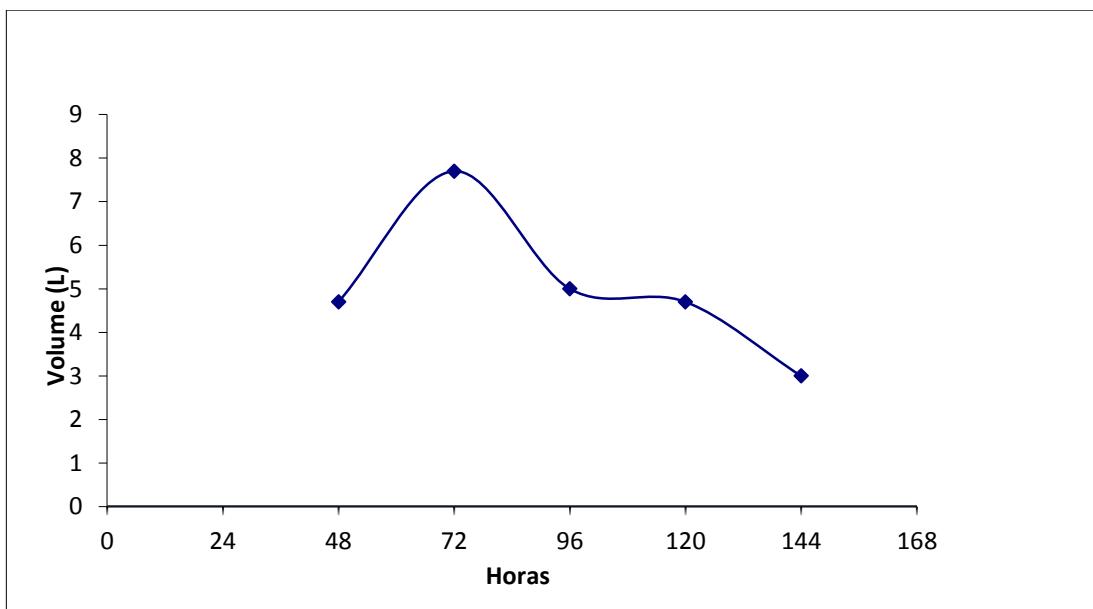


Figura 19 - Gráfico da produção de biogás pelo tempo, utilizando o líquido ruminal

A Tabela 16 apresenta a concentração final dos gases produzido nesta fermentação. Como mencionado anteriormente, a concentração de metano apresenta-se aproximadamente igual a fermentação sem o uso do líquido ruminal e a quantidade de massa orgânica utilizada bastante inferior a fermentação anterior (40% de MO na fermentação sem líquido ruminal e 23% de MO usando o líquido ruminal), comprovando que o uso deste líquido contribui com a formação do CH₄ no biogás. O uso desse líquido apresenta-se de grande contribuição para o aumento do metano, principalmente no tocante de produção de biogás com resíduos de matadouro, pois, por conter uma maior concentração de metanogênicas, desfavorece a produção de H₂S pelas BRS, que se alimentam dos demais nutrientes como resíduos desse tipo de indústria.

Tabela 16 - Concentrações dos gases no biogás utilizando líquido ruminal

Volumes	Gases			
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Balanço (%)
Inicial	10	87,7	1,5	0,8
Final	22,6	40,9	3,9	32,6

4.1.6 Obtenção do Biogás a Partir de Resíduos Alimentares

O uso de resíduos alimentares é prática comum de alguns povos (Índia e China) como geração de energia ou fonte de gás combustível para cozimentos, sendo feitos biodigestores domiciliares para este fim. Os resíduos de alimentos utilizados servem como fonte nutritiva para os micro-organismos na produção de biogás. Contudo deve-se ter cuidado com os alimentos utilizados, pois alguns têm ação inibidora ou antibiótica, como exemplo as cascas de algumas frutas cítricas, tipo laranja e limão, que apresentam óleos essenciais que inibem o crescimento microbiano, e alguns tubérculos, como o inhame, que cru apresenta substâncias antibióticas.

Os ensaios realizados utilizaram resíduos alimentares de restaurante, contendo algumas folhagens, frutas sem a casca e verduras cruas. O inóculo utilizado foi lodo de final de tratamento de efluente. A disposição das combinações para fermentação foi citada na Tabela 6 do tópico 3.1.6. Após quatro dias de incubação o reator que apresentou maior produção de gás foi o que continha 30% de alimento e 30% de lodo (reator 2), com aproximadamente 1.5 L. O reator 1 (20% de alimento e 40% de lodo) apresentou cerca de 1 L de gás. Os demais reatores apresentaram pouca produção de gás, não sendo possível dimensionar. Não houve realimentação nos reatores, findando a fermentação com 7 dias de incubação.

Esse dados foram utilizados para instalação do biodigestor em uma pousada na Ilha de Fernando de Noronha – PE. A alimentação foi feita utilizando o resto de alimentos da pousada (30% m/m), água do final de tratamento de efluente da própria pousada (40% m/m) e como inóculo foi utilizado o lodo deste mesmo sistema de tratamento de efluente. A Figura 20 apresenta o biodigestor instalado na pousada.



Figura 20 - Biodigestor instalado na pousada em Fernando de Noronha

4.1.6.1 Comissionamento do Biorreator

O sistema de biodigestor e gasômetro uma vez projetado e construído, foi comissionado, ou seja, foi necessário avaliar o seu adequado desempenho para só então transferi-lo para Fernando de Noronha. Para isso optou-se por uma fermentação alcoólica, devido a rapidez do bioprocesso, a higiene do mesmo e o volume de CO₂ produzido. Preparou-se o meio com sacarose comercial diluída em água (10%), adicionou-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae* comercial. Após adicionar a levedura, foi observada a formação de espuma na superfície da solução fermentativa e, após aproximadamente 30 minutos de fermentação, pode-se observar a produção de gás através do deslocamento da campânula, que atingiu a alça de metal num período de aproximadamente seis horas de fermentação. Quando a campânula atingiu a sua altura máxima permitida houve o deslocamento do selo de água existente no gasômetro, estabilizando-o. Durante a fermentação não houve escapamento do gás no biodigestor, garantindo a anaerobiose no mesmo e a eficiência quanto a vedação, este acompanhamento durou ao todo 10 dias.

