

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA – NÍVEL DE MESTRADO

**CO-DIGESTÃO DE GLICERINA BRUTA ASSOCIADA A ESTERCO BOVINO
NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

JESSÉ SIQUEIRA

TOLEDO – PR - BRASIL

Outubro de 2012

JESSÉ SIQUEIRA

**CO-DIGESTÃO DE GLICERINA BRUTA ASSOCIADA A ESTERCO BOVINO
NA PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer

TOLEDO – PR - BRASIL

Outubro de 2012

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

S618c Siqueira, Jessé
Co-digestão de glicerina bruta associada a esterco bovino na produção de biogás / Jessé Siqueira.-- Toledo, PR : [s. n.], 2012.
xi ; 58 f. : il. (algumas color.), graf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Coorientador: Prof. Waldir Nagel Schirmer

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação “Stricto sensu” em Bioenergia, 2012.

Inclui Bibliografia

1. Bioenergia – Dissertações 2. Biodigestão 3. Dejetos bovinos 4. Biogás 5. Glicerol 6. Biodiesel 7. Energia – Fontes alternativas I. Souza, Samuel Nelson Melegari de , Orient. II. Schirmer, Waldir Nagel, Orient. III. T

CDD 20. ed. 662.8

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por JESSÉ SIQUEIRA à
Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 07 de Dezembro de 2012.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Orientador

Prof. Dr. Edson Antônio da Silva
Membro

Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Baricatti
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à meus pais (Pedro e Zenir), a meu filho recém nascido (Pedro Neto), minha esposa (Luciane) e a saudosa Vó Ida (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me provido de saúde e força de vontade para lutar por meus objetivos, e pelas amizades conquistadas durante o percurso.

Agradeço à minha família, por ter sempre acreditado e me incentivado em perseguir meus sonhos, em especial minha esposa, Luciane, sempre com uma palavra animadora nos momentos em que o desânimo ou tristeza se abateram.

Ao meu irmão José Donizete, pela grandiosa ajuda na construção e montagem dos biodigestores.

Ao Prof. Dr. Luciano Farinha Watzlawick, pela inestimável colaboração e conhecimento na elaboração da estatística do trabalho.

Ao Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza pela orientação, paciência e incentivo.

Ao Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer, pela co-orientação.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), e ao Programa de Mestrado em Bioenergia pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

EPÍGRAFE

“ Em ciência não existe um erro tão grosseiro que, amanhã ou depois, sob alguma perspectiva, não pareça profético”.

(Jean Rostand)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1. Biomassa e energia.....	4
3.2. Biodiesel.....	6
3.3. Glicerina.....	7
3.4. Fundamentos da biodigestão anaeróbia.....	9
3.5. Biogás.....	11
3.6. Biodigestão anaeróbia de dejetos animais.....	12
3.7. Tratamentos de glicerina do biodiesel.....	14
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4.1. Local do experimento.....	19
4.2. Esterco bovino.....	19
4.3. Glicerina bruta.....	20
4.4. Inóculo.....	20
4.5. Ensaio de biodigestão anaeróbia.....	20
4.5.1. O biodigestor em escala laboratorial.....	20
4.5.2. Condução do experimento.....	23
4.5.3. Análise estatística.....	24
4.5.4. Monitoramento dos biodigestores.....	24

4.5.5. Eficiência da biodigestão.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1. Redução dos sólidos totais.....	25
5.2. Redução dos sólidos voláteis.....	26
5.3. Produção de biogás e metano com dejetos bovinos de leite e glicerina bruta.....	28
5.4. Produção acumulada de biogás.....	35
6. CONCLUSÃO.....	36
6.1. Sugestões para experimentos futuros.....	37
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Oferta de energia primária no Brasil em 2004.....	4
Figura 2. Evolução da participação das fontes renováveis na matriz energética Brasil 2005 – 2030.....	5
Figura 3. Evolução do crescimento populacional e da demanda de energia per capita. Brasil 1970 – 2030.....	5
Figura 4. Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais.....	7
Figura 5. Representação da molécula de glicerina.....	7
Figura 6. Etapas metabólicas do processo de digestão anaeróbia em biodigestores.....	11
Figura 7. Produção específica de metano acumulada da mistura básica com diferentes níveis de adição de glicerina.....	16
Figura 8. Valores de metano relativo ao controle.....	17
Figura 9. Esquema construtivo dos biodigestores.....	21
Figura 10. Tanque dos gasômetros.....	21
Figura 11. Tanque de imersão.....	21
Figura 12. Reações de “lavagem” do biogás em solução de soda.....	22
Figura 13. Gráfico da produção de biogás, médias dos tratamentos.....	29
Figura 14. Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli0%.....	30
Figura 15. Gráfico da concentração média de metano no tratamento Gli0%.....	30
Figura 16. Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli2%.....	31
Figura 17. Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli2%.....	31
Figura 18. Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli4%.....	32
Figura 19. Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli4%.....	33
Figura 20. Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli6%.....	33
Figura 21. Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli6%.....	35
Figura 22. Gráfico da produção acumulada de biogás.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da glicerina bruta.....	8
Tabela 2. Resultados da composição da glicerina bruta.....	8
Tabela 3. Comparativo energético do biogás com outros combustíveis.....	11
Tabela 4. Resultados das análises dos substratos antes do processo de biodigestão.....	25
Tabela 5. Resultados das análises dos substratos após o processo de biodigestão.....	26
Tabela 6. Redução dos sólidos voláteis após o processo de biodigestão.....	27
Tabela 7. Médias de produção de biogás de dejetos bovinos e glicerina bruta (Teste de Tukey).....	28

LISTA DE SÍMBOLOS,

APHA	<i>American Public Health Association</i>
AVG's	Ácidos Graxos Voláteis
C/N	Relação Carbono / Nitrogênio
CH ₄	Gás Metano
CO ₂	Gás Carbônico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GEE	Gases do Efeito Estufa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOH	Hidróxido de Sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Policloreto de Vinila
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>

RESUMO

Em busca de se diminuir a dependência do uso de combustíveis fósseis, fontes alternativas e de menor impacto ambiental tem sido amplamente estudadas, os biocombustíveis. Dentre eles, destacam-se o biodiesel e o biogás. O aumento da produção de biodiesel a fim de atender à legislação brasileira, invariavelmente acarreta um aumento na oferta de um co-produto chamado glicerina bruta. Com uma geração de cerca de 10% do volume total de biodiesel produzido, grandes quantidades de glicerina são geradas anualmente, sendo que os custos para a purificação são elevados. São necessárias formas de se destinar corretamente esse co-produto, já que apresentam elevada carga orgânica e sua disposição inadequada poderia significar grandes impactos ambientais. Uma forma é a biodigestão juntamente com outro resíduo orgânico, como os dejetos bovinos. Seu teor elevado de carbono biodegradável pode ser aproveitado na co-digestão com dejetos bovinos como um suplemento na produção de biogás. A adição de diferentes concentrações de glicerina bruta (0%, 2%, 4% e 6% m/m) foi utilizada como suplemento na co-digestão anaeróbia de dejetos bovinos de leite, em biodigestores laboratoriais de batelada (3,5 L de volume útil). Os biodigestores foram operados em condições mesofílicas (30° C), com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 30 dias. Foram analisados os sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e demanda química de oxigênio (DQO) a fim de determinar a eficiência do processo na remoção da matéria orgânica e seu efeito na produção de biogás. A adição de 4% de glicerina resultou na maior produção de biogás, cerca de 9307 mL. A eficiência na remoção de DQO diminuiu nos tratamentos com adição de glicerina, sendo a maior redução no tratamento controle, de 68%. Nos demais tratamentos houve um aumento de 90% e 118% para os tratamentos Gli4% e Gli6% respectivamente. As reduções de SV para os tratamentos Gli0%, Gli2%, Gli4% e Gli6%, foram de 18,17%, 61,60%, 24,36% e de 44,83%, para os respectivos tratamentos.

Palavras-chave: biodigestão, dejetos bovinos, biogás, glicerina bruta, biodiesel

ABSTRACT

In seeking to reduce dependence on fossil fuels, alternative energy sources and less environmental impact has been widely studied, biofuels. Among them, we highlight the biodiesel and biogas. The increased production of biodiesel to meet with Brazilian legislation, invariably leads to an increase in the supply of a co-product called crude glycerin. With a generation of about 10% of the total volume of biodiesel produced large amounts of glycerin are generated annually, however, the costs for purification of the co-product are high. It is necessary to note its correct disposal, since it has high organic load and its improper disposal could mean major environmental impacts. One way is the biodigestion with other organic waste such as cattle manure. Its high carbon biodegradable can be used in co-digestion with cattle manure as a supplement in the production of biogas. The addition of different concentrations of crude glycerin (2%, 4% and 6% m / m) was used as a supplement in anaerobic digestion co-dairy cattle manure in laboratory batch digesters (3.5 L working volume) . The digesters were operated at mesophilic conditions (30 ° C), with hydraulic retention time (HRT) of 30 days. It was analyzed the total solids (TS), volatile solids (VS) and chemical oxygen demand (COD) to determine the process efficiency in the removal of organic matter and its effect on biogas production. The addition of 4% glycerin resulted in higher production of biogas, about 9307 ml. The COD removal efficiency decreased with addition of glycerin, with the greatest reduction in control treatment, 68%. In other treatments increased by 90% and 118% for treatments Gli4% and Gli6% respectively. The VS reductions for the treatments Gli0%, Gli2% Gli4% and Gli6% were 18.17%, 61.60%, 24.36% and 44.83% for the respective treatments.

Keywords: digestion, cattle manure, biogas, crude glycerin, biodiesel

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento da demanda global por energia, juntamente com a escassez de recursos naturais renováveis e suas implicações ambientais, tem estimulado a busca por alternativas mais sustentáveis, de forma a colaborar com a matriz energética e reduzir os impactos ambientais causados pela queima de combustíveis fósseis.

Diante das inegáveis alterações climáticas observadas ao longo dos anos no planeta, fazem-se necessárias medidas mitigadoras e preventivas, a fim de diminuir a emissão de Gases Efeito Estufa (GEE). Uma forma é o uso de combustíveis renováveis e menos poluentes, como os biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração. No Brasil destacam-se o uso do etanol, biodiesel e biogás, sendo o último na geração de eletricidade.

Na busca da diminuição das dependências dos derivados de petróleo e redução dos impactos ambientais, surgiram alternativas como o biodiesel, alavancado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PROBIODIESEL). A Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira (BRASIL, 2005). O programa visa de uma maneira geral, promover a inclusão social e geração de empregos, através do cultivo de oleaginosas pela agricultura familiar. Este Programa determinou a adição de biodiesel ao diesel em escalas gradativas, em 2010 chegou a 5%, (BRASIL, 2009) o que acarreta num grande aumento na oferta de um co-produto gerado na produção do biodiesel: a glicerina.

Uma vez que para cada 1000 litros de biodiesel são produzidos cerca de 100 kg de glicerina bruta, espera-se um rápido crescimento na oferta de glicerina. Isso gerará um excedente que o mercado atual não conseguirá absorver, refletindo a necessidade de alternativas para o aproveitamento deste co-produto de forma sustentável, tanto economicamente quanto ambientalmente.

A glicerina apresenta propriedades físico-químicas favoráveis a co-digestão anaeróbia, como a composição rica de carbono de alta degradabilidade, podendo ser aproveitada juntamente com outros resíduos orgânicos disponíveis regionalmente. A biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos proporciona o aproveitamento energético por meio da utilização do biogás gerado, podendo ser usado como fonte primária de energia para geração de calor, e eletricidade em motores geradores, ou ainda ser purificado e usado em veículos automotores na forma de biometano.

Aliado a esta realidade, o aumento da demanda global por proteína animal, tem modernizado o setor agropecuário do Brasil, provocando um aumento no volume de resíduos gerados, que causam sérios riscos sanitários e ambientais. Uma alternativa eficiente seria o uso destes resíduos como substratos na biodigestão anaeróbia.

A co-digestão anaeróbia da glicerina bruta pode representar uma maneira de minimizar o impacto ambiental decorrente de sua oferta crescente e ainda significar uma alternativa para o tratamento inicial de resíduos, pois além de permitir redução do potencial poluidor e dos riscos sanitários dos dejetos animais, ainda produz energia na forma de biogás.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito na produção volumétrica de biogás a partir da adição de glicerina bruta como co-substrato na biodigestão de dejetos bovinos, operados em biodigestores de pequena escala em laboratório.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a variação de volume de biogás e metano gerado ao adicionar diferentes proporções de glicerina bruta no reator operado com esterco bovino.
- Avaliar o desempenho do processo de biodigestão, quanto à eficiência na redução de carga orgânica medida na forma de DQO e sólidos voláteis.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Biomassa e Energia

Segundo GOLDEMBERG (2009), ainda no início do século 21, a produção de energia gerada por combustíveis fósseis ainda representava cerca de 80% de toda energia produzida no mundo, conforme ilustrado pela Figura 1.

