



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

Nº: 131

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS PARA
PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE GLICEROL
CO-PRODUTO DO BIODIESEL

Flávia Garrett Azevedo

Orientadora: Prof. Dra. Maria de Los Angeles Perez F. Palha

Linha de Pesquisa: Engenharia Química
Geral: Processos Químicos e Bioquímicos
Específica: Biotecnologia

Recife/PE

Fevereiro/2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS PARA PRODUÇÃO DE
BIOGÁS A PARTIR DE GLICEROL CO-PRODUTO DO
BIODIESEL**

Flávia Garrett Azevedo

Orientadora: Prof. Dra. Maria de Los Angeles Perez F. Palha

Recife
Fevereiro, 2010

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS PARA PRODUÇÃO DE
BIOGÁS A PARTIR DE GLICEROL CO-PRODUTO DO
BIODIESEL**

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

Linha de Pesquisa: Engenharia Química
Geral: Processos Químicos e Bioquímicos
Específica: Biotecnologia

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

Recife
Fevereiro, 2010

A994e

Azevedo, Flávia Garrett

Estudos das condições ambientais para a produção de biogás a partir de glicerol co-produto do biodiesel / Flávia Garrett Azevedo. - Recife: O Autor, 2010.

xiii, 88 folhas; il., tabs.

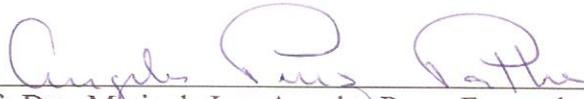
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

1. Engenharia Química. 2. Biogás . 3. Metano 4. Dejetos bovinos. 5. Concentração de glicerina I. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2010-081

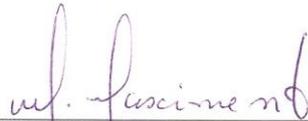
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 22 de fevereiro de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Profa.Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Marcia Silva do Nascimento
Departamento de Antibióticos da UFPE

Agradecimentos

- Aos meus queridos pais que me estimularam, incentivaram e acreditaram em meu potencial, sem os seus incentivos não teria me inscrito no mestrado.
- A coordenação do curso de mestrado em Engenharia Química da UFPE, que me permitiu o ingresso neste curso;
- A CAPES pelo apoio financeiro recebido;
- Ao Prof. Dr. César A. M. de Abreu e ao Dr. Henrique Baudeu por terem me estimulado a continuação do mestrado.
- A minha orientadora, Prof.^a Dra. Maria de Los Angeles Fernandez Perez Palha por ter me aceitado como aluna e por suas orientações, neste projeto de mestrado;
- A Leonardo Finkler pelo apoio no início dos trabalhos práticos;
- Ao Prof. Dr. Nelson Medeiros pelo incentivo e apoio científico sempre que foi solicitado;
- A todos do Laboratório de Microbiologia, especificamente da equipe de Biogás no envolvimento no trabalho.
- Ao Matadouro de Paulista que me proporcionou as coletas dos dejetos bovinos.
- A companhia de meu marido em todos os momentos deste meu trabalho.

Dedico este trabalho aos meus pais, Flávio e Graça, aos meus filhos Matheus e Mighuel e meu marido Marcelo.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de biogás a partir da glicerina bruta oriunda do biodiesel, utilizando-se dejetos bovinos como inóculo, o processo foi conduzido sob diferentes concentrações de glicerina em 20%, 25%, 30% e 40% (M/M) e inóculo de 10%, 20% e 30%(M/M). Os dejetos bovinos foram diluídos em solução nutriente preparada em água destilada utilizando-se para um 1L: K_2HPO_4 (Fosfato dibásico de potássio) - 2g; KH_2PO_4 (Fosfato monobásico de potássio) - 20g e Uréia – 3,5g. As fermentações tiveram seu pH variados em 5,8, 6,6 e 8,0 e incubadas à 35° C sem agitação. Foram utilizados micro-reatores com volume útil de 40 mL hermeticamente fechados acopladas a uma seringa de 10 mL. Com o volume de biogás produzido foi realizado a avaliação cinética fenomenológica do processo de produção de biogás. Através do Kit EMBRAPA, foi avaliada a quantidade de metano de dióxido de carbono por estimativa em cada amostra. O tempo de fermentação foi em média 216 horas. Observou-se que as condições em que a concentração de glicerina foi 20%(M/M), pH 5,8 e concentração de inóculo 30%(M/M), a maior produção de biogás. Por outro lado, ao se estudar o efeito da concentração de glicerina para produção de biogás, verificou-se que a concentração de 40%(M/M), foi inibitória em todos os estudos.

Palavras-chave: *Biogás, Metano, dejetos bovinos, concentração de glicerina*

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the production of biogas from the crude glycerin coming from the biodiesel, using cattle manure as inoculum, the process was conducted under different concentrations of glycerin in 20%, 25%, 30% and 40% (M / M) and inoculum of 10%, 20% and 30% (M / M). The cattle manure were diluted in nutrient solution prepared using distilled water to a 1L: K₂HPO₄ (dibasic potassium) - 2g, KH₂PO₄ (potassium phosphate monobasic) - 20g and Urea - 3.5 g. Fermentation had varied in their pH 5.8, 6.6 and 8.0 and incubated at 35 ° C without agitation. We used micro-reactors with a volume of 40 mL sealed coupled to a 10 mL syringe. With the volume of biogas was conducted to assess the phenomenological kinetic process of biogas production. By Kit EMBRAPA, we evaluated the amount of methane from carbon dioxide estimation in each sample. The fermentation time was on average 216 hours. It was observed that the conditions in which the concentration of glycerol was 20% (M / M), pH 5.8 and inoculum concentration 30% (M / M), the largest production plant. Furthermore, when studying the effect of the concentration of glycerin for biogas production, it was found that the concentration of 40% (M / M) was inhibitory in all considerations.

Keywords: Biogas, methane, bovine manure, concentration of glycerin

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xiii
1-INTRODUÇÃO.....	10
2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. Definição e Histórico do Biogás.....	13
2.2. Biogás: Obtenção de energia utilizável, características e propriedades.....	15
2.2.1. O metano.....	16
2.2.2. Poder Calorífero.....	17
2.3. Processo de Fermentação anaeróbia.....	18
2.4. Tipos de Bioreatores(biodigestores) e suas aplicações.....	23
2.5. Importância do biogás ao para o meio ambiente.....	27
2.6. Biogás : Fonte de energia alternativa.....	29
2.7. Vantagens e Aplicações do biogás.....	30
3.Modelos Matemáticos.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1.Pesquisa das condições ideais.....	46
4.1.2. Inóculo.....	46
4.1.3.Concentração de inóculo e substrato.....	46
4.1.4.Preparação do meio de cultura.....	48
4.1.5.Estudo do efeito do pH no processo de produção de metano.....	48
4.1.6.Temperatura.....	48
4.2.Processo no biorreator.....	48
4.2.1.Produção de biogás.....	49
4.3.Estudo Cinético.....	50
4.3.1.Micro-organismos.....	50
4.4.Fase gasosa.....	50
4.4.1 Coleta das amostras.....	51
4.4.2.Quantificação do biogás.....	51

4.5 Condições dos experimentos.....	52
5.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1.Efeito do substrato em pH 5,8 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e concentração de inóculos (dejetos bovinos) 10%(A1,B1,C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).....	53
5.1.2.Avaliação da Produção de Biogás em % de CO ₂ e Metano nas amostras em pH 5,8 nas concentrações de 20%, 25% e 30% de glicerina.....	56
5.2. Efeito do substrato em pH 6,6 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e concentrações de inóculos (dejetos bovinos) 10%(A1,B1,C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).....	57
5.2.1. Avaliação da Produção de Biogás em % de CO ₂ e Metano nas amostras em pH 6,6 nas concentrações de 20%,25% e 30% de glicerina.....	60
5.3. Efeito do substrato em pH 8.0 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e inóculos 10%(A1, B1, C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).....	61
5.4. Efeito da Concentração de glicerina nas concentrações de 10%,20%,25%, 30% e 40% de glicerina, com concentração de inóculo 30%(M/M) e pH 5,8 na Produção de Metano.....	62
5.5. Avaliação da Cinética Fenomenológica do Processo de Produção de biogás.....	65
5.Conclusão.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
7. APÊNDICE A.....	78
8. APÊNDICE B.....	81
9. APÊNDICE C.....	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA - 1. - Biodigestor Modelo Indiano (Fonte:DEGANUTTI <i>et al.</i> , 2005).....	14
Figura 2: Biodigestor Modelo Chinês (Fonte:DEGANUTTI <i>et al.</i> , 2005).....	15
Figura 3: Representação esquemática do processo anaeróbio com os principais grupos de bactérias: (1) hidrolíticas fermentativas; (2) acetogênicas produtoras de hidrogênio; (3) homoacetogênicas; (4) metanogênicas (Fonte:VITORATTO <i>et al.</i> , 2004) (.....	20
Figura 4: Biodigestor Modelo Batelada (Fonte:DEGANUTTI <i>et al.</i> , 2005).....	24
Figura 5: Biorreator em micro-escala utilizados na produção de biogás.....	47
Figura 6- Estufa de acondicionando dos biorreatores.....	47
Figura 7- Montagem experimental de biorreator (unidade de bancada).....	49
Figura 8- Kit Biogás Embrapa.....	49
Figura 9- Análise do biogás.....	51
Figura 10- Efeito das concentrações do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 20% (A) e 25% (B) e inóculo 10%(A1 e B1), 20%(A2 e B2), e 30%(A3 e B3).....	54
Figura 11- Efeito da concentração do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 30% e 40% e inóculos de 10%, 20% e 30%.....	55
Figura 12- Efeito das concentrações do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 20%, 25% , 30% e 40% e inóculos de 10%, 20% e 30%.	56
Figura 13- Análise em Porcentagem do Metano e CO ₂ , em pH 5,8.....	57
Figura 14- Efeito das concentrações do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 20% e 25% e inóculos 10%, 20% e 30%.....	58
Figura 15- Efeito da concentração do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 30% e 40% de inóculos de 10%, 20% e 30%.....	59

Figura 16- Efeito das concentrações do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 20%, 25%, 30% e 40% e inóculos 10%(A1, B1, C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).....	60
Figura 17- Avaliação em porcentagem do metano e CO ₂ em pH 6,6.....	61
Figura 18- Avaliação em porcentagem de metano, na concentração de 30%(M/M) de inóculo, em pH 5,8 nas concentrações de 10%(M/M), 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina.....	63
Figura 19- Amostras em pH 5,8 , 6,6 e 8,0.....	64
Figura 20- Mecanismo Fenomenológico proposto para formação do biogás.....	65
Figura 21- Mecanismo Simplificado do processo de produção do biogás a partir do glicerol e inóculos de dejetos bovinos.....	65
Figura 22- Estudo cinético da formação do biogás nas condições operatórias (20% de glicerina, 30% de inóculo em pH 5,8 sob temperatura de 35° C sem agitação).....	68
Figura 23: Suporte para determinação de gás carbônico no biogás.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equivalente energética de 1m ³ de biogás e outros energéticos.....	18
Tabela 2: Os principais gases de efeito estufa e seus respectivos potenciais de aquecimento global (GWP)(Fonte: Brasil ,2001).....	28
Tabela 3: Quantidade de material em Kg para produção de 1m ³ de biogás (Fonte: Barrera, 1993).....	34
Tabela 4: Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios (Fonte: Schmitt <i>et al.</i> , 2006).....	35
Tabela 5: Diferentes substratos para biodigestores e sua conversão em biogás (Fonte: TAIGANIDES , 1977).....	36
Tabela 6. Valores estabelecidos para os níveis das variáveis de trabalho.....	52
Tabela 7- Produção de Biogás em ml com pH 5.8.....	81
Tabela 8- Produção de Biogás mL em pH 6,6.....	82
Tabela 9- Produção de Biogás mL em pH 8,0.....	83
Tabela 10- Valores do Mecanismo Fenomenológico do biogás em vários intervalos de tempo.....	85

NOMENCLATURA

k	CONSTANTE CINÉTICA DE 1° ORDEM
k_s	CONSTANTE DE SATURAÇÃO(G/ML)
X	CONCENTRAÇÃO MICROBIANA (G/ML)
y	COEFICIENTE DE RENDIMENTO
m	SUBSTRATO GASTO EM MANUTENÇÃO CELULAR
μ_{\max}	VELOCIDADE MÁXIMA ESPECÍFICA DE CRESCIMENTO(G/ML)
μ_x	VELOCIDADE ESPECÍFICA DA CRESCIMENTO CELULAR(G/ML)
k_I	CONSTANTE DE INIBIÇÃO
S	CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO FINAL
S_0	CONCENTRAÇÃO DO SUBSTRATO INICIAL
TRH	TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICA
B	VOLUME DE METANO PRODUZIDA
q	PRODUTIVIDADE DE METANO FINAL
q_{\max}	PRODUTIVIDADE MÁXIMA DE METANO
q_0	PRODUTIVIDADE DE METANO INICIAL
P_{BG}	PRESSÃO DO BIOGÁS
V_{Sol}	VOLUME DA SOLUÇÃO NO BIORREATOR
μ_{BG}	TAXA DA REAÇÃO DO BIOGÁS
F_{BG}	FLUXO MOLAR DO BIOGÁS
C_G	CONCENTRAÇÃO DO GLICEROL
N_G	NÚMERO DE MOLS DO GLICEROL

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de combustíveis renováveis leva a implementação de pesquisas com a finalidade de utilizar fontes de energia renováveis e economicamente viáveis. Como uma alternativa nesse contexto, destaca-se a produção industrial de biodiesel, obtido a partir de óleos e gorduras vegetais e animais, resultando como subproduto o glicerol.

Levando-se em consideração os recursos limitados do óleo fóssil, o aumento de preço do óleo cru e, principalmente, a necessidade de preservação do meio ambiente, os óleos vegetais e gorduras animais têm sido pesquisados como matéria-prima para produção de biodiesel (RESENDE *et al.*, 2005). Esse biocombustível se caracteriza não só por oferecer um impacto ambiental mais baixo em relação aos combustíveis fósseis, mas por ter viscosidade e ponto de ebulição apropriada, ser simples de utilizar, biodegradável e não tóxico (PINTO *et al.*, 2005), além disso, vem ajudando o país a substituir parte do combustível fóssil importado.

O Governo Federal havia definido o acréscimo de 2% de biodiesel no diesel comum a partir de 2008 e a seguir, um aumento progressivo teria lugar, começaria com o B2 (2%) e gradativamente, ano a ano, chegaria em 2013 com o B5. No entanto com o desenrolar da história, o programa mostrou-se vitorioso e por conta disso, o CNPE (Comitê Nacional de Política Energética) aumentou de 2% para 3% a quantidade de biodiesel adicionada ao diesel vendido nos postos brasileiros já a partir de 1 de julho de 2008 (resolução publicada no Diário Oficial de 14/03/2008, RODRIGUES, 2008). Em 2009 o Brasil utilizou o B4, Diesel com 4% de biodiesel. E a partir de primeiro de janeiro de 2010 foi iniciado o uso da mistura de 5% do biodiesel ao Diesel (B5). Segundo Luna (2010) “O Brasil vai economizar divisas da ordem de 1,4 bilhão de dólares por ano com o início do uso da mistura B5, iniciada em 1º de janeiro, previu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Estudo feito pela autarquia no final do ano passado indicou ainda que cada litro da nova mistura também diminui em 3% a emissão de gás carbônico na atmosfera, além de reduzir a emissão de material particulado”.

A glicerina, conhecida por glicerol, é um constituinte natural de óleos e graxas. Esta substância, que emerge como sub-produto do processo de produção de biodiesel pode atingir até 20% em peso do biodiesel, sendo metade constituída de impurezas, predominantemente sabões de ácidos graxos originários do óleo ou gordura. A glicerina purificada representa cerca de 10% da massa de biodiesel produzido, ou seja, a cada metro cúbico de biodiesel serão produzidos como sub-produto, 100 kg de glicerol(MOTA *et al.*, 2009).

Com isso, haverá um aumento na produção de biodiesel e, conseqüentemente, um aumento na oferta nacional de glicerina, já que cerca de 10% do produto formado na reação de obtenção deste biocombustível é glicerina (PINTO, 2005). Conforme Ferrari *et al.*, (2005) a mistura de 2% de biodiesel resulta na oferta nacional de 800 milhões de litros/ano, acarretando em 80 milhões de toneladas de glicerina bruta por ano, o que gera excedente, já que o consumo nacional de glicerina é de aproximadamente 14.080 ton/ano.

Como o mercado energético é considerado ilimitado, a oferta de glicerina deverá ser enorme, ultrapassando em muito a demanda de suas aplicações tradicionais. Embora, a glicerina brasileira já tenha inúmeras aplicações, especialmente como matéria-prima na indústria farmacêutica e de cosméticos, o mercado químico atual brasileiro certamente não terá como absorver tamanha oferta. Isso causará grandes reduções de preço do glicerol, fator negativo na formação dos custos do biodiesel e, em conseqüência, em competitividade com o diesel petroquímico.

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25 °C) e, além disso é higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. Pode ser utilizado diretamente em diferentes processos como, por exemplo, substituir o sorbitol em alimentos como umectante e agente suavizante em doces, bolos e sorvetes, retardando a cristalização do açúcar; é utilizado como solvente e agregador de consistência em flavorizantes e corantes; pode ser matéria prima para produção de polímeros, como poliglicerol, que é adicionado em margarinas. Ainda pode ocorrer a quebra desta molécula por vias químicas ou biológicas resultando em diferentes compostos (KIRK, 2007).

Por via química o glicerol pode ser convertido, por exemplo, na indústria de papel na fabricação de alguns papéis especiais, que necessitam de alguns agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade. Por via biológica pode ser convertida em CO₂ (COSTA 2000), álcoois e biogás (TAIAGANIDES, 1980). O biogás basicamente é composto de uma mistura de gases contendo principalmente metano e dióxido de carbono, encontrando-se ainda em menores proporções gás sulfídrico e nitrogênio (DEGANUTTI *et al.*, 2005).

O processo de biodigestão anaeróbia é uma das alternativas utilizadas para o tratamento de resíduos, pois reduz o potencial de contaminação, produz biogás e permite o uso do resíduo final como biofertilizante. A utilização do biogás proveniente de lixo e dejetos sanitários como insumo para produção de energia representa grande benefício socioambiental. Esse tipo de projeto proporciona vantagens, principalmente para os grandes centros urbanos, devido à redução de emissões de poluentes, como o metano, gás de grande impacto no efeito estufa e que, em média, corresponde a 50% do volume do biogás (FLORENTINO, 2003).

O Biodiesel tem se tornado uma alternativa importante aos combustíveis fósseis e sua produção mundial tem crescido exponencialmente desde os anos 90. Essa produção crescente, cuja previsão é o B20 em 2018, justifica a necessidade de encontrar formas que utilizem esse excedente em glicerina, bruta e impura de pH e mistura variável, dependente da origem do óleo ou gordura utilizado na produção de biodiesel. Devido a seu baixo valor comercial, por conta dessas impurezas, esse glicerol bruto ou glicerina precisa ser purificado para usos nobres como o farmacêutico ou alimentício, que devido ao excesso de produção desse co-produto, o tornará economicamente inviável para esses fins. Por conta disso, o presente trabalho teve como finalidade estudar a produção de biogás tendo como principal fonte de carbono a glicerina e como inóculo dejetos bovinos. Para isso analisou-se o efeito da concentração da glicerina e do inóculo em diferentes condições de pH, a temperatura constante de 35°C.

2. OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL:

- Definição das melhores condições ambientais para a produção de biogás a partir da glicerina utilizando micro-organismos presentes em dejetos bovinos.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.2.1 – Determinar o melhor meio para produção de biogás utilizando o glicerol como fonte de carbono.
- 2.2.2 - Definir as melhores condições para produção de biogás, a partir das variáveis de trabalho, pH, concentração de glicerina e concentração de inóculo;
- 2.2.3- Determinar teoricamente os parâmetros de produção de Biogás.
- 2.2.4- Determinar a composição do biogás produzido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar alguns trabalhos sobre a produção de biogás no mundo, seus benefícios e implicações econômicas e sociais. Serão apresentados as principais características, funções e modelos mais conhecidos de biodigestores, bem como as características específicas da biomassa, do biogás, e do biofertilizante, as formas de utilização dos mesmos, além da descrição dos danos causados por essa matéria prima quando rejeitada no meio-ambiente.

3.1. Histórico do Biogás

O biogás é uma mistura gasosa composta principalmente de metano (CH_4) em uma faixa de 40% à 70% (V/V); dióxido de carbono (CO_2) de 30% à 60%(V/V), além de outros gases que se encontram em menores concentrações tais como hidrogênio (H_2) de 0% a 1%(V/V), gás sulfídrico (H_2S) de 0% à 3% (V/V). O poder calorífico do biogás é aproximadamente 6 kWh/m^3 , o que corresponde a aproximadamente meio litro de óleo diesel (NOGUEIRA, 1986).

O biogás é produzido através da digestão anaeróbia de matéria orgânica realizada por bactérias na ausência de oxigênio. Ocorre naturalmente em pântanos, mangues, rios e lagos, produzindo principalmente os gases metano e carbônico que são liberados para a atmosfera. Os produtos finais do processo anaeróbio são compostos inorgânicos, incluindo o dióxido de carbono, amônia e o metano, sendo este último utilizado como fonte alternativa de energia (SOUZA *et al.*, 2007). O histórico do biogás registra que na antiguidade, em civilizações desenvolvidas como a Egípcia, utilizavam a fermentação anaeróbia e obtinham o biogás, utilizando-o nas iluminações das pirâmides (SCHNEIDER, 2009).

Segundo Classen; Lier; Stamrs, (1999), a data de descoberta do biogás, ou "gás dos pântanos" é do ano de 1667, mas só um século mais tarde é que tem-se a primeira comprovação experimental obtendo metano através de gás dos pântanos; atribuído a Alessandro Volta, em 1776 na Itália, como resultado da decomposição de restos vegetais

em ambientes confinados. Em 1806, na Inglaterra, Humphrey Davy identificou um gás rico em carbono e dióxido de carbono, resultante da decomposição de dejetos animais em lugares úmidos (NOGUEIRA, 1986). No século XIX, Ulysse Gayon realizou a fermentação anaeróbia de uma mistura de estrume e água, conseguindo obter 100 litros de gás por m^3 de matéria prima. Em 1895, teve lugar a primeira experiência europeia, com a utilização do biogás para iluminação de algumas ruas da cidade de Exter, na Inglaterra. Mas apenas na década de 40 utilizou-se o biogás no aquecimento de casas para alimentação de motores de combustão interna (BARRERA, 1993).

Na Índia (1857), na cidade de Bombaim, foi construída em um hospital a primeira instalação operacional destinada a produção de biogás combustível. Na Alemanha (1920) foi feita uma importante contribuição à digestão anaeróbia por Karl Imhoff que desenvolveu um tanque digestor chamado de *tanque de Imhoff* (Nogueira 1986, citado por GASPAR 2003).

A popularização do biodigestor anaeróbio para produção de biogás foi feita na Índia com a criação do Instituto Indiano de Pesquisas Agrícolas, em Kampur (1939), onde se desenvolveu a primeira usina de gás de dejetos. A partir de 1950 iniciaram-se pesquisas e a difusão de biodigestores como uma forma de tratar esses resíduos e obter combustível sem perder o efeito fertilizante. Nessa época foram construídas mais de 500 mil unidades digestoras no norte da Índia denominadas de biodigestores modelo Indiano(Figura 1).

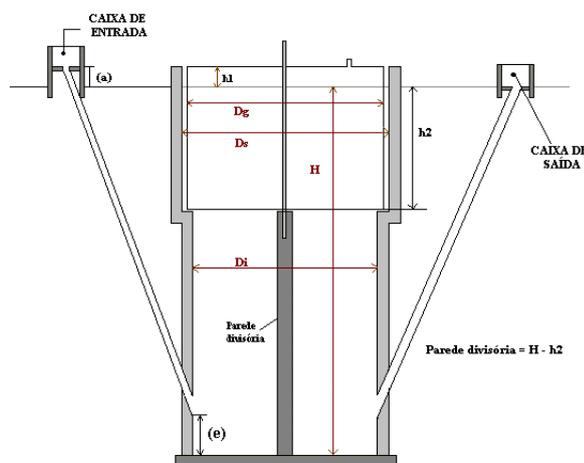


Figura 1- Biodigestor Modelo Indiano (Fonte: DEGANUTTI *et al.*, 2005)

A China como na Índia ocorreu a utilização intensa de biodigestores. Entre 1958 e 1972 foram instaladas mais de 7.2 milhões de biodigestores modelo Chinês (Figura 2).

A partir da crise energética dos anos 70, o gás metano dos digestores anaeróbios voltou a despertar o interesse geral conduzindo a um aumento da sua produção em países europeus e americanos (SGANZELA, 1983). Segundo Chambers e Potter (2002), a aplicação da digestão anaeróbia na América do Norte encontrava-se por essa época, predominantemente, na estabilização de lodo de esgoto urbano e no tratamento anaeróbio de efluentes industriais e agropecuários. E desta forma tem sido tratado por vários países ocidentais, encarado como um subproduto, obtido a partir da decomposição anaeróbia de lixo urbano, resíduos animais e de lamas provenientes de estações de tratamento de efluentes industriais ou domésticos. No entanto, o acelerado desenvolvimento econômico dos últimos anos, a possível escassez de combustíveis fósseis e o aumento no preço desses combustíveis convencionais vêm encorajando investigações para a produção de energia renovável de fontes alternativas e economicamente atrativas, entre estas a produção de biogás.

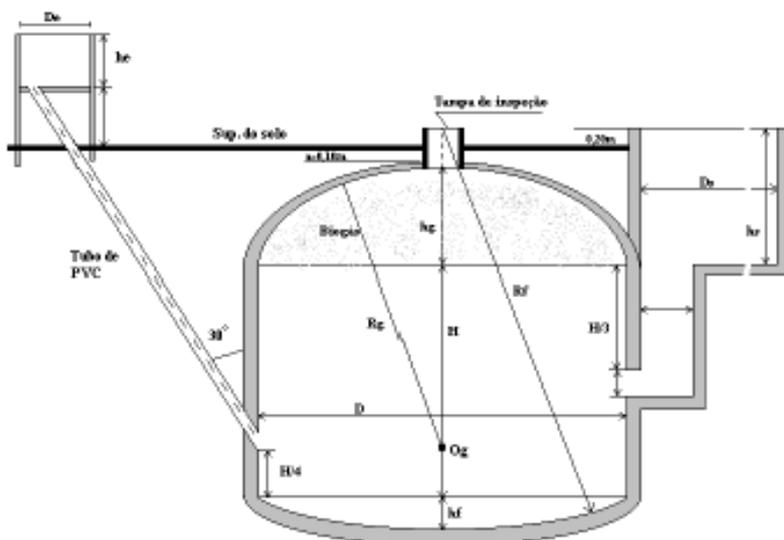


Figura 2- Biodigestor Modelo Chinês (Fonte: DEGANUTTI *et al.*, 2005)

3.2. Biogás: Obtenção de energia utilizável, características e propriedades

Atualmente, muito se discute sobre a importância de se buscar novas rotas alternativa de energia, já que há previsões de escassez do petróleo. Nesse aspecto, os óleos vegetais têm atraído a atenção como fonte renovável em potencial para produção

de biodiesel como combustível alternativo ao diesel de petróleo (MACEDO & MACEDO 2004). O biodiesel reduz significativamente a emissão de gases, como partículas de carbono e monóxidos de carbono, possibilita a redução de importações de petróleo e diesel refinado, além de gerar trabalho, principalmente no setor primário, pelo cultivo de oleaginosas (COSTA 2000). O biodiesel (mistura de ésteres metílicos ou etílicos) é produzido a partir da transesterificação de óleos vegetais tendo como co-produto, ou subproduto, a glicerina bruta na proporção em torno de 10 a 12% p/p (ISO *et al.*, 2001),

Devido as suas propriedades físico-químicas, a glicerina apresenta uma ampla variedade de aplicações. O fato de não ser tóxica, incolor e inodora, são aspectos apreciados pela indústria. A glicerina pode ser utilizada como amaciante em produtos de panificação, tornando os produtos mais macios e crocantes. Devido a sua viscosidade permite sua adição em xaropes, constituindo um importante insumo na indústria, farmacêutica, cosmética e alimentar. Além disso, trata-se ainda, de um bom solvente para muitos compostos orgânicos e inorgânicos (FELIZARDO, 2003).

Graças ao seu alto teor de carbono facilmente degradável, a glicerina possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbia em biodigestores, quando associada a resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio (ROBRA *et al.*, 2006).

Os estudos mostraram que é possível preparar derivados metilados e acetilados da glicerina com excelentes seletividades e sob condições reacionais brandas, sendo uma ótima opção para o aproveitamento do excesso de glicerina produzida juntamente com o biodiesel (GONÇALVES *et al.*, 2005).

3.2.1. O metano

O metano que é o gás predominante na composição do biogás é inodoro, insípido e incolor. Devido à presença do metano, o biogás é um gás inflamável, com valores caloríficos que variam conforme a porcentagem de metano. Com isso, é possível a utilização do biogás como substituto de alguns combustíveis. O biogás pode ser usado em fogões, geladeiras, aquecedores, lâmpões, ferros de passar roupa, refrigeradores, motores e geradores dentre muitos outros equipamentos que podem ser adaptados para

funcionar com o biogás. Para o uso do biogás em motores e outros equipamentos, recomenda-se a retirada do H_2S que é corrosivo (RANZI & ANDRADE 2003).

Em função da porcentagem com que o metano participa na composição do biogás, o poder calorífico deste pode variar de 5.000 a 7.000 kcal por metro cúbico. Esse poder calorífico pode chegar a 12.000 kcal por metro cúbico uma vez eliminado todo o gás carbônico da mistura (DEGANUTTI *et al.*, 2005). Por conta disso, o metano pode ser usado para a produção de energia elétrica através de sua combustão dentro de motogeradores que movem turbinas. Projetos desse tipo são de grande importância, pois diferentes fontes de energia alternativa podem atualmente ser diversificadas ou melhoradas (SILVA *et al.*, 2008).

3.2.2. Poder Calorífero

O poder calorífico do biogás depende do percentual de metano (CH_4) nele existente. O metano puro, em condições normais (pressão a 1,0 atm e temperatura de $0^\circ C$), possui um poder calorífico de $9,9 \text{ kWh/m}^3$, ao passo que o biogás com concentração de metano que varia entre 50% e 80% tem um poder calorífico inferior, de $4,95$ a $7,9 \text{ kWh/m}^3$. Segundo Magalhães *et. al.*, (2004), em termos de poder calorífico por unidade de massa, o biogás oriundo de biodigestão (67% de CH_4) teve um poder calorífico de $7,53 \text{ kWh/kg}$, enquanto que com o biogás purificado (85% de CH_4), um poder calorífico de $11,86 \text{ kWh/kg}$.

A equivalência energética do biogás em relação a outros energéticos é determinada levando-se em conta o poder calorífico e a eficiência média de combustão. A tabela 1 mostra a relação entre o biogás e outros energéticos, em termos de equivalência energética (OLIVA, 2002).

Tabela1- Equivalente energética de 1m³ de biogás e outros energéticos (OLIVA *et al.*, 2002).

	<i>NOGUEIRA et al., 1986</i>	<i>MOTTA et al., 1986</i>	FERRAZ & MACIEL 1980
Gasolina(L)	0,61	0,70	0,61
Querosene(L)	0,62		0,58
Diesel(L)	0,55		0,55
GLP(Kg)	1,43	0,40	0,45
Álcool(L)	0,80		
Carvão mineral(Kg)	0,74		
Lenha(Kg)	3,5		
Eletricidade(KWh)		1,25	1,43

Fonte: NOGUEIRA *et al.*, 1986; MOTTA *et al.* 1986; FERRAZ & MACIEL 1980.

Avaliando-se o poder calorífico do biogás ou deste purificado, verifica-se que investir em pesquisas da biodigestão de matérias-primas economicamente viáveis e que se prestem a produção de biogás é interessante; isso pode equilibrar a economia do país, viabilizar o biogás e diminuir os níveis de poluição ambiental.

3.3. Processo de Fermentação anaeróbia

O biogás tem origem na degradação estritamente anaeróbia de substratos orgânicos por um consórcio de micro-organismos que podem utilizar como matéria prima resíduos sólidos, rejeitos orgânicos de diferentes origens, entre eles a glicerina. Devido ao seu alto teor de carbono facilmente degradável, a glicerina possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbia em biodigestores. No entanto, como todo processo biológico, depende de vários fatores, tais como pH, temperatura, relação carbono/nitrogênio, tempo de residência, agitação, desenho de reator, entre outros. Desta forma, torna-se necessário aperfeiçoar os diferentes parâmetros operacionais envolvidos no processo de fermentação anaeróbia para obtenção de biogás a partir de resíduos e neste caso particular, da glicerina.

A implementação e operação de bioreatores anaeróbicos, segundo Hobson & Stewart, (1997), deve levar em conta os micro-organismos agentes produtores de biogás. Esses deverão ter condições adequadas para seu metabolismo, desta forma é necessário fornecer condições favoráveis tais como: (1) uma fonte de energia, (2) carbono para a síntese de novo material celular e (3) elementos inorgânicos (nutrientes)

tais como nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, cálcio e magnésio. Em alguns casos, nutrientes orgânicos (fatores de crescimento) podem ser necessários para a síntese celular.

As bactérias podem ser classificadas mediante a utilização de substratos ou características metabólicas ou fisiológicas comuns. No caso do processo de produção de biogás, estas são classificadas como mesofílicas e/ou termofílicas, anaeróbias, entre outras. O processo de degradação ocorre por ação combinada e cooperativa de diferentes populações microbianas, anaeróbias facultativas ou anaeróbias obrigatórias, seguindo quatro etapas principais estruturadas por Chernicharo (1997) e esquematizadas por Vitoratto (2004) na Figura 3. Assim, a estrutura didática do processo de fermentação Metanogênica tem quatro fases: a Hidrolítica onde bactérias, inclusive aeróbias, hidrolisam moléculas complexas como proteínas, celulose, entre outras, em moléculas menores que podem ser metabolizadas pelas chamadas bactérias fermentativas. A seguir vem a fase da Acidogênese na qual um grupo de bactérias transforma os produtos oriundos da hidrólise em ácidos graxos voláteis, alcoóis, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio. Essas bactérias são também denominadas bactérias fermentativas acidogênicas. A terceira fase constitui a Acetogênese, nela há oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica, resultando em CO_2 , H_2 e acetato que serão os substratos para as bactérias metanogênicas. A última fase, a Metanogênese, constitui a etapa final no processo de degradação anaeróbia resultando em metano e dióxido de carbono. As bactérias que produzem metano a partir de ácido acético são chamadas de Acetotróficas, enquanto que as que produzem metano a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono são classificadas como Hidrogenotróficas.

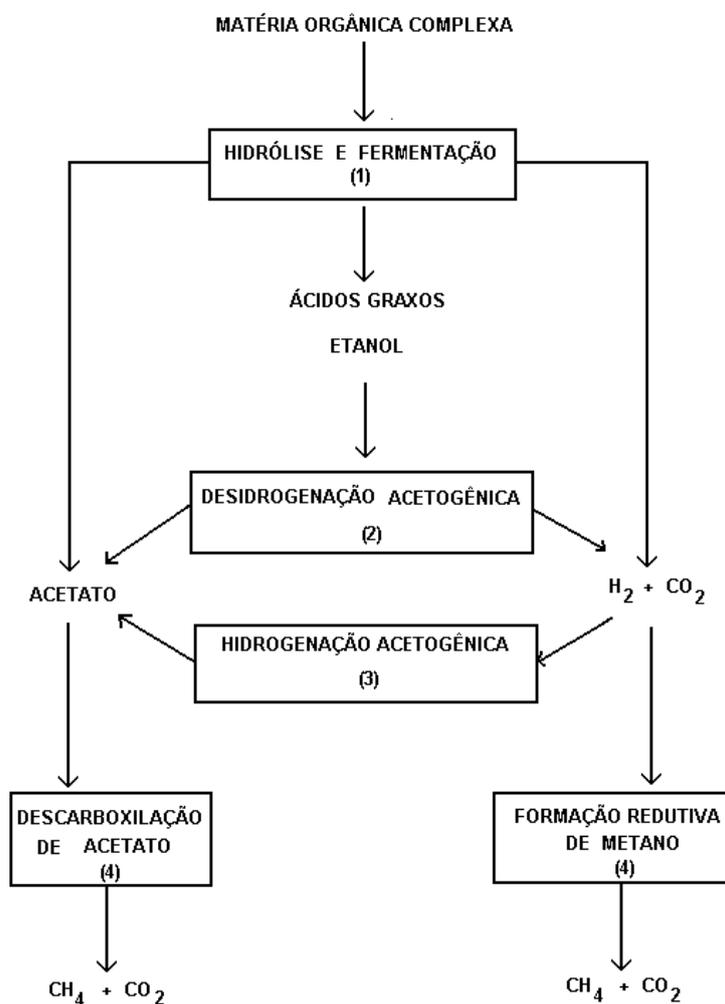


Figura 3. - Representação esquemática do processo anaeróbico com os principais grupos de bactérias: (1) hidrolíticas fermentativas; (2) acetogênicas produtoras de hidrogênio; (3) homoacetogênicas; (4) metanogênicas (Fonte: VITORATTO, 2004).

Os fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado são: a temperatura operacional do reator; tempo de residência do substrato no reator; composição do substrato (ex.: teores de lignina, carboidrato, proteínas e gordura); tamanho das partículas; pH do meio; concentração de NH_4^+-N ; concentração de produtos da hidrólise (ex.: ácidos graxos voláteis). Segundo Chernicharo (1997), tudo acontece no exterior das células. São, portanto, as mesmas bactérias que realizam as duas fases, agrupadas por esta razão em uma só fase, hidrólise e fermentação.

Essas bactérias são anaeróbias estritas ou facultativas, porém na sua maioria são anaeróbias estritas. Essa segunda fase se caracteriza, portanto, por ser um processo bioquímico pelo qual as bactérias obtêm energia pela transformação da matéria orgânica hidrolisada. Durante essa fase são produzidas quantidades consideráveis de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis. Os metabólitos finais das bactérias hidrolíticas acidogênicas são excretas das células e entram em solução no meio. As primeiras constituem uma espécie anaeróbia que formam esporos, podendo, dessa forma, sobreviver em ambientes totalmente adversos. As Bacteróides encontram-se comumente presentes nos tratos digestivos, participando da degradação de açúcares e aminoácidos. A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas, mas cerca de 1% consiste de bactérias facultativas, que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que as bactérias anaeróbias estritas são protegidas contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio. Esses passam, então, a ser substratos das bactérias acetogênicas cuja existência foi mostrada por Cunha em 1967.