A utilização de biodigestores, tanto por indústrias quanto em residências, apresenta-se como uma boa alternativa para os rejeitos orgânicos gerados pelos mesmos,

como pode ser comprovados em alguns países que já têm essa prática, principalmente no uso doméstico (BISWAS *et al.*, 2006; ELANGO *et al.*, 2007). A Figura 21 apresenta a montagem do biodigestor juntamente com o gasômetro, mostrando o desempenho de ambos no final da fermentação alcoólica.

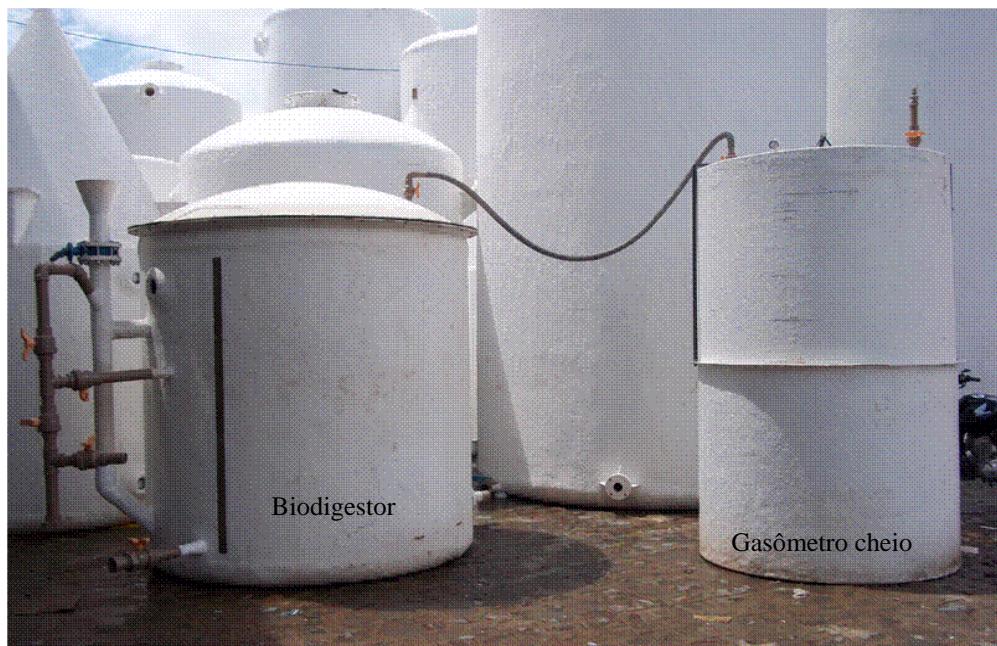


Figura 21 - Biodigestor e Gasômetro na indústria durante o comissionamento

4.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL

4.2.1 Purificação da Glicerina Residual Utilizando Solução de NaCl

As primeiras purificações realizadas com NaCl, em provetas de 100mL de volume útil, apresentaram boa separação, que foi caracterizado pela formação de um anel superficial de óleo escuro e em alguns casos uma borra indissolúvel. A Tabela 17 apresenta os ensaios que apresentaram melhor separação.

Tabela 17 - Resultados da Purificação da Glicerina Residual com NaCl

Ensaios	Volume da glicerina separada (mL)	Volume do óleo separado (mL)
C1	87	-
C2	75	10
C3	62	15
C4	48	28
C5	43	40
D1	86	-
D2	76	4
D3	65	17
D4	54	25
D5	37	30

Os demais ensaios não apresentaram separação, pois a glicerina residual ficara dissolvida na solução salina e a concentração do sal não separarou o óleo ainda restante nessa glicerina. Os ensaios utilizando-se solução NaCL em concentrações de 10 e 20% m/m foram as que apresentaram melhor separação, principalmente quando era utilizada glicerina residual também com concentração de 10 e 20% m/m. Desses resultados foram realizadas fermentações utilizando essa glicerina purificada. A Figura 22 apresenta o resultado da purificação da glicerina residual utilizando a solução salina de 10% de NaCl.

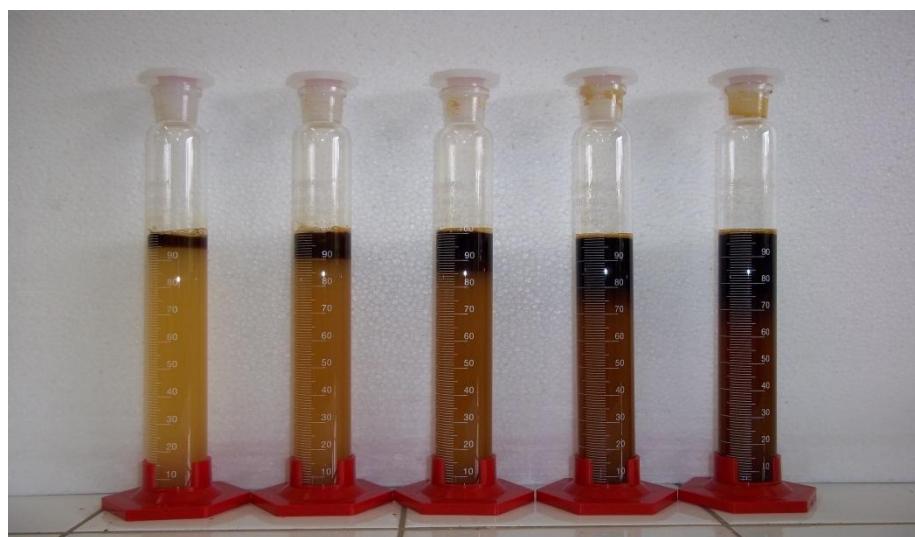


Figura 22 - Purificação da glicerina residual (a 10, 20, 30, 40 e 50%) com solução de NaCl a 10%

4.2.2.1 Produção de Biogás Utilizando a Glicerina Purificada com NaCl

Dos resultados da purificação da glicerina residual foram realizadas fermentações com a glicerina que foi tratada com solução salina de 10% e 20%. As fermentações foram realizadas utilizando reatores de 50 mL de capacidade, com 28 mL de água destilada com os seguintes sais: K_2HPO_4 (1 g.L^{-1}), KH_2PO_4 (3 g.L^{-1}) e uréia ($3,5\text{ g.L}^{-1}$); 4 g de inóculo, dejetos bovinos e 8 g da glicerina tratada. As fermentações 10A e 20A foram realizadas com glicerina tratada com solução salina a 10 e 20%, respectivamente, e todos com a identificação A tiveram no meio fermentativo a adição de sais nutrientes (K_2HPO_4 , KH_2PO_4 e uréia). Os 10B e 20B foram fermentações utilizando glicerina tratada com solução salina a 10 e 20%, respectivamente, sem a adição de sais nutrientes. Em todos os ensaios o inóculo utilizado foi dejetos bovinos. A Tabela 18 apresenta a maior produção de biogás nos reatores 10A₍₂₎ e 20B, que feito análise do gás produzido destes reatores, o que apresentou maior quantidade de metano foi o 10A₍₂₎, que obteve 21,72% deste gás, enquanto que o outro teve a produção de 3,9% de metano. Este fato pode ser caracterizado pela inibição na produção de metano ou nas etapas anteriores da digestão

anaeróbia que proporciona condições favoráveis para produção de CH₄, devido a maior concentração salina contida na glicerina.

A Tabela 18 apresenta o tempo de duração da fermentação e a quantidade de biogás produzido. A Figura 23 apresenta a produção de biogás utilizando a glicerina tratada com NaCl.

Tabela 18 - Fermentação com a glicerina tratada

Reator	Volume (mL)						% de CH ₄
	1º dia	2º dia	4º dia	7º dia	8º dia	9º dia	
10A ₍₁₎	NP	NP	21	21	22	22	-
10A ₍₂₎	NP	NP	29	29	31	31	21,72
10B	NP	NP	19	19	20,5	20,5	-
20A ₍₁₎	NP	NP	NP	0,5	0,5	0,5	-
20A ₍₂₎	NP	NP	13	13,5	14,2	14,2	-
20B	NP	NP	31	31	33	33	3,9

Nota: NP – Não Produzido; 1 e 2 ver no Capítulo de Materiais e Métodos.

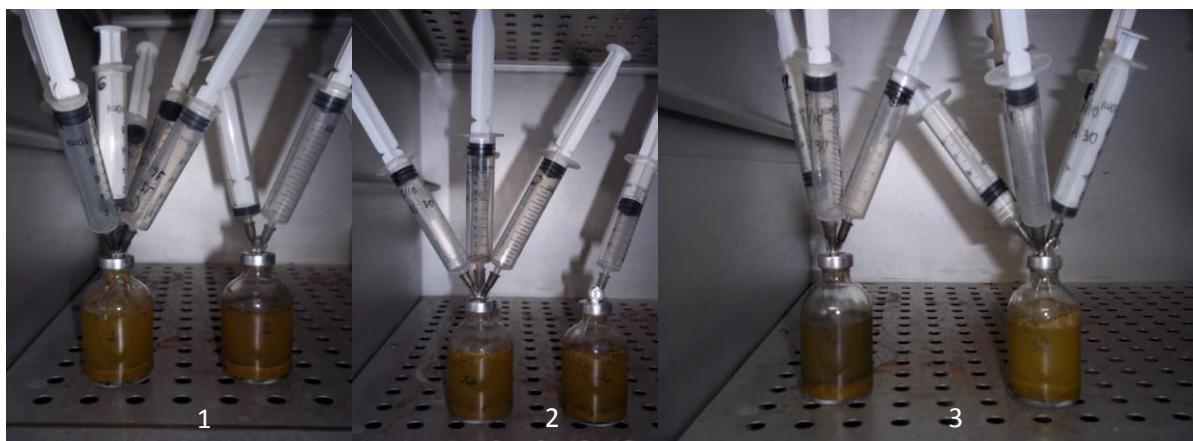


Figura 23 - Fermentações com as amostras de glicerina tratada com NaCl

4.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

O biogás, como apresentado anteriormente, é constituído por metano, dióxido de carbono e ácido sulfídrico. O dióxido de carbono (concentração de aproximadamente 40-55% no biogás) diminui o poder calorífico do biogás (BARELLI *et al.*, 2007; YASUDA *et al.*, 2007), enquanto que o H₂S, por sua toxicidade, danifica os equipamentos no processo de queima, formando o íon sulfato ou sulfito, que também é prejudicial ao meio ambiente (MAAT; HOGENDOORN; VERSTEEG, 2005; TROUNG e ABATZOGLOU, 2005). Diante disso, estudos foram realizados com o intuito de purificar o biogás, retirando-se o CO₂ e o H₂S, seus principais contaminantes.

4.3.1 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Bário

As fermentações utilizaram como inóculo dejetos bovinos e a glicerina comercial como fonte de carbono. A Figura 24 mostra o sistema montado para a obtenção de metano. O gás produzido era armazenado em um saco coletor e posteriormente levado para análise em cromatógrafo.