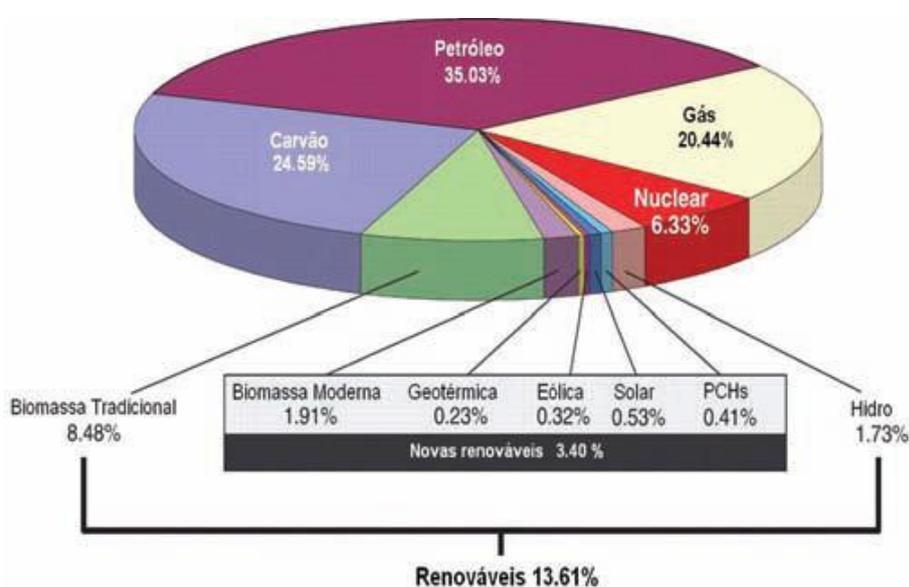


Figura 1: Oferta de energia primária no Brasil em 2004.

Fonte: GOLDEMBERG (2009)

TOLMASQUIM *et. al.* (2007) fizeram uma prospectiva do setor energético brasileiro para o período 2005-30 e destacam a reversão da tendência da participação das fontes renováveis na matriz energética brasileira. Em 1970 essa participação era superior a 58%, em virtude da predominância da lenha. Com a introdução de recursos energéticos mais eficientes, a participação das fontes renováveis caiu para 53% no ano 2000 e chegou a 44,5% em 2005. Essa tendência deve se manter nos próximos anos, mas visualiza-se a possibilidade de reversão a partir de 2010, como indicada na Figura 2.

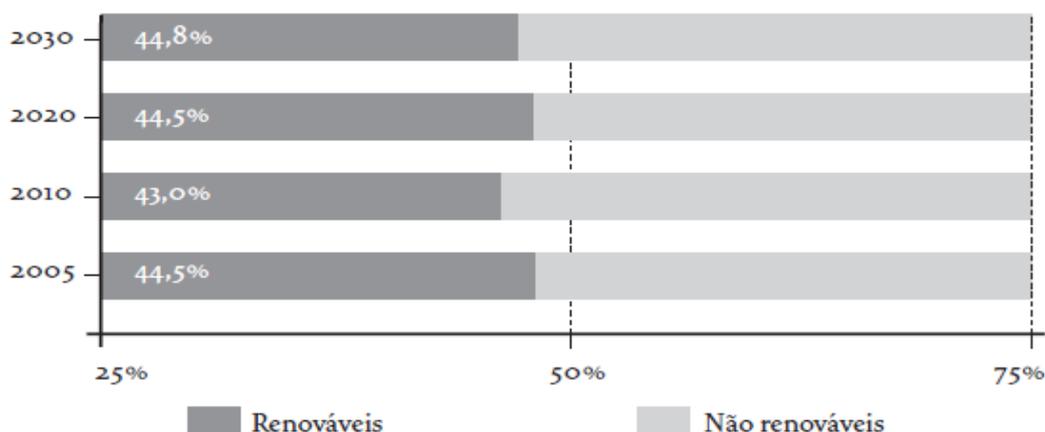


Figura 2 - Evolução da participação das fontes renováveis na matriz energética Brasil – 2005-2030.

Fonte: TOLMASQUIM *et. al.* (2007)

Contudo, o consumo *per capita* de energia sempre foi muito baixo. O crescimento da renda nacional e sua redistribuição deverão fazer com que esse consumo aumente. O cenário traçado para 2030 estima um consumo de energia primária de cerca de 560 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo) para uma população de mais de 238 milhões de habitantes. Nessas condições, a demanda *per capita* aumentaria de 1.190 para 2.345 tep/10³ hab. entre 2005 e 2030. Ainda assim, o consumo *per capita* estimado para 2030, de 2.330 tep/10³ por habitantes., seria inferior ao consumo atual de países como Portugal, Grécia, Hungria, Hong-Kong ou África do Sul, na faixa de 2.400 a 2.800 tep/10³ hab., e comparável ao consumo atual de venezuelanos e malaios, de 2.150 e 2.280 tep/10³ hab., respectivamente.

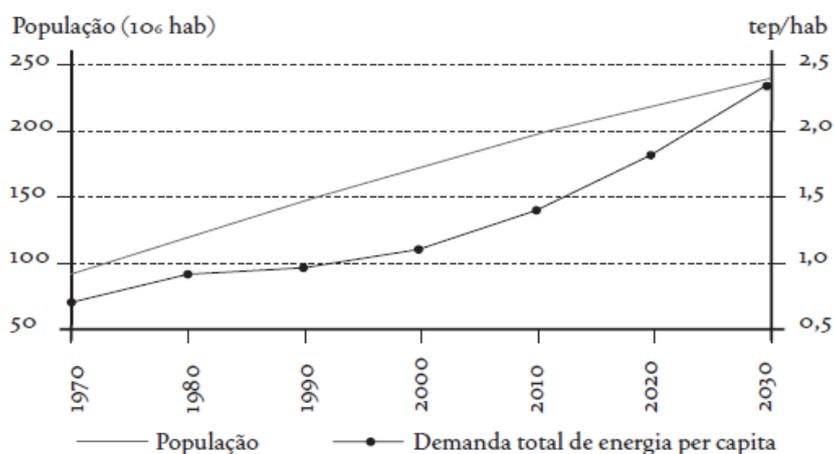


Figura 3 - Evolução do crescimento populacional e da demanda de energia *per capita* Brasil – 1970-2030.

Fonte: TOLMASQUIM *et al* (2007)

Como biomassa designa-se, em geral, a massa total de matéria orgânica que se acumula num espaço vital. Desta maneira pertencem à biomassa todas as plantas e todos os animais incluindo os seus resíduos bem como, num sentido mais amplo, as matérias orgânicas transformadas, como resíduos de indústria transformadora da madeira e indústria alimentar. Estes elementos primários de biomassa podem ser transformados pelas diferentes tecnologias de conversão em biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos e, finalmente, nos produtos finais energia térmica, mecânica e elétrica (STAISS & PEREIRA, 2001, FISCHER & SCHRATTENHOLZER, 2001).

Segundo GENOVESE *et. al.* (2006), no Brasil, o uso da biomassa como fonte de energia possui vantagens significativas, como:

- Diversificar a matriz energética brasileira face à dependência externa do país com relação aos combustíveis fósseis (petróleo e gás natural);
- Contribuir para um desenvolvimento sustentável do país, em particular com a utilização de mão de obra local, principalmente na zona rural, podendo colaborar na garantia de suprimento de energia a comunidades isoladas, principalmente nas regiões Norte e Centro Oeste do país;
- Apresentar vantagens ambientais quando comparada aos combustíveis fósseis, principalmente na redução de emissões de gases do efeito estufa (GEE).

3.2. BIODIESEL

Dentre os processos de produção de biodiesel, a transesterificação, que é sinteticamente, a reação de um óleo vegetal ou gordura animal (triglicerídeo), com um álcool, metanol ou etanol, e catalisada por um ácido ou uma base, em geral, utiliza-se o KOH (hidróxido de potássio) ou NaOH (hidróxido de sódio). Nessa reação, as moléculas principais dos óleos e gorduras, os chamados triacilgliceróis, são separados em seus componentes ácidos graxos e glicerina. Os ácidos graxos são reagrupados, formando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), dependendo do álcool utilizado, e, como co-produto, a glicerina bruta, numa proporção mássica biodiesel: glicerina de 10 : 1 (ROBRA, 2006). A Figura 4 ilustra resumidamente a reação de transesterificação.

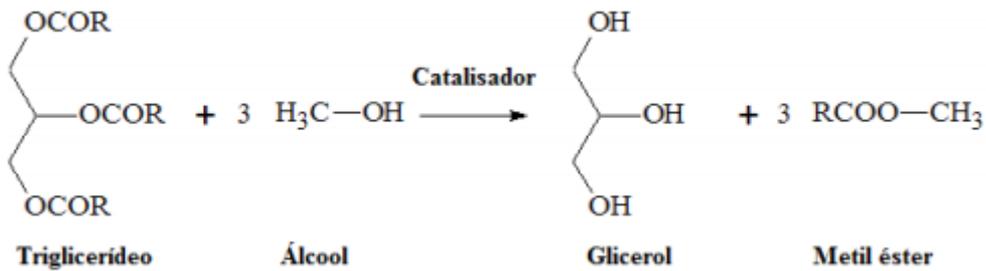


Figura 4: Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais.

Fonte: VIANA (2011)

A substituição do diesel de petróleo por óleos vegetais transesterificados reduziria a quantidade de CO₂ introduzida na atmosfera. A redução não ocorreria na exata proporção de 1:1, pois cada litro de biodiesel libera cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada por um litro de diesel. Mas diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ é reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção, proporcionando um balanço mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera (RAMOS *et al.*, 2003).

3.3. GLICERINA

A glicerina em estado puro é um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico. Os termos glicerina ou glicerol são usados alternadamente na literatura, mas seu nome oficial pela IUPAC é propano-1,2,3-triol. (LARSEN, 2009)

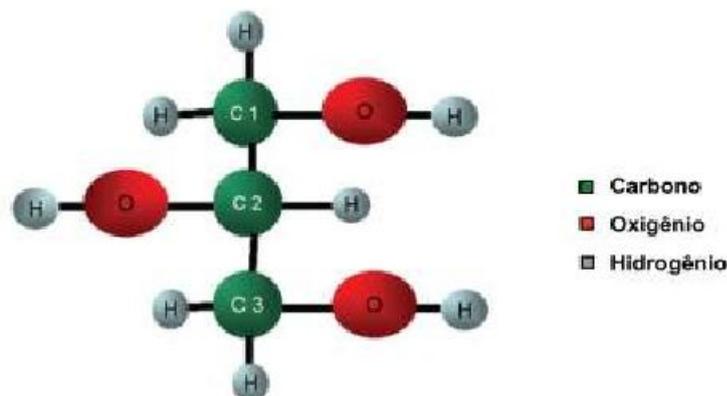


Figura 5– Representação da molécula de glicerina

Fonte: ARRUDA *et. al.* 2007

A glicerina tem uma gama de aplicações, sendo utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia, papelreira e várias outras. Entretanto, a glicerina obtida no processo de produção do biodiesel vem contaminada com água, ácidos graxos e sabões, a glicerina cuja concentração é de 88% é denominada comercialmente de glicerina loura (FREITAS E PENTEADO, 2006).

A glicerina bruta pode apresentar um pH alcalino, o que pode ser explicado pela presença de NaOH residual, quando este é utilizado como catalisador na reação na produção de biodiesel. Em termos de DQO, apresenta uma quantidade de matéria orgânica bastante elevada, como evidenciado na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição média da glicerina bruta

Parâmetro	Valor
pH	8,77
Demanda química de oxigênio (DQO)	1900 g O ₂ L ⁻¹
Perda por dessecação (umidade)	79,96% (m/m)
Resíduo por incineração (cinzas)	4,35% (m/m)

Fonte: LARSEN (2009)

Só depois de purificada poderá ser utilizada na área de química fina e no setor alimentício. Mas, a tecnologia exigida para a purificação tem custo elevado, ultrapassando até mesmo o custo da planta produtiva do biodiesel (ROBRA, 2006).

Na tabela 2 abaixo, contém a composição da glicerina bruta utilizada por WOLHGEMUT (2009) em seu experimento.

Tabela 2 – Resultados da composição da glicerina bruta

Componente	Quantidade
Sódio (Na)	10000 mg/L
Cálcio (Ca)	6,95 mg/L
Magnésio (Mg)	4,03 mg/L
Potássio (K)	7,52 mg/L
Metanol	> 1%

Fonte: retirado de WOHLGEMUT (2009).

Algumas alternativas para a disposição da glicerina bruta seriam a compostagem juntos a outros resíduos orgânicos, para a produção de um adubo orgânico com teor de potássio elevado, devido à recuperação do hidróxido de potássio (KOH) usado como catalisador na transesterificação; ou a geração de biogás através da biodigestão da glicerina bruta junto com outros resíduos líquidos ou pastosos de fácil degradabilidade microbiana (ROBRA, 2006).

A crescente oferta de glicerina bruta gerada como co-produto no processo produtivo do biodiesel levanta questões sobre alternativas economicamente viáveis e ambientalmente corretas para a destinação final dessa substância. Por ser um composto rico em carbono e de fácil degradação, a glicerina representa uma boa fonte de energia para os microorganismos metanogênicos (AMON et al., 2006). Porém, pela ausência de nitrogênio e de outros nutrientes, não pode ser aproveitada como único substrato. É necessária a adição de outros componentes ricos em nitrogênio e minerais para que ocorram todas as fases da biodigestão anaeróbica, produzindo biogás, no entanto, poderão ser aproveitadas na co-digestão anaeróbia em conjunto com resíduos orgânicos disponíveis regionalmente.

3.4. Fundamentos da biodigestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo biológico envolvendo um conjunto de diferentes grupos de microorganismos, na ausência de oxigênio molecular, degradando compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos em formas mais simples como metano e gás carbônico.

A digestão anaeróbia se realiza em três etapas. Na hidrólise, o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Na acidogênese, os compostos gerados na hidrólise, são absorvidos por bactérias fermentativas, resultando substâncias orgânicas simples (ácidos graxos voláteis de cadeia curta, alcoóis, ácido láctico, e/ou compostos minerais). Dentre os gêneros de bactérias com capacidade hidrolítica no processo de digestão anaeróbia comumente encontradas em reatores anaeróbios destacam-se: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* e *Escherichia*. Como os ácidos orgânicos são o principal produto dos organismos fermentativos, são usualmente chamados

de bactérias fermentativas acidogênicas, seus produtos metabólicos são importantes substratos para as bactérias acetogênicas e para as arqueas metanogênicas. (CHERNICHARO, 1997)

Na acetogênese há a conversão de produtos da acidogênese (propionato e butirato) em compostos que formam os substratos para a produção de metano: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros conhecidos de bactérias acetogênicas encontrados em digestores anaeróbios são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*.

Finalmente na metanogênese, o metano é produzido por bactérias acetotróficas, ou pelas bactérias hidrogenotróficas, as acetotróficas usam acetato, produzindo gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄). Embora poucas espécies de Metanogênicas sejam capazes de formar metano a partir do acetato, são responsáveis por 60 a 70% de toda produção de metano. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*.

As hidrogenotróficas utilizam o gás carbônico como fonte de carbono e acceptor final de elétrons, e o hidrogênio como fonte de energia. Nessas circunstâncias parte do gás carbônico reage com o hidrogênio para produzir metano (CHERNICHARO, 1997). As fases da biodigestão anaeróbia encontram-se representadas de forma sintética na Figura 6.

De acordo com AQUINO & CHERNICHARO (2005), em um reator estável, operado sob condições ótimas de crescimento microbiano, e na ausência de fatores de estresse, as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica ocorrerão em passos similares, de forma a haver uma equalização nas taxas de produção e de consumo dos compostos intermediários. Condição raramente observada em estações de tratamento de esgoto, devido à variações na concentração, composição, vazão do efluente e mudanças de condições ambientais (temperatura, nutrientes, compostos tóxicos).

A acumulação de ácidos graxos voláteis (AVG's), principalmente acetato, propionato e butirato, pode ocorrer como resultado da não observância das condições ideais de crescimento ou limitações cinéticas e termodinâmicas. A presença de AGV's no efluente reflete uma condição de instabilidade, em que umas das etapas do consórcio anaeróbio está sendo prejudicada (AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

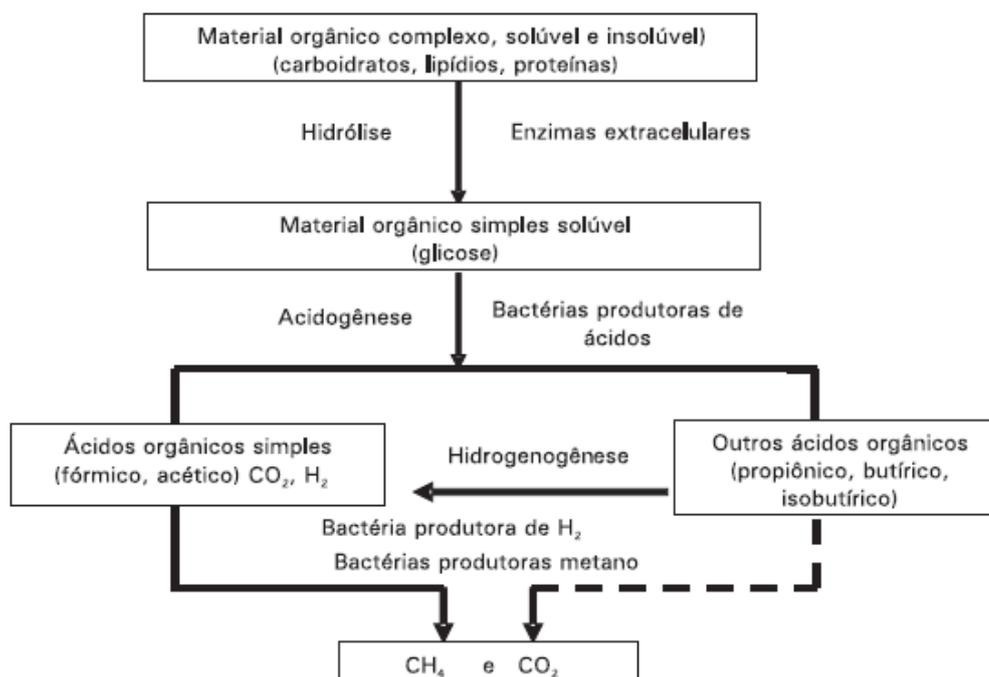


Figura 6. Etapas metabólicas do processo de digestão anaeróbia em biodigestores.

Fonte: Plano Nacional de Agroenergia 2006/2011.

3.5. Biogás

Mistura gasosa, combustível, resultante da fermentação anaeróbica de matéria orgânica (resíduos agrícolas, efluentes domésticos e industriais, dejetos animais...) por bactérias metanogênicas. A proporção de cada gás na mistura depende de vários parâmetros, como o tipo do biodigestor e o substrato. Basicamente sua composição é constituída de 55 a 65% de metano (CH₄) e de dióxido de carbono (CO₂) na ordem de 35 a 45%, contendo ainda traços de nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e gás sulfídrico (LUCAS JR. *et al.*, 2006). Estando o poder calorífico diretamente relacionado com a porcentagem de metano existente no biogás.

A Tabela 3 ilustra um comparativo da equivalência energética do biogás em comparação a outros combustíveis.

Tabela 3: Comparativo energético do biogás com outros combustíveis.

Combustíveis	1 m ³ de biogás equivale a
Gasolina	0,613 L

Querosene	0,579 L
Óleo Diesel	0,553 L
GLP	0,454 L
Lenha	1,536 Kg
Álcool hidratado	0,790 L
Eletricidade	1,428 kWh

Fonte: Retirado de GASPAR (2003)

A composição do resíduo a ser tratado afeta a produção de biogás na proporção direta: quanto maior for o conteúdo de sólidos voláteis, os quais representam a quantidade de sólidos orgânicos presentes na amostra, e a disponibilidade de nitratos, fosfatos e sulfatos, maior será a produção de biogás. Nota-se, também que a produção de metano é diretamente proporcional à demanda química de oxigênio (DQO). A presença de nitrogênio sob a forma de proteína é favorável, pois a mineralização conduz à amônia, que é útil no estabelecimento da alcalinidade (GRANATO, 2003).

3.6. Biodigestão anaeróbia de dejetos animais

GALBIATTI *et. al.* (2009) estudaram quali-quantitativamente, o biogás produzido por 5 substratos, caracterizados como: 1- Esterco de aves de corte com cama de capim napier (EACN); 2 – Esterco de aves de corte de com cama de capim napier triturado (EACNT); 3 – Esterco suíno (ES); 4- Esterco Bovino (EB) e 5 – Esterco bovino misturado com 50% de bagaço de cana-de-açúcar (EB50C). Utilizou-se uma bateria de 20 unidades de biodigestores, tipo batelada, com capacidade de 70 L cada, sendo que se tratavam de dois cilindros implantados um dentro do outro, com um selo d'água garantindo as condições anaeróbicas.

Os resultados obtidos pelos autores mostraram que: o substrato EACN e o ES produziram volumes maiores e menores de biogás, respectivamente, comparados com os demais; a mistura de bagaço de cana-de-açúcar no substrato EB prejudica a produção acumulada de biogás e sua qualidade; a partir dos 57 dias após o enchimento dos biodigestores todos os substratos já produziam biogás com teor de metano superior a 48%, com exceção do substrato ES; o substrato triturado (EACNT) não apresentou

características muito distintas do substrato não triturado (EACN); a qualidade do biogás na fase de produção máxima é semelhante para todos os substratos estudados; o biogás que mostrou maior valor de metano na sua composição foi o produzido com EB, superior em até 17,7% à produção do EACNT

SOUZA *et. al.* (2003) avaliaram o potencial de produção de biogás de dejetos suínos, especificamente a produção de metano (PM). O substrato consistia de dejetos sólidos diluído em água, com concentração de sólidos totais de 6%. O sistema de tratamento em escala laboratorial, foi composto por três baterias com oito biodigestores em cada, instalados dentro de caixas de fibrocimento de 500 litros contendo água aquecida por meio de resistências, mantida a circulação por meio de bomba d'água. O sistema foi submetido a TRH de 30, 25, 15 e 10 dias, e a temperaturas de 25, 35, e 40 °C, com e sem agitação do substrato. Concluiu-se haver diferença significativa na produção de biogás e na produção volumétrica de metano (PM), devido à diminuição do TRH e ao aumento da temperatura. Os maiores valores de PM (1,40 L de CH₄ por L de volume útil de biodigestor por dia) foram observados no TRH de 10 dias, na temperatura de 40 °C, nos biodigestores sem agitação do substrato. Nos TRH mais baixos, a agitação favoreceu a produção de metano.

MORAES & PAULA JR., (2004) avaliaram a biodegradabilidade de dejetos da bovinocultura e da suinocultura, utilizando reatores em batelada, com lodos granulados de três procedências: reator UASB tratando efluente de bovinocultura, reator UASB tratando efluente de suinocultura e reator UASB tratando efluente de abatedouro de aves. Os ensaios: (1) - efluente de bovinocultura e lodo de abatedouro de aves não-adaptado; (2) - efluente de suinocultura e lodo de abatedouro de aves não-adaptado; (3) - efluente de bovinocultura e lodo de abatedouro de aves adaptado; (4) - efluente de suíno cultura e lodo de abatedouro de aves adaptado; (5) - efluente de bovinocultura e lodo de bovinocultura e (6) - efluente de suinocultura e lodo de suinocultura. Os ensaios foram encubados a temperatura de 35 °C com agitação a 150 rpm, por 5 minutos a cada hora.

A biodegradabilidade de substratos pode ser relacionada aos valores do parâmetro k_1 , desde que as mesmas condições experimentais sejam mantidas. Assim, quanto maior o valor da constante, mais biodegradável o substrato. A constante de velocidade de Primeira ordem (k_1) foi estimada para os ensaios 1;2;3;4;5 e 6, resultando $2,51 \times 10^{-2}$; $2,49 \times 10^{-2}$; $1,90 \times 10^{-2}$; $3,09 \times 10^{-2}$; $2,54 \times 10^{-2}$ e $4,09 \times 10^{-2} \text{h}^{-1}$ respectivamente. Os resultados obtidos nos ensaios do efluente de bovinocultura, com lodo de abatedouro de aves não-adaptado ($k_1 = 2,51 \times 10^{-2} \text{h}^{-1}$), e com lodo de bovinocultura ($k_1 = 2,54 \times 10^{-2} \text{h}^{-1}$), indicaram grande

semelhança no processo de biodegradação desse substrato, pelos dois tipos de biomassa. A máxima biodegradabilidade foi observada no ensaio realizado utilizando efluente de suinocultura, com lodo de suinocultura ($k_1 = 4,09 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$), (MORAES & PAULA JR., 2004).

CASTRO & CORTEZ (1998), estudaram diferentes temperaturas a fim de analisar os níveis mais favoráveis à produção de biogás e a degradação de sólidos totais e voláteis de esterco bovino em biodigestores de batelada escala laboratorial. A temperatura mais adequada obtida em laboratório (31 °C) foi aplicada em um biodigestor rural modelo indiano, com 10 m³ de capacidade, a fim de se verificar seu desempenho.

AMARAL et. al. (2004) estudaram biodigestores contínuos, abastecidos com dejetos bovinos leiteiros, operados com três tempos de retenção hidráulica. Avaliou-se o efeito da biodigestão anaeróbia sobre o número de microorganismos indicadores de poluição fecal, sobre a ocorrência de ovos e larvas de helmintos parasitas de ruminantes, analisando-se também os teores de sólidos totais e voláteis do afluente e efluente, bem como a produção e qualidade do biogás gerado. Foram utilizados dois biodigestores, um modelo indiano e um modelo chinês, com volume útil de 5.500 litros cada, operados sob os tempos de retenção hidráulica de quarenta, trinta e vinte dias. Verificou-se que vinte dias de retenção hidráulica foram suficientes para reduzir significativamente o número de microorganismos indicadores de poluição fecal e a quantidade de ovos de helmintos parasitas de ruminantes. Os resultados obtidos nas análises de sólidos totais e voláteis, bem como a produção diária de biogás, permitem concluir que o biodigestor Chinês, sob tempo de retenção hidráulica de vinte dias, foi o mais eficiente, atingindo a produção de 2,60 m³/dia.

3.7. Tratamentos de Glicerina do Biodiesel

LARSEN (2009) avaliou a adição de glicerina bruta na digestão anaeróbia de efluente de fecularia, em reator de fluxo semi-contínuo horizontal de uma fase, em escala laboratorial. O reator utilizado tinha volume útil de 8,77 L, e conduítes de PVC como meio de suporte, operado com temperatura de 26 °C, alimentado com manipueira e glicerina, com tempos de retenção hidráulica de 4 e 5 dias e cargas orgânicas de 3,05, 9,32, 14,83 e 13,59 g DQO L⁻¹ d⁻¹, obtidas com a adição de 0, 2, 3 e 2% de glicerina, respectivamente. Houve aumento da produção de biogás por volume de reator na adição de 2% de glicerina

em relação ao controle. Porém, nos tratamentos seguintes, a produção diminuiu de com o aumento da carga orgânica.

DAUN *et al.*(2009) construiu dois biodigestores anaeróbios do tipo batelada, com capacidade de 5L, operados com esterco bovino num deles foi adicionado 5% de volume de glicerina oriundos da produção de biodiesel. Ao longo de 14 dias observou-se em relação ao controle (glicerina 0%), um aumento de 60% na produtividade de biogás.

HOLM-NIELSEN *et al.*(2008) estudaram a biodigestão de uma mistura de esterco, resíduos de indústrias alimentícias e glicerina em reatores laboratoriais de 5 L de volume com agitação e temperatura de 53°C. A adição de glicerina nos reatores foi de forma gradual: 0% de 1-7 dias, 0 a 1% de 8-12 dias, 1 a 3,5% de 13-15 dias e 3,5 a 6,5% de 16-19 dias. Inicialmente, a adição de glicerina não causou acumulação de AGV's, no entanto, a partir do 12° dia, houve uma acumulação lenta que ficou mais evidente a partir do 16° dia, inibindo a atividade metanogênica. Segundo os autores, a adição de glicerina pode aumentar a produção de biogás se forem respeitados os limites de 5 a 7 gL⁻¹ nos reatores.

AMON *et al.* (2006) estudaram a co-digestão anaeróbia de uma mistura de silagem de milho, grãos de milho, esterco suíno e farelo de colza, com adição de diferentes porcentagens de glicerina. A adição de glicerina resultou num aumento da produção de metano, sendo observado um efeito de co-fermentação. A produção de metano da mistura suplementada com glicerina se mostrou maior que a soma das produções de metano dos substratos digeridos separadamente. O efeito de co-fermentação foi especialmente elevado com adições de glicerina de 3% a 6%. Em relação à mistura básica (31% silagem de milho, 15% grãos de milho e 54% esterco suíno) a adição de 6% de glicerina, resultou num aumento da produção de metano cerca de 19%.

KRYVORUCHKO *et al.* (2006) avaliaram a influência da composição de esterco bovino (diferentes fases e dietas) sobre a produção de metano e a co-digestão de milho e glicerina bruta, seguindo a mesma metodologia de AMON *et al.* (2006). Para explorar a influência da co-digestão de glicerina, foi adicionado uma mistura de silagem de milho, grãos de milho e esterco suíno, as concentrações de 3, 6, 8, e 15% (matéria fresca) de glicerina bruta. A adição de 3% de glicerina elevou a produção de metano em 20% , a adição de 6% resultou na maior produção de metano, sendo que acima disso, teve uma baixa influencia na concentração de metano. A adição de 15% de glicerina diminuiu a

produção de metano e aumentou o tempo de fermentação. A formação de metano no início do experimento foi atrasada.

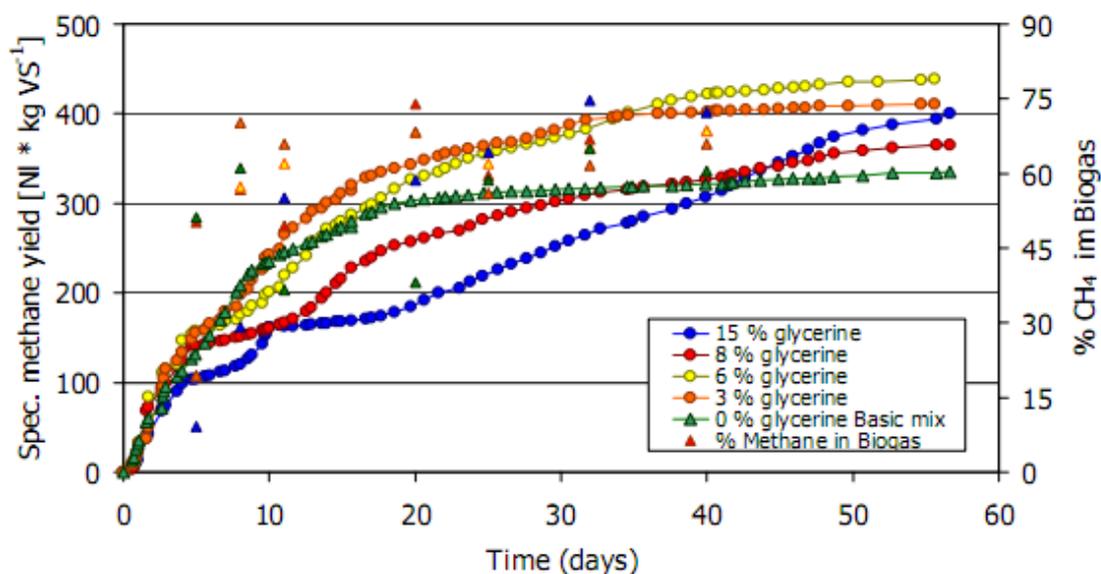


Figura 7: Produção específica de metano acumulada da mistura básica com diferentes níveis de adição de glicerina.

Fonte: KRYVORUCHKO *et. al.* (2006).

MA *et. al.* (2008) avaliaram a biodigestão anaeróbia de três diferentes tipos de glicerol (puro, bruto e de alta condutividade) de água residuária do processamento de batatas em reatores UASB operados a 33°C. Foram atingidas altas eficiências na remoção de DQO, tanto para o controle quanto para os reatores suplementados com glicerol (em torno de 85%). Adicionando-se 2 mL de glicerol por L de água residuária, a produção de biogás aumentou em torno de 0,74L de biogás por mL de glicerol adicionado. Sendo que o reator suplementado com glicerina em relação ao reator controle, teve um aumento na produção de biomassa, o que sugere um efeito positivo do glicerol em relação ao crescimento do lodo.

WOHLGEMUT (2009) testou co-digestão de esterco suíno com glicerina. Foram utilizados quatro digestores anaeróbicos de mistura completa em escala laboratorial, operados em temperatura de 35 °C e adição de 0 a 4%(m/m) de glicerina. A maior quantidade de metano e biogás foi atingida com o uso de 2% de glicerina, porém o tempo de estabilização foi relativamente alto e a remoção de nutrientes no substrato decresceu. A adição de 4% de glicerina resultou numa sobrecarga de DQO e colapso do reator. A adição de 1% de glicerol duplicou a produção de metano e biogás e o período de aclimação foi

relativamente curto. Pareceu não haver diferenças entre o uso de glicerina bruta de biodiesel e glicerina pura. Os testes em batelada indicaram que o uso de menores quantidades de glicerina (0,5% e 1%) produziram os melhores rendimentos de biogás e metano.

Segundo ROBRA (2006), a adição de glicerina aumentou o teor de metano no biogás em 9,5%, 14,3% e 14,6% para as concentrações de glicerina 5%, 10% e 15% respectivamente, adicionadas ao estrume de gado (Figura 8). Já o volume de biogás produzidos por estas concentrações foram de 207%, 207% e 44%, sendo que a forte queda na produção no biodigestor com concentração de 15% de glicerina, esteve relacionada com o aumento na concentração de ácidos graxos no substrato, inibindo a ação das bactérias anaeróbicas durante o processo, ocasionando a morte da biocenose, com conseqüente perda da capacidade digestiva.

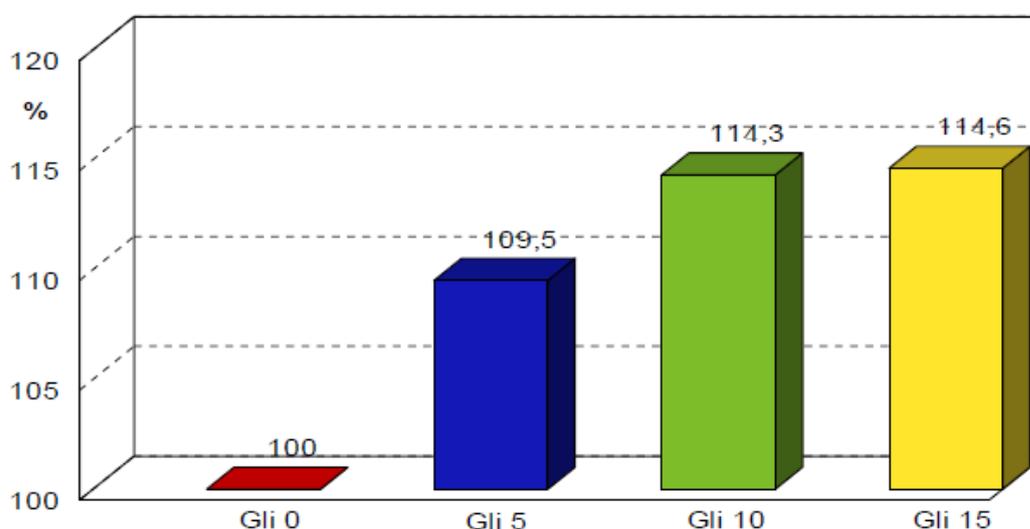


Figura 8. Valores de metano relativo ao controle.

Fonte: ROBRA (2006).

KONRAD *et al.* (2010) avaliaram a suplementação de glicerina em uma biorreação anaeróbia de lodo de estação de tratamento de efluentes proveniente de uma indústria de farinha de ossos, composto por cerca de 60% de resíduos da Unidade Produtora de Leitões, 10% de sangue *in-natura* e 30% resíduos flotados de frigoríficos e abatedouros (gordura sobrenadante), a glicerina residual utilizada foi originada por meio da esterificação do óleo de soja. Reatores de vidro com capacidade de 1 L, foram mantidos em temperatura de 35°C e o biogás gerado medido através de um sistema automático de aquisição de dados,

com um circuito eletrônico ligado a um sensor óptico. Os percentuais de glicerina adicionados foram de 3 e 6% (com relação à quantidade total de amostra) adicionados quando a geração de biogás decrescia.

A adição de glicerina se deu no 5°, 9°, 11°, 16° e 19° dia, em função da diminuição na produção de biogás, monitorado diariamente, sendo que se observou um pico na produção de biogás, posteriormente à data de adição da glicerina.

Verificou-se um incremento na produção de biogás de 81,4% quando o percentual de glicerina adicionado foi de 3% e de 59,2% com a adição de 6% de glicerina. A porcentagem de metano chegou a 72% na amostra com adição de 3% de glicerina, o que não ocorreu no experimento com adição de 6% de glicerina, os índices decaíram cerca de 10%.

Num experimento semelhante, BACKES (2011), estudou a adição de diferentes quantidades de glicerina bruta (3, 6 e 9% v/v) usada como suplemento na biodigestão anaeróbia de dejetos bovinos e suínos, em um sistema de batelada laboratorial. O sistema era operado sob condições mesofílicas (35°C) e TRH de 38 dias para os dejetos suínos e de 46 dias para os dejetos bovinos, dispondo de mesmo tipo de sistema automatizado de aquisição de dados. A adição de glicerina era marcada conforme o decréscimo da produção de biogás, sendo feita em cinco adições no decorrer do experimento, no 4°, 8°, 16°, 25°, 32° e 38° dias.

Nos dejetos de bovinos de leite, a produção de biogás foi maior quando adicionada a proporção de 6%, entretanto não ocorreu diferença significativa entre os tratamentos. Nos dejetos suínos a adição de 6% de glicerina proporcionou um aumento significativo na produção de biogás, e foi observado o maior teor de metano nas triplicatas, embora tenha ocorrido picos de produção de metano, normalmente 3 a 4 dias após a adição da glicerina.

A revisão feita por KOLESÁROVÁ *et al.* (2011), destaca a possibilidade do uso de co-produtos oriundos da produção de biodiesel como substratos para a biodigestão anaeróbia e produção de biogás. O processo de produção de biodiesel é predominantemente através de transesterificação catalisada, esta reação além de metilésteres, resulta em outros produtos, incluindo a glicerina bruta, tortas e água de lavagem. Alguns estudos têm demonstrado a possibilidade de produção de biogás utilizando glicerina como único substrato, também tem demonstrado um grande potencial como co-substrato no tratamento anaeróbio de diferentes tipos de resíduos orgânicos.

Todos esses materiais têm sido sugeridos como substratos viáveis para biodigestão anaeróbia, entretanto, algumas considerações e fatores inibidores têm que serem considerados.

O biogás proveniente da digestão anaeróbia de resíduos sólidos ou líquidos constitui uma fonte de energia alternativa, bem como contribui em muito na solução dos problemas ambientais, pois, reduz potencialmente os impactos da fonte poluidora (SALOMON, 2007). A co-digestão anaeróbica de resíduos orgânicos é de grande importância como alternativa de tratamento de um resíduo potencialmente poluidor, resultando em biogás que pode ser usado com diferentes propósitos, que vão desde a geração de calor, uso em motores de combustão interna, até a geração de energia elétrica.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Local do Experimento

O experimento foi conduzido na cidade de Guarapuava – PR, coordenadas de latitude 25°23'S, longitude 51°28'O, altitude 1098 m. O clima de Guarapuava pode ser classificado como Clima Subtropical Úmido Mesotérmico (Classificação climática de Köppen-Geiger), apresentando verões frescos (temperatura média inferior a 22°C), invernos frios com ocorrências de geadas severas e freqüentes. As chuvas bem distribuídas ao longo do ano, sem ocorrência de longas estações secas.

4.2. Esterco bovino

O esterco bovino foi coletado do setor de bovinos leiteiros do Colégio Agrícola Arlindo Ribeiro Guarapuava – PR. A coleta foi feita por meio de raspagem no pátio e transportadas para uso imediato. Os animais recebiam silagem de milho duas vezes ao dia, sendo no restante do tempo, soltos na pastagem.

4.3. Glicerina Bruta

A glicerina bruta foi coletada na micro usina de biodiesel situada nas dependências do CEDETEG em Guarapuava - PR. A glicerina bruta é proveniente de transesterificação metílica de óleo de soja, armazenada em tambores plásticos à temperatura ambiente, de onde foram coletados amostras e armazenadas em garrafas PET.

4.4. Inóculo

O inóculo utilizado era lodo proveniente do sistema municipal de tratamento de esgotos, com cerca 4% de sólidos totais. Optou-se por usar 40% (v/v) de inóculo do volume total da amostra, baseado em estudos realizados por Xavier e Lucas JR (2010).

4.5. Ensaio de biodigestão anaeróbica

4.5.1 O biodigestor em escala laboratorial

Os biodigestores em escala laboratorial foram construídos utilizando-se tubos de PVC de 100 mm, vedados nas extremidades com conexões tipo cap de PVC, totalizando um volume de 5 L. Estes eram imersos em um tanque de 1500 L de capacidade, com água aquecida a 30 °C, temperatura esta mantida por aquecedores ligados à termostatos. Circuladores de água garantem a homogeneidade da temperatura, sendo que o tanque foi revestido por placas de isopor de 15 mm, para reduzir a troca térmica. Mangueiras de silicone fazem a ligação dos reatores aos gasômetros, também construídos de PVC, sendo que se tratam de tubos de 75 mm emborcados dentro de tubos de 100 mm e sua vedação se dá pelo selo d'água, sendo que no topo destes, há uma tomada de amostras. O esquema construtivo dos biodigestores encontra-se disposto nas Figuras 9, 10 e 11.

O volume de biogás gerado é medido pelo deslocamento vertical dos gasômetros, posteriormente corrigido para a CNTP (condições normais de temperatura e pressão), conforme BARANA (2001).

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P_1 \times V_1}{T_1} \times F \quad (1)$$

Onde:

P_0 - pressão nas CNTP (mmHg);

V_0 - volume nas CNTP (L);

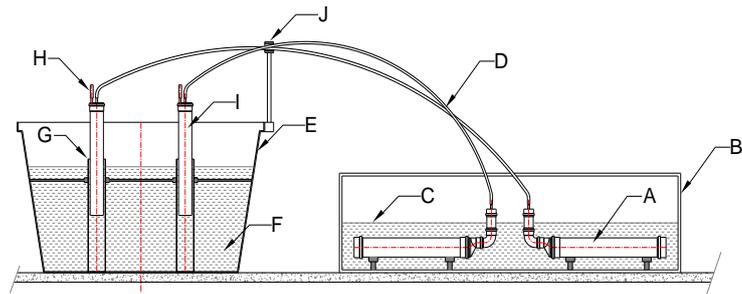
T_0 - temperatura nas CNTP (K);

P_1 - pressão local de Guarapuava - PR (mmHg)

V_1 - volume medido (L);

T_1 - temperatura medida (K);

F - fator de correção de umidade



BIODIGESTOR LABORATORIAL

- A- 16 TUBOS 100mm (REATOR)
- B- TANQUE DE IMERSÃO 1500Lts
- C- ÁGUA AQUECIDA A 30°C
- D- MANGUEIRAS DE SILICONE Ø¼"
- E- TANQUE PARA ESTANQUIDADE DOS GASÔMETROS 1000Lts
- F- ÁGUA EM TEMPERATURA AMBIENTE
- G- TUBO GUIA DOS GASÔMETROS 100mm
- H- TOMADA DE AMOSTRA DOS GASES
- I- 16 TUBOS 75mm (GASÔMETRO)
- J- SUPORTE DAS MANGUEIRAS

Figura 9 – Esquema construtivo dos biodigestores.



Figuras 10 e 11 – Tanque dos gasômetros e Tanque de imersão.

AQUINO *et. al.* (2007) investigou diferentes metodologias para a determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME), métodos de medição de biogás volumétricos e manométricos. Destacou a simplicidade e praticidade da lavagem do biogás em uma solução de soda, para que haja a absorção do CO₂, conforme Figura 12.

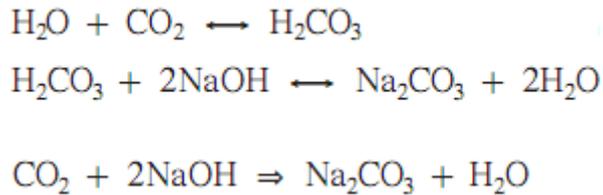


Figura 12 - reações da “lavagem” do biogás em solução de soda

Fonte: AQUINO *et. al.* (2007)

Esse procedimento assume que o CO₂ e CH₄ são os principais constituintes do biogás, essa consideração é válida uma vez que em pH neutro a maior parte da amônia (NH₃) e metade do sulfeto de hidrogênio (H₂S) quando presentes, estarão ionizados e dissolvidos na fase líquida como NH₄⁺ e HS⁻. A grande vantagem deste método seria a de dispensar o uso de cromatógrafo, podendo ser aplicado em qualquer laboratório, sem grande capacidade de infra-estrutura.

SOUTO *et. al.* (2007) avaliaram três metodologias de medição de metano, que eram: método volumétrico com volume variável, que consiste na quantificação do volume total do biogás e posterior caracterização do mesmo por cromatografia gasosa; método seringa e lavagem do biogás em solução alcalina, que mede apenas o metano produzido, após lavagem do biogás em solução alcalina; e método manométrico, que associa o acréscimo de pressão proporcionado pelo metano produzido a um volume do gás. Foi observado, por meio de testes de variância paramétricos, que existe uma divergência entre os métodos e a produção teórica de metano. Contudo, os resultados dessa pesquisa indicaram que as metodologias descritas apresentam precisão similar, mostrando que o valor de metano quantificado independeu do método de medição.

Para o estudo em questão julgou-se então que seria adequado utilizar o método de lavagem do biogás em solução alcalina, para tanto, recorreu-se a utilização de um kit de lavagem de biogás, composto por uma seringa de vidro conectado por meio de um suporte a outra seringa plástica contendo a solução alcalina. Segundo o fabricante, o kit foi calibrado através de cromatografias, apresentando 2,5% de precisão. Esse kit é comercializado pela empresa Alfakit, visando atender as necessidades das propriedades rurais que operam biodigestores, em melhor controlar parâmetros como a concentração de CH₄ (indireto), CO₂,(direto).

4.5.2 Condução do experimento

Operados em regime de batelada, os reatores foram alimentados com estrume bovino diluídos em água até perfazerem o volume útil de 3,5 L, sem correções de nutrientes, nem de pH.

O abastecimento inicial dos biodigestores foi calculado através das expressões utilizadas por MICALLI JR. *et al* (2009) e STEIL *et al* (2002), resultando num substrato com cerca de 2% de ST.

$$MS = ES + INS$$

$$INC = INS \times 100 / STIn$$

$$(Es + Ins) = (K \times W) / 100$$

$$Eu = (Es / ST) \times 100$$

$$A = W - Eu$$

Onde: MS = matéria seca total (kg);

ES = massa seca do resíduo a ser adicionado no biodigestor (kg);

INS = massa seca do inóculo que deverá ser adicionado no afluente do biodigestor (kg);

K = percentagem de sólidos totais que se pretende no afluente do biodigestor (%);

W = massa do substrato a ser colocado no biodigestor (kg);

Eu = massa do resíduo fresco a ser adicionado no biodigestor (kg);

ST = percentagem de sólidos totais contidos no resíduo fresco (%);

INC = inóculo que deverá ser adicionado (kg);

STIn = percentagem de sólidos totais contida no inóculo (%);

A = massa de água a ser adicionado no afluente do biodigestor (kg).

Após inoculados os biodigestores ficaram em repouso por 24 horas, até que a temperatura atingisse os 30°C, o biogás gerado neste intervalo foi descartado e a partir desse ponto começou a ser monitorado o volume gerado.

4.5.3. Análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, onde os quatro tratamentos (concentrações de glicerina bruta de 0%, 2%, 4% e 6% m/m) tiveram três

repetições, foram aleatoriamente distribuídos e conectados aos seus respectivos gasômetros. Foi aplicado o teste de Bartlett para verificar a homogeneidade da Variância, ANOVA para verificar se ocorre diferença estatística nos tratamentos e o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para verificar a diferença entre os tratamentos, utilizando o software ASSISTAT 7.6 beta.

4.5.4. Monitoramento dos biodigestores

O substrato (esterco + glicerina) devidamente diluído foi coletado em amostras para determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis (SV) previamente ao carregamento dos biodigestores, seguindo metodologia APHA (1999). As análises foram realizadas pela Central de análises da UNICENTRO. Esses parâmetros foram novamente analisados ao término do TRH de 30 dias, para avaliar a eficiência dos biodigestores na remoção da fração orgânica e geração de biogás.

A temperatura dos biodigestores foi mantida constante a 30 °C, pelo uso de aquecedores ligados a termostatos, e circuladores de água, sendo medido diariamente o deslocamento vertical dos gasômetros, calculando-se posteriormente o volume de biogás gerado. A concentração de metano foi determinada duas vezes na semana, através do uso do kit Biogás.

4.5.5 Eficiência da biodigestão

A remoção biológica de DQO em um reator anaeróbio refere-se à diferença entre a DQO de entrada (afluente) e a DQO de saída (efluente), sendo a porcentagem expressa por (CHERNICHARO, 1997):

$$\text{Efic. remoção} = \frac{\text{DQO}_{\text{afl}} - \text{DQO}_{\text{efl}}}{\text{DQO}_{\text{afl}}} \times 100$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

SANTOS (2004) evidencia que sólidos voláteis entre 79 – 80% caracterizam o substrato como de alta biodegradabilidade. No estudo de BACKES (2011), os sólidos voláteis dos dejetos bovinos estiveram em torno de 70%. Neste experimento, os dejetos bovinos juntamente com o inóculo, os sólidos totais voláteis variaram entre 55,8 – 74,3%, próximos aos citados na literatura.

Os valores referentes às análises de sólidos totais, sólidos totais voláteis, pH e DQO, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados das análises dos substratos antes do processo de biodigestão

Médias afluente	Gli0%	Gli2%	Gli4%	Gli6%
Sólidos Totais (mg/L)	16240	16780	20624	28064
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	7176,66	4312	5812	9784
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	9063,33	12468	14812	18280
pH	6,43	6,56	6,68	6,5
DQO	6869,33	3323	2936,6	3967
SV (%)	55,8	74,3	71,8	65,1

5.1. Redução dos sólidos totais

As reduções dos sólidos totais após o processo de biodigestão foram de 32,24%, 59,13%, 22,43% e de 34,91% para os tratamentos com glicerina 0%, 2%, 4% e 6% respectivamente.

BACKES (2011) testando diferentes proporções de glicerina bruta (3%, 6% e 9%) associada a dejetos de bovinos e suínos, obteve a maior redução de sólidos totais no tratamento controle (dejetos bovinos), chegando a 28%, sendo que houve um aumento nos sólidos totais de 15% no tratamento com glicerina 9%.

Em relação à demanda química de oxigênio, houve redução de 68% no tratamento controle e de 38% no tratamento com glicerina 2%, entretanto nos demais tratamentos

houve um significativo acréscimo de DQO após o processo de biodigestão (90 e 118%). Esse aumento deve-se provavelmente à elevada carga orgânica presente na glicerina, que em termos de DQO representa cerca de 1900 g O₂ L⁻¹ (LARSEN, 2009).

BACKES (2011) obteve redução de 50 % no tratamento controle para os dejetos de bovinos e de 38% nos dejetos de suínos, e aumento em todos os tratamentos com adição de glicerina (3%, 6% e 9%), observando que o acréscimo de DQO após o processo de biodigestão nos reatores com glicerina deve-se provavelmente ao aumento da carga orgânica pela entrada da glicerina.

WOHLGEMUT (2009), utilizando reatores batelada operando com dejetos suíno e glicerina bruta com concentrações de 0%, 0,5%, 1%, 2%, 4%, obteve redução de DQO de 33%, 46%, 57%, 12 %, e 6%, respectivamente.

Nota-se, segundo a literatura, nos reatores batelada, ao aumentar a concentração de glicerina no substrato, diminui-se sensivelmente a eficiência na remoção de DQO.

Os valores referentes às análises de sólidos totais, sólidos totais voláteis, pH e DQO do efluente, podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises dos substratos após o processo de biodigestão

Médias efluente	Gli0%	Gli2%	Gli4%	Gli6%
Sólidos Totais (mg/L)	11004	6856,66	15996,67	18266,67
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	3588	2070	4793,33	8183,33
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	7416,33	4786,66	11203,33	10083,33
pH	6,46	6,19	5,11	5,02
DQO	2189,6	2060,8	5581,33	8672,53

5.2. Redução de sólidos voláteis

As reduções dos sólidos voláteis foram baixas para o tratamento controle, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Reduções dos Sólidos Voláteis após processo biodigestão

Tratamentos	SV (mg/L)		
	Afluente	Efluente	Redução (%)
Glicerina 0%	9063,33	7416,33	18,17
Glicerina 2%	12468	4786,66	61,60
Glicerina 4%	14812	11203,33	24,36
Glicerina 6%	18280	10083,33	44,83

A maior redução de sólidos voláteis ocorreu no tratamento com 2% de glicerina bruta (61,60%), e a menor redução ocorreu no tratamento controle de 18,17% (sem adição de glicerina bruta).

Micalli Jr. *et al.* (2009), avaliou a biodigestão de diferentes tipos de resíduos animais com e sem inóculo, sendo que para o dejetos bovino obteve redução de sólidos voláteis de 31,78%.

Segundo BACKES (2011), a redução dos sólidos voláteis nos dejetos de bovinos foi muito baixa, de aproximadamente 3% para o tratamento controle e 1% para o tratamento de glicerina 3%, e aumento nos demais tratamentos com adição de glicerina

MIRANDA *et al.* (2006), em biodigestores de bancada em batelada, tiveram redução de sólidos totais e de sólidos voláteis de 72,77% e de 75,90%, respectivamente para dejetos de bovinos. Ainda comenta que as menores reduções de sólidos ocorreram nos biodigestores alimentados com dejetos bovinos provavelmente devido à degradação do substrato ser dificultada pela fração fibrosa que compõe o volumoso da alimentação de ruminantes.

ORRICO JR. *et al.* (2011), dividiram a matéria seca dos dejetos em duas frações, a orgânica (representada pelos SV) e inorgânica (cinzas), ainda dividindo os sólidos voláteis em cinco grupos principais: os lipídeos, as proteínas, os carboidratos rapidamente degradados (CHO_R), os carboidratos lentamente degradados (CHO_L) e a lignina (não

degradável em meio anaeróbio). Feita esta separação, foram observadas diferenças entre os dejetos das diferentes espécies avaliadas (suíno, bovino, caprino, ave postura e ave de corte). Os maiores teores de CHO_L foram observados para os dejetos de bovinos, provavelmente se devem às grandes porções de alimentos volumosos que são utilizadas nas dietas de ruminantes, sendo a principal característica destes alimentos a elevada quantidade de lignina complexada com celulose e hemicelulose, dificultando a digestão animal bem como a digestão anaeróbia.

O tempo de retenção deste experimento foi estipulado em 30 dias, mas VEDRENNE *et. al.* (2008), com experimento de diferentes tipos de dejetos animais (suínos, vacas, bezerras e patos) recomenda a biodigestão por um período muito mais longo, de 80 dias. Um tempo de retenção hidráulico mais longo poderia implicar numa taxa de redução da matéria orgânica maior.

Foi aplicado o teste de Tukey, onde verifica-se as diferenças estatísticas entre os tratamentos, conforme Tabela 8. Os tratamentos Gli0% e Gli2% não diferem entre si, entretanto os tratamentos Gli4% e Gli6% apresentam diferenças, sendo que o tratamento Gli4% apresentou a maior produção de biogás.

Tabela 7 – Médias de produção de biogás de dejetos bovinos e glicerina bruta

	Médias de tratamento (mL)
Tratamento Gli0%	7063.871ab
Tratamento Gli2%	6827.790 ab
Tratamento Gli4%	9307.838 a
Tratamento Gli6%	4123.253 b

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

5.3. Produção de biogás e metano com dejetos bovinos de leite e glicerina bruta

A produção de biogás teve início imediato, sendo que a disponibilidade de carbono de fácil degradação oriunda do acréscimo de glicerina bruta, no início do processo, causou picos de produção de biogás nos dias iniciais.

Uma vez consumido, começou a declinar a produção de biogás dos reatores com adição de glicerina. Esse comportamento foi observado também por WOHLGEMUT (2009), em reatores batelada na co-digestão de dejetos suínos e glicerina (pura e bruta). A adição de apenas 2% já apresentou sinais de instabilidade no processo de biodigestão anaeróbia, nos reatores com 4% de glicerina sendo de uma alta produção de biogás em relação ao controle nos três dias após adição da glicerina, entretanto, decorrido esse período, o sistema entrou em colapso.

É importante salientar que o período que compreende o 18° até 23° dia do experimento, não foi possível o monitoramento da produção diária de biogás, sendo que o pico representado no gráfico da Figura 13, no 24° dia, corresponde à produção acumulada no período.

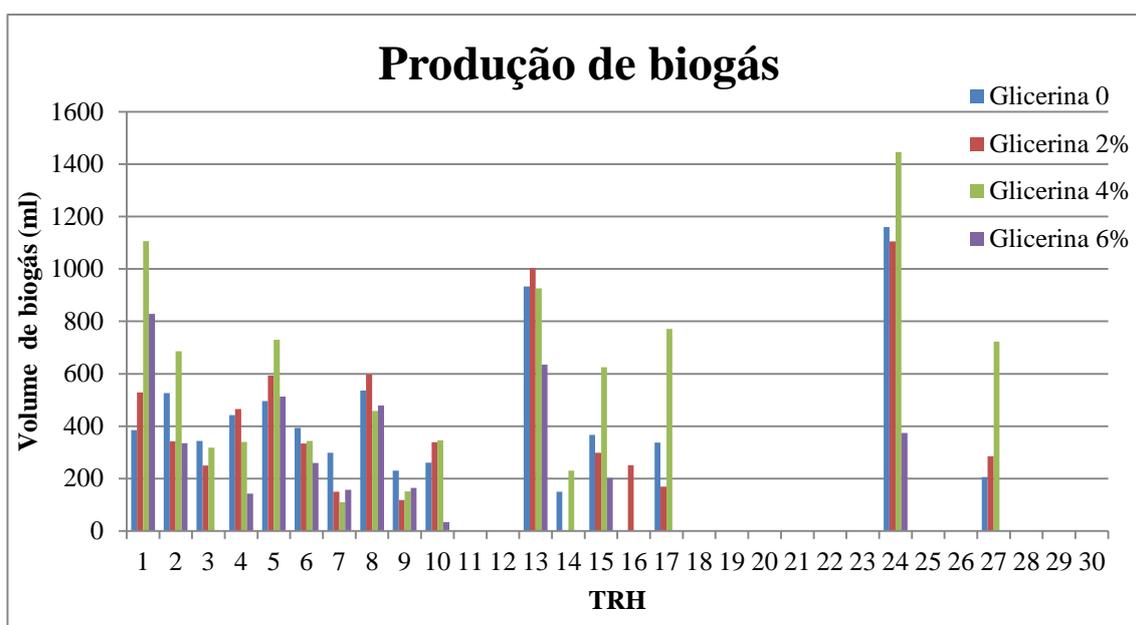


Figura 13 – Gráfico da produção de biogás, médias dos tratamentos

No tratamento controle (Gli0%), a produção de biogás nos dias iniciais teve um comportamento estável, com um pico de produção no 24° dia, com uma tendência declinante até o final do experimento, ao término de 30 dias, como ilustrado na Figura 14.

No caso do biodigestor controle, possivelmente baixos teores de nutrientes no dejetos bovino utilizados tenham sido os causadores de um menor rendimento, como também observado por ROBRA (2006).

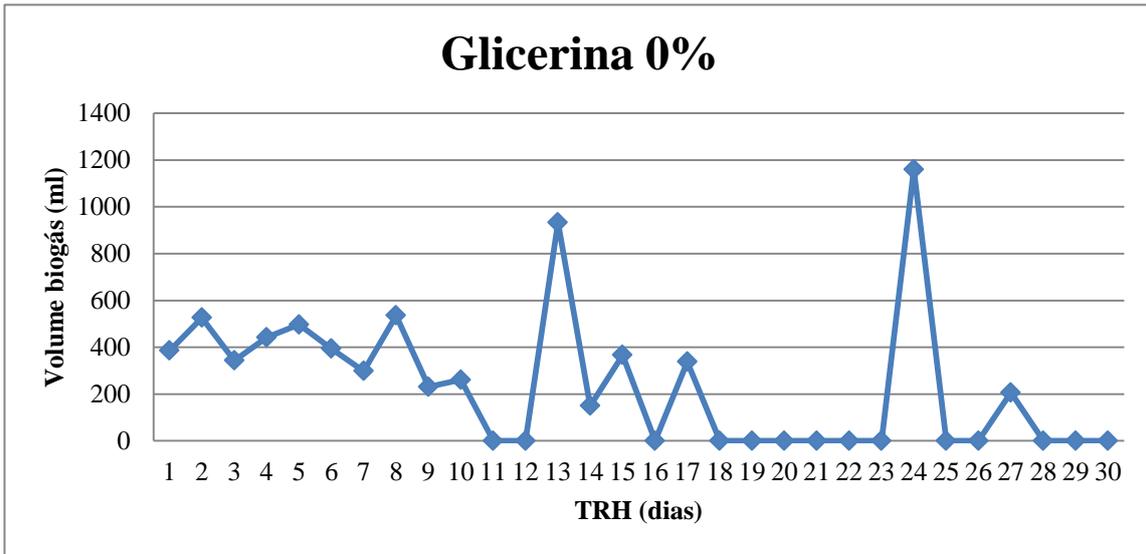


Figura 14 – Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli0%

O teor de metano no biogás apresentou-se de forma estável por todo o período avaliado, sendo o teor médio de 65% de metano, ilustrado na Figura 15.

A literatura cita concentrações de metano para dejetos bovinos que variam de 58,6% metano (BACKES, 2011), a 70% (MACHADO, *et al.* 2009)

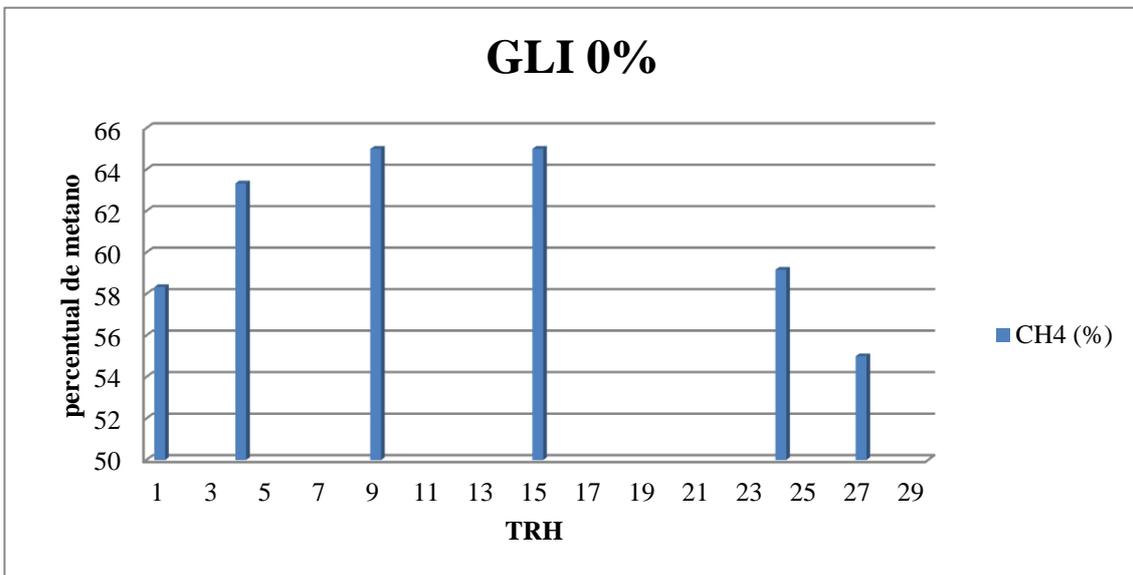


Figura 15 –Gráfico da concentração média de metano no tratamento Gli0%

O tratamento com 2% de glicerina, teve comportamento muito semelhante ao do controle, com uma produção de biogás nos dias iniciais mais lenta, apresentando pico de produção no 13º e 24º dia, declinando até a interrupção no 28º dia, conforme Figura 16.

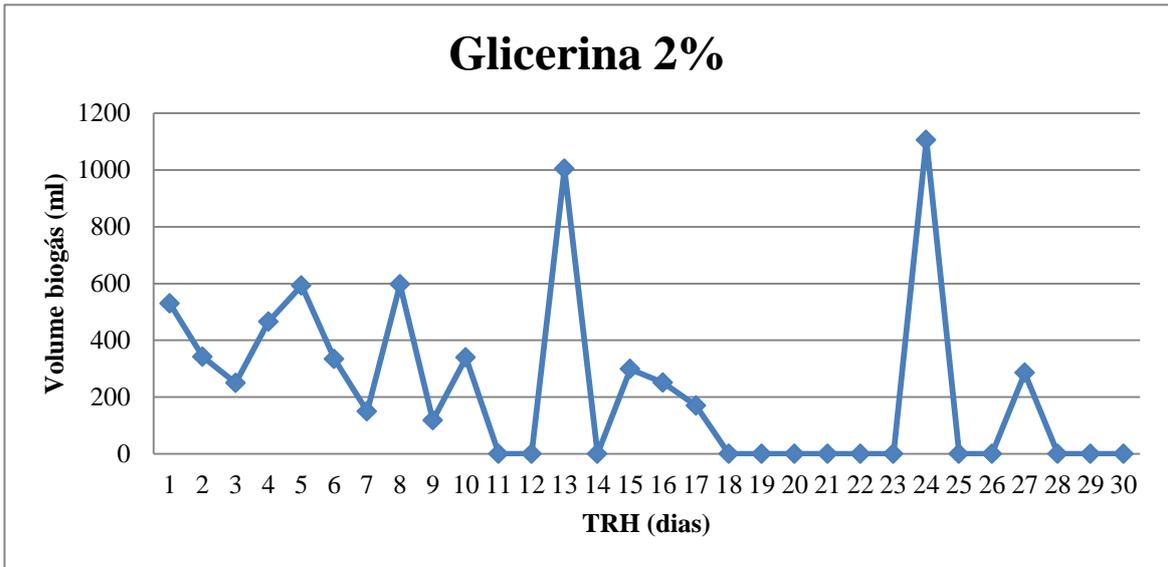


Figura 16 – Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli 2%

A concentração de metano no biogás deste tratamento, entretanto, foi diferente, sendo que inicialmente apresentou média de 65%, e ao decorrer do tempo sofreu significativa queda e conseqüentemente elevação na concentração de CO₂.

A Figura 17 ilustra o comportamento da média de metano ao longo do tempo.

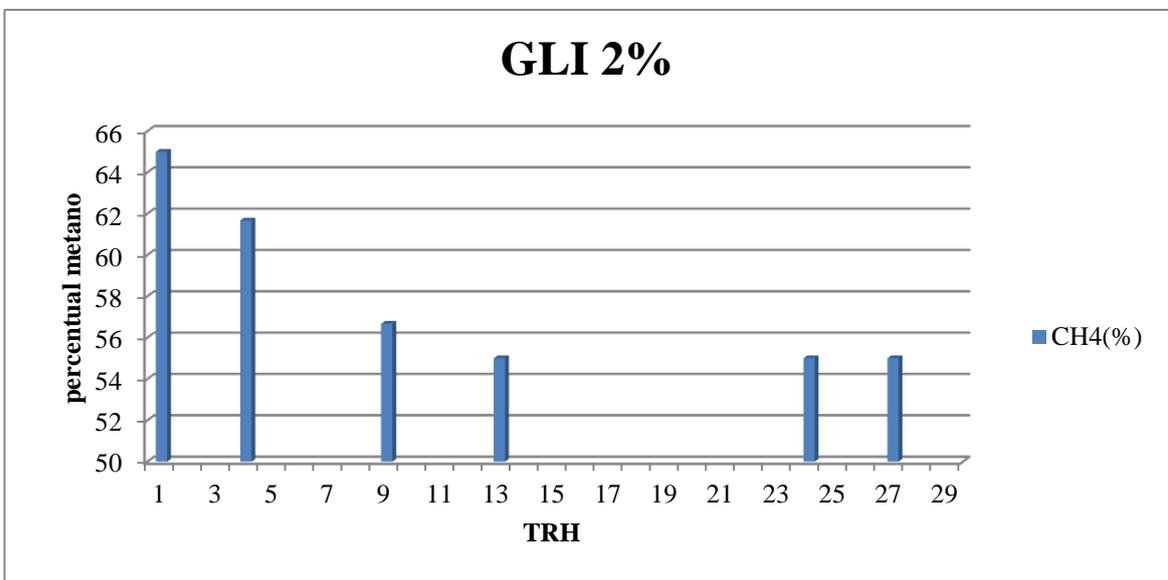


Figura 17 – Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli2%

O tratamento com 4% de glicerina teve a maior produção entre os tratamentos, sendo que o volume de biogás produzido inicialmente foi maior, e nos dias seguintes houve uma tendência de estabilização, conforme segue na Figura 18.

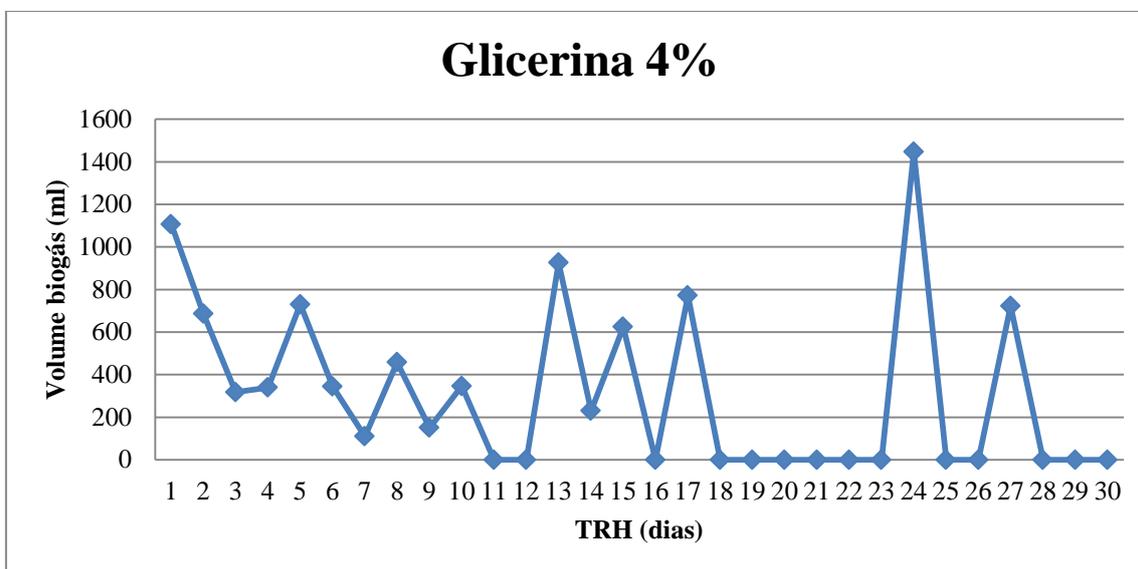


Figura 18 – Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli4%

KONRAD *et al.* (2010), adicionaram glicerina em intervalos espaçados de tempo, em função do declínio da produção de biogás e observaram que ocorreu um pico na produção de biogás posterior à data da adição de glicerina, porém os resultados vinculados ao percentual de metano sem mostraram baixos logo após a aplicação de glicerina, retornando a percentuais entre 50% e 70% apenas no segundo dia após a adição.

BACKES (2011), obteve a maior produção de biogás nos reatores com adição de 3% de glicerina, observou que o período inicial compreendia a produção mais elevada com tendência ao declínio após o 7º dia.

Neste experimento, tal comportamento também pode ser observado, mas o teor de metano se manteve estável por todo o período avaliado, em média 62,5%, sendo reduzido gradualmente até 55%, onde se manteve até o final do experimento, conforme Figura 19.

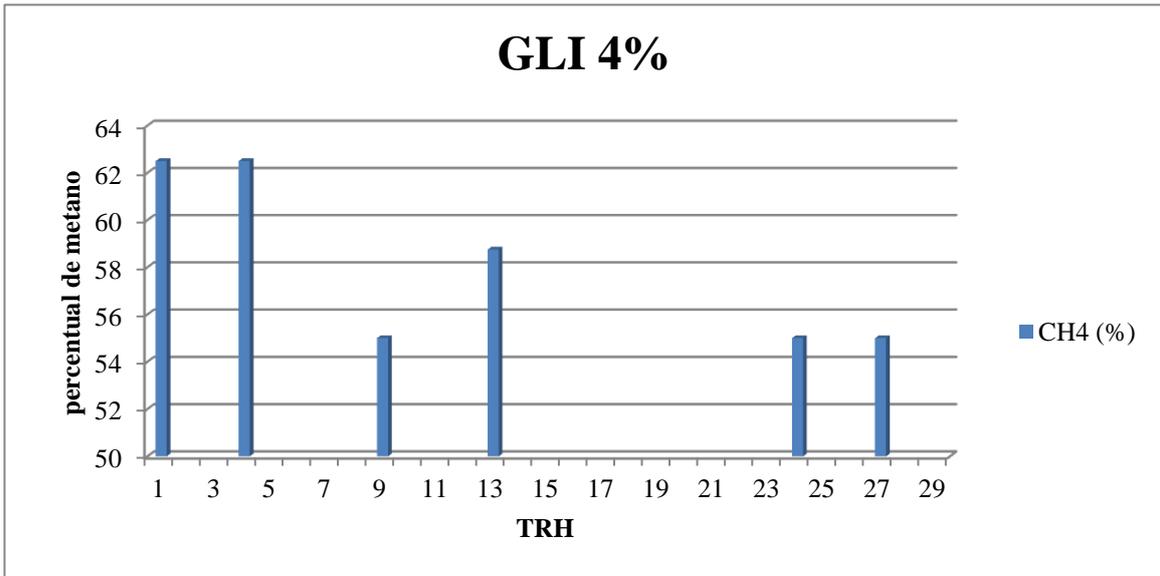


Figura 19 -- Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli4%.

O tratamento com 6% de glicerina bruta apresentou claros sinais de sobrecarga orgânica, com conseqüente acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV's), causando uma inibição na atividade das bactérias metanogênicas. Fato esse que pode ser confirmado pela baixa produção de biogás e também do pH 5,02 após o término do experimento. O gráfico constante na Figura 20 ilustra a baixa produção de biogás para o tratamento com glicerina 6%.

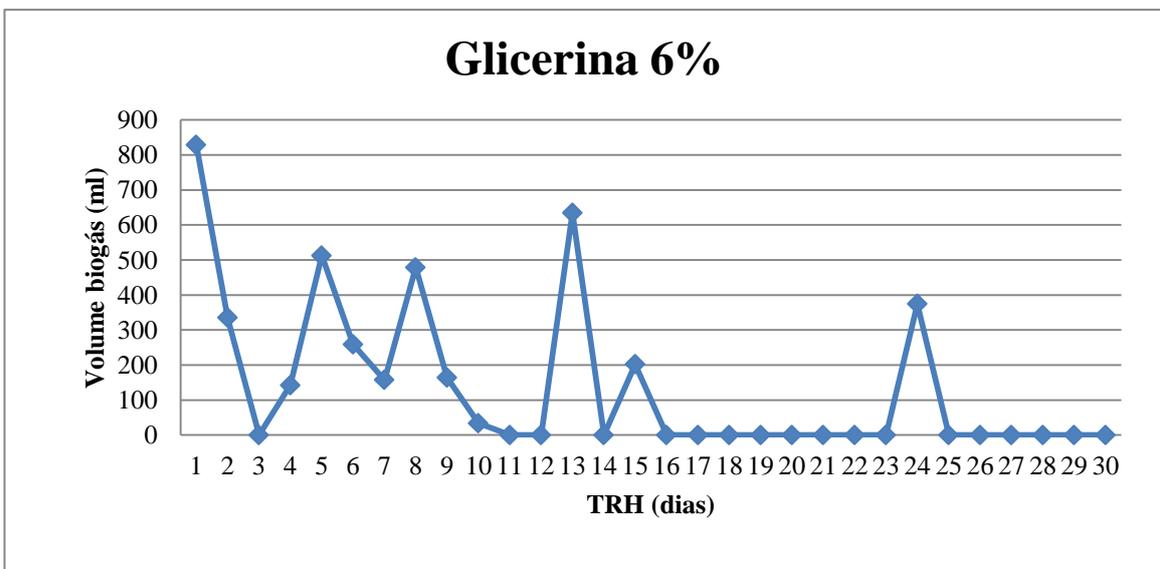


Figura 20 - Gráfico da produção média de biogás para o tratamento Gli6%

De acordo com AQUINO & CHERNICHARO (2005), as diferenças cinéticas entre microorganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos causará um desequilíbrio entre a produção e consumo de produtos intermediários durante condições de carga orgânica. Isso inevitavelmente resultará na acumulação de dióxido de carbono, hidrogênio e acetato, e pode ainda, resultar na acumulação de outros AVG's a da intensidade do choque e das partículas do sistema de tratamento utilizado. A acumulação de dióxido de carbono contribuirá para o aumento da concentração de ácido carbônico dissolvido, aumentando a produção de prótons (H^+) no meio.

A inibição dos microorganismos sintróficos pelo acúmulo de produtos acidogênicos levará uma contínua acumulação de AVG's, contribuindo para o consumo de alcalinidade e decréscimo de pH. A queda do pH afetará principalmente o crescimento de microorganismos metanogênicos e sintróficos, compondo o problema de acumulação de AGVs e podendo ocasionar falhas no processo (AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

Segundo KOLESÁROVÁ *et al.* (2011), os efeitos inibitórios resultantes da composição do substrato devem ser considerados no tratamento anaeróbio de co-produtos do biodiesel. No caso da digestão anaeróbia de glicerina bruta, a alta salinidade desta, pode afetar negativamente os microorganismos metanogênicos, como a presença de concentrações relativamente elevadas de sais de sódio e potássio resultantes dos catalisadores geralmente utilizados na produção do biodiesel.

KRYVORUCHKO *et al.* (2006), para identificar as possíveis causas da inibição da formação de metano, as concentrações de ácidos graxos voláteis foram analisadas no início, meio e ao final do experimento. A concentração de AGVs na mistura com mais de 6% de glicerina aumentaram rapidamente no início da biodigestão. A concentração de ácido acético na mistura com 15% de glicerina foi 15 vezes maior do que a mistura sem a adição de glicerina. A concentração de propionato na mistura com 15% de glicerina foi 272 vezes maior do que a mistura sem glicerina e 30 vezes maior do que a mistura com 6% de glicerina. A presença de grandes quantidades de propionato e ácido butírico foram as causas da inibição da formação de metano.

Outra consideração importante sobre a biodigestão de glicerina bruta deve ser a concentração de substâncias ricas em nitrogênio, considerando a baixa concentração de nitrogênio na glicerina bruta, pode ser necessária a suplementação de nitrogênio no reator. Uréia é a fonte externa normalmente mais usada.

Pode-se observar na Figura 21, que a concentração de metano inicialmente alta, teve uma abrupta queda, que se manteve até o final do experimento. Nos últimos dias este tratamento não apresentou uma produção significativa de biogás, não sendo possível colher uma amostra suficiente para a determinação da concentração de metano.

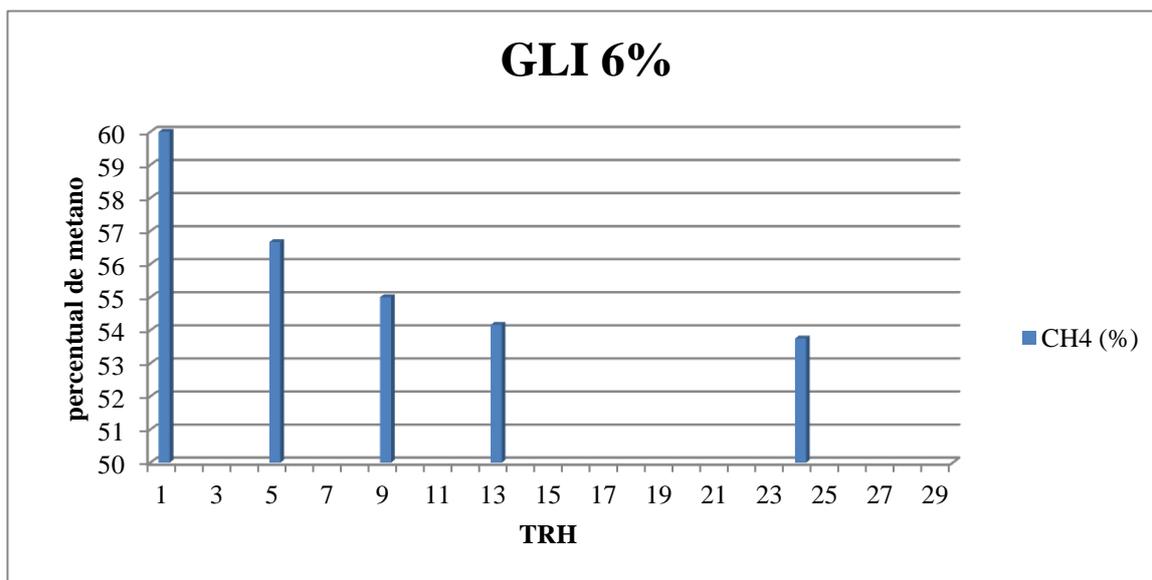


Figura 21 – Gráfico da concentração média de metano para o tratamento Gli6%

5.4. Produção acumulada de biogás

Nota-se na Figura 22, onde estão expressos os valores da produção acumulada de biogás durante o experimento, que o tratamento Gli0% obteve uma produção de biogás ascendente até o 9º dia, um pequeno período de estagnação seguido de um pico no 13º dia seguido de longos períodos lineares. Isso se deve provavelmente ao consumo inicial de compostos facilmente biodegradáveis, tornando disponíveis às metanogênicas somente os compostos mais complexos de degradação mais lenta. A produção totalizou cerca de 7.063 mL.

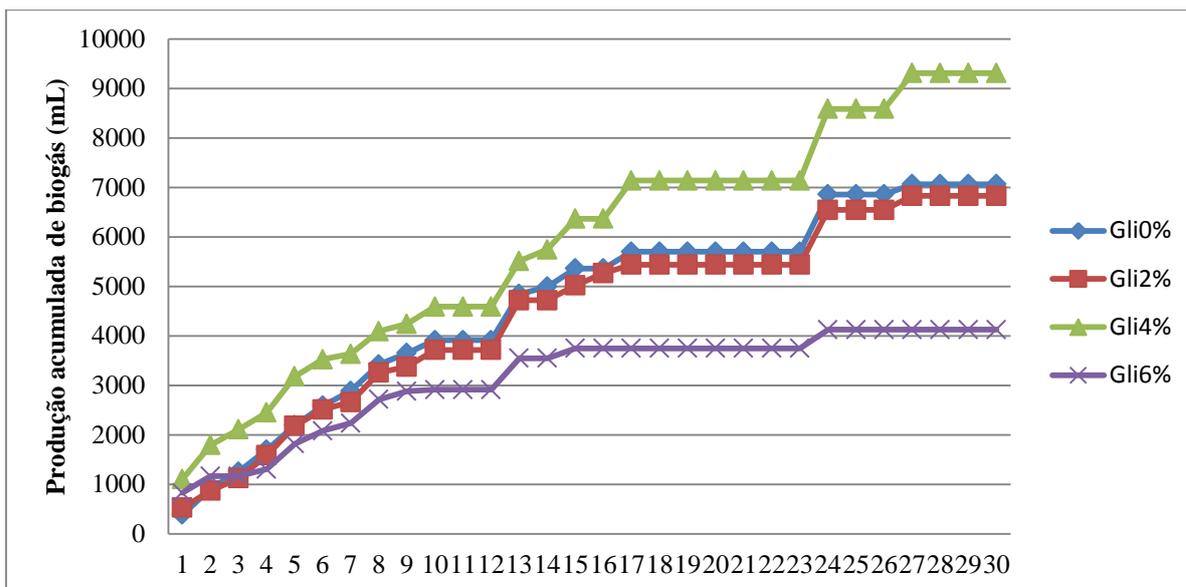


Figura 22 – Gráfico da produção acumulada de biogás.

Para o tratamento 2% de glicerina, atingindo uma produção acumulada com cerca de 6.827 mL, muito próxima a produção do tratamento controle, sendo que não houve diferença estatística entre os tratamentos, segundo o Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

O tratamento com adição de 4% de glicerina bruta foi o que apresentou a maior produção volumétrica de biogás, totalizando 9.307 mL.

O tratamento com adição de 6% de glicerina apresentou o menor desempenho dentre todos, atingindo uma produção total de 4.123 mL de biogás. Esse baixo desempenho deve-se provavelmente, a uma inibição da atividade dos microorganismos metanogênicos ocasionado pela queda do pH, ocasionado pelo acúmulo de compostos intermediários (AVG's).

6. CONCLUSÃO

Para as condições de condução experimentais utilizadas e com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel, sem nenhum tipo de pré-tratamento, é um substrato viável na co-digestão anaeróbia com dejetos bovinos.

A adição de 4% (m/m) resultou numa produção de biogás significativamente maior, embora a eficiência na remoção de matéria orgânica tenha sido seriamente

comprometida. Se o objetivo for somente a produção de biogás, sem dar importância à qualidade do efluente gerado, essa concentração é a que melhor atende esse requisito.

Deve-se observar, entretanto, que a adição de 6% de glicerina, causou instabilidade no processo, decorrente do provável acúmulo de ácidos graxos voláteis, criando um ambiente tóxico para as metanogênicas, causando uma interrupção na produção de biogás.

6.1. Sugestões para experimentos futuros

- Corrigir relação C/N e pH dos substratos até os níveis recomendados no início do experimento.

- Acompanhamento durante o experimento dos níveis de ácidos graxos voláteis, entre eles, o propionato, pois é um indicador da atividade metabólica, sua alta concentração pode indicar um “estresse” no consórcio bacteriano.

- Operar os reatores por um TRH mais longo, podendo resultar numa maior redução de sólidos voláteis

Adaptar o inóculo ao uso da glicerina, adições gradativas e espaçadas devem gerar uma biocenose melhor adaptada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, C. M. C.; AMARAL, L. A.; LUCAS JR, J.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRA, D. S.; MACHADO, M. R. F. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica.** *Ciência. Rural*, Santa Maria, v. 34, n.6,2004 .Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 17 agosto 2011.

AMON, T.; AMON, B.; KRYVIRUCHKO, V.; BODIROZA, V.; PÖTSCH, E.;ZOLLITSCH, W. **Optimizing methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation.** *International Congress Series.* v. 1293, 2006, p. 217-220.

APHA-AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, 1999. 20th ed.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AVGs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol 10 n.2, 2005, p 152-161.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO C. A. L.; FORESTI E.; FLORENCIO, L.; MONTEGGIA L. O. **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 12 n.2, 2007, p 192-201.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M. G. A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** *Revista Analytica.* Dezembro 2006/Janeiro 2007, n. 26, p. 56-62.

BACKES, G. M. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado – RS, 2011.

BARANA, A. C. **Avaliação de Tratamento de Manipueira em Biodigestores Fase Acidogênica e Metanogênica.** Botucatu, 2001. 82p. Tese (Doutorado em agronomia – área de concentração em energia na agricultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Faculdade Estadual Paulista.

BRASIL. Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: altera as Leis nº. 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil.** Brasília, DF, de 14/01/2005, n.10, s1, p.8. 2005.

BRASIL. Resolução nº6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil.** Brasília, DF, de 18/05/2009, n.204, s.1, p.99. 2009.

CASTRO, L. R.; CORTEZ, L. A. B. **Influência da temperatura no desempenho de biodigestores com esterco bovino.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.2, n.1, p.97-102, 1998.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios.** Belo Horizonte. Departamento de Engenharia sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 1997. v. 5. 2ª Ed. 380 p.

DAUN, L. G. ; MESQUITA, R. A. C. ; RAMOS, R.A.V.; **Alternativa para o Uso do Glicerol Obtido da Produção de Biodiesel em Biodigestores Anaeróbios como Otimizador da Produção de Biogás.** *Anais do XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, São José do Rio Preto, 2009.

FISCHER, GUNTHER; SCHRATTENHOLZER, LEO **Global Bioenergy Potentials through 2050.** *Biomass and Bioenergy* nº 20p.151-159 Elsevier Science B. V. 2001. IEA – International Energy Agency, Energy Balances of OECD Countries. Paris: OECD/IEA, 2009, 354p.

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

GASPAR, R. M. A. 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. 119p. Dissertação (Engenharia de Produção) – UFSC

GALBIATTI, J. A.; CAMELO, A. D.; SILVA, F. G.; GERARDI, E. A. B.; CHICONATO, D. A. **Estudo qualiquantitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo batelada.** *Agriambi: Revista brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v. 14, n. 4, p. 432-437, 2010. Disponível em: <http://www.agriambi.com.br>. Acesso em 10 de novembro de 2011.

GENOVESE, A. L.; UDAETA, M. E. M.; GALVÃO, L. C. R. **Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo.** Em: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6, 2006, Campinas Proceedings online. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_isoref&pid=MSC000000022006000100021&lng=en. Acesso em: 10 de novembro de 2011.

GOLDEMBERG, J. **Biomassa e energia.** *Química Nova*, v. 32, n 3, 2009, p. 582-587.

GRANATO, E. F. **Geração de Energia Através da Biodigestão Anaeróbica da Vinhaça**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Bauru – Unesp, 2003

HOLM-NIELSEN, J. B.; LOMBORG, C. J.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. ESBENSEN, K. H. **On-line Near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of process analytical technologies**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 99 n. 2, p. 302-313. Fev. 2008.

KOLESAROVA, N.; HUTNAN M.; BODIK, I.; SPALKOVA, V. **Utilization of Biodiesel by-products for biogas production**. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2011, doi: 10.1155/2011/126798. Disponível em: Acesso em:

KONRAD, O.; HEBERLE, A. N .A.; CASARIL, C. E.; KAUFMANN, G. V.; LUMI, M.; DALL’OGLIO, M.; SCHMITZ, M. **Avaliação da produção de biogás e geração de metano a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes e glicerina residual**. *Revista Destaques Acadêmicos*, ano 2, n.4, 2010. Disponível em: <http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/viewFile/109/67>. Acesso em: 20 de setembro. 2011.

KRYVORUCHKO, V.; AMON, T.; AMON, B.; GRUBER, L.; SCHREINER, M.; ZOLITSCH W. **Influence of nutrient composition on methane production from animal manures and co-digestion with maize and glycerine**. Disponível em: http://www.boku.ac.at/fileadmin/ /H93/H931/AmonPublikationen/Influence_of_nutrient_composition_on_methane_production_from.pdf. Acesso em 20 de setembro de 2011.

LARSEN, A. C. **Co-digestão anaeróbia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. Paraná: Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009. 41p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)

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

MA, J.; WAMBEKE, V.; CARBALA M.; VERSTRAETE. W. **Improvement of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol.** *Biotechnology Letters*, v. 30, p. 861-867, 2008.

MACHADO, C. R.; XAVIER, C.A.N.; SILVA, A.A.; COSTA, L.V.; LUCAS JR., J. **Produção de biogás utilizando dejetos de bovinos leiteiros com diferentes tempos de armazenamento com exposição ao ar.** In: I Simpósio Internacional sobre gerenciamento de resíduos animais e geração de energia a partir de resíduos animais, Florianópolis, Anais, 2009

MICALLI JUNIOR, J. R. ; GALBIATTI, J. A. ; PEREZ, H. L. ; RAGAZI, M. F. ; NOGUEIRA, R. G. S. . **Produção de biogás a partir de dejetos de ruminantes e monogástricos com e sem inóculo.** In: VI Congresso de meio Ambiente da AUGM, 2009, São Carlos. Anais do VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM, 2009.

MIRANDA, A. P; AMARAL, L. A.; LUCAS JR. J. **Influência da temperatura na biodigestão anaeróbica de dejetos de bovinos e suínos.** X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro latino Americano de Pós-Graduação – Univ. do Vale do Paraíba. 2928 – 2931, 2006. Disponível em: [HTTP://www.inicepeg.univap.br/cd/INIC_2006/epg/01/EPG0000338_ok.pdf](http://www.inicepeg.univap.br/cd/INIC_2006/epg/01/EPG0000338_ok.pdf) Acesso em: nov. 2011.

MORAES, L. M.; PAULA JR. D. R. **Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura.** *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 24, n.2, p. 445-454, maio/agosto 2004

PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2006 - 2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2º ed. rev. Brasília – DF, 2006. 110p.

ORRICO JR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JR, J. Produção animal e o meio ambiente: uma comparação entre o potencial de emissão de metano dos dejetos e a quantidade de alimento produzido. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.31, n.2 p. 399-410, março/abril 2011.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHEIM, H. M. **Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil**. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, 31, 28-37.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica: aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos**. 2006, 120p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus.

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá – 2007

SANTOS, J. H. T. **Avaliação de um sistema de aquecimento do substrato na biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos**. Dissertação de Mestrado, Viçosa: UFV, 2004.

SILVA, F. A. S. E.; AZEVEDO, C. A. V. **Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance**. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

STAISS, C.; PEREIRA, H. **Biomassa Energia Renovável na Agricultura e no Setor Florestal**. Instituto Superior de Agronomia, Portugal, *Revista Agros* n. 01 pp. 21-28, 2001.

STEIL, L., LUCAS JR., J., OLIVEIRA, R.A. **Avaliação do uso de inóculos na biodigestão anaeróbia de resíduos de aves de postura, frangos de corte e suínos**. *Engenharia Agrícola*, v. 22, n. 2, p. 146-159, Jaboticabal, 2002.

SOUTO, T. F. S.; AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. A. L. **Estudo comparativo de diferentes metodologias de quantificação de metano no teste de Atividade Metanogênica Específica (AME) de lodos anaeróbios**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2007. Disponível em: http://ufpa.fadesp.org.br/gphs/anais_congresso_detalhes. Acesso em: nov. 2011.

SOUZA, C. F.; CAMPOS, J. A.; SANTOS, C. R.; BRESSAN, W. S.; MOGAMI, C. A. **Produção volumétrica de metano – Dejetos de suínos**. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n.1, p. 219-224, jan./fev., 2008.

TOLMASQUIM, M., GUERREIRO, A., GORINI, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva**. *Novos estudos* 79, CEBRAP, p.47-69, 2007.

WOHLGEMUT, O. **Co-digestion of hog manure with glycerol to boost biogas and methane production**. Dissertação Mestrado – Faculty of Graduate Studies, University of Manitoba, Winnipeg. 2009, 90 f.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011. Dissertação (Mestrado)

XAVIER, C.A. N., LUCAS JÚNIOR J. **Parâmetros de dimensionamento para biodigestores batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inoculo.** *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v.30, n.2, p.212-223, mar./abr. 2010.