Na terceira fase (acetogênese), as bactérias acetogênicas desempenham um importante papel entre a acidogênese e a metanogênese. Bactérias acetogênicas, produtoras de hidrogênio são capazes de converter ácidos graxos com mais de dois carbonos a ácidos acéticos, CO_2 , H_2 que são substratos para as bactérias metanogênicas.

Na quarta e última fase, os compostos orgânicos simples formados na fase acetogênica, são consumidos por bactérias estritamente anaeróbias, denominadas bactérias metanogênicas, que dão origem ao metano (CH_4) e ao gás carbônico (CO_2). Estas bactérias metanogênicas desenvolvem-se preferencialmente em valores de pH próximos do neutro (pH 7,0), entre 6,8 e 7,3. O fluxograma geral do processo de decomposição anaeróbio é mostrado na Figura 1, na qual a etapa final do processo de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas bactérias metanogênicas, que utilizam ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade pelo substrato e a forma de produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos, o primeiro que forma metano a partir de ácido acético ou metanol (Acetotróficas ou acetoclásticas) e o segundo, que produz metano a partir de

hidrogênio e dióxido de carbono, Hidrogenotróficas. Segundo Chernicharo (1997), além das fases descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma outra fase, dependendo da composição química da carga orgânica a ser tratada. Despejos que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase de sulfetogênese (redução de sulfato e formação de sulfetos).

As bactérias que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente que aquelas que usam ácido acético, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de transformação de material orgânico complexo. Além dos processos fermentativos que levam à produção de biogás, podem se desenvolver outros processos no reator anaeróbio. Neste não se encontra oxigênio dissolvido, mas pode haver presença de oxidantes alternativos, que permitem o desenvolvimento de bactérias que usam o catabolismo oxidativo. Estes oxidantes são o nitrato e o sulfato. O nitrato pode ser usado como oxidante, sendo reduzido para nitrogênio molecular em processo denominado desnitrificação, e o sulfato pode ser reduzido para sulfeto (CHERNICHARO, 1997).

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante esse processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforredutoras). As bactérias sulforredutoras são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, e vários compostos fenólicos. As bactérias sulforredutoras dividem-se em dois grandes grupos, bactérias sulforredutoras (BRS) que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato e bactérias sulforredutoras que oxidam seus substratos completamente até o gás carbônico.

O último processo é mais importante na prática, pois o teor de nitrato normalmente encontrado nos esgotos sanitários é baixo, mas o sulfato pode estar presente em concentrações elevadas, quer por sua presença natural na água, quer devido a processos industriais que usam formas de sulfato, por exemplo, ácido sulfúrico em

fermentações para a produção de álcool (SCHMITT, 2006). Os sulfatos devem ser evitados, uma vez que sob altas concentrações favorecem as BRS; estas competem com os demais grupos bacterianos pela utilização de substratos (ácidos voláteis, por exemplo), geram H₂S que é tóxico as metanogênicas, diminuindo a produção de metano. O gás sulfídrico além de ser corrosivo, precipita metais e gera um odor desagradável.

2.4. Tipos de Bioreatores (biodigestores) e suas aplicações

O biodigestor, além de produzir gás, limpa os resíduos não-aveitáveis de uma propriedade agrícola e gera fertilidade, é considerado por alguns como um poço de petróleo, uma fábrica de fertilizantes e uma usina de saneamento, unidos em um mesmo equipamento. Ele trabalha com qualquer tipo de material que se decomponha biologicamente sob ação das bactérias anaeróbias. Praticamente todo resto de animal ou vegetal é biomassa capaz de fornecer biogás através do biodigestor. A tecnologia da biodigestão anaeróbica tem sido comprovada como uma das mais eficiente no tratamento dos dejetos bovinos, contudo, o emprego do biogás como fonte de energia para o funcionamento dos equipamentos ainda encontra limitações de ordem tecnológicas e financeira, como já preconizava Haroim em 2000.

Ocorre que grande parte dos resíduos de animais é simplesmente jogada fora, esses resíduos podem ser fermentados e formar o biogás, uma fonte não-poluidora de energia. O biogás, ao contrário do álcool da cana-de-açúcar e de óleo extraídos de outras culturas, não compete com a produção de alimentos em busca de terras disponíveis. Afinal ele pode ser inteiramente obtido de resíduos agrícolas, ou mesmo de excrementos de animais e dos homens. Assim, ao contrário de ser um fator de poluição, transforma-se em um auxiliar do saneamento ambiental. O biogás pode ser produzido a partir do lixo urbano, como já se faz nos chamados “aterros sanitários” de quase todos os países desenvolvidos do mundo e cuja experiência é realidade em algumas cidades brasileiras. Nas propriedades agrícolas, ele pode ser produzido em aparelhos simples, os chamados biodigestores.

Com o emprego do biodigestor, aquele esterco recolhido diariamente dos estábulos e pocilgas, que muitas vezes é jogado em rios, ou então simplesmente amontoado num canto, ganha novo destino. Assim, além de produzir biogás e biofertilizante, o biodigestor resolve também o problema de saneamento da propriedade, erradicando o mau cheiro, a proliferação de moscas e diminuindo a poluição dos recursos hídricos.

Os biodigestores mais utilizados no Brasil podem ser classificados em dois grupos: os que não precisam ser abastecidos com matéria orgânica (substrato) diariamente, chamados de biodigestores em batelada (Figura 4) e os que precisam de abastecimento diário, chamados de biodigestores contínuos (Figura 1 e 2).

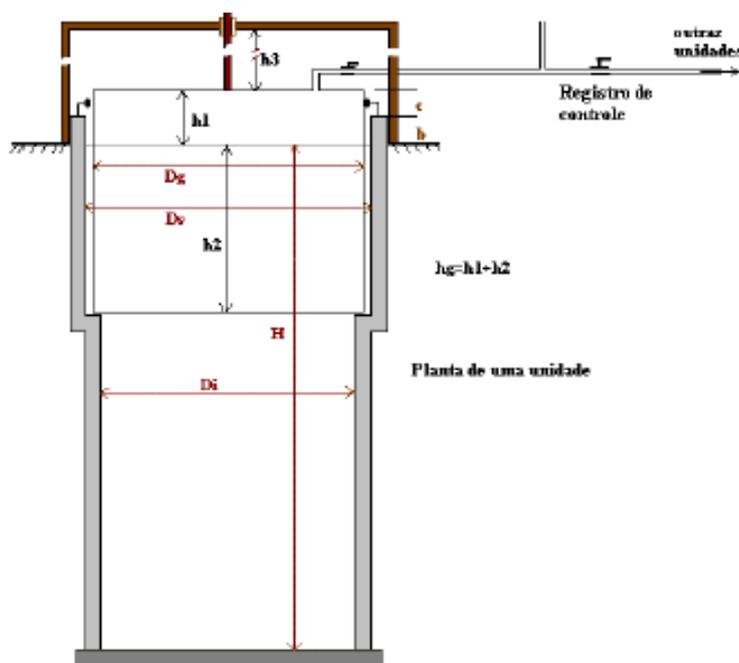


Figura 4- Biodigestor Modelo Batelada (Fonte: DEGANUTTI *et al.*, 2005)

Amaral (2004) e Angonese (2006) utilizaram o mesmo tipo de Biodigestor com as mesmas características, para a produção de biogás. Realizada de forma contínua, através de tubos PVC de 150 mm, o que evita a entrada da água da chuva e do pátio. Todo o sistema funciona por gravidade, não necessitando de bombeamento para o funcionamento das diferentes etapas. O biodigestor é formado por três tanques cilíndricos com um volume total de 50 m^3 , sendo um de 20 m^3 construído em fibra de

vidro e dois tipo reservatório de combustível (usados em postos) de 15m³ cada, construídos em aço carbono, com entrada e saída para fluxo contínuo dos resíduos.

O processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos com baixa concentração de sólidos é realizado com substrato contendo em média cerca de 5% (percentagem em peso) de sólidos totais. Os problemas de ordem técnica associados a este tipo de tratamento, estão relacionados ao estudo das configurações de reatores que possam viabilizar uma boa eficiência de transformação do material carbonáceo em um período relativamente curto de tempo. Portanto, foi estudado o processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos (RSO) com baixa concentração de sólidos em um reator anaeróbio compartimentado (RAC). O reator anaeróbio compartimentado, conforme Leite (2004), tinha capacidade unitária de 2200 litros e foi operado com tempo de retenção de sólidos de 90 dias. A eficiência de transformação média de STV foi de 75% e o biogás produzido continha em média 60% de gás metano.

Amorim *et al.*, (2004), utilizou dejetos produzidos por caprinos, em diferentes estágios fisiológicos e submetidos ao mesmo regime alimentar, nas quatro estações do ano. O objetivo foi avaliar o efeito das estações do ano sobre a digestão anaeróbia de resíduos de caprinos em biodigestores modelo batelada com volume útil de 60 L de substrato em fermentação e mantidos sob temperatura ambiente. Foram avaliadas as produções de biogás, as reduções de sólidos voláteis (SV), os potenciais de produção (m³ de biogás/kg de substrato, de estrume, de sólidos totais (ST) ou sólidos voláteis), os números mais prováveis de coliformes totais e fecais, e a composição do biogás.

O exemplo mais conhecido de reatores com crescimento bacteriano aderido, em leito fixo, são os filtros anaeróbios. Estes são caracterizados pela presença de um material de empacotamento estacionário, no qual os sólidos biológicos podem aderir ou ficar retidos nos interstícios. A massa de micro-organismos aderida ao material suporte degrada o substrato contido no fluxo de esgotos e, embora a biomassa se solte esporadicamente, é bastante eficiente (SCHMITT *et al.*, 2006).

Alguns processos são realizado em reatores anaeróbios de batelada, com tempo de detenção de sólidos variando de 250 a 300 dias originando grande produção de biogás, com cerca de 60% de gás metano, além de composto orgânico parcialmente bioestabilizado.

O biodigestor é formado basicamente de uma câmara fechada, onde o esterco (ou qualquer outro tipo de biomassa) será fermentado por bactérias anaeróbias, produzindo biogás e biofertilizante. O biodigestor deve ser projetado de forma dar condições para que essas bactérias se desenvolvam e biogás aproveitado.

Enquanto, os modelos chinês e indiano prestam-se para atender propriedades em que a disponibilidade de biomassa ocorre em períodos curtos, como exemplo aquelas que recolhem o gado duas vezes ao dia para ordenha, permitindo coleta diária de biomassa, que deve ser encaminhada ao biodigestor, o modelo em batelada (Figura 4) adapta-se melhor quando essa disponibilidade ocorre em períodos mais longos, como ocorre em granjas avícolas de corte, cuja a biomassa fica a disposição após a venda dos animais e limpeza do galpão(DEGANUTTI *et al.*, 2005).

É neste sentido que o biodigestor vem como uma forma alternativa econômica de produção e geração de energia. Fica claro que a quantidade de energia produzida pelo biodigestor é bem menor que a produzida pelas hidrelétricas, principalmente devido ao porte das hidrelétricas existentes, comparada a quantidade de biodigestores. Em compensação, os impactos sociais e ambientais causados pelo biodigestor chegam próximos de zero, pois a produção de energia é barata, diminui-se a produção de lixo doméstico e evita-se que o esterco de animais seja despejado em lugares inapropriados. Além disso, os resíduos da reação anaeróbica da matéria orgânica com as bactérias metanogênicas podem ser usados como biofertilizante.

Projetos de recuperação do biogás gerado na estação de tratamento de efluentes são diferentes do biogás gerado em aterros sanitários. No segundo caso, a quantidade de produção de biogás é maior, além de ser mais rico em metano (ALVES, 2000). Nesse sentido, os digestores anaeróbios são peças importantes na recuperação do biogás. Na maioria das vezes, uma instalação não é desenvolvida com o objetivo de gerar biogás e sim, tratar o efluente, preservando a qualidade do ar e dos corpos d'água.

2.5. Importância do biogás para o meio ambiente e os prejuízos à saúde do ser humano.

A disposição inadequada de resíduos cria vários tipos de poluição. Esterco de vaca, por exemplo, pode gerar CH_4 , CO_2 e H_2O . Apesar de ser utilizado como adubo orgânico, a taxa de produção de poluentes é rápida prejudicando o meio ambiente. Estes problemas levam à deterioração do meio ambiente e incremento de gases de efeito estufa.

Ao queimar combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) nas centrais elétricas e nos meios de transportes para produzir energia, são geradas grandes quantidades de gases como o dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_2), que associadas às gotículas de água nas nuvens, voltam à Terra sob a forma de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) – chuvas ácidas. Essas afetam não só a natureza (fauna e flora) como também aos edifícios e monumentos.

Os países mais desenvolvidos têm sido apontados como os principais responsáveis pela situação atual da atmosfera do planeta. No entanto, as estimativas realizadas nos países em desenvolvimento, localizados na região tropical, também os classifica como importantes emissores de gases de efeito estufa, uma vez que as condições climáticas dessa região aumentam em muito o potencial de emissão de gases como o CH_4 , que já contribui com 15% para o forçamento radiativo global (COTTON & PIELKE, 1995).

O controle da poluição atmosférica implica na utilização de equipamentos de remoção de poluentes, no entanto, existe um conjunto de outras medidas, como o pré-tratamento ou a substituição de matérias-primas e combustíveis e a adoção de tecnologias menos poluentes, com ganhos significativos para a qualidade ambiental. A produção de energia renovável é uma medida interessante sob o ponto de vista ambiental no que se refere à poluição global, uma vez que evita a queima de combustíveis fósseis e conseqüente emissão de resíduos poluentes na atmosfera.

A emissão de biogás para a atmosfera provoca impactos negativos ao meio ambiente e à sociedade, à medida que contribui para o agravamento do efeito estufa através da emissão de metano para a atmosfera, provoca odores desagradáveis pela emissão de gases fétidos e tóxicos, devido à concentração de compostos de enxofre

presentes no gás além de uma pequena, mas não desprezível presença de bactérias responsáveis pela digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos.

As fontes principais de emissão de metano são o tratamento de efluentes, resíduos rurais e a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários. Algumas medidas vêm sendo tomadas, Gaspar (2003) implantou um modelo de biodigestor em pequenas e médias propriedades suinoculturas na cidade de Toledo-PR, como alternativa viável para combater a contaminação dos mananciais e cursos d'água da citada região por dejetos de suínos e, ao mesmo tempo, através da produção de biogás e biofertilizante, agregar valor às propriedades criadoras de suínos. Essa preocupação se estende e pode ser aplicada a outros criadouros: bovinos, suínos, avícolas, evitando-se assim a poluição ambiental.

A biodigestão anaeróbia representa uma alternativa para o tratamento de resíduos, pois além de permitir a redução do potencial poluidor e dos riscos sanitários dos dejetos ao mínimo, promove a geração do biogás utilizando como fonte de energia alternativa e permite a reciclagem do efluente, podendo ser utilizado como biofertilizante (AMARAL, 2004).

A preocupação com a poluição do ar é mundial. O gás carbônico (CO₂) incide negativamente devido aos problemas causados por sua excessiva emissão e contribuição ao efeito estufa, sendo inclusive motivo de tratado entre diversos países, com o objetivo de reduzir sua emissão. O metano, por sua vez, possui um potencial de aquecimento global (GWP) 21 vezes maior do que o CO₂, como se observa na Tabela 2, que apresenta os principais gases do efeito estufa, tempo de vida, GWP e a atual contribuição de cada gás para o efeito estufa (RANZI & ANDRADE 2005).

Tabela 2- Os principais gases de efeito estufa e seus respectivos potenciais de aquecimento global –GWP.

<i>Composto</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Vida</i>	<i>GWP(100 anos)</i>	Contribuição
Dióxido de Carbono	CO ₂	n.d	1	55%
Metano	CH ₄	12	21	15%
Óxido Nitroso	N ₂ O	120	310	6%
Ozônio	O ₃	1 mês	n.d	n.d
CFCS	n.d	n.d	n.d	17%

Fonte: RANZI & ANDRADE (2005)

Além da poluição ambiental, os gases se não forem bem monitorados causam doenças e prejudicam a qualidade de vida humana. Esta degradação ameaça a saúde humana e a qualidade de vida, além de afetar o equilíbrio ecológico e a diversidade biológica.

2.6. Biogás : Fonte de energia alternativa

Há estudos que permitem prever que por volta do ano 2030 haverá uma aguda escassez de petróleo, com seu correspondente encarecimento. A elevação do preço dos combustíveis deverá reduzir a competitividade industrial dos países que não tenham desenvolvido fontes alternativas de energia (OLIVEIRA & COSTA, 2002).

A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século XXI incentiva as discussões sobre novas fontes de energia. A sociedade moderna ainda é muito dependente do petróleo (GONÇALVES, 2005).

O biodiesel é um combustível renovável formado por monoésteres de ácidos graxos não tóxicos e biodegradáveis, sendo uma alternativa ao petrodiesel, apresentando vantagens ambientais, econômicas e sociais (RAMOS, 2003). O biodiesel reduz significativamente a emissão de gases, como partículas de carbono e monóxidos de carbono (FELIZARDO, 2003); possibilita a redução de importações de petróleo e diesel refinado, além de gerar trabalho, principalmente no setor primário, pelo cultivo de plantas oleaginosas (COSTA, 2000). Esse produto gera como resíduo a glicerina. Assim, uma das alternativas para o aproveitamento desse material é a produção de biogás, com vistas à geração de energia. Graças ao seu alto teor de carbono facilmente degradável, a glicerina possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbica em biodigestores, quando associada a resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio (ROBRA, 2006).

A digestão anaeróbia de matéria orgânica, é uma das tecnologias atualmente disponíveis capaz de contribuir para a redução da poluição ambiental e, ao mesmo tempo, valorizar novos produtos. Este processo pode ser sumariamente descrito como uma conversão microbiológica da matéria orgânica numa mistura essencialmente composta por metano e dióxido de carbono, que pode ser utilizado como combustível (OLIVA, 2002). O metano é um gás incolor, altamente combustível, queimado com

chama azul lilás, sem deixar fuligem e com um mínimo de poluição (DEGANUTTI *et al.*, 2005).

Os resíduos de origem animal constituem elevada proporção da biomassa, e sua utilização em sistemas de reciclagem é de extrema importância sob aspectos econômicos e ambientais. A digestão anaeróbia é um dos vários processos existentes para o tratamento dos resíduos e constitui-se em método bastante atrativo, pois promove a geração do biogás, como fonte de energia alternativa e do biofertilizante (SAHA, 1994).

Nesse sentido, o desenvolvimento e a prática de alternativas tecnológicas com vistas à geração de energia a custos reduzidos podem gerar impactos socioeconômicos positivos. Uma das alternativas tecnológicas mais promissoras diz respeito ao aproveitamento da biomassa para geração de energia, que propicia uso mais racional dos recursos disponíveis na exploração agrícola, reduz a transferência de renda para outros agentes e diminui a dependência de fontes externas de energia (ESPERANCINI *et al.*, 2007).

No meio rural, em função da natureza da atividade e da disponibilidade de recursos energéticos o biogás apresenta uma alternativa viável e pode contribuir para a redução de custos de produção (OLIVA 2002).

2.7. Vantagens e Aplicações do biogás

O Brasil é um país com tradição no uso de fontes renováveis de energia, onde se destaca o uso da energia hidrelétrica como sendo responsável pela maior parcela (acima de 80%) de toda geração de eletricidade. Em segundo lugar, o etanol proveniente da cana-de-açúcar, o qual é utilizado como mistura na gasolina ou puro, substituindo a gasolina (derivada do petróleo). Por outro lado, existe ainda em desenvolvimento tecnológico, com pouco aproveitamento prático, um enorme potencial de fontes renováveis de energia, destacando-se entre elas a energia solar, eólica e biomassa (COLDEBELLA *et al.*; 2008).

De um modo geral, a digestão anaeróbia no tratamento de efluentes possui as seguintes vantagens (adaptado de VON SPERLING, 1995):

- Baixo custo de implantação;
- Elevada sustentabilidade do sistema. Pouca dependência de fornecimento de energia, peças e equipamentos de reposição;
- Simplicidade operacional, de manutenção e controle;
- Baixos custos operacionais;
- Adequada eficiência na remoção das diversas categorias de poluentes (matéria orgânica biodegradável, sólidos suspensos, nutrientes e patogênicos);
- Pouco ou nenhum problema com a disposição do lodo gerado no sistema;
- Baixos requisitos de área;
- Possibilidade de aplicação em pequena escala (sistemas descentralizados) com pouca dependência da existência de grandes interceptores;
- Fluxograma simplificado de tratamento;
- Elevada vida útil;
- Ausência de problemas que causem transtorno à população vizinha;
- Possibilidade de recuperação de subprodutos úteis, como biofertilizante, visando sua aplicação na fertilização de culturas agrícolas; e o biogás, um gás combustível de elevado teor calorífico.

Em feiras livres e centrais de abastecimento são produzidas quantidades bastante significativas de resíduos sólidos, com características favoráveis ao aproveitamento integral em processo de bioestabilização anaeróbia. O processo de bioestabilização é realizado em reatores anaeróbios de batelada, com tempo de detenção de sólidos variando de 250 a 300 dias originando, como produtos finais, o biogás, com cerca de 60% de gás metano, além de composto orgânico parcialmente bioestabilizado (LEITE *et al.*, 2003).

De acordo com alguns estudos (CENBIO, 2000), parte do metano é injetada nos digestores para catalisar o processo de digestão anaeróbica e o restante é queimado em *flare*, para reduzir os impactos da emissão dos gases. Uma alternativa para a queima em *flare* é a conversão do biogás em energia elétrica através da queima em motores, e atualmente, surge a opção de microturbinas. O aproveitamento energético de um resíduo

do processo de tratamento objetiva a melhoria do desempenho global do mesmo, reduzindo a emissão de gases efeito estufa, colaborando para aumentar a eficiência energética global da estação de tratamento e, conseqüentemente, a viabilidade do saneamento básico no País.

A tecnologia de biodigestão anaeróbia de dejetos animais, principalmente de suínos, apresenta diversas vantagens. Uma delas é a produção de biogás e biofertilizantes, produtos de elevado valor agregado, redução da poluição dos recursos hídricos, facilidade de implantação e operação, e diminuição com relação ao consumo de lenha (GASPAR, 2003).

No experimento realizado por Deganutti *et al.*,(2005) em termos práticos foi comprovado uma relação comparativa de equivalência de 1 metro cúbico de biogás com os combustíveis usuais:

1 m³ de biogás corresponde:

- 0,61 litros de gasolina
- 0,57 litros de querosene
- 0,55 litros de óleo diesel
- 0,45 kg de gás liquefeito
- 0,79 litros de álcool combustível
- 1,538 kg de lenha
- 1,428 kwh de energia elétrica

Para uma família de 5 (cinco) pessoas em termos de uso caseiro tem-se: para a cozinha 2,10 m³, para iluminação 0,63 m³, para geladeira 2,20 m³, para banho quente 4,00 m³, sendo o total de biogás necessário 8,93 m³ (por dia). Essa quantidade de gás corresponde a ¼ de um botijão de gás de 13 kg e pode ser obtida com a produção de esterco de 20 a 24 bovinos.

Atualmente, as nações, em quase sua totalidade, são dependentes dos combustíveis derivados do petróleo e da energia elétrica para gerar energia térmica e mecânica. No Brasil, devido à disponibilidade de recursos hídricos para geração de energia elétrica, essa tem sido largamente empregada em unidades de aquecimentos industriais e domésticas. O petróleo, não sendo uma forma renovável de energia e

mediante a tendência de elevação de preço no mercado mundial, bem como a energia elétrica, não sendo disponível no meio rural das regiões mais remotas, conduzem ao desenvolvimento e utilização de novas formas energéticas, sobretudo as renováveis. O Clube de Bolonha, em sua quarta reunião sobre combustíveis, em novembro de 1992, concluiu como sendo uma das mais viáveis opções de fonte de energia para a agricultura o uso de combustíveis obtidos da biomassa. O modelo energético brasileiro recomenda a diversificação de formas energéticas, priorizando, sobretudo, a existência de tecnologia disponível no País, evitando ao máximo a dependência externa (SILVA, 2005).

A utilização do biogás disponível na propriedade, segundo Oliva (2002), a eficiência energética apresenta-se como um dos tópicos centrais para a conservação de energia, constituindo-se numa variável resultante da interação de diversos fatores econômicos, políticos e sociais. Por isso mesmo, ela é influenciada diretamente por mudanças estruturais na economia caracterizadas por alterações nos padrões tecnológicos e no conteúdo energético do sistema produtivo como um todo. Além disso, fatores como o uso racional da energia, as fontes de energia disponíveis, hábitos de consumo e padrão de vida das populações também produzem alterações nos níveis de eficiência energética.

Segundo Deganutti *et al.*, (2005), a idéia da produção de biogás em propriedades rurais, indiferentemente de suas dimensões, em última análise, se associa a um quádruplo objetivo, ou seja:

a) Proporcionar maior conforto ao rurícola permitindo-lhe dispor de um combustível prático e barato que tanto poderá ser usado para fins de calefação e iluminação, como ainda para acionar pequenos motores estacionários de combustão interna.

b) Contribuir para a economia do consumo de petróleo, pois o biogás é um combustível proveniente de fontes alternativas.

c) Produzir biofertilizante que é um resíduo rico em húmus e nutrientes, utilizado na fertilização do solo, para aumentar a produtividade dos cultivos face ao seu baixo custo de obtenção.

d) Contribuir para a preservação do meio ambiente pela produção de biogás, o que consiste na reciclagem de dejetos e resíduos orgânicos poluentes.

Segundo Gaspar (2003), com relação ao biogás, um dado importante a ser computado na análise da capacidade calorífica é que enquanto um barril de petróleo custava aproximadamente US\$ 21,57 (valor em maio de 2002), um metro cúbico de biogás apresenta um custo mínimo. Um metro cúbico de biogás, oriundo de um biodigestor corretamente instalado e operado, custa bem menos ao produtor; pois a matéria-prima para a produção do biogás representa apenas o custo normal, que o criador tem de manter o animal vivo e saudável (vacinas, rações, estrebarias, pocilgas). Examinando os dados da Tabela 3, conforme Barreira (1993), percebe-se que, no caso dos dejetos suínos como matéria-prima, a produção de 1m³ de biogás requer somente 12 kg de dejetos suínos. Assim, a produção de um suíno, cerca de 2,25 kg de dejetos/dia, são necessários cerca de 5 animais para a produção de 12 kg/diários de dejetos, com conseqüente produção de 1m³ de biogás.

Tabela 3- Quantidade de material em kg para produção de 1m³ de biogás

<i>MATERIAL</i>	<i>QUANTIDADE</i>
Esterco fresco de vaca	25 kg
Esterco de suíno	12 kg
Esterco seco de galinha	5 kg
Resíduos vegetais	25 kg
Lixo	20 kg

(Fonte: BARRERA 1993)

As diversas características favoráveis dos sistemas anaeróbios, segundo Schmitt (2006), são passíveis de serem operados com elevados tempos de retenção de sólidos e baixíssimos tempos de detenção hidráulica, conferem aos mesmos um grande potencial para a sua aplicabilidade em tratamentos de águas residuárias de baixa concentração. São também tecnologias simples e de baixo custo, com algumas vantagens quanto à operação e à manutenção dos processos anaeróbios, apresentados na Tabela 4.

A tecnologia da biodigestão anaeróbia tem sido comprovada como uma das mais eficiente no tratamento dos dejetos de bovinos, contudo, o emprego do biogás como fonte de energia para o funcionamento dos equipamentos ainda encontra limitações de ordem tecnológica (HARDOIM, 2000).

O biogás produzido em biodigestores rurais normalmente é armazenado a baixa pressão em gasômetros e vem sendo utilizado por meio da combustão em equipamentos para geração de calor, como queimadores de fogões, fornalhas, campânulas de aquecimento, etc.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios

<i>VANTAGENS</i>	DESVANTAGENS
<ul style="list-style-type: none">• Baixa produção de sólidos;• Baixo consumo de energia;• Baixa demanda de área;• Baixos custos de implantação;• Produção de metano;• Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses;• Tolerância a elevadas cargas orgânicas;• Aplicabilidade em pequena e grande escala;• Baixo consumo de nutrientes.	<ul style="list-style-type: none">• As bactérias anaeróbias são suscetíveis à inibição por um grande número de compostos;• A partida do processo pode ser lenta na ausência de lodo de sementeira adaptado;• Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária;• A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas;• Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis;• Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável;• Remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatória.

(Fonte: Schmitt 2006)

A quantidade de dejetos produzidos pelos animais varia em função da ração consumida, do regime de criação, espécie e desenvolvimento do animal. O sistema de criação também determinará a quantidade total de dejetos produzidos, incluindo não apenas as fezes e urina dos animais como também a água desperdiçada nos bebedouros e na higienização das instalações, os resíduos de ração, pêlos e poeira (AMORIN, 2004).

Existe uma grande variação nos dados publicados quanto à produção de biogás de resíduos de vários animais, por exemplo, a produção de biogás poderá ser de 0,04 m³ de biogás/kg de esterco bovino, conforme Amaral *et al.*,(2002) foi verificado a

eficiência da biodigestão de dejetos de aves na produção de biofertilizante de maior qualidade microbiológica pela redução dos valores de coliformes totais e fecais, apresentados na tabela 5 (TAIGANIDES , 1977).

Tabela 5. Diferentes substratos para biodigestores e sua conversão em biogás

	<i>Gado-Leite</i>	<i>Gado-Corte</i>	<i>Suínos</i>	Frango
Produção de Esterco(kg/dia)	39	26	23	27
Sólidos Totais(kg/dia)	4,8	3,4	3,3	7,9
Sólidos Voláteis(kg/dia)	3,9	2,7	2,7	5,9
Eficiência Digestiva(% de SV)	35	50	55	65
Produção de Biogás(m ³ /kg)	0,29	0,42	0,45	0,53
Produção de Biogás(m ³ /454 kg de animal / dia)	2,54	2,44	2,67	6,88

(Fonte: TAIGANIDES, 1977)

Para Silva e Campos (2008) foi comprovado em poços de biodigestores a concentração de metano produzindo em média de 52% á 58% para produção de energia elétrica através da avaliação da produção e qualidade do gás para a geração de energia em um aterro sanitário em São Paulo. Foram monitorados parâmetros de qualidade do biogás, pressão exercida pelo sistema e volume de gás extraído. A partir do acompanhamento desses parâmetros, foram feitas três análises em diferentes situações que pudessem explicar o comportamento dos parâmetros: uma análise com poços em diferentes profundidades e duas análises a caráter de comparação: (a) poços conectados ao sistema de captação por extração ativa; e (b) poços não conectados ao sistema de captação, com extração passiva. Os resultados demonstraram que poços em profundidade intermediária apresentam as maiores produções e qualidade do gás e poços com extração passiva em relação à ativa tiveram diferenças significativas dos parâmetros acompanhados.

A análise da eficiência energética permite o estudo da evolução da demanda e suprimento de energia, dos hábitos de consumo e das alterações efetuadas na economia

e na sociedade. No estado do Paraná, o meio rural possuem 31,3% dos transformadores da companhia de energia do estado o que corresponde a 21,8% da potência instalada. E o consumo de energia da área rural corresponde a 7,70%. Devido à redução dos preços das *commodities* agrícolas decorrentes de um mercado cada vez mais globalizado, o agricultor tem como única opção à redução dos custos de produção, uma alternativa seria a redução do uso de insumos tais como a energia. O objetivo do trabalho feito por Oliva (2002), foi avaliar o consumo de energia com relação à força motriz utilizada em uma propriedade, por meio da utilização do biogás disponível na propriedade.

De uma forma geral, a geração de energia elétrica a partir de biogás apresenta as seguintes vantagens, para a sociedade: aumento da oferta de energia elétrica; geração descentralizada, próxima aos pontos de carga; melhorar economicamente o processo de tratamento de esgoto (e dos aterros sanitários), aumentando a viabilidade do saneamento básico (FREIRE, 2000).

O conhecimento para produção de biogás aproveitando outros resíduos como a glicerina bruta requer estudos, seja no aproveitamento da matéria-prima, no desenvolvimento do biodigestor ou aproveitamento dos produtos gerados, no entanto toda a tecnologia já desenvolvida para a produção de biogás deve ser aliada as necessidades atuais.

Partindo-se desse contexto, este trabalho objetiva estudar o uso da glicerina residual como co-substrato no processo da biodigestão, junto com estrume de gado, e seu potencial para produção de biogás em escala de laboratório e possivelmente estender ao mercado.

2.8. Modelos Matemáticos

O processo de digestão anaeróbia é um processo complexo que envolve múltiplas etapas, que são por grupos de bactérias, que utilizam vários substratos e levam a formação de diferentes produtos. É essencial a existência de um balanço dinâmico entre os substratos e os produtos, de maneira tal que a etapa metanogênica, considerada a etapa limitante atue em sua máxima velocidade.

Devido a esta complexidade, foram desenvolvidos alguns modelos matemáticos nos quais são introduzidos algumas simplificações, representando o sistema anaeróbio como um processo de uma única etapa, em que só considera o passo limitante sinalizado pela degradação dos ácidos graxos voláteis (AGV), e mais duas etapas, onde a primeira as bactérias transformam compostos solúveis em AGV, e outro as bactérias metanogênicas levam os AGV a metano e dióxido de carbono.

Esses modelos não consideram todas as etapas, nem tampouco todos os possíveis componentes envolvidos no processo e que em alguns casos podem causar inibição, como o amônio que está presente em substrato com elevada composição de proteínas. Assim, os modelos presentes na bibliografia representam matematicamente sempre parte do que ocorre nos complexos sistemas biológicos. A seguir será descrito uma revisão dos modelos existentes na bibliografia.

No caso dos resíduos sólidos, a etapa hidrolítica pode ser limitante, ao conter compostos complexos e insolúveis, cuja degradação depende de sua estrutura, dos tipos de bactérias presentes e as eficiências das condições de operação (temperatura e pH) nos reatores. Por outra parte, no caso dos resíduos biológicos, cuja carga de sólidos, não é possível determinar o perfil de concentração dos micro-organismos pois a separação das populações bacterianas dos resíduos sólidos é muito difícil.

Nas Modelagens Matemáticas é considerado que a etapa hidrolítica se pode modelar por meio de uma cinética de primeira ordem sendo a equação básica:

$$\frac{dS}{dt} = -k \times S \quad (1)$$

Onde,

k = constate de velocidade

S = concentração do substrato

E neste caso, se deve determinar o valor de k para cada substrato considerado.

Outra expressão utilizada e pelo modelo de Monod considera apenas um substrato contendo o modelo e cuja expressão básica é:

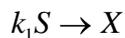
Fazendo um balanço geral pode-se escrever:

Substrato \rightarrow Produtos + Células + substrato gasto em manutenção celular

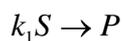
$$S = P + X + m$$

De forma a atender modelos matemáticos algumas considerações devem ser feitas:

O substrato pode resultar em células, assim tem-se:



O substrato pode resultar em produtos tem-se:



Levando em conta que a taxa de crescimento celular é diretamente proporcional a concentração celular tem-se:

$$\frac{dx}{dt} = \mu_x * X, \text{ mas como : } \mu_x = \frac{\mu_{\max} \times S}{K_m + S} \quad (\text{equação de Monod}) \quad (2)$$

Levando em conta que o rendimento do substrato em relação s células é igual a taxa de crescimento celular pelo substrato tem-se:

$$y_{x/s} = \frac{dX}{-dS}$$

Da mesma forma o rendimento do substrato em relação ao produto é igual a taxa da formação de produto pelo substrato tem-se:

$$y_{p/s} = \frac{dP}{-dS}$$

Da mesma forma o rendimento do substrato em relação ao produto é igual a taxa da formação de produto pelo crescimento celular tem-se:

$$y_{p/x} = \frac{dP}{dX}$$

De modo geral conclui-se que:

$$Y_{x/s} = \frac{dx/dt}{ds/dt} \quad (3)$$

Onde,

X = concentração das células ou microbiana, contendo sólidos suspensos voláteis(SSV).

S = concentração do substrato

y = Coeficiente de rendimento.

μ_{\max} = velocidade específica máxima de crescimento(g/g*h)

k_s = constante de saturação(g/mL)

Rearranjando a equação 3 na equação 1 tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{y_{x/s}} \times \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

Substituindo a equação 4 na equação 2 tem-se:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{y_{x/s}} \times \frac{\mu_{\max} \times S}{k_m + S} \quad (5)$$

Podendo-se chegar ao modelo clássico de Monod adequado ao consumo de substrato durante o processo metabólico:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{X}{y_{x/s}} \times \frac{\mu_{\max} \times S}{k_m + S} \quad (6)$$

Este modelo pode ser aplicado só no caso de substratos solúveis, já que é indispensável conhecer a concentração da biomassa e a sua variação no tempo, o que não é possível para o caso de resíduos sólidos.

No caso acima não se considerou o fenômeno de inibição, o qual pode incorporar-se através dos modelos de inibição competitiva, não competitiva entre outros, dependendo do sistema a ser estudado (CHAMY *et al.*, 2003). Esses modelos incluem termos correspondentes a concentração do inibidor (I) e a constante de inibição (k_i), existindo várias expressões entre as quais tem-se (CHAMY *et al.*, 2003; BORZANI *et al.*, 2001):

Equação de Inibição Competitiva :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \times S}{k_s \left(1 + \frac{1}{k_I}\right) + S} \quad (7)$$

Equação de Inibição não Competitiva :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \times S}{-k_s + S \left(1 + \frac{1}{k_I}\right)} \quad (8)$$

Equação de Inibição por substrato :

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \times S}{k_s + S \left(1 + \left(\frac{S}{k_I}\right)^n\right)} \quad (9)$$

Onde,

n = Constante empírica de primeira ordem de inibição.

Quando é reconhecido o caso da inibição por algum substrato, tem que se utilizar um modelo que considere a inibição, há vários, entre eles o de Haldane:

$$\mu = \frac{1}{1 + \frac{k_s}{S} + \frac{I}{k_I}} \quad (10)$$

Com o mesmo propósito, também é conhecido o modelo, quando se aplica a fase acidogênica do processo de digestão anaeróbia, assumindo uma inibição do tipo competitiva de AGV, de acordo com a seguinte expressão (CHAMY *et al.*, 2003):

$$\mu = \frac{S}{k_s + S} \times \frac{k}{k_I + 1} \quad (11)$$

Outro Modelo introduzido para modelagem de sistemas anaeróbios, é aplicado em digestores contínuos agitados e considera uma forma expandida do modelo de Monod :

$$\mu = \mu_{\max} \times \frac{S/S_0}{k + S/S_0} \quad (12)$$

Onde,

S = concentração do substrato na saída do reator

S₀ = concentração do substrato na entrada do reator.

O modelo a seguir se aplica geralmente a produção de metano, de maneira que :

$$B = B_0 \times \left(1 - \frac{k}{TRH \times \mu_{\max} - 1 - k} \right) \quad (13)$$

Onde,

TRH = tempo de retenção hidráulico (volume do reator / fluxo de alimentação)

B = volume de metano produzido por massa da demanda química de oxigênio (DQO) analisada no reator.

Também é possível expressar os modelos em função de algum produto facilmente quantificado, como é o caso do metano. Assim, é o modelo de Monod sem inibição pode se escrever em termos de produtividade de metano:

$$q = \frac{\mu}{\gamma} = q_{\max} \times \frac{S}{k_s + S} \quad (14)$$

Onde,

q = produtividade de metano

q_{\max} = produtividade máxima de metano, que considera a flora bacteriana a sua máxima velocidade específica de crescimento.

Chamy *et al.* (2003) trabalhando especificamente com cinco tipos de resíduos sólidos industriais de diferentes origens (procedente da fabricação de cerveja, resíduos de chá e café instantaneos, resíduos da indústria de beneficiamento de cogumelos e de salmão) procurou estabelecer um modelo cinético generalizado (MCG) para quando não é possível identificar o composto inibidor do processo anaeróbio, o que ocorre na maioria dos casos. Neste caso, os autores assumiram uma concentração do inibidor seria proporcional a concentração do substrato alimentado. Os resíduos com que se ajustou o modelo foram selecionados a fim de considerar as mais diversas características nutricionais em que se possa trabalhar.

O modelo MCG supõe que exista um fator de afinidade entre o inibidor e o micro-organismo (tipo inibição competitiva), resultando o seguinte modelo:

$1 - \frac{q}{q_0} = \frac{S}{K + S}$	(15)
---------------------------------------	------

Onde,

q = produtividade específica de metano, LCH₄/ gSV * d

q_0 = produtividade máxima em ausência de inibição, LCH₄/ gSV * d

S = quantidade de substrato, % p/ V de sólidos totais.

k = constante de afinidade, % p/ V.

Dessa forma, o modelo matemático escolhido para o referido trabalho, foi o modelo que não se considerou o fenômeno de inibição segundo Chamy *et al.*, (2003), que mais a frente será descrita toda sua modelagem e avaliação cinética Fenomenológica do processo de produção do biogás.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no laboratório de Microbiologia Industrial e de Bioprocessos do Departamento de Engenharia Química da UFPE e consistiu em coletar a matéria prima, vidraria, equipamentos, preparar os meios para a fermentação e executar as análises inerentes ao processo. A pesquisa teve várias etapas que serão descritas a o longo deste capítulo.

4.1- Pesquisa das condições ideais.

4.1.1- Inóculo

Os inóculos consistiram em dejetos bovinos como fonte de bactérias metanogênicas. Esse material foi cedido pelo Matadouro de Paulista era recolhido fresco e conservado sob condições de extração em caixa térmica (ISOPOR) até o momento do inóculo. A glicerina utilizada foi P.A (glicerol) marca Vetec.

4.1.2- Concentração do Inóculo e Substrato

Para dar início ao processo de pesquisa para obtenção de metano a partir de dejetos bovinos em meio nutritivo com concentração de glicerina, foi necessário pesquisar a concentração do inóculo (dejeito bovino) e da glicerina. Para isso foram utilizados vidros de penicilina de 50 mL como biorreatores, hermeticamente fechados e dotados de seringas de 10 mL (Figura 5).

Nesses biorreatores foram colocados o meio de cultura composto por glicerina comercial em concentrações variáveis (20%, 25%, 30% e 40% M/M), solução de sais minerais ou nutritiva. Os biorreatores foram acondicionados na estufa de cultura modelo 002 CB, marca FANEM LTDA, sob temperatura de 35° C (Figura 6) por 10 dias em média. O produto obtido, biogás, foi avaliado volumetricamente.

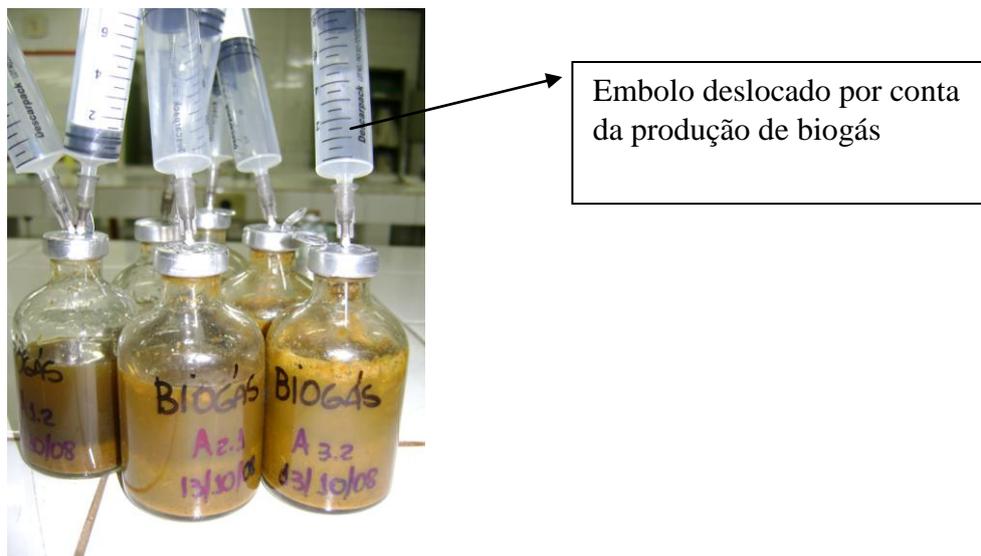


Figura 5- Biorreator em Microescala utilizados na produção de biogás.



Figura 6- Estufa de acondicionamento dos biorreatores.

4.1.3- Preparação do Meio de Cultura

A solução de nutrientes foi preparada em água destilada utilizando-se para um 1L: K_2HPO_4 (Fosfato dibásico de potássio) - 2g; KH_2PO_4 (Fosfato monobásico de potássio) - 20g; Uréia - 3,5g; Glicerina P.A(Glicerol) - 20%, 25%, 30% 40% (M/M).

4.1.4- Estudo do efeito do pH no processo de produção de metano

Apesar da literatura sugerir, o pH neutro, em torno de 7,0, estudou-se o efeito do pH no processo. Dessa forma, na preparação do meio de cultura, ao analisar o pH original, estava-se em pH 5,8. Este pH foi utilizado como uma das variáveis de trabalho.

Segundo Hobson & Stewart (2005); Kozloski (2002); Kamra (2005) o pH deveria ficar entre 6,0 e 7,0. Assim ao meio de cultura original foi adicionado 5mL de KOH a 10N, ficando este meio em pH 6,6, ficou estabelecido a segunda variável de trabalho.

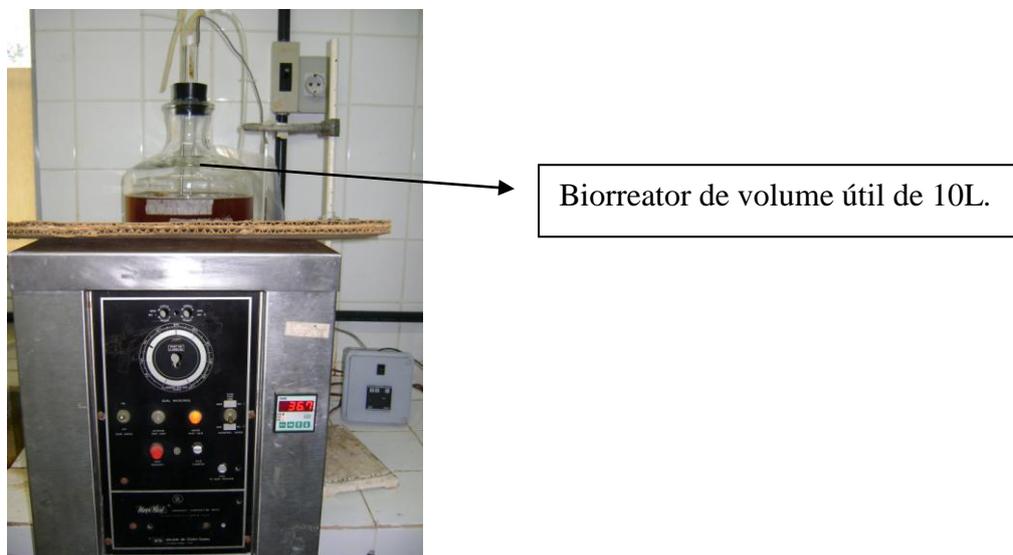
Para Soares (1997) e Chernicharo (1997) o pH não pode estar abaixo de 6.0 e acima de 8.0. Para obter a terceira variável de trabalho, foi adicionado 10mL KOH a 10N no meio de cultura original obtendo-se pH 8,0.

4.1.5- Temperatura

Os experimentos foram conduzidos á temperatura de 35° C.

4.2-Processo no biorreator

Após obter as melhores condições nos vidros de penicilina, o melhor resultado foi repetido em um biorreator de volume útil de 10 L com solução nutritiva e 20% de glicerina, em banho-maria monitorado em temperatura constante de 35° C (Figura 7).



Biorreator de volume útil de 10L.

Figura 7- Montagem experimental de Biorreator (unidade de bancada)

4.2.1- Produção de Biogás

A produção do biogás foi avaliado inicialmente através do deslocamento do embolo da seringa, seguida de uma análise qualitativa pelo Kit biogás da Embrapa (Figura 8).



Figura 8- Kit biogás EMBRAPA

4.3. Estudo Cinético

Para avaliar as melhores condições da produção de biogás admitiu-se variáveis de interesse como: concentração de inóculo, pH e glicerina. Assim, como parte do treinamento para compreensão do uso dessa ferramenta estatística, foi realizado um estudo sobre o cultivo de micro-organismos presentes no excremento bovino visando a definição das melhores condições para produção de metano e consumo de glicerol.

4.3.1. Micro-organismos

Os micro-organismos a serem utilizados no trabalho foram àqueles presentes no excremento bovino fresco.

4.3.2. Meio de cultura

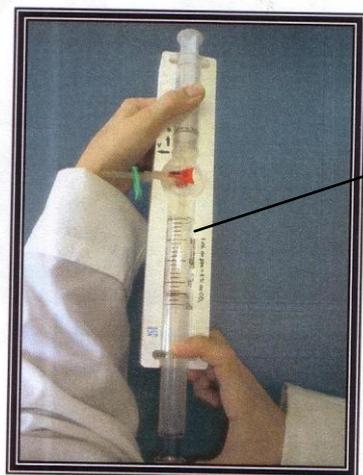
O meio de cultura utilizado:

- K_2HPO_4 (Fosfato dibásico de potássio) - 2g
- KH_2PO_4 (Fosfato monobásico de potássio) - 20g
- $(NH_2)_2CO$ (Uréia) – 3.5g
- $C_3H_8O_3$ - Glicerina P.A(Glicerol) – 20%(M/M), 25%(M/M), 30% (M/M) e 40%(M/M) como fonte de carbono.
- Água destilada- 1L

4.4. Fase gasosa

As metodologias colorimétricas de análise foram realizadas em cartela de cores e por coloração visual ou fotocolorímetro. Sendo realizada as análises pelo Kit biogás EMBRAPA, na seringa de vidro com solução de Pré-tratamento 2 (Figura 9). A

determinação de CO_2 realizada pela adaptação de método de Orsat. A diferença entre o resultado de CO_2 é a estimativa de metano presente.



Análise da amostra de Biogás por estimativa. Quantidade de Metano e de Dióxido de Carbono misturadas a solução de Pré-Tratamento 2.

Figura 9- Análise do Biogás

4.4.1 Coleta das amostras

Nas amostras de ensaio nos vidros de penicilina de 50 ml foi coletado o biogás, retirando as seringas de cada amostra. Para a análise de H_2S foram retirados amostras de 5mL e 20mL para a análise de CO_2 e metano. Após a análise, foi anotado os resultados e transferidos para uma tabela com a finalidade do estudo cinético.

4.4.2 Quantificação do biogás

Foi determinado a quantidade de Ácido Sulfídrico(H_2S) e Gás Carbônico(CO_2) e metano.

4.5. Condições dos experimentos

A definição dos valores para cada nível das variáveis visaram a contenção de condição supostamente ótima de crescimento desse micro-organismo. Assim, os níveis foram definidos a partir da Tabela 6. Os experimentos e medidas experimentais foram realizados como descrito anteriormente.

Tabela 6. Valores estabelecidos para os níveis das variáveis de trabalho.

<i>Variáveis de Trabalho</i>	<i>Níveis de Trabalho</i>		
	-1	0	+1
pH	5,8	6,6	8,0
Concentração de inóculo(g/l)	10%	20%	30%
Concentração inicial da glicerina	20%	25%	30% e 40%

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre os seguintes tópicos: a) Produção de biogás em cada amostra em mL ao deslocar o êmbolo da seringa ; b) Efeito do inóculo; c-) Efeito da concentração de glicerina ; d-) Efeito do pH; e-) Análise do Quantitativo do Metano em cada amostra contido no biogás. Todos sob temperatura de 35° C baseados nos resultados de Souza *et al.*, (2005) que descreve o melhor desempenho na produção de biogás a esta temperatura.

5.1. Efeito do substrato em pH 5,8 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e concentração de inóculos (dejetos bovinos) 10%(A1,B1,C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).

Neste ensaio foi pesquisado o efeito da concentração do substrato com solução de nutrientes em pH 5,8 em várias concentrações de inóculo. Na primeira etapa analisou-se o volume de biogás produzido (Figura 5) e na segunda, quantificou-se os percentuais gasosos componentes do biogás.

Analisando-se a figura 10, verificou-se que a produção de Biogás em mL, foi mais acentuada nas amostras A1, A2 e A3 com a concentração de 20% de glicerina, chegando ao seu máximo na amostra A3 com 42 mL, cujo inóculo 30% (M/M), obteve maior produção de biogás visto que, apenas o inóculo também produz biogás como já indica a literatura. Robra *et al.*, (2006), utilizou dejetos bovinos em biodigestor laboratorial tipo UASB, com 5% de glicerina e obteve 45% de produção de biogás na média de 15 dias. Já TARRENTO & MARTINEZ(2006), utilizou 8% de inóculo (dejetos bovinos e suínos) e obteve uma média de 50% à 60% de metano em período de aproximadamente 60 dias. Por isso, para melhorar o desempenho no experimento na produção do biogás, foi utilizado como parâmetro mínimo de substrato a porcentagem de 20%(M/M) de glicerina.

Observando-se as séries B com concentração de glicerina de 25%(M/M), a amostra B3 produziu 26 mL de biogás, com inóculo de 30%(M/M).

Verifica-se que na figura 10, em todas as amostras A e B, o crescimento de biogás iniciou-se no período de 48 horas, além de melhor produção com inóculo de 30% (M/M) média de 9 dias.

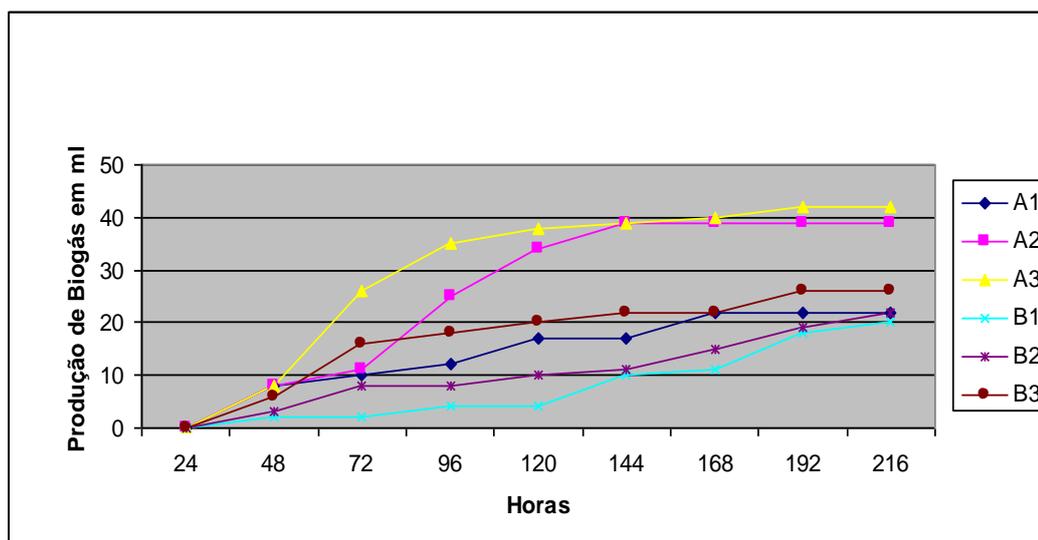


Figura 10- Efeito das concentrações do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 20% (A) e 25% (B) e inóculos 10%(A1 e B1), 20%(A2 e B2), e 30%(A3 e B3).

Observando-se as séries C e D (Figura 11), houve dificuldade para produção de biogás, o processo foi mais lento. Comparando-se com as amostras A e B de concentrações de 20% e 25% de glicerina, as amostras que contêm de 30% e 40% de glicerina verifica-se uma diminuição do produto, indicando uma tendência inibitória do substrato.

A inibição da formação do produto e crescimento microbiano foi fartamente documentada na literatura para outros processos, principalmente na produção de etanol tanto por *S. cerevisiae* quanto por *Zymomonas mobilis* (BORZANI *et al.*, 2001; PALHA, 1988). O fato de a glicerina ser um álcool provavelmente intensifica o efeito bacteriostático em altas concentrações.

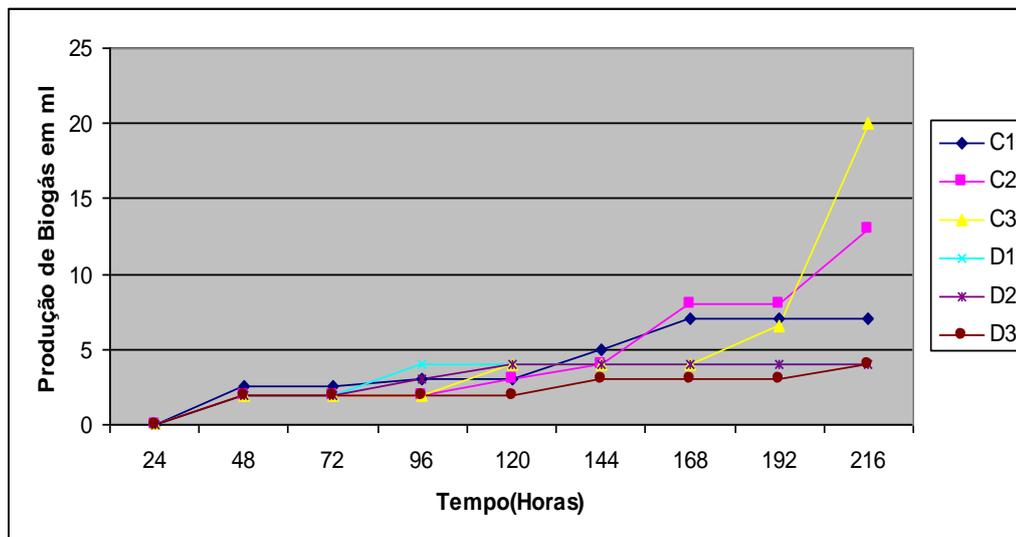


Figura 11- Efeito da concentração do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 30% (C) e 40% (D) e inóculos 10%(C1 e D1), 20%(C2 e D2), e 30%(C3 e D3).

A figura 12 mostra toda a produção de biogás (em mL) nas concentrações de 20%(200g), 25%(225g), 30%(250g) e 40%(275g) de glicerina em pH 5,8, com inóculos de 10%(4g), 20%(8g) e 30%(12g), verificou-se que a quantidade de biogás produzida em mL, diminuía com o aumento da concentração da glicerina.

Nas amostras A, B e C com 30%(M/M) de inóculo(12g), apenas A3, B3 e C3 obtiveram um resultado máximo de 42mL, 26mL e 20mL respectivamente.

Nas amostras C2 e C3 a produção de Biogás foi baixa atingindo volumes entre 7mL e 13 mL. Houve pouca produção de Biogás nos inóculos de 10% e 20%(M/M) na concentração 30% de glicerina devido a sua alta densidade.

As amostras D não puderam ser analisadas pois a produção de biogás ficou entre 3mL e 7 mL.

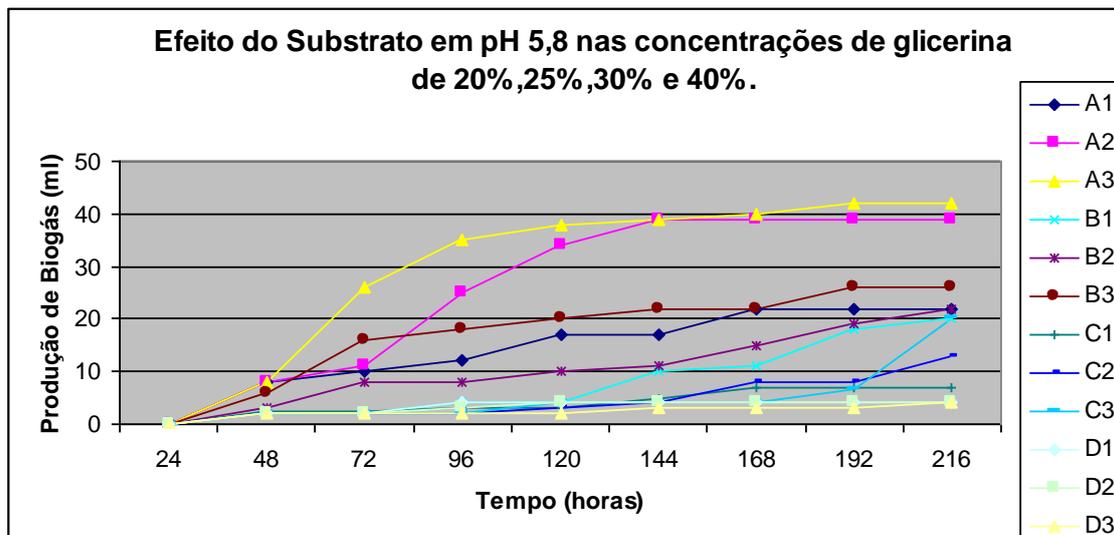


Figura 12- Efeito das concentrações do substrato em pH 5,8 nas concentrações de glicerina de 20% (A), 25% (B), 30% (C) e 40% (D) e inóculos 10%(A1, B1, C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).

O poder calorífico do biogás depende diretamente do seu teor de metano. Lucas Júnior, (1987), analisando o biogás produzido em biodigestores modelos indiano e chinês, pelo período de um ano, encontrou, em média, 57,7% de CH_4 e 34,2% de CO_2 . (SILVA *et al.*, 2005). Na figura 13, mostra a análise dos componentes do biogás realizada apenas nas amostras que obtiveram um volume mínimo 20mL de biogás. Observou-se que A2 e A3 foram as que apresentaram os melhores resultados, obtendo 70% de metano pelo método de análise.

5.1.2. Avaliação da Produção de Biogás em % de CO_2 e Metano nas amostras em pH 5,8 nas concentrações de 20%, 25% e 30% de glicerina.

Na figura 13, verificou-se o percentual de produção de metano e Dióxido de Carbono nas amostras que puderam ser analisadas.

As amostras A obtiveram resultados acima do encontrado na literatura ficando entre 60% e 70% de metano. Nas amostras B e C, apenas a B3 e C3 obtiveram produção de 26mL e 20mL. Obtendo-se valores entre 60% e 65% de metano nas amostras.

Todas amostras analisadas obtiveram <20ppv (parte por volume em 20mL) de H₂S e tiveram produção de metano entre 60% à 70% de metano.

A amostra A3 obteve máxima produção de metano de 70%.

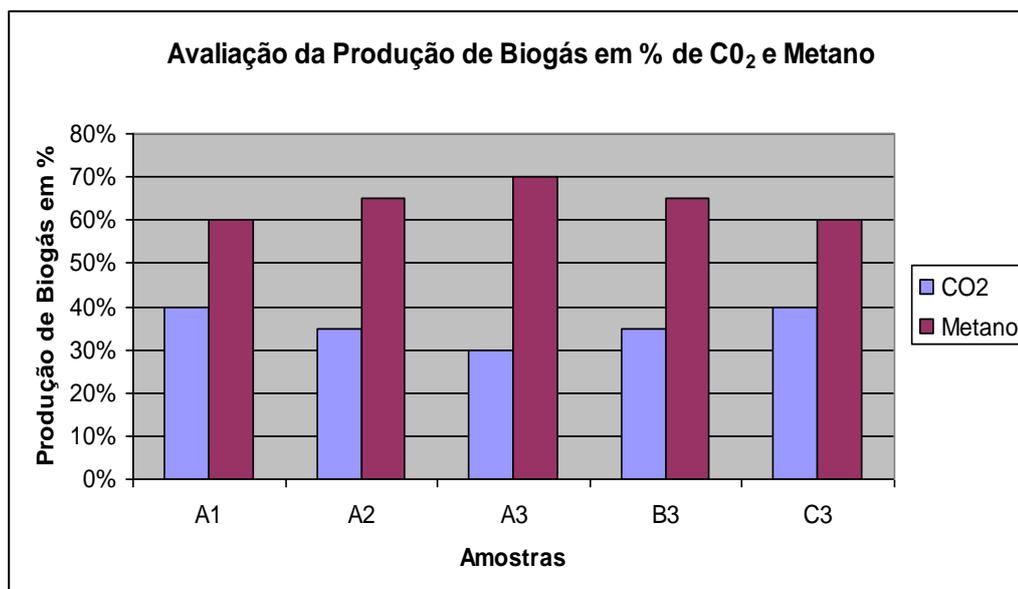


Figura 13- Avaliação em porcentagem do metano e CO₂ em pH 5,8

5.2. Efeito do substrato em pH 6,6 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e concentrações de inóculos (dejetos bovinos) 10%(A1,B1,C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).

Neste ensaio foi observado o efeito da concentração do substrato em várias concentrações de inóculo(10%, 20% e 30%) com pH 6,6 , nas concentração de 20%, 25%,30% e 40% de glicerina. Na primeira etapa analisou-se o volume de biogás produzido e na segunda, quantificou-se os percentuais gasosos componentes do biogás.

Analisando-se a figura 14, verifica-se que a produção de biogás em mL, foi mais acentuada nas amostras A1, A2 e A3 com a concentração de 20% de glicerina, chegou ao seu volume máximo na amostra A3, cujo inóculo foi de 30%.

A maior produção em volume foi na amostra A3 (Figura 14) que continha 20% de glicerina e 30% de inóculo e gerou biogás total de 67 mL. Todas as amostras que continham 20% de glicerina (amostras A) puderam ser analisadas tendo em média de 12mL à 67 mL de produção de gás. As amostras A1, A2 e A3 tiveram um percentual de 55%, 60% e 65% com produção de metano respectivamente.

Entre as amostras que continham 25% de glicerina (amostras B), as amostras B2 e B3 tiveram 23mL e 36 mL, respectivamente, e valor em percentual de metano de 50% e 55%.

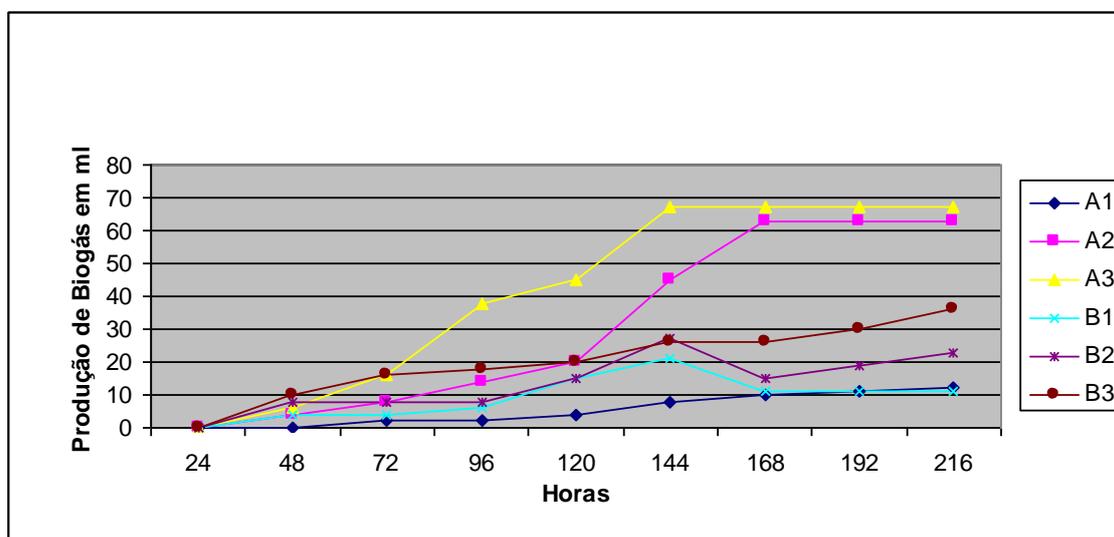


Figura 14- Efeito das concentrações do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 20% e 25% e inóculos 10%(A1 e B1), 20%(A2 e B2), e 30%(A3 e B3).

Analisando-se a figura 15, verificou-se que a produção de biogás em mL, decrescente com o aumento da concentração de glicerina. Os volumes máximos obtidos foram de 29 mL na amostra C3 e 12mL e na amostra D3 esta última apresentou baixa produção de biogás.

As amostras que continham 30% de glicerina e 30% (Figura 15) de inóculo apresentou produção de 20mL de biogás. Apenas a amostra de 30% de glicerina com 30% de inóculo gerou 20ml de biogás e um valor em percentual de 55% de metano.

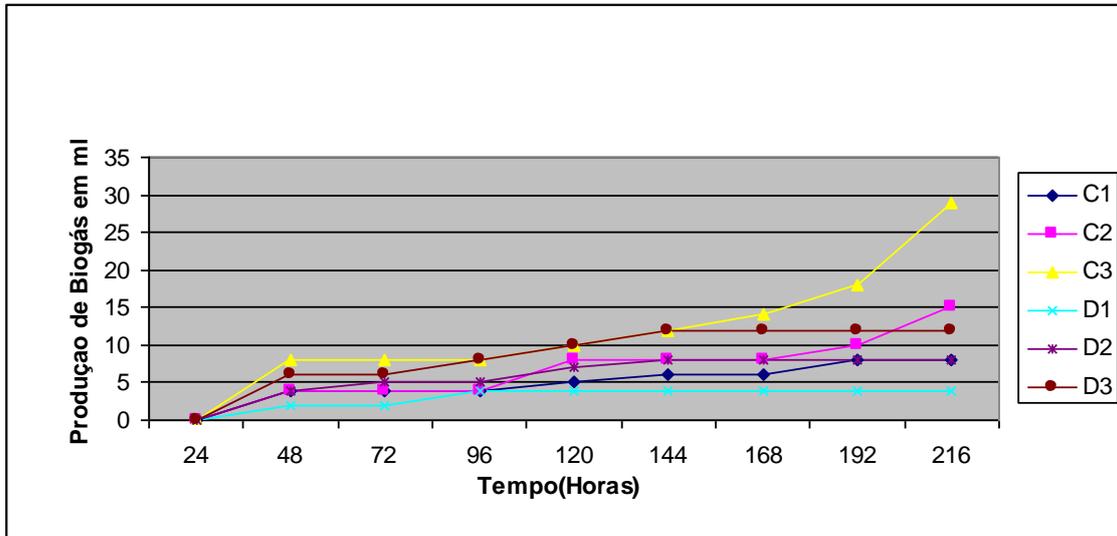


Figura 15- Efeito da concentração do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 30% e 40% e inóculos de 10%, 20% e 30% e inóculos 10%(C1 e D1), 20%(C2 e D2), e 30%(C3 e D3).

De acordo com a Figura 16, mostra a quantidade de Biogás produzida em mL, nas concentrações de 20%(200g), 25%(225g), 30%(250g) e 40%(275g) de glicerina, com inóculos de 10%(4g), 20%(8g) e 30%(12g) em pH 6,6.

As amostras A2 e A3 apresentaram a melhor produção de biogás com volumes acima de 67 mL e percentual em torno de 65% de metano.

As amostras tipo C e D apresentaram pouca produção de biogás.

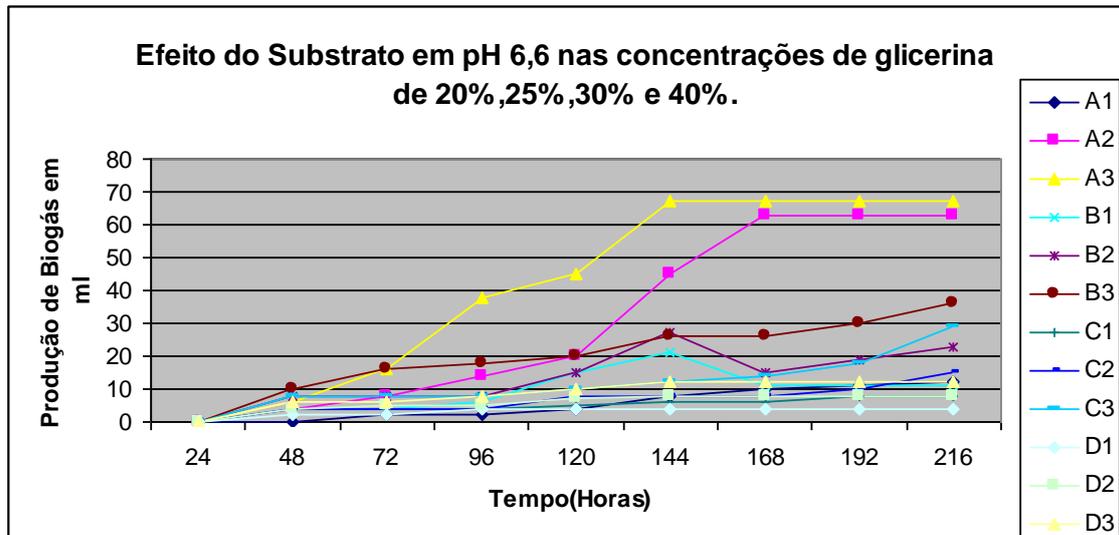


Figura 16- Efeito das concentrações do substrato em pH 6,6 nas concentrações de glicerina de 20%, 25%, 30% e 40% e inóculos 10%(A1, B1, C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).

5.2.1. Avaliação da Produção de Biogás em % de CO₂ e Metano nas amostras em pH 6,6 nas concentrações de 20%,25% e 30% de glicerina.

O metano contido no biogás (Figura 17) nas amostras A e B, tiveram uma média entre 50% à 65%. Sendo a amostra A3(glicerina 20%, 30% de inóculo em pH 6,6) obtido um valor de 65%, sendo a amostra A3 a que apresentou o maior percentual de metano gerado em 65%.

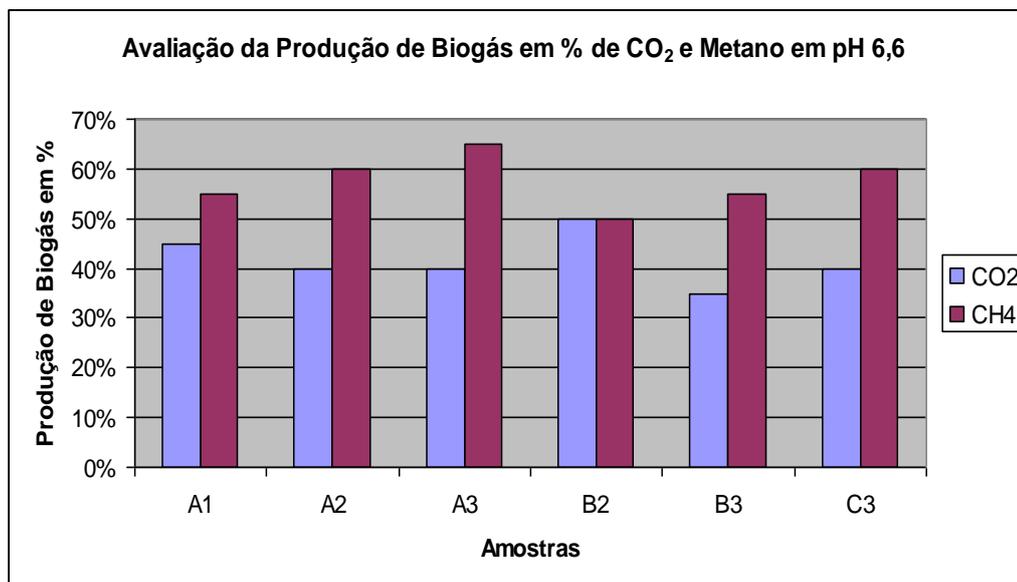


Figura 17- Avaliação em porcentagem do metano e CO₂ em pH 6,6.

5.3. Efeito do substrato em pH 8.0 nas concentrações de 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina e inóculos 10%(A1, B1, C1 e D1), 20%(A2, B2, C2 e D2), e 30%(A3, B3, C3 e D3).

Neste ensaio foi observado o efeito da concentração do substrato em várias concentrações de inóculos (10%, 20% e 30%) em pH 8.0, nas concentrações de 20%, 25%, 30% e 40% de glicerina. Na primeira etapa analisou-se o volume de biogás produzido e não houve deslocamento do embolo da seringa na produção de Biogás que em nenhuma das amostras não houve produção de Biogás.

Soares (1997) relatou que o pH está intimamente ligado a concentrações de ácidos orgânicos voláteis no meio, resultante do equilíbrio entre populações de microorganismos e a alcalinidade total do sistema. Portanto, qualquer desequilíbrio no sistema provoca o acúmulo de ácidos orgânicos no meio e conseqüentemente queda do pH. Segundo o autor os valores de pH abaixo de 6 e acima de 8, praticamente fizeram cessar a produção de metano.

Dessa forma, não pode ser analisado o percentual de metano pois, houve produção baixa em volume de biogás. O pH 8,0 não ofereceu condições para a produção de biogás.

5.4. Efeito da Concentração de glicerina nas concentrações de 10%,20%,25%, 30% e 40% de glicerina, com concentração de inóculo 30%(M/M) e pH 5,8 na Produção de Metano.

Os melhores resultados (figura 18) foram com 30% de inóculo, pH 5,8 em todas as concentrações de glicerina utilizadas. Obteve-se 35% de metano com 10%(M/M) de glicerina; 70% de metano com 20%(M/M) de glicerina; 65% de metano com 25%(M/M) de glicerina; 60% de metano com 30%(M/M) de glicerina e 0% de metano com 40%(M/M) de glicerina.

A produção máxima obtida de metano foi com 20%(M/M) de glicerina. Quando se aumenta a concentração de glicerina, a produção de biogás é reduzida chegando a zero em 40%(M/M) de glicerina. A concentração de 10% de glicerina atingiu 35% de metano ficando abaixo do valor encontrado por Souza *et al.*, (2007) que define biogás como uma mistura gasosa composta principalmente de: 40% á 70% de metano (CH₄), dessa forma, esta concentração de glicerina não satisfaz para o referido trabalho; além da amostra com concentração de 40% de glicerina que não obteve nenhuma produção de biogás, indicando uma possível inibição pelo substrato nas condições em estudo. A inibição por substrato é um fato reconhecido e largamente documentado por vários autores (CHAMY *et al.*,2003; BORZONI *et al.*, 2001).

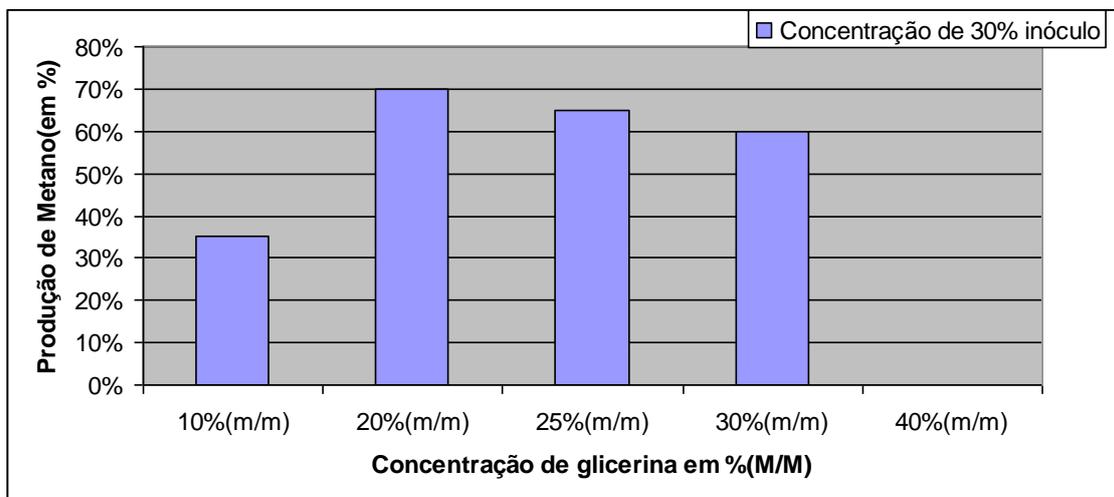


Figura 18- Avaliação em porcentagem de metano, na concentração de 30%(M/M) de inóculo, em pH 5,8 nas concentrações de 10%(M/M), 20%(M/M), 25%(M/M), 30%(M/M) e 40%(M/M) de glicerina.

De acordo as figuras 12 e 16, a quantidade de biogás produzida, diminui com o aumento da concentração da glicerina. A quantidade de biogás produzido nas amostras em pH 5,8 (Figura 12) é menor em volume que as amostras que em pH 6,6 (Figura 16). Em contrapartida a melhor produção percentual de metano foram em pH 5,8 , amostras tipo A e B (Figura 10) que apresentaram resultados entre 60% e 70% de metano, já as do tipo A e B em pH 6,6 (Figura 14) obtiveram resultados entre 50% e 65% de metano.

O pH no início do processo (fase ácida) diminui devido a formação de ácidos orgânicos. Na fase metanogênica estes ácidos são convertidos e o pH aumenta (CORTEZ, *et al.*, 1996).

Segundo Souza *et at.*, (2005) o pH deverá estar próximo à neutralidade. Porém os experimentos em pH 5,8 obteve-se a melhor produção de metano, esse pH era medido no início do processo e não modificado ao longo do mesmo. Assim, pode-se dizer que o pH inicial interfere nos resultados finais do processo.

Analisando-se o meio nutritivo, observa-se que a concentração de 20% de glicerina em pH 5,8 (Figura 19) obteve os melhores resultados de biogás e metano em independente da concentração do inóculo.

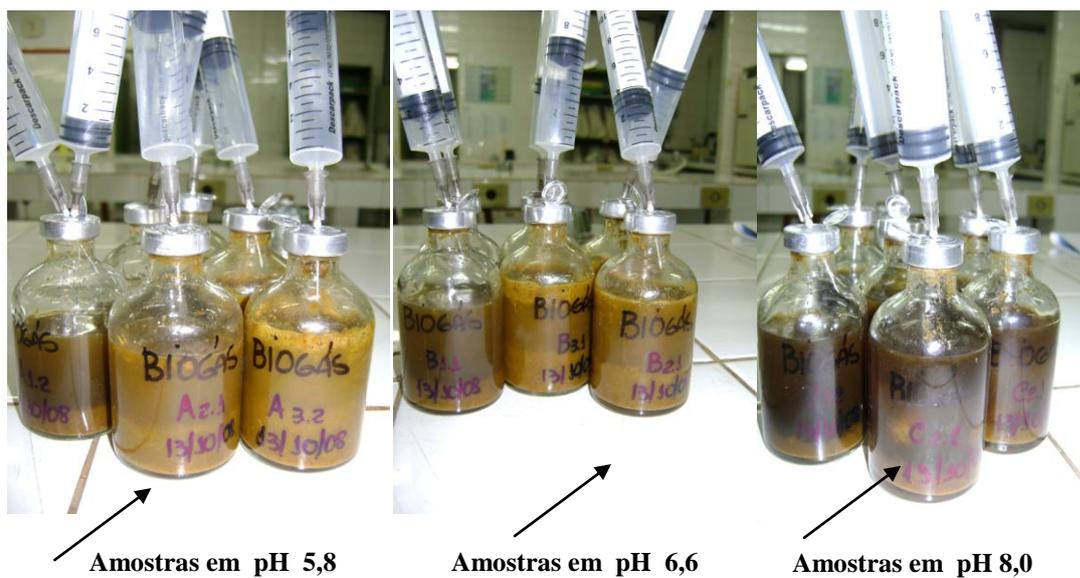


Figura 19- Amostras em pH 5,8 , 6,6 e 8,0

As amostras conduzidas em pH 8,0 (no início do processo) não apresentaram produção de biogás em todas as concentrações de glicerina e inóculo como pode ser visto na figura 19, onde o êmbolo do coletor de biogás não sofreu deslocamento.

5.5. Avaliação da Cinética Fenomenológica do Processo de Produção de biogás.

Tendo em vista a descrição do comportamento cinético do processo de produção de biogás a partir do glicerol (forma pura da glicerina), foi proposto esse modelo cinético do tipo Fenomenológico que considera as taxas de reações em relação à formação de metano e gases secundários como sendo de 1º ordem, a figura 20 representa o mecanismo global proposto para a reação:

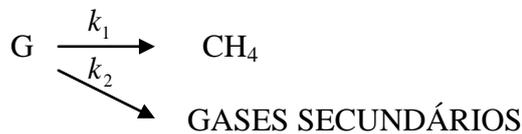


Figura 20- Mecanismo Fenomenológico proposto para formação do biogás

Para identificar a taxa de reação global, foi considerado, as etapas paralelas k_1 e k_2 , como sendo uma única etapa k , a partir do mecanismo simplificado para formação do biogás, conforma é apresentada na figura 21.

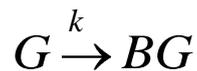


Figura 21- Mecanismo Simplificado do processo de produção do biogás a partir do glicerol e inóculos de dejetos bovinos.

Tomando como base a abordagem a partir do mecanismo simplificado, efetuando-se balanços de massa para o biogás e o glicerol este último considerado em excesso, obtendo-se a seguinte expressão para o fluxo de formação do biogás:

$$F_{BG} = \mu_{BG} \times V_{Sol} \quad (1)$$

Onde μ_{BG} é a taxa de reação e V_{sol} é o volume da solução no biorreator.

Admitindo-se o Fluxo molar de formação do biogás como sendo a variação do número de mols do biogás formado em função da variação do tempo, tem-se:

$$F_{BG} = \frac{dN_{BG}}{dt} \quad (2)$$

Efetutando-se o balanço molar para taxa de reação da formação do biogás, tem-se:

$$\mu_{BG} = \frac{1}{V_{sol}} \times \frac{dN_{BG}}{dt} = \frac{1}{V_{sol}} \left(\frac{P_{BG}}{T_{BG} \times R} \right) \times \frac{dV_{BG}}{dt} \quad (3)$$

Substituindo a equação (2) na equação (1), obtem-se a seguinte equação:

$$\frac{dN_{BG}}{dt} = \mu_{BG} V_{sol} \quad (4)$$

Rearranjando a equação (4), tem-se:

$$\mu_{BG} = \frac{1}{V_{sol}} \times \frac{dN_{BG}}{dt} \quad (5)$$

Como:

$$P_{BG} \times V_{BG} = N_{BG} \times R \times T \quad (6)$$

Logo, considerando a pressão P_{BG} aproximadamente igual a pressão atmosférica, obtem-se a seguinte equação para o número de mols do biogás formado durante o processo.

$$N_{BG} = \frac{P_{atm} \times V_{BG}}{R \times T} \quad (7)$$

Substituindo a equação (7) na equação (5), tem-se:

$$\mu_{BG} = \frac{1}{V_{sol}} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right) \frac{dV_{BG}}{dt} \quad (8)$$

Então, tem-se a equação global do processo da produção de biogás como:

$$\frac{1}{V_{sol}} \left(\frac{P}{RT} \right) \times \frac{dV_{BG}}{dt} = k \times C_G \quad (9)$$

Sabe-se que:

$$C_G = \frac{N_G}{V_G} \quad (10)$$

Onde C_G é a concentração do glicerol e N_G o número de mols do glicerol envolvido no processo, logo substituindo a equação (10) em (9), tem-se:

$$\left(\frac{P_{atm}}{RT} \right) \times \frac{dV_{BG}}{dt} = k \times N_G \quad (11)$$

Admitindo-se o avanço para o glicerol em função do número de mols consumido tem-se:

$$\frac{dN_{BG}}{dt} = \mu \times (0,0868 - N_{BG}) \quad (12)$$

Integrando a equação (12) temos:

$$\int \frac{dN_{BG}}{(0,0868 - N_{BG})} = \mu \int dt \quad (13)$$

Rearranjando a equação (13) temos:

$$k = \frac{\int_0^{N_{BG}} \frac{dN_{BG}}{0,0868 - N_{BG}}}{t_1 - t_0} = - \frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0} \quad (14)$$

Substituí-se os valores da Tabela 7 na equação (14) obtemos vários k para cada intervalo de tempo.

Dessa forma, foi calculado um médio e plotado um gráfico (Figura 22) do estudo cinético da formação do biogás nas condições operatórias: $T= 35^\circ \text{C}$ sem agitação, pH 5,8 , concentração de glicerina de 20% e concentração de inóculo 30% em vários tempos.

Observa-se que com o aumento das horas a produção de biogás fica acentuada ficando constante a partir do sétimo dia isso é devido pelas produções dos gases metano e dióxido de carbono que atinge-se uma composição constante prevalecendo as atividades metanogênicas.

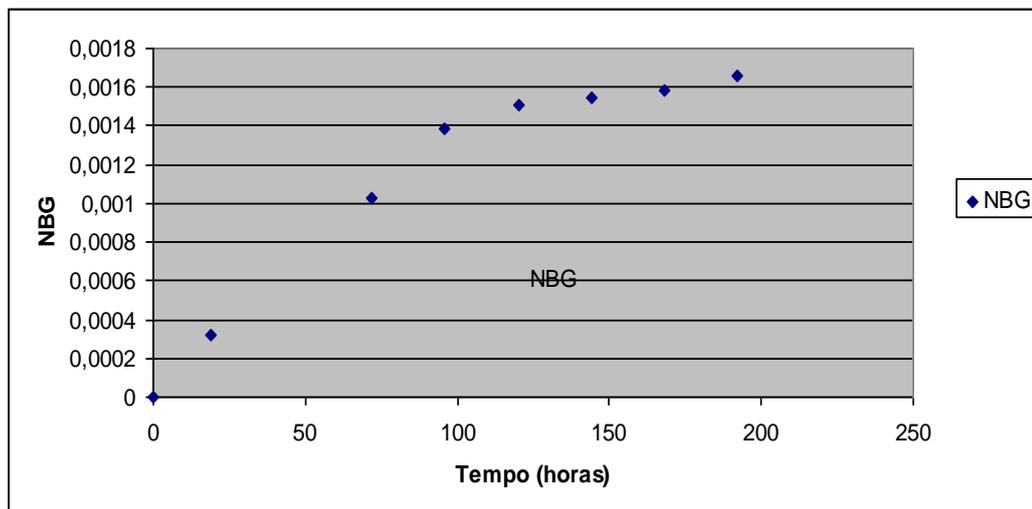


Figura 22- Estudo cinético da formação do biogás nas condições operatórias (20% de glicerina, 30% de inóculo em pH 5,8 sob temperatura de 35°C sem agitação).

6. Conclusões:

O resultado desta pesquisa sugere que a quantidade de inóculo tem grande influência na produção de biogás, quanto mais inóculo maior quantidade de micro-organismos e rápida a produção de biogás. Quanto ao inóculo em conjunto com a glicerina, a melhor produção de biogás que apresenta melhor rendimento foi a amostra A3 (concentração de 20% de glicerina, 30% de inóculo e pH 5,8 em temperatura de 35 ° C sem agitação), obtendo volumetricamente 42mL de biogás e 70% metano. Estas condições favoreceram o processo de fermentação e as etapas de produção de Biogás .

Quando aumentamos a quantidade de glicerina, a produção de biogás é muito lenta, produz um volume de biogás muito baixo em torno de 5mL. Isso ocorre devido a alta densidade da glicerina.

Vale salientar algumas observações importantes para produção do biogás:

- O deslocamento do êmbolo da seringa, ou seja, produção de biogás em maior quantidade nas amostras em pH 6,6 , nas variáveis de concentração de glicerina.
- As amostras que continham o ph 8,0 não apresentaram produção de biogás.
- O volume máximo de produção do biogás são de no máximo 9 dias para obtenção de 55% à 70% de metano nas melhores condições para cada amostra.

- Das avaliações quantificadas do biogás:

As amostras com 20% de glicerina em pH 5,8 (10%, 20% e 30% de inóculo) tiveram a média de produção de metano de 60% á 70%.

As amostras com 20% de glicerina em pH 6,6 (10%, 20% e 30% de inóculo) tiveram a média de produção de metano de 55% á 60%.

As amostras com 25% de glicerina com pH 5,8 , apenas a amostra B3 (30% de inóculo) teve produção máxima de metano de 65%.

Das amostras com 30% de glicerina, pH 6,6 (10%, 20% e 30% de inóculo) tiveram a média de produção de metano de 55% á 65%.

- O melhor resultado foi com a concentração de glicerina de 20%, pH 5,8 e com 20% de inóculo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J.W.S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos**. Dissertação de Mestrado. Programa Interunidades de Pós Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 142 p. São Paulo, 2000.

AMARAL, C. M. C. ; AMARAL, L. A. ; LUCAS, J. ; NASCIMENTO, A. A. ; FERREIRA, D. S. ; MACHADO , M R. F. - Biodigestão Anaeróbica de dejetos de bovinos Leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção Hidráulica, 2004. **Ciência Rural** , nov. – dez ; ano/vol. 34 , número 006.Universidade Federal de Santa Maria . Santa Maria, Brasil pp. 1897 – 1902 .

AMORIM, A. C. ; JÚNIOR ,J. D. L.; RESENDE ,K. T. - Biodigestão Anaeróbia de Dejetos de Caprinos Obtidos nas Diferentes Estações do Ano. 2004 - **Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.24, n.1, p.16-24, jan./abr. 2004.**

ANGONESE, R. A.; CAMPOS, T.A; ZACARKIM, C. E. ; MATSUO, M. S. ; CUNHA, F. - Eficiência energética de sistema de produção de suínos com tratamento dos resíduos em biodigestor.- **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v.10, n.3, p.745–750, 2006.

BARRERA, Paulo. Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. **São Paulo: Ícone**, 1993, p. 11.

BORZANI, W. ; AQUARONE, E. ; LIMA, U. A. ; SCHMIDELL, E. ; Biotecnologia Industrial, v. 2, editora Edgard Blucher Ltda, 2001.

CHAMBERS, A. K.; POTTER, I. **Gas utilization from sewage waste**. AIDIS-CANADA, Environmental Project, 2002.

CENBIO. Medidas Mitigadoras para a Redução de Emissões de Gases de Efeito Estufa na Geração Termelétrica. Brasília, 2000, 222 pg.

CHERNICHARO, C. A. DE L., **Reatores anaeróbios**. *Princípios do tratamento Biológico de águas residuárias*. DESA/UFMG. Belo Horizonte – MG, v.5, 1997.

CLASSEN, P.A.M; LIER, J.B.; STAMRS, A.J.M. **Utilization of biomass for supply of energy carrier**. *Applied microbiology and biotechnology*, v.52, p.741-755, 1999.

COLDEBELLA, A., SOUZA, S. N. M. , FERRI, P. ,KOLLING, E.Viabilidade da Geração de Energia elétrica através de um motor gerador utilizando biogás da suinocultura. Informe Gepec – Vol. 12, nº2, jul./dez. 2008

CHAMY, R. ; JEISON, D. and E. SALGADO(2003). Anaerobically treated wastewater in agricultural irrigation as an alternative for post treatment in water demanding zones. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109: 197-206.

CORTEZ, L. A. B.; LARSON, D.; CASTRO, L. R.; Effect of temperature on biodigester gas production. In: 1996 ASAE Annual International Meeting, Paper 96-5025. Phoenix,USA. 1996. 9 p.

COSTA , P. R. ; ROSSI , L. F. S. ; ZAGONEL , G. F. ; RAMOS, L. P., 2000, Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras. **Química Nova** , v. 23, p. 531-537.

COTTON, W.R.; PIELKE, R.A. Human impacts on weather and climate. **Cambridge: Cambridge University Press**, 1995. 288p.

CUNHA, M. B.; BIANCHINI Jr., I. Degradação anaeróbia de *Scirpus cubensis* e *Cabomba piauhyensis*: Cinética de formação de gases. **Acta Limnológica Brasileira**, 1967.m,

DEGANUTTI R. ; PALHACI , M. do C. J. P.; ROSSI , M. ; TAVARES , R. dos S. C.-
Biodigestores Rurais: Modelo Indiano, Chinês e Batelada- 2005.

ESPERANCINI , M. S. T. ; COLEN , F. ; BUENO , O. C. ; PIMENTEL , A. E. B. ;
SIMON , E. J. - Viabilidade técnica e econômica da substituição de fontes
convencionais de energia por biogás em assentamento rural do Estado de São Paulo.
Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.27, n.1, p.110-118, jan./abr. 2007.

FELIZARDO , P. M. G. - Produção de Biodiesel a partir de óleos usados de Fritura.
QUERCUS- Centro de Informação de Resíduos. Outubro / 2003.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A. - Biodiesel de soja – Taxa de
conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de
energia. *Química Nova*, Vol. 28, N° 1, 19-23, 2005.

FLORENTINO, H.O. Mathematical tool size rural digesters. *Scientia Agrícola*,
Piracicaba, v.60, n.1, p.185-190, 2003.

FREIRE,R. S.; PELEGRINI , R. ; KUBOTA , L. T. ; DURAN , N. - Novas Tendências
para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. 2000.
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 -
Campinas - SP

GASPAR, R.M.B.L. - Utilização de biodigestores em pequenas e médias propriedades
rurais com ênfase na agregação de valor: um estudo de caso na região de Toledo - PR.
2003. 106 f.Dissertação (Mestrado em Planejamento e Estratégia Organizacional) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GONÇALVES, V. L. C. ; PINTO, B. P.; MUSGUEIRA, L. C. ; SILVA, J. C. ; MOTA,
C. J. A. -Biogasolina: Produção de Éteres e Ésteres da Glicerina – 2005 , Universidade
Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Cidade Universitária CT Bloco A,
21949-900, Rio de Janeiro, Brasil.

HARDOIM P. C. ; GONÇALVES A. D. M. A. - Avaliação do potencial do emprego do biogás nos equipamentos utilizados em sistemas de produção de leite. 2000 - Dep. de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, cep. 37.200-000 Lavras-MG . An. 3. **Enc. Energ. Meio Rural** .Sept. 2000.

HOBSON, P.N.; STEWART, C.S.; The rumen microbial ecosystem. 2.ed. London: 2005.

ISO , M. ; CHEN , B. ; EGUCHI , M. ; KUDO , I. ; SHRESTHA , S. - Production of Biodiel fuel from Triglycerides and Alcohol using Immobilized Lipase. **Journal of Molecular Catalysis** , v. 16 , pp. 53-58 , 2001.

IUPAC – “Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos” Tradução Portuguesa na variantes Européia e Brasileira de "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds - Recommendations 1993", original em inglês preparado por R. Pânico, W. H. Powell e J.-C. Richer.

KAMRA, D.N. Rumen microbial ecosystem. **Current Science**, v.89, n.1, p.124-134, 2005.

KIRK , O. E. T.- Glycerol. In: American Society of Chemistry. **Encyclopedia of chemical technology**. 5.ed.. New York: John Wiley, 2007.

LEITE , V.D. ; LOPES , W. S. ; SOUSA , J. T. ; PRASAD , S. – Tratamento Anaeróbio de Resíduos Orgânicos com Baixa Concentração de Sólidos- 2004. **Engenharia sanitária ambiental**. Vol. 9 - Nº 4 - out/dez 2004, 280-284

LEITE, V. D. ; DE SOUSA, J. T. ; PRASAD ,S. ; LOPES ,W. S. ; JÚNIOR, G. B. A. ; DANTAS , A. M. M. -Tratamento o de resíduos sólidos de centrais de abastecimento e feiras livres em reator anaeróbio de batelada- *Revista Agrícola ambiental.*, Ago 2003, vol.7, no.2, p.318-322. ISSN 1415-4366

LUCAS, J. J. Estudo comparativo de biodigestores modelo indiano e chinês. 1987. 114f. *Tese (Doutorado em Energia na Agricultura)* - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1987.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A.; “Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais”. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, 2004, n. 32, p. 38-46.

MOTA, C. J. A. , SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. G., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Química. Nova*, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

NOGUEIRA, L. A. H.- Biodigestão: a alternativa energética. **São Paulo : Nobel** , 1986.

OLIVA , C. A.; SOUZA , J.; SOUZA, S. N. M.; SORDI, A. - Nos Processos de Produção em uma Propriedade Rural- 2002.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; Biodiesel – Uma experiência de desenvolvimento sustentável . **IX CBE** , vol. 4 , pg. 1772 , Rio de Janeiro , 2002.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C. - Biodiesel: An overview. *J.Braz. Chem. Soc.*, Vol 16, N° 6B, 1313-1330, 2005.

RODRIGUES, C. A.; MARTINS, G., Geração de energia a partir de biogás de aterros sanitários no Brasil: potencial, marcos legais, incentivos e projetos, *Revista AIDIS*, Vol. 1, No. 4, 2008.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A K.; WILHELM, H.M.; Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, 2003, v. 26, p. 28-37.

RANZI ,T. J. D.; ANDRADE ,M. A. N.- Estudo de Viabilidade de Transformação de Esterqueiras e Bioesterqueiras para Dejetos de Suínos em Biodigestores Rurais visando o aproveitamento do Biofertilizante e do Biogás -2003

REZENDE, S. M., SOARES, B. G., COUTINHO, F. M. B., REIS, S. C. M., REID, M. G., LACHETR, E. R., NASCIMENTO, R. S. V., Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, n° 3, p. 186-192, 2005.

ROBRA, S. ; SANTOS , J. V. da S. ; DE OLIVEIRA , A. M.; DA CRUZ, R. S.- Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel:Parte 2 - Geração de biogás, 2006.

SAHA, S.L. Promoting use of the biogas in India. **Electrical Índia**, Calcutta, v.34,p.13-16, 1994.

SCHENEIDER, M. E. ; O Egito Antigo. Que história é essa? Editora Saraiva. 2009.

SCHMITT F.; WESCHENFELDER, S.; VIDY, T. M.; Tratamento Anaeróbio de Efluentes - Florianópolis, junho de 2006.

SGANZERLA, E. , Biodigestor: uma solução. Porto Alegre: Agropecuária, 1993.

SILVA , F. M. ; JUNIOR , J. L. ; BENINCASA , M. ; OLIVEIRA , E.; Desempenho de um aquecedor de água a biogás. **Engenharia Agrícola** ,*Jaboticabal*, v.25, n.3, p.608-614, set./dez. 2005.

SILVA T. N. ; CAMPOS L. M. S. ; Avaliação da Produção e Qualidade do Gás de Aterro para Energia no Aterro Sanitário dos Bandeirantes – SP. **Engenharia sanitária ambiental**. Vol.13 - Nº 1 - jan/mar 2008, 88-96

SOARES, H. M. e HIRATA, T. S. (1997). Práticas de laboratório. Florianópolis. In: III “Curso de tratamento biológico de resíduos”. CBAB, MCT/CNPq,CPGEQ/UFSC, CDB, p.23.

SOUZA, C. F. ; JÚNIOR, J. L. ; FERREIRA, W. P. M. ; Biodigestão Anaeróbia de Dejetos de Suínos sob Efeito de Três Temperaturas e Dois níveis de Agitação do Substrato – Considerações sobre a Partida. *Engenharia Agrícola*. Jaboticabal, v.25, n.2, p.530-539, maio/ago. 2005.

SOUZA , G. T. ; CELLA , R. F. ; SÁ , S. H.; Tratamento Anaeróbio de Efluentes- 2007.

TAIGANIDES, E. P. Bio-Engineering Properties of Feedlot Wastes - *Animal Wastes - Applied Science Publishers Ltd, London, England, 1977*, pg 131-153.

TAIGANIDES, E. P. – Biogás – recuperación de energia de los excrementos animales. Reroducido de: FAO. **Revista Mundial de Zootecnia, números 35 y 36, año 1980**.

TARRENTO, G. E. ; MARTINEZ, J.C.- **Análise da implantação de biodigestores em pequenas propriedades rurais, dentro do contexto da produção limpa**. XIII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, 06 a 08 de novembro de 2006.

VITORATTO E. - Tratamento de Efluentes Líquidos-Orgânicos Sistemas Anaeróbios - 2004.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais. Volume 1. 240 p. Minas Gerais, 1995.

7. APÊNDICE A

7.1 -Composição dos reagentes:

- Sulfeto 1: Solução a base de N,N- dimetil- 1,4-Fenilenodiamônio Biclорidrato em meio ácido.

- Sulfeto 2: Solução a base de Sulfeto de Amônio e Ferro III.

- Pré-Tratamento 1: Água desionizada e acetato de zinco;

- Pré-Tratamento 2: Água desionizada e básica.

7.2-Faixa de análise dos parâmetros:

- *Gás Sulfídrico:*

Cartela: Faixa 1: 20 – 610 ppmV/ Faixa 2: 30 – 1020 ppmV

Fotocolorímetro: Faixa 1: 20 – 230 ppmV/ Faixa 2: 30- 380 ppmV

- *Gás Carbônico* : 0 – 100%

7.3 Determinação de Ácido Sulfídrico(H₂S) no Biogás

a-) Em uma cubeta plástica de 50ml, adiciona-se 10ml de água desionizada e 2 gotas de Solução Pré-Tratamento 1 e agita a cubeta;

b-) Com a seringa para gás sulfídrico, confere se a mangueira da seringa está aberta e aspira a solução da cubeta até a marca (5 ml);

- c-) Conecta a seringa da amostra com a mangueira da seringa;
- d-) Aspira-se lentamente na seringa 5ml de biogás;
- f-) Com o estrangulador, fecha a mangueira da seringa e do amostrador de biogás;
- g-) Desconecta as mangueiras que ligam a seringa e o amostrador;
- h-) Agita-se a seringa por aproximadamente 2 minutos;
- i-) Transfere-se a solução para cubeta de vidro para análise colorimétrica.

7.4 Análise Colorimétrico

- a-) Adiciona-se 5 gotas do reagente Sulfeto 1 na cubeta de vidro com a amostra e agitando-se.
- b-) Adiciona-se 2 gotas do reagente Sulfeto 2 e agita-se em seguida;
- c-) Aguarda o tempo de reação por 10 minutos;
- d-) Compara-se a intensidade de cor desenvolvida com as cores da cartela e fazendo a leitura da concentração de ácido sulfídrico em ppmV (mLm^{-3}) dos números em preto.

7.5 Determinação de Gás Carbônico(CO_2) no Biogás

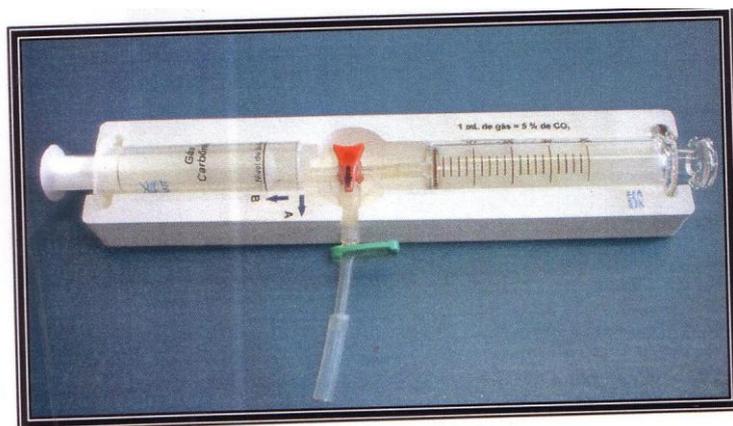


Figura 23: Suporte para determinação de gás carbônico no biogás

- a-) Com o suporte na posição horizontal, verifica-se as seringas e as mangueiras se estão corretamente conectadas. Para deslizar mais facilmente passar vaselina no êmbolo da seringa.

- b-) A seringa de plástico é desconectada e são coletados 5mL de Pré-Tratamento 2;
- c-) A seguir, a seringa é recolocada na mesma posição no suporte;
- d-) Abrir o amostrador para sair um pouco de biogás e conectar imediatamente no suporte.
- e-) Abrir a entrada da seringa de vidro, girando a conexão para posição "B" indicada no suporte, como mostra a figura 23.
- f-) Com a seringa de vidro, o biogás deve ser sugado e descartado pelo menos duas vezes, abrindo e fechando rapidamente o encaixe das mangueiras;
- g-) A seguir o biogás é coletado na seringa de vidro, também sugando pelo menos duas vezes, com o encaixe fechado.
- h-) Com auxílio do estrangulador de plástico, o amostrador e a entrada da seringa são fechadas. A seguir, a conexão entre as seringas é aberta, girando-se para a posição "A";
- i-) O suporte é girado deixando-se na posição vertical, com a seringa de vidro, segurando com as duas mãos, uma em cada seringa.
- j-) Com o polegar, empurrar o êmbolo da seringa de vidro para borbulhar o biogás para a outra seringa com solução. Com a outra mão, puxar o êmbolo da seringa de plástico até que necessário, ajudando a transferência do gás;
- l-) Ao terminar de borbulhar o biogás da seringa de vidro, continuar segurando o êmbolo com o polegar e fecha a conexão, girando a torneira para a posição "B";
- m-) Agita-se como cuidado o conjunto por 2 minutos;
- n-) O suporte deve ser posicionado novamente na posição vertical, agora com a seringa de plástico para baixo. Em seguida, a conexão entre as seringas é aberta novamente, girando-se a válvula para a posição "A",
- o-) O êmbolo da seringa de plástico deve ser empurrado com o polegar, passando todo o gás para a seringa de vidro.
- p-) Ao final da passagem do gás, se necessário, inclinar o suporte para frente, de maneira a não ficar gás na seringa de plástico, com muito cuidado para não passar solução.

q-) Sem diminuir a pressão na seringa com solução, fechar a conexão, girando a torneira para a posição “B”.

r-) Na posição horizontal, fazer a leitura do volume de gás que voltou, utilizando a escala auxiliar no suporte, que resulta na porcentagem de gás carbônico.

RESULTADO : % CO₂ = leitura direta na escala do suporte.

8. APÊNDICE B

8.1 Efeito do substrato em pH 5,8 nas concentrações de 20%,25% e 30% de glicerina.

Tabela 7- Produção de Biogás mL em pH 5,8

AMOSTRAS/TEMPO	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	192h	216h
A1	0	8	10	12	17	17	22	22	22
A2	0	8	11	25	34	39	39	39	39
A3	0	8	26	35	38	39	40	42	42
B1	0	2	2	4	4	10	11	18	20
B2	0	3	8	8	10	11	15	19	22
B3	0	6	16	18	20	22	22	26	26
C1	0	2,5	2,5	3	3	5	7	7	7
C2	0	2	2	2	3	4	8	8	13
C3	0	2	2	2	4	4	4	6,5	20
D1	0	2	2	4	4	4	4	4	4
D2	0	2	2	3	4	4	4	4	4
D3	0	2	2	2	2	3	3	3	4

Amostras A – Contém 20% (M/M)de glicerina (200g) em pH 5,8 : A1 com 10% de inóculo(4g); A2 com 20% de inóculo (8g); A3% com 30% de inóculo (12g). Amostras B – Contém 25% de glicerina (225g) em pH 5,8 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inóculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g). Amostras C – Contém 30% de glicerina (250g) em pH 5,8 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inoculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g).

8.2. Efeito do substrato em pH 6.6 nas concentrações de 20%,25% e 30% de glicerina.

Tabela 8- Produção de Biogás mL em pH 6,6

AMOSTRAS/TEMPO	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	192h	216h
A1	0	0	2	2	4	8	10	11	12
A2	0	4	8	14	20	45	63	63	63
A3	0	6	16	38	45	67	67	67	67
B1	0	4	4	6	15	21	11	11	11
B2	0	8	8	8	15	27	15	19	23
B3	0	10	16	18	20	26	26	30	36
C1	0	4	4	4	5	6	6	8	8
C2	0	4	4	4	8	8	8	10	15
C3	0	8	8	8	10	12	14	18	29
D1	0	2	2	4	4	4	4	4	4
D2	0	4	5	5	7	8	8	8	8
D3	0	6	6	8	10	12	12	12	12

Amostras A – Contém 20% de glicerina (200g) em pH 6,6 : A1 com 10% de inóculo(4g); A2 com 20% de inóculo (8g); A3 com 30% de inóculo (12g). Amostras B – Contém 25% de glicerina (225g) em pH 6,6 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inóculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g). Amostras C – Contém 30% de glicerina (250g) em pH 6.6 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inóculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g).

8.3. Efeito do substrato com pH 8.0 nas concentrações de 20%,25% e 30% de glicerina.

Tabela 9- Produção de Biogás mL em pH 8.0

AMOSTRAS/TEMPO	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	192h	216h
A1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
A3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D3	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Amostras A – Contém 20% de glicerina (200g) em pH 8,0 : A1 com 10% de inóculo(4g); A2 com 20% de inóculo (8g); A3% com 30% de inóculo (12g). Amostras B – Contém 25% de glicerina (225g) em pH 8,0 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inóculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g). Amostras C – Contém 30% de glicerina (250g) com pH 8,0 : B1 com 10% de inóculo(4g); B2 com 20% de inóculo(8g); B3 com 30% de inóculo(12g).

9. APÊNDICE C

9.1- Modelagem Matemática

De modo geral, tem-se:



Dados do experimento:

Considerando a pressão interna do biorreator igual a pressão atmosférica:

$$P_{BG} \cong P_{atm}$$

Solução inicial = V inicial = 40 mL

$$R = 0,082 \times \frac{l \times atm}{mol \times k}$$

$$T = 273 + 35 = 308^\circ K$$

$$N_{BG} = \frac{PV_{BG}}{RT}$$

Para Glicerina:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} &- 92\text{g} - 1 \text{ L} \\ 2,17\text{mL} &- 200\text{g} - 40 \text{ mL} \end{aligned}$$

Avançando tem-se:

$$X = \frac{N_{G_o} - N_G}{1} = \frac{N_{BG}}{1} ; N_G = N_{G_o} - N_{BG}$$

É calculado os valores e transcritos na Tabela 10.

Tabela 10- Valores do Mecanismo Fenomenológico do biogás em vários intervalos de tempo

t	V_{BG}	$N_{BG} = \frac{P_{BG} \times V_{BG}}{R \times T}$	$N_G = N_{G_0} - N_{BG}$
24	0	0	0,0868
48	0,008	0,000317	0,0865
72	0,026	0,001029	0,0857
96	0,035	0,001386	0,0854
120	0,038	0,001504	0,0853
144	0,039	0,001544	0,0852
168	0,040	0,001583	0,0852
192	0,042	0,001663	0,0851

Substitui-se os valores da tabela 10, e utiliza-se a equação(14) par obter o k em Ada intervalo de tempo.

$$k = \frac{\int_0^{N_{BG}} \frac{dN_{BG}}{0,0868 - N_{BG}}}{t_1 - t_0} = - \frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0} \quad (14)$$

Substituindo os valores temos:

Para t= 48 h ;

$$k = - \frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0} ; k = - \frac{\ln \frac{0,0868 - 0,000317}{0,0868 - 0}}{48 - 24} ; k = - \frac{\ln 0,9963}{24} ;$$

$$k = 1,524 \times 10^{-3}$$

Para t= 72 h ;

$$k = - \frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0} ; k = - \frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001029}{0,0868 - 0,000317}}{72 - 48} ; k = - \frac{\ln 0,99911}{24} ;$$

$$k = 3,444 \times 10^{-3}$$

Para t= 96h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001386}{0,0868 - 0,001029}}{96 - 72}; k = -\frac{\ln 0,9958}{24};$$

$$k = 1,753 \times 10^{-3}$$

Para t= 120h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001504}{0,0868 - 0,001386}}{120 - 96}; k = -\frac{\ln 0,9944}{24};$$

$$k = 5,760 \times 10^{-3}$$

Para t= 144h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001544}{0,0868 - 0,001504}}{144 - 120}; k = -\frac{\ln 0,99953}{24};$$

$$k = 1,954 \times 10^{-3}$$

Para t= 168h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001584}{0,0868 - 0,001544}}{168 - 144}; k = -\frac{\ln 0,99953}{24};$$

$$k = 1,955 \times 10^{-3}$$

Para t= 192h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001663}{0,0868 - 0,001584}}{192 - 168}; k = -\frac{\ln 0,99907}{24};$$

$$k = 3,8645 \times 10^{-3}$$

Para t= 216h :

$$k = -\frac{\ln 0,0868 - N_{BG}}{t_1 - t_0}; k = -\frac{\ln \frac{0,0868 - 0,001663}{0,0868 - 0,001584}}{192 - 168}; k = -\frac{\ln 0,99907}{24};$$

$$k = 3,8645 \times 10^{-3}$$

Após ter os valores dos diferentes k em cada intervalo de tempo, foi calculado o k médio que é $k = 0,001797$. Foi plotado um gráfico no Excel (Figura 22), que descreve o estudo cinético da formação do biogás nas condições operatórias (20% de glicerina, 30% de inóculo em pH 5,8 sob temperatura de 35° C sem agitação).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)