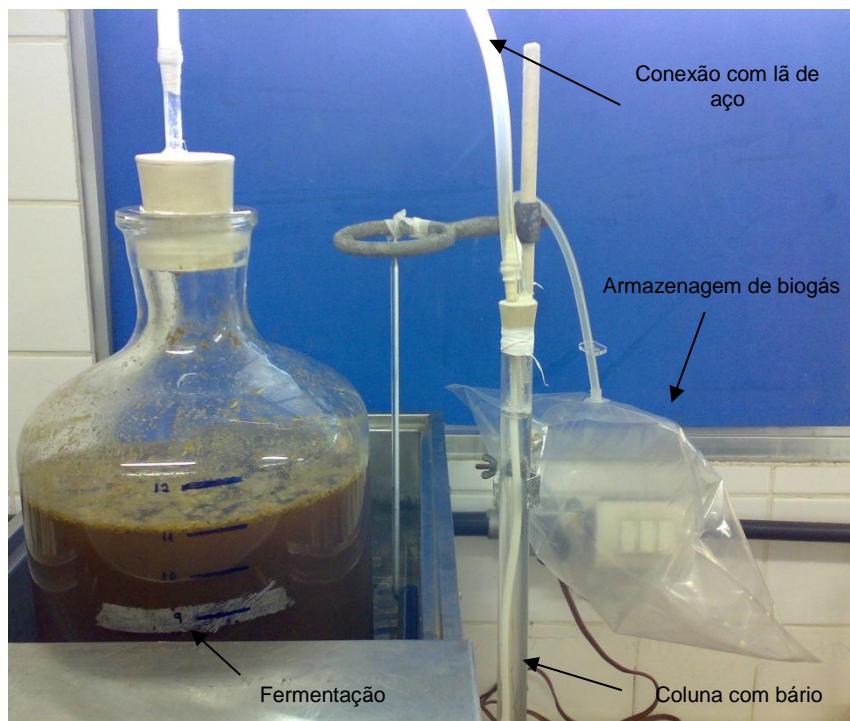


Figura 24 - Sistema adaptado para a produção de biogás a 35°C

Foi observado durante o experimento que a medida que o gás passava pela coluna, formava-se um precipitado branco na solução. Ou seja, o CO₂ produzido era absorvido pelo bário formando carbonato de bário, que é muito utilizado em indústrias de vidro e cerâmica, utilizada também como pesticida e na produção de ferritas BaM (YASUDA *et al.*, 2007). A medida que a coluna com a solução de bário saturava, em outras palavras, não havia mais formação de precipitado e essa solução que inicialmente era básica, apresentava-se neutra, era substituída por nova coluna com solução de bário. O dióxido de carbono foi quantificado nas análises cromatográficas, mostrando que há a necessidade de reposição da solução de bário para a sua total remoção. Já o sulfeto de hidrogênio não foi detectado na cromatografia gasosa e, devido à ausência do odor característico do mesmo e a não formação aparente de alteração no aspecto da lã de aço, conclui-se que sua quantidade produzida foi imperceptível ao olfato humano. A Tabela 19 apresenta a produção do gás purificado, analisado por cromatografia.

Tabela 19 - Resultados da produção de biogás em reator anaeróbio e sua purificação

<i>Gás</i>	<i>Produção de Gás (%)</i>	
	<i>7 dias</i>	<i>14 dias</i>
CH_4	50,83	97,20
CO_2	49,17	2,8

4.3.2 Purificação do Biogás Utilizando Solução de Cálcio

A utilização do hidróxido de cálcio para retirada do CO_2 do biogás se deu com o intuito de que seu precipitado (CaCO_3) é bastante utilizado para outros fins, como a indústria de cerâmica e em setores agroindustrial, como também a sua recuperação na forma de óxido de cálcio (CaO). Logo, é um processo viável de purificação do biogás.

Após 48h de incubação foi observado o biogás borbulhando (Figura 25-b) na coluna contendo o hidróxido de cálcio. O gás produzido foi absorvido pela base que inicialmente apresentava pH em torno de 12,0 e a concentração molar de $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. A medida que o biogás entrou em contato com a base produziu carbonato de cálcio que foi quantificado por titulometria com ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A Tabela 20 apresenta o acúmulo do volume de gás bem como a diminuição da concentração da base durante o processo de fermentação e produção de biogás.

Tabela 20 - Produção de biogás e diminuição da concentração alcalina

Dias	Volume de biogás acumulado (L)	Concentração de Ca(OH)_2 (mol/L)
4	4,0	0,12
5	4,5	0,072
7	4,5	0,02

O biogás produzido inicialmente apresenta maior quantidade de CO_2 , já constatado por experimentos anteriores, quando borbulhado na base é absorvido e, neste caso, só começou a ser acumulado a partir do quarto dia, embora apresentasse pouca concentração do dióxido de carbono. Na Figura 25 observa-se o sistema de produção de biogás e purificação do mesmo, enquanto que no detalhe (Figura 26) pode-se observar o gás sendo borbulhado na coluna através de borbulhador formado por material poroso.



Figura 25 - Sistema de Purificação do biogás

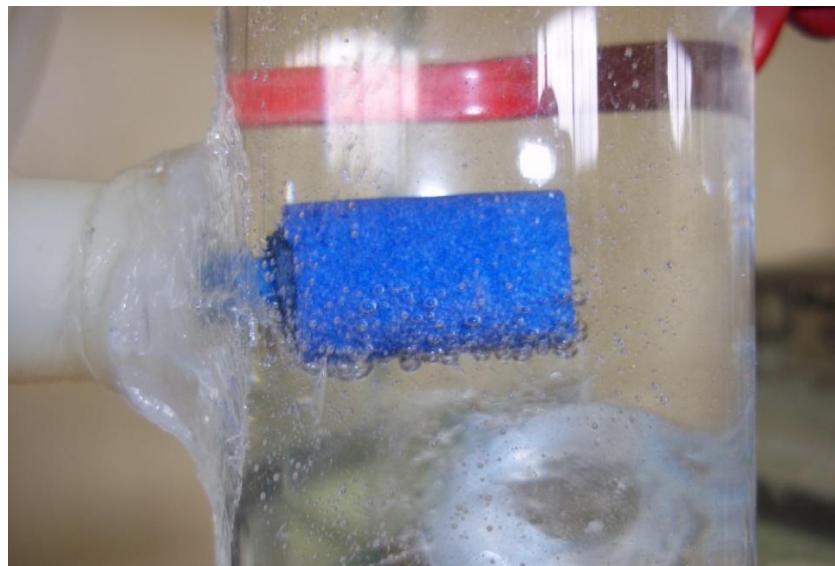


Figura 26 - Borbulhador do sistema de purificação

O hidróxido de cálcio que reagiu com o dióxido de carbono formou carbonato, precipitado de coloração branca, cuja formação não é de imediato observada, diferentemente do tratamento com hidróxido de bário (utilizado em ensaios anteriores, 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, com a mesma finalidade de purificação do biogás) que turva o meio assim que entra em contato com este dióxido, formando o carbonato de bário neutralizando rapidamente o meio básico. A Figura 27 apresenta a diminuição da concentração do hidróxido de cálcio aproximando-se da neutralidade ($\text{pH} \pm 7$) ao término da fermentação que durou 7 dias.

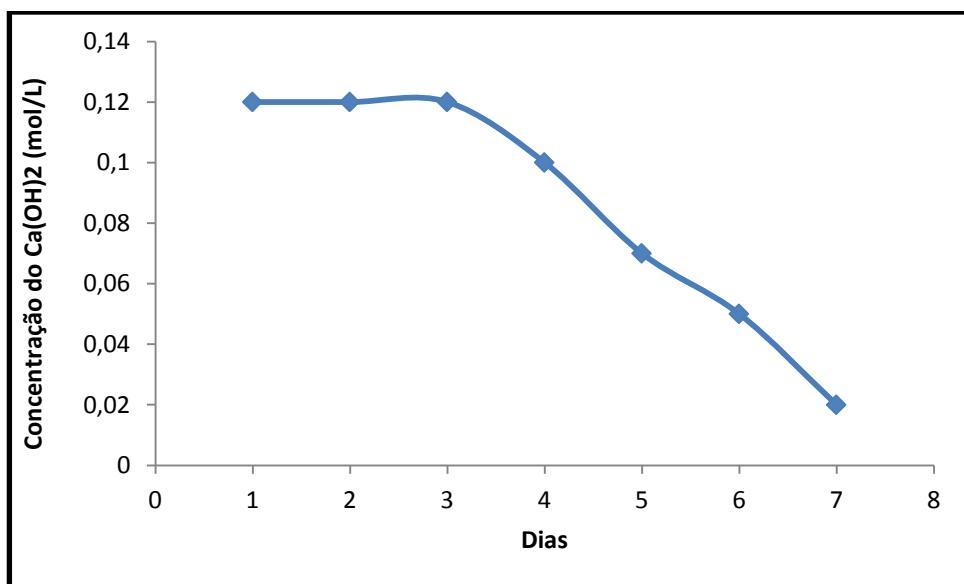
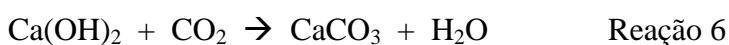


Figura 27 - Concentração do Ca(OH)₂

As reações a seguir exemplificam a formação do carbonato de cálcio apresentado por alguns autores (TIPPAYAWONG; THANOMPONGCHART, 2010), que apresentam a formação dos íons carbonato e de cálcio. Segundo Tippayawong e Thanompongchart (2010) a formação de carbonato de cálcio se dá mais rapidamente quando comparado com outras bases por eles utilizadas em ensaios com coluna recheada.



Inicialmente a concentração do Ca(OH)₂ foi 0,12 mol/L que apresenta, por litro, 8,88 g desta base. Ao final da fermentação (7 dias), a concentração dessa base foi 0,02 mol.L⁻¹, que apresentou uma massa final de 1,48 g, por litro. Logo aproximadamente 7,4 g do hidróxido reagiram com o dióxido de carbono formando o carbonato de cálcio. Contudo foram utilizados na coluna e no reservatório um total de 4 L de Ca(OH)₂ que resulta em aproximadamente 29,6 g do hidróxido. Considerando a densidade do CO₂ em torno de 1,98 g.L⁻¹, tem-se que foi consumido aproximadamente 8,71 L de CO₂, correspondendo a 17,6 g deste gás. O biogás analisado por cromatografia gasosa ao final da fermentação e purificação apresentou concentração de CO₂ de aproximadamente 20% da amostragem de biogás analisado. Este valor foi inferior ao obtido em outros ensaios

sem a purificação (em torno de 48%). O biogás poderá ter um maior teor de metano quando o CO₂ é retirado do processo, aumentando o poder calorífico do biogás. Em todos os sacos de coleta acoplados ao sistema de fermentação e purificação foram testados quanto a queima, o gás ao ser queimado formava uma chama de coloração.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. A glicerina residual oriunda do biodiesel necessita de complementos nutricionais (fonte de nitrogênio, K, P) para que seja adequada a produção de metano.
2. A adição de açúcares como glicose e sacarose à glicerina incrementaram a produção de biogás, porém essa medida torna o processo inviável economicamente.
3. Apesar do processo metanogênico de acordo com a literatura ocorrer em condições psicofílicas, mesofílicas e termofílicas, observa-se que a temperatura adequada nas condições de estudo foi 35°C e pH neutro.
4. Os resíduos de matadouro são adequados à produção de biogás, no entanto gera um teor alto de H₂S, nocivo às bactérias metanogênicas como também aos equipamentos, sendo necessário para isso misturá-lo com outros substratos de modo a diminuir o impacto da produção de gás sulfídrico.
5. Os resíduos de alimentos oriundos de restaurantes foram adequados para uma produção de biogás permitindo o projeto de um biorreator de 6000L.
6. O comissionamento feito utilizando-se uma fermentação alcoólica mostrou-se adequado para análise do desempenho prévio do sistema biodigestor e gasômetro.
7. O sistema construído e comissionado de biodigestor de 6.000 L e o gasômetro foram adequados a produção de biogás utilizando-se rejeitos alimentares de uma pousada na Ilha de Fernando de Noronha.
8. A purificação do biogás com Ba(OH)₂ foi eficiente, porém seu resíduo é perigoso para animais de sangue quente.

5.2 SUGESTÕES

A partir da pesquisa feita surgem novos desafios, assim, sugere-se

1. Estudar a produção do biogás a partir de resíduos agropecuários de modo a tornar menos onerosa a energia em pequenas propriedades rurais.

2. Estudar a purificação do biogás por outros processos químicos e operações unitárias de modo a torná-lo economicamente viável e de fácil implantação e manuseio.
3. Testar diferentes resíduos industriais, podas de árvores entre outros para produção de biometano.
4. Testar modelos de biodigestores para os diferentes tipos de resíduos agroindustriais.
5. Estudar as variáveis de respostas frente a diferentes condições nutricionais e ambientais de modo a criar modelo matemático.

5.3 SUGESTÕES PARA DOTOURADO

1. Estudar as variáveis de respostas da produção de biogás através de planejamento fatorial.
2. Estudar os gases produzidos na metanogênese chamando a atenção para a produção de gás hidrogênio.
3. Desenvolver e otimizar técnicas econômicas de purificação de biogás.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, E. R.; RAMACHANDRAN, S.; RAMALINGAM, V. Biogas: Can It Be an Important Source of Energy? **Env Sci Pollut Res**, v.14 (1), p. 67 – 71, 2007.
- AL-MASRI, M.R. Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 97±100, 2001.
- ALVAREZ, R.; LIDÉN, G. The effect of temperature variation on biomethanation at high altitude. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7278–7284, 2006.
- ALVES, M. M.; MOTA, M., NOVAIS, J. M. Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. **Boletim de Biotecnologia**, p.27, 1995.
- AMARAL, F. L. M. Biodigestão Anaeróbia dos Resíduos Sólidos Urbanos: Um Panorama Tecnológico Atual. São Paulo, 2004.
- AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V.; PÖTSCH, E.; ZOLLITSCH, W. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. **International Congress Series**, v. 1293, p. 217 – 220, 2006.
- APOSTOLAKOU, A. A.; KOOKOS, I. K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K. C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1023–1031, 2009.
- BARAMPOUTI, E. M. P.; MAI, S. T.; VLYSSIDES, A. G. Dynamic modeling of biogas production in an UASB reactor for potato processing wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p. 53–58, 2005.
- BARELLI, L.; BIDINI, G.; CORRADETTI, A.; DESIDERI, U. Production of hydrogen through the carbonation–calcination reaction applied to CH₄/CO₂ mixtures. **Energy**, v. 32, p. 834–843, 2007.
- BISWAS, J.; BHATTACHARYA, P.; CHOWDHURY, R. Kinetic studies of biogas generation using municipal waste as feed stock. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 493–503, 2005.
- BOND, T.; TEMPLETON, M. R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, p. 347–354, 2011.
- CAMPOS, A. T.; FERREIRA, W. A.; PACCOLA, A. A.; JÚNIOR, J. L.; ULBANERE, R. C.; CARDOSO, R. M. Tratamento biológico aeróbio e reciclagem de dejetos de bovinos em sistema intensivo de produção de leite. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, Brasil, v. 26, n.2, p. 426-438, 2002.
- CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ORMAECHEA, P.; MARAÑÓN, E. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7845–7849, 2011.

CHAE, K.J.; JANG, AM.; YIM, S. K.; KIM, IN S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1–6, 2007.

CHEN, Y. R. Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications. **Agricultural Wastes**, Volume 8, Issue 2, Pages 65-81, 1983.

CHERNICHARO C.A.L., MACHADO R.M.G., **Feasibility of the uasb/af system for domestic sewage treatment in developing countries.** *Water Science and Technology*, Volume 38, Issues 8-9, pages 325-332, 20 November 1998.

DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Anaerobic biogasification of undiluted dairy manure in leaching bed reactors. **Science Direct, Waste Management**, v. 28, p. 112 – 119, 2008.

DENG, L.; CHEN, H.; CHEN, Z.; LIU, Y.; XIAODONG, PU; SONG, LI. Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5600–5608, 2009.

ELANGO, D.; PULIKESI, M.; BASKRALINGAM, P.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 301 – 304, 2007.

EL-MASHAD, H. M.; ZHANG, R.; Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. **Bioresource Technology**, 101, p. 4021-4028, 2010.

ERGÜDER, T.H.; GÜVEN, E.; DEMIRER G.N., Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 243 – 248, 2000.

FAIRBANKS, MARCELO. Revista Químicas e Derivados, Edição n° 487 – Julho 2009, www.quimica.com.br/quimica/revista/qd487/glicerina/glicerina01.htm. Acesso em 13/07/2012.

FARQUHAR, G.J.; ROVERS, F.A. Gas production during refuse decomposition. **Water Air Soil Pollut**, v. 2, p. 483±495, 1973.

GERARDI, M. H., Wastewater Bacteria. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pages 272, Ed 22th, 2006.

GHANEM, I. I. I.; GUOWEI, G.; JINFU, Z. Leachate production and disposal of kitchen food solid waste by dry fermentation for biogas Generation. **Renewable Energy**, v. 23, p. 673–684, 2001.

GOEL, B.; PANT, D. C.; KISHORE, V. V. N. Two-phase anaerobic digestion of spent tea leaves for biogas and manure generation. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 153-156, 2001.

HENSHAW, P. F.; ZHU, W. Biological conversion of hydrogen sulphide to Elemental sulphur in a fixed-film continuous Flow photo-reactor. **Pergamon**, pii: s0043-1354(01)00082-3, 2001.

HIRASAWA, J. S.; SARTI, A.; KATIA, N.; AGUILA, S. DEL; VARESCHE, M. B. A. Application of molecular techniques to evaluate the methanogenic archaea and anaerobic bacteria in the presence of oxygen with different COD:Sulfate ratios in a UASB reactor. **YANAE** 707 doi:10.1016/j.anaerobe.2008.06.003, 2007.

HU, Zhen-Hu; YU, Han-Qing; YUE, Zheng-Bo; HARADA, Hideki; LI, Yu-You. Kinetic analysis of anaerobic digestion of cattail by rumen microbes in a modified UASB reactor. **Biochemical Engineering Journal**, China/Japan, v.37, p. 219–225, 2007.

IMHOFF, K. Tratamento das águas residuárias. In: Manual de Tratamento de águas residuárias. Tradução por Max Lothar Hess da 21^a edição alemã. São Paulo, Edgar Blucher, Universidade de São Paulo, p. 50, 113, 115, 1966.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, USP desenvolve técnica ultrarrápida para produzir biodiesel, Nilberth Silva, Disponível em: www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=usp-desenvolve-tecnica-ultrarrapida-produzir-biodiesel&id=17/08/2009, Acessada em: 10/10/2009.

ISCI A., DEMIRER G.N., Biogas production potential from cotton wastes. **Renewable Energy**, v. 32, p. 750–757, 2007.

JINGURA, R. M.; MATENGAIFA, R. Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1116–1120, 2009.

KAMAGATA, Y.; MIKAMI, E. Some characteristics of two morphotypes of *Methanotherrix soehngenii* from mesophilic anaerobic digesters. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 70, Issue 4, p. 272-274, 1990.

KARIM, K.; KLASSON, K. T.; HOFFMANN, R.; DRESCHER, S. R.; DEPAOLI, D. W.; AL-DAHHAN, M.H. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mixing. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1607–1612, 2005.

KASHYAP, D. R.; DADHICH, K. S.; SHARMA, S.K. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. **Bioresource Technology**, v.87, p. 147–153, 2003.

KIM, M.; YANG, Y.; MORIKAWA-SAKURA, M. S.; WANGA, Q.; LEE, M. V.; LEE, Dong-Yeol; FENG, C.; ZHOU, Y.; ZHANG Z. Hydrogen production by anaerobic codigestion of rice straw and sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3142-3149, 2012.

KRICH, K.; AUGENSTEIN, D.; BATMALE, J. P.; BENEMANN, J.; RUTLEDGE, B.; SALOUR, D. Biomethane from Dairy Waste A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California. **USDA Rural Development** July, 2005.

LANSING, S.; BOTERO, R. B.; MARTIN, J. F. Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5881–5890, 2008.

LAR, J. S.; XIUJIN, L. Removal of H₂S during Anaerobic Bioconversion of Dairy Manure, **BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17(2), p. 273-277, 2009.

LENS, P. N. L.; KLIJN, R.; LIER, J. B. VAN; LETTINGA, G. Effect of specific gas loading rate on thermophilic (55C) acidifying (pH 6) and sulfate reducing granular sludge reactors. **Water Research**, v. 37, p. 1033–1047, 2003.

MAAT, H. TER; HOGENDOORN, J.A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 43, p. 183–197, 2004 (2005).

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente, **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005**.

MASSÉ, D. I.; MASSE, L.; CROTEAU, F. The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 57–62, 2003.

McINERNEY, M. J.; BRYANT, M. P. 1981. Review of methane, fermentation fundamentals. In: WISE D. L. (Ed.) **Fuel gas production from biomass**. Florida, CRC Press. v.1, p. 19-46, *apud* NOVAES R. F. V., 1987.

MORITA T., ASSUMPÇÃO R. M.V., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, Padronização, Preparo e Purificação. 2^a Edição; Editora Edgard Blücher Ltda., p 72, 626 páginas, 1976.

PECORA, V. Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso. Dissertação de Mestrado. Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PERES, C. S. Microbiologia da digestão anaeróbia. In: simpósio nacional de fermentação, 5, 1982, Viçosa: São Paulo: IPT, 40p, 1982.

PINTO, J. M.; BOTREL, T. A.; MACHADO, E. C. Uso de dióxido de carbono na agricultura, use of carbon dioxide in agriculture, **Ciência Rural, Santa Maria**, v.30, n.4, p.919-925, 2000.

POTIVICHAYANON, S.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M. Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system, **Process Biochemistry**, v. 41, p. 708–715, 2005 (2006).

PRADO, M. A. C. ; CAMPOS, C. M. M. . Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos do processamento de "Coffea arabica L." em reator anaeróbio UASB para potencial aproveitamento na secagem do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v. Vol.32, p. 938-947, 2008.

QUARESMA, M. Y. do V., Avaliação da eficiência e da qualidade dos resíduos gerados em biodigestores anaeróbios operados com cargas orgânicas crescentes e diferentes granulometrias de resíduos sólidos domésticos, **Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Fermentação)** – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

RAMÍREZ-SÁENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B.; GUERRERO-BARAJAS, C.; GARCÍA-PEÑA, E. I. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1272–1281, 2009.

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

RAO, P. V.; BARAL, S. S.; DEY, R.; MUTNURI, S. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 2086–2094, 2010.

RASI, S.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. Department of Biological and Environmental Science, University of Jyväskylä, P.O. Box 35, FI-40014 Jyväskylä, Finland, 2006.

RICO, C.; RICO, J. L.; TEJERO, I.; MUÑOZ, N.; GÓMEZ, B. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. **Waste Management**, v. 31, p. 2167–2173, 2011.

ROBRA, S.; CRUZ, R. S., OLIVEIRA, A. M.; NETO, J. A. A.; SANTOS, J. V. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry, **biomass and bioenergy**, v. 34, p. 1330-1335, 2010.

SANTOS T. M. B., JÚNIOR J. L., SILVA F. M., Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível. **Scielo Brasil, Eng. Agríc.** vol.27 no.3 Jaboticabal Sept./Dec. 2007.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. Biotecnologia Industrial. Engenharia Bioquímica. Volume 2. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1º Edição. p. 126-127, 2001.

SINGH S.; KUMAR S.; JAIN M. C.; KUMAR D. Increased biogas production using microbial stimulents. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 313-316, 2001.

SMUL, A.; GOETHALS, L.; VERSTRAEDE, W. Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded-granular-sludge-blanket reactors for sulphate reductionProcess. **Biochemistry**, v. 34, p. 407–416, 1999.

SUNG, S.; LIU, T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. **Chemosphere**, v. 53, p. 43–52, 2003.

TAKE, H.; ANDOU, Y.; NAKAMURA, Y.; KOBAYASHI, F.; KURIMOTO, Y.; KUWAHARA, M. Production of methane gas from Japonese cedar chips pretreated by various delignification methods. **Bioch. Eng. Journal**, v. 28, p. 30 – 35, 2006.

TORTORA G. J., FUNKE B. R., CASE C. L., **Microbiologia** - 6.ed – Porto Alegre: Artes Médicas Sul, p.271; 313-314; 716-719, 2000.

TRUONG, L.V.-A; ABATZOGLOU, N. A, H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector; **Biomass and Bioenergy**. v. 29, p. 142–151, 2005.

TORTORA G. J., FUNKE B. R., CASE C. L., **Microbiologia** - 6.ed – Porto Alegre: Artes Médicas Sul, p. 271; 313-314; 716-719, 2000.

VITORATTO, E. Proacqua Processos de Tratamento de Efluentes e com. Ltda (diretor técnico), Faculdade Oswaldo Cruz, Departamento de engenharia ambiental. Ver – 2004

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.

WOESE, C.R.; KANDLER, O.; WHEELIS, M.L. Towards a Natural System of Organisms: Proposal for the Domains Archea, Bacteria and Eucarya. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 87, p. 4576-4579, 1990.

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

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN, P. I. F.; MORELLI, M. R. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. **Cerâmica**, v. 53, p. 404-410, 2007.

YUAN W., BANDOSZ T. J., Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. **Fuel**, v. 86, p. 2736–2746, 2007.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. Instituto Adolfo Lutz, 4º Edição, São Paulo, p. 98-99 (1020), 2008.

ZHU, C.; ZHANG, J.; TANG Y.; Xu, Z.; SONG, R. Diversity of methanogenic archaea in abiogas reactor fed with swinef eces as themono-substrate by mcrA analysis. **Shanghai Key Laboratory of Bio-energy Crops**, School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China, 2010

www.draeger.com/BR/pt/products/gas_detection/portable/multi/cin_x-am_7000.jsp

7 APÊNDICE

APÊNDICE A – Certificado de trabalho apresentado no XLIX CBQ (1)

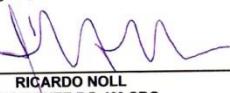


Associação Brasileira de Química

Certificado

Certificamos que Amorim, V. P. P.; Silva, A. B.; Silva, J. B.; Lima, F. P.; Gondim, G. B.; Albuquerque, S. S. M. C.; Palha, M. A. F. P. apresentaram o trabalho “Biorremediação de Biogás em Coluna de Borbulhamento em Hidróxido de Bário” no XLIX Congresso Brasileiro de Química - CBQ, realizado de 04 a 08 de outubro de 2009, no Centro de Eventos São José do Hotel Plaza São Rafael, Porto Alegre, RS.

Porto Alegre, 8 de outubro de 2009.



RICARDO NOLL
PRESIDENTE DO 49º CBQ

APÊNDICE B – Certificado de apresentação de trabalho no XLIX CBQ (2)



Associação Brasileira de Química

Certificado

Certificamos que Silva, A. B; Amorim, V. P. P.; Azevedo, F. G.; Gondim, G. B.; Silva, J. B.; Gondim, L. B.; Lima, F. P.; Peres, S.; Palha, M. A. F. P. apresentaram o trabalho “Produção de Biogás a partir de Resíduos de Matadouro” no XLIX Congresso Brasileiro de Química - CBQ, realizado de 04 a 08 de outubro de 2009, no Centro de Eventos São José do Hotel Plaza São Rafael, Porto Alegre, RS.

Porto Alegre, 8 de outubro de 2009.

A purple ink signature of Ricardo Noll, followed by a horizontal line and his title.
RICARDO NOLL
PRESIDENTE DO 49º CBQ

APÊNDICE C – Certificado de Trabalho no I SEMINÁRIO DE TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS



APÊNDICE D – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII COBEQ (1)



CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho abaixo descrito foi apresentado e publicado nos anais do COBEQ/EBA /CBTermo 2010, realizado em Foz do Iguaçu - PR no período de 19 a 22 de setembro de 2010.

PRODUÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO LÍQUIDO RUMINAL EM RESÍDUOS DE MATADOURO

Valéria Paula Pessoa de Amorim¹, Gabriele Laila de Araújo Moraes¹, Thiago Antonio Nascimento¹, Danilo César de Luna

Alves Câmpelo¹, Maria Alice Andrade Lima¹, Sergio Peres², María de Los Angeles Fernández Palha¹

¹Universidade Federal de Pernambuco (Engenharia Química), Pernambuco, Brasil. ²Universidade de Pernambuco (Politécnica - Departamento de Engenharia Mecânica), Pernambuco, Brasil

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Presidente

Profa. Dra. Mélurs Gurgel C. da Silva
Vice-presidente

APÊNDICE E – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII COBEQ (2)



CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho abaixo descrito foi apresentado e publicado nos anais do COBEQ/EBA /CBTermo 2010, realizado em Foz do Iguaçu - PR no período de 19 a 22 de setembro de 2010.

PRODUÇÃO DE BIOGÁS - ESTUDO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E NUTRICIONAIS

Valéria Paula Pessoa de Amorim¹, Danilo César de Luna Alves Câmpolo¹, Gabriele Laila de Araújo Moraes¹, Thiago Antonio Nascimento¹, Sergio Peres², Maria Alice Andrade Lima¹, María de Los Angeles Fernandez Palha¹

¹Universidade Federal de Pernambuco (Engenharia Química), Pernambuco, Brasil, ²Universidade de Pernambuco (Politécnica - Departamento de Mecânica), Pernambuco, Brasil

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Presidente

Profa. Dra. Meuris Gurgel C. da Silva
Vice-presidente

APÊNDICE F – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII SINAVERM (1)



APÊNDICE G – Certificado de apresentação de trabalho no XVIII SINAVERM (2)



APÊNDICE H – Resumo do trabalho completo do XVII COBEQ



ANAIS - XVII COBEQ

[Trabalho 1632]

Artigo Completo

Engenharia Ambiental,

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CO-SUBSTRATOS NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE GLICEROL.

VALÉRIA PAULA AMORIM; ANDREZA BARBOSA DA SILVA; LEANDRO FINKLER; MARIA DE LOS ANGELES PEREZ FERNANDEZ PALHA;
UFPE, RECIFE, PE, BRASIL;

Resumo

Muitos trabalhos sobre a produção de biogás já tem sido reportados na literatura científica, contudo poucos utilizam o glicerol como fonte de carbono para alimentação do sistema. Dessa forma, no presente trabalho é apresentada uma relação de substratos para conseguir uma boa produção de biogás a partir da inoculação do meio de cultura com excremento bovino. Os experimentos, que seguiram um plano de trabalho, foram realizados em frascos agitados em anaerobiose. O volume máximo de biogás produzido foi definido pela elevação do êmbolo de uma seringa no tempo. A inoculação de uma solução de glicerol e co-substrato sem adição de nutrientes não foi efetiva para a produção de biogás contudo, com a adição de nutrientes, boa produção foi observada após 48 horas de cultivo.