



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GUILHERME AUGUSTO COLUSSE

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE GLICERINA E
VINHAÇA PARA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM ESCALA
LABORATORIAL**

Londrina
2017

GUILHERME AUGUSTO COLUSSE

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE GLICERINA E
VINHAÇA PARA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM ESCALA
LABORATORIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Londrina
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C726p Colusse, Guilherme Augusto

Produção de biogás a partir de glicerina e vinhaça para geração de biometano em escala laboratorial / Guilherme Augusto Colusse. - Londrina, 2017.
114 f.: il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Bioenergia - Teses. 2. Biogás - Teses. 3. Resíduos como combustível. - Teses. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

CDU 620.97

GUILHERME AUGUSTO COLUSSE

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE GLICERINA E VINHAÇA
PARA GERAÇÃO DE BIOMETANO EM ESCALA LABORATORIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmen Luisa Barbosa
Guedes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 25 de agosto de 2017.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio,
compreensão e encorajamento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, professora Carmen Luisa Barbosa Guedes, não só pela orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, paciência, atenção e várias brigas que tivemos.

Aos professores e pesquisadores do programa de pós-graduação em Bioenergia que de alguma forma contribuíram de maneira significativa para a conclusão desta pesquisa, o meu muito obrigado, em especial ao professor Waldir Nagel Schirmer, pela sua atenção, disponibilidade e colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço meus pais, Sergio Roberto Colusse e Maria Aparecida Bernardo Colusse, pelo apoio, encorajamento, amor e compreensão sobre minha ausência para realizar o mestrado.

À toda minha família, que sempre procurou me incentivar a fim de que continuasse os meus estudos.

Agradeço também minha irmã, Juliana Caroline Colusse, pelas risadas, entretenimento, ida às festas e participação exclusiva em minhas decisões.

Aos meus colegas do mestrado, que sempre demonstraram companheirismo, sabedoria e muito entretenimento nas horas vagas, em especial meus melhores amigos, Francino Costa Palhares da Silva, Ivo Augusto Siqueira, Cíntia Santos e Maria Catalina Bastidas Cobos.

Agradeço também às agências de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária que foram essenciais para os auxílios financeiros, proporcionando o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Fraunhofer IGB em Stuttgart na Alemanha, pela parceria firmada com o Mestrado em Bioenergia atuando na área de produção de biogás.

À minha namorada, Manoela Daiele Gonçalves, que esteve presente em todos os momentos bons e ruins dessa etapa fazendo com que eu me tornasse uma pessoa melhor a cada dia.

“Se te apetece esforçar, esforça-te; se te apetece repousar, repousa; se te apetece fugir, fuja; se te apetece resistir, resista; mas saiba bem o que te apetece, e não recue ante nenhum pretexto, porque o universo se organizará para te dissuadir.”

Friedrich Nietzsche

*”Todos esses que aí estão
Atravancando meu caminho,
Eles passarão...
Eu passarinho!”*

Mario Quintana

COLUSSE, Guilherme Augusto. **Produção de biogás a partir de glicerina e vinhaça para geração de biometano em escala laboratorial**. 2017. 114 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

O Brasil é considerado pioneiro e um dos principais produtores e consumidores de bioenergia e biocombustíveis (biodiesel e etanol) no mundo. Assim, a necessidade de aproveitamento dos coprodutos bem como dos resíduos oriundos desses processos de produção se faz necessário. Uma forma de aproveitamento de coprodutos e resíduos é a utilização dos mesmos para o processo de digestão anaeróbica, e assim produzir biogás. O trabalho teve como objetivo produzir biogás utilizando glicerina da indústria do biodiesel como fonte de carbono, vinhaça do processamento da cana de açúcar na indústria do álcool combustível como fonte de nutrientes e um outro efluente de fecularia como fonte de microrganismos para digestão anaeróbica. Utilizou-se o delineamento de misturas com auxílio do software *Statistica*® 7.0 contemplando diferentes percentuais das matérias-primas na digestão anaeróbica que foi conduzido durante 15 dias em temperatura controlada a 35°C com pH neutralizado utilizando solução de NaOH 0,1M. O processo de digestão anaeróbico contribuiu para a diminuição da demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais e sólidos totais voláteis nos biorreatores analisados. O maior volume de biogás produzido foi de 283 mL após 15 dias de incubação no biorreator contendo a mistura de 93,3% do efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça, onde foi detectado elevado percentual de gás metano (74%) com os demais gases produzidos em mistura no biogás. Foi observado que houve baixo volume de H₂S no biogás onde havia pouco ou nenhum percentual de vinhaça e glicerina nos biorreatores. Através da otimização multiresposta do processo, obteve-se uma mistura contendo 95% de efluente de fecularia, 1,25% de glicerina e 3,75% de vinhaça para os pontos ótimos de todas as variáveis analisadas. Com isso conclui-se que a produção de biogás a partir de coprodutos industriais apresentou resultados satisfatórios além de ser uma alternativa eficiente para tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Metano. Glicerina. Vinhaça. Digestão anaeróbica. Biocombustível.

COLUSSE, Guilherme Augusto. **Biogas production from glycerin and sugarcane vinasse to methane generation in laboratory scale.** 2017. 114 p. Dissertation (Master's degree in Bioenergy) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Brazil is considered a pioneer and one of the main producers and consumers of bioenergy and biofuel (biodiesel and ethanol) in the world. Thus, the necessity of utilization of coproducts and residues from these production processes becomes really necessary. One of the ways to use coproducts and residues is to use them for anaerobic digestion process, and then produce biogas. The aim of this study was to produce biogas using glycerin from biodiesel industry as carbon source, sugarcane vinasse from the process of sugarcane in the alcohol fuel industry as nutrient source and cassava wastewater as mainly source of microorganism to anaerobic digestion. It was used a mixture design from Statistica[®] 7.0 software contemplating different percentages of raw material in the anaerobic digestion that was carried out for 15 days at controlled temperature of 35 °C and pH neutralized using 0,1M NaOH solution. The anaerobic process contributed to decrease chemical oxygen demand (COD), total solids and volatile solids in the bioreactors analyzed. The greater biogas yield was 283 mL after 15 days of incubation, it was performed from the biomass which the initial composition was 93.33% cassava wastewater; 3.33% of glycerin and 3.33% of sugarcane vinasse, where it was detected high yield of methane (74%) in the mix with the other gases in the biogas. It was observed that there was low H₂S volume in the biogas where it has small percentage of sugarcane vinasse and glycerin in the bioreactors. From the optimization of the process, it was obtained a mixture containing 95% cassava wastewater, 1.25% glycerin and 3.75% sugarcane vinasse for all optimum points from the variable analyzed. Hence, the biogas production from industrial coproducts showed satisfactory results, besides being an efficient alternative to treat effluents.

Keywords: Methane. Glycerin. Sugarcane vinasse. Anaerobic digestion. Biofuels.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Fases da digestão anaeróbica.....	22
Figura 2	– Geração de glicerina oriunda da cadeia produtiva do biodiesel no Brasil (mil m ³)	27
Figura 3	– Tubos Falcon contendo as diluições de 10 ⁻¹ à 10 ⁻⁷	39
Figura 4	– Biorreatores utilizados no experimento.....	40
Figura 5	– Efluente de fecularia e vinhaça.	44
Figura 6	– Produção de biogás.....	47
Figura 7	– Produção acumulada de biogás em 15 dias de biodigestão anaeróbica nos biorreatores.	48
Figura 8	– Curvas de nível para o volume total de biogás gerado (mL).	49
Figura 9.	Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para volume de biogás gerado.....	50
Figura 10	– Valores previstos versus valores observados para o volume de biogás.....	50
Figura 11	– Percentual de metano e dióxido de carbono encontrado nos biorreatores.	51
Figura 12	– Curva de nível demonstrando o percentual de CH ₄ nas misturas.	52
Figura 13	– Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para o percentual de CH ₄ nas misturas.....	53
Figura 14	– Valores previstos versus valores observados para o percentual de CH ₄	53
Figura 15	– Curva de nível demonstrando o volume de H ₂ S nas misturas.....	54
Figura 16	– Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação de acordo com o volume de H ₂ S nas misturas.	55
Figura 17	– Valores previstos versus valores observados para o volume de H ₂ S.....	55
Figura 18	– Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de DQO nas misturas.	57
Figura 19	– Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para redução de DQO.....	58
Figura 20	– Valores previstos versus valores observados para redução de DQO.	58
Figura 21	– Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de sólidos totais.	59
Figura 22	– Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para redução de sólidos totais.	60

Figura 23 – Valores previstos versus valores observados para redução de sólidos totais.	61
Figura 24 – Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de sólidos totais voláteis.	62
Figura 25 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para remoção de sólidos totais voláteis.	62
Figura 26 – Valores previstos versus valores observados para redução de sólidos totais voláteis.	63
Figura 27 – Curva de nível demonstrando a variação de pH nas misturas.	64
Figura 28 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para variação do pH.	65
Figura 29 – Valores previstos versus valores observados para a variação de pH.	65
Figura 30 – Otimização multirresposta para as variáveis analisadas.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Expansão da potência instalada de geração de energia elétrica (GW).	17
Tabela 2	– Comparação do poder calorífico inferior do biogás e outros gases.	19
Tabela 3	– Correlação entre produção de biogás, percentual de metano e efluente empregado.	25
Tabela 4	– Potencial de produção de biogás a partir de efluentes industriais no Brasil.	26
Tabela 5	– Constituição geral da vinhaça.	31
Tabela 6	– Valores médios e variações do pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel no Brasil.	35
Tabela 7	– Composição química da vinhaça.	36
Tabela 8	– Composição físico-química do efluente de fecularia.	37
Tabela 9	– Parâmetros de caracterização da vinhaça e do efluente de fecularia de acordo com as normas recomendadas para análise de efluente industrial.	38
Tabela 10	– Composição do meio de cultivo Luria-Bertani por litro de solução.	40
Tabela 11	– Porcentagem em volume das misturas de matérias-primas para biodigestão anaeróbica.	42
Tabela 12	– Caracterização físico-química da vinhaça e efluente de fecularia.	44
Tabela 13	– Relação da pressão (mbar) dos biorreatores x volume de biogás (mL).	46
Tabela 14	– Caracterização das misturas antes do processo de digestão anaeróbica.	56
Tabela 15	– Caracterização das misturas depois do processo de digestão anaeróbica.	56
Tabela 16	– Variação do pH inicial e final na digestão anaeróbica.	64
Tabela 17	– Ponto ótimo das variáveis analisadas.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CCE	Centro de Ciências Exatas
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
E&P	Exploração e produção
GEE	Gases de efeito estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GW	Gigawatt
kcal	quilocaloria
LAFLURPE	Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica
PCH	Pequenas centrais hidrelétricas
PCI	Poder calorífero Inferior
PDE	Plano de produção de energia
PF	Pressão do frasco
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TF	Temperatura do frasco
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UFC	Unidade formadora de colônias
USIBAN	Usina de Açúcar e Álcool de Bandeirantes S.A.
VGA	Volume de gás acumulado
VUF	Volume útil do frasco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	BIOMASSA E BIOENERGIA	15
1.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	18
1.3	BIOGÁS	19
1.4	BIODIGESTOR.....	20
1.5	DIGESTÃO ANAERÓBICA	21
1.6	FATORES QUE AFETAM A DIGESTÃO ANAERÓBICA.....	23
1.6.1	pH e Tamanho de Partícula.....	23
1.6.2	Temperatura e Agitação.....	24
1.6.3	Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) e Sais Inorgânicos	24
1.6.4	Ácidos Graxos de Cadeia Longa	25
1.7	MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS	25
1.8	GLICERINA.....	26
1.9	VINHAÇA	30
2	OBJETIVOS	34
2.1	OBJETIVO GERAL.....	34
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3	METODOLOGIA	35
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1.1	Obtenção e Caracterização da Matéria-Prima, Meio de Cultivo e	35
3.1.2	Quantificação de Microrganismos	39
3.1.3	Aquisição, Montagem e Funcionamento dos Biorreatores.....	40
3.2	DELINEAMENTO DE MISTURAS	41
3.3	PRODUÇÃO E MONITORAMENTO DO BIOGÁS	42
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	VOLUME DE BIOGÁS GERADO NOS BIORREADORES	46
4.1.1	Percentual de Metano Encontrado no Biogás	51
4.1.2	Volume de Ácido Sulfídrico (ppmV) Encontrado no Biogás.....	54

4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS UTILIZADAS PARA DIGESTÃO ANAERÓBICA	56
4.2.1	Redução de DQO nas Misturas.....	57
4.2.2	Redução de Sólidos Totais.....	59
4.2.3	Redução de Sólidos Totais Voláteis	61
4.2.4	Variação do pH nas Misturas.....	63
4.3	ESTIMATIVA DE VALORES PREVISTOS ÓTIMOS PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS.....	66
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
	APÊNDICES	80
	ANEXOS	89
	ANEXO A – Resolução ANP nº8 de 30/01/2015 - Biometano	90
	ANEXO B – Resolução ANP nº16 de 17/06/2008 – Gás Natural	102

1 INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis atualmente é responsável pelo decréscimo no uso de combustíveis a partir de fontes não renováveis, atuando direto na diminuição das emissões de gases de efeito estufa responsáveis pelo aquecimento global. As indústrias de produção de biodiesel e etanol geram biocombustíveis assim como subprodutos e seus respectivos resíduos. Como coprodutos são gerados a glicerina bruta e a vinhaça, ambos em grande quantidade no processo de produção e sem destino definitivo para o total gerado na indústria.

A expectativa de produção em grande escala desses biocombustíveis acarretou o aumento nas pesquisas para novas aplicações aos resíduos gerados. Levantamentos estatísticos anteriores fizeram uma previsão de coprodução da glicerina de cerca de 250 mil toneladas por ano a partir de 2013. No entanto, o mercado atual da glicerina engloba apenas cerca de 30 mil toneladas do produto em setores distintos. Suas aplicações e percentuais de consumo mais usuais são no mercado de cosméticos e saboaria com 28%, produção de ésteres e poligliceróis com 12%, em alimentos e bebidas com 8% e na síntese de resinas contando com 6% (MOTA et al., 2009).

A vinhaça é gerada a partir da produção de etanol. Estima-se que para cada litro de etanol produzido nas usinas, dez a quinze litros de vinhaça são deixados como resíduo (CRUZ et al., 2008), no Brasil sua principal utilização está na fertirrigação da própria cultura da cana-de-açúcar (LEITE, 1999). Tanto a glicerina quanto a vinhaça são originadas a partir da produção de biocombustíveis, possuindo características desejáveis quanto ao uso na digestão anaeróbica e viabilidade para aplicação no processo de produção de biogás (PUGLIANO et al., 2014; CREMONEZ et al., 2015; VIANA et al., 2012).

A digestão anaeróbica de resíduos resulta na produção do biogás, uma mistura de gases composto basicamente de metano (50 a 70%) e dióxido de carbono (30%). O metano gerado nos biodigestores pode ser aproveitado como fonte de energia térmica ou elétrica, substituindo o uso de combustíveis fósseis como o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a lenha, sendo uma fonte de energia renovável. Além dos aspectos ambientais como a redução na emissão de gases de efeito estufa, a produção de biogás pode agregar valor ao processo, tornando-o autossustentável economicamente, por meio da geração de energia (térmica) e a utilização do biofertilizante no setor agrícola (OLIVEIRA, 2004; BONAZZI, 2001; LUCAS JUNIOR, 1994).

O Brasil possui um cenário altamente importante para a produção de biogás devido ao setor agrícola e seus resíduos ricos em matéria orgânica para biodigestão. O baixo índice de tratamento dos resíduos aliado à elevada produção, são uns dos principais problemas para o meio ambiente e para a sociedade (BELLI FILHO et al., 2001; ANGONESE et al., 2006). Nesse sentido, o desenvolvimento e aplicação tecnológica da produção de biogás a partir da digestão anaeróbica de glicerina e vinhaça podem garantir alternativas de produção de biocombustíveis e gerar impactos socioeconômicos positivos no cenário nacional.

1.1 BIOMASSA E BIOENERGIA

Com o crescimento da população e a expansão da tecnologia no mundo, surge a necessidade de inovação tecnológica a fim de desenvolver o setor energético mundial. A utilização da biomassa como fonte de energia vem sendo aplicada desde os primórdios e sua importância para o desenvolvimento e contribuição na diversificação da matriz energética é considerada.

Segundo Cortez et al., (2008), a biomassa tem origem em resíduos sólido urbanos – animais, vegetais, industriais e florestais – e, voltada para fins energéticos, abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia. Apresenta diferentes tecnologias para o processamento e transformação de energia, mas todas as tecnologias de biomassa atualmente usadas no mundo possuem dois problemas cruciais: o custo da biomassa e a eficiência energética de sua cadeia produtiva.

É também classificada também como matéria orgânica de origem biológica e pode ser obtida através da camada mais superficial da Terra onde se encontra organismos vivos. A biomassa é encontrada como culturas plantadas, mas a grande maioria de fontes renováveis nesse setor são florestas, pântanos, pradarias e em biomas oceânicos (BROWN e BROWN, 2014).

Seu uso na transformação em energia retrata um novo futuro para a humanidade, fazendo com que ocorra a utilização de resíduos ou materiais que a princípio eram descartados. Desta forma, a gama de opções já existente é expandido proporcionando novas oportunidades para o setor energético.

As principais características de uma cultura ideal para produção de biomassa podem ser classificadas quanto a sua alta produção (máxima produção de matéria seca por hectare), pouco uso de energia para produção, baixo custo e baixa necessidade de nutrientes requeridos para o desenvolvimento da cultura. Tais características também

dependem do clima local e condições do solo da região. Devido a essas propriedades, o processo de conversão da biomassa pode ser estudado e o aparecimento de possíveis problemas pode ser analisado. A escolha correta da biomassa deve ser definida pelo tipo de energia requerido no processo. Entretanto, há algumas relações que devem ser feitas para a determinação da escolha da fonte de biomassa como: teor de umidade, poder calorífero, proporção de carbono, cinzas, percentual de celulose e lignina (MCKENDRY, 2002).

O potencial energético da biomassa depende de variáveis importantes como o seu uso e a competição entre o emprego da biomassa e as tecnologias de energia alternativa já presentes na matriz energética. Na área econômica, o termo potencial corresponde a uma curva de interação entre preço e demanda (BERNDES et al., 2003), fazendo com que ocorra uma dependência entre fonte de produção e capacidade de geração de energia.

A utilização da biomassa, como uma fonte tradicional de energia, possui significativa relevância no cenário mundial uma vez que auxilia na diminuição dos impactos ambientais provenientes da queima de combustíveis fósseis, agindo contra o aquecimento global por ser uma atividade sustentável (MCKENDRY, 2002).

Com a vasta área territorial que o Brasil possui, a produção e o uso da biomassa tornam-se cada vez mais usuais no cotidiano, fazendo com que seu potencial energético possa ser transformado em bioenergia para suprir parte da demanda energética mundial.

O uso de energia sustentável será um dos principais desafios do mundo contemporâneo nas próximas décadas, principalmente pela necessidade de mudanças devido ao aquecimento global. A biomassa pode contribuir de forma substancial para a demanda energética do mundo nesse quesito. Suas contribuições atualmente são na forma de energia sustentável na geração de calor, eletricidade e biocombustíveis para o setor de transporte. A aplicação da bioenergia nos dias atuais, quando seu uso é bem estruturado, pode resultar em uma potente contribuição na fonte de energia primária, reduções significativas na emissão de gases de efeito estufa e segurança no uso desta energia além de outras contribuições existentes (BAUEN et al., 2009).

O Brasil desenvolveu um Plano Decenal de Produção de Energia (PDE 2024) que tem como objetivo aumentar a oferta interna de eletricidade usando fontes alternativas de bioenergia até o ano de 2024. Desta forma, proporcionará uma redução no uso de fontes fósseis para geração de energia, ocasionando a diminuição de gases de efeito estufa. Além do Brasil, todos os países europeus incluíram a bioenergia como parte da política de energia e clima em seus estatutos (FAAIJ, 2004).

Além do aumento da oferta interna de eletricidade destinada a população brasileira, o Ministério de Minas e Energia também desenvolveu um projeto de expansão da potência instalada de geração de eletricidade (Tabela 1). Uma correlação foi feita entre os anos de 2014 e 2024 para criação de metas a serem alcançadas.

Tabela 1 – Expansão da potência instalada de geração de energia elétrica (GW).

Fontes	2014	2024	Incremento (%)	Estruturas (%)	
				2014	2024
			2014-24		
Hidroelétrica	84,1	111,5	27,4	58,9	49,8
Nuclear	2,0	3,4	1,4	1,4	1,5
Gás natural	12,6	23,2	10,6	8,8	10,4
Carvão	3,4	3,9	0,5	2,4	1,7
Óleo	7,9	6,5	-1,4	5,5	2,9
Gás industrial	1,7	1,9	0,3	1,2	0,9
PCH	5,1	8,5	3,4	3,6	3,8
Biomassa	12,3	21,1	8,7	8,7	9,4
Eólica	4,9	24,2	19,3	3,4	10,8
Solar	0,0	8,3	8,3	0,0	3,7
Total	133,9	212,5	78,6	93,9	94,9
E&P Petróleo	2,9	6,7	3,8	2,0	3,0
Total nacional	136,8	219,2	82,4	95,9	97,9
Importação	5,9	4,7	-1,1	4,1	2,1
Total oferta	142,7	223,9	81,2	100,0	100,0

Fonte: Adaptado de BRASIL (2015)

O uso da biomassa para produção de bioenergia possui uma variação entre um baixo percentual da energia requerida regionalmente até grandes proporções utilizadas por diversos países (15-25% na Finlândia, Suécia e Brasil). Vários países Europeus como Bélgica, Finlândia, Holanda, Suécia e Reino Unido, a importação de biomassa destinada à bioenergia corresponde a um percentual de 21-43% na matriz energética. Pellets de madeira, por exemplo, são significativamente exportados pelo Canadá, Finlândia, Brasil e Noruega, e importados pela Suécia, Bélgica, Holanda e Reino Unido (JUNGINGERA et al., 2008).

O emprego de tais atitudes reflete positivamente no cenário global fazendo com que ocorra um maior predomínio do uso da bioenergia em diversos setores. Com as

tecnologias existentes hoje e os projetos ainda em desenvolvimento, a energia proveniente da biomassa e a produção de biocombustíveis para substituir derivados de petróleo serão responsáveis por mudanças de extrema importância no planeta.

1.2 BIOCMBUSTÍVEIS

Segundo Brown e Brown (2014), o termo “biocombustível” engloba certas substâncias químicas derivadas de fontes renováveis que possuem certa densidade energética por volume e características de combustão essenciais para serem utilizadas como combustíveis.

Os biocombustíveis estão em grande ascensão ao redor do mundo devido à substituição dos combustíveis de origem fóssil, ocasionando a diminuição do custo de energia, segurança energética e conceitos relacionados com as mudanças climáticas. O termo biocombustível refere-se a qualquer combustível líquido derivado de matérias-primas vegetais e que possa ser utilizado como substituto de combustíveis obtidos do petróleo (LARSON, 2008).

A maioria dos combustíveis produzidos e utilizados são líquidos, como o etanol e o biodiesel, porém certos tipos de gases vêm sendo estudados e propostos para serem aplicados no transporte veicular (BROWN e BROWN, 2014). O biocombustível de primeira geração mais utilizado é o etanol, produzido através da fermentação de açúcares extraídos da cana-de-açúcar e de beterraba, ou açúcares extraídos do amido de milho ou outras culturas similares. Os biocombustíveis classificados como de segunda geração são provenientes da produção derivada de biomassa lignocelulósica, proporcionando baixo custo e a não competitividade com alimentos. Essa classe de biocombustíveis pode ser ainda classificada mediante o processo de conversão da biomassa em combustível: bioquímicos e termoquímico (LARSON, 2008).

Outro biocombustível já em uso nos dias atuais é o biodiesel. O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais, de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, e a partir de óleo de fritura (FERRARI et al., 2004), sendo este último uma excelente matéria-prima com resultados positivos para o cenário ambiental. Segundo testes realizados no biodiesel proveniente de óleos vegetais novos e de fritura, a redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE) com o uso do biodiesel (B100) é da ordem de 78% (OLIVEIRA e ROSA, 2003).

Outros biocombustíveis com características gasosas estão prevalecendo no cenário mundial. O gás de síntese (oriundo de processo térmico) e o biogás (oriundo de processo biológico) são exemplos importantes para a diversificação da matriz energética e suas utilizações como combustíveis atualmente.

Apesar de sua grande significância para o meio ambiente, o processo de produção de biocombustíveis gera subprodutos e resíduos que ainda não possuem destino certo de reaproveitamento e descarte. Devido a esses fatores, tais resíduos podem ser utilizados no processo de digestão anaeróbica para a produção de biogás.

1.3 BIOGÁS

O biogás é composto de gases originados pela digestão anaeróbica de matéria orgânica. Segundo Cassini et al., (2003), é considerado uma mistura de gases produzidos pela conversão microbiológica anaeróbica de resíduos, tendo como principais constituintes o metano (CH₄), o dióxido de carbono (CO₂) e o ácido sulfídrico (H₂S), sendo que a variação existente entre os percentuais desses gases no biogás deve-se à composição do resíduo utilizado como matéria-prima, atuando diretamente no poder calorífico do biogás devido a concentração de metano no mesmo (Tabela 2).

Tabela 2. – Comparação do poder calorífico inferior do biogás e outros gases.

Gás	PCI (kcal/m ³)
Metano	8.500
Propano	22.000
Butano	28.000
Gás Natural	8.554
Biogás	5.500

Fonte: Adaptado de Genovese et al., (2006)

A digestão anaeróbia de resíduo animal resulta na produção de biogás, composto basicamente de metano (50 a 70%) e dióxido de carbono (30%). Orrico Junior et al., (2009), afirmam que tais gases são de grande preocupação para o cenário ambiental devido ao seu tempo de vida na atmosfera e seu potencial de aquecimento global com relação ao CO₂. Segundo a *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) (2006), o tempo médio desses gases na atmosfera seria em torno de 12 anos para o CH₄ e 120

anos para o N_2O , valores muito mais relevantes quando comparados ao CO_2 . Uma alternativa para evitar a emissão dos gases gerados pela digestão anaeróbica seria a captação e posterior combustão, em que o CH_4 e N_2O seriam transformados em CO_2 e N_2 após a queima, reduzindo, assim, a contribuição para o aquecimento global (ORRICO JUNIOR et al., 2009).

A matéria orgânica utilizada para produção de biogás varia muito. De acordo com Steffen et al., (1998), o termo “matéria orgânica” é definido como qualquer substância que possa ser convertida em metano por digestão anaeróbica. Um requerimento necessário é que o material a ser degradado possua uma taxa de matéria orgânica suficiente para uma conversão viável em metano e dióxido de carbono. A matéria-prima ou subproduto pode variar desde águas residuais degradáveis como resíduos sólidos de alta complexidade e componentes tóxicos podem ser degradados anaerobicamente, dependendo da tecnologia aplicada.

A geração de energia utilizando biogás é considerada objeto de pesquisa e aplicação há muito tempo, como por exemplo, seu uso no tratamento de esgoto. Segundo Costa (2006), a geração de energia elétrica a partir do biogás em aterros sanitários permite aos mesmos, além da autossuficiência energética, a geração excedente de energia que pode ser vendida para a rede elétrica local.

O crescimento em instalações de biogás e a demanda por produção de metano necessitam de uma grande quantidade de matérias-primas e, portanto ocorre alterações do processo de uso de resíduos para culturas energéticas e resíduos resultantes de produção agrícola (HEIERMANN et al., 2009), fazendo com que ocorra um melhor aproveitamento de subprodutos para geração de biogás e aproveitamento da biomassa.

1.4 BIODIGESTOR

A aplicação da técnica de digestão anaeróbica como fonte de produção de biogás requer cuidados básicos e essenciais, pois no processo estão envolvidas reações biológicas que dependem de condições ótimas. O uso de biodigestores neste processo é visto como uma ferramenta que mantém um ambiente propício para que ocorra a digestão anaeróbica, promovendo o tratamento do resíduo, sendo que parte da energia que seria perdida volta ao sistema produtivo através da queima do gás ou sua utilização para geração de energia elétrica (SILVA et al., 2005; ORRICO et al., 2007; SANTOS et al., 2007).

A utilização de biodigestores no Brasil tem merecido importante destaque devido aos aspectos de saneamento e energia, além de estimular o reuso de resíduos através da digestão anaeróbica (OLIVEIRA, 1993; LUCAS JUNIOR, 1994; OLIVEIRA, 2004).

Um biodigestor compõe-se basicamente de uma câmara fechada na qual uma biomassa é fermentada anaerobicamente, ou seja, sem a presença de oxigênio. Como resultado desta fermentação ocorre liberação do biogás e a produção de biofertilizante. Pode-se definir o biodigestor como um equipamento destinado a conter a biomassa e seu produto: o biogás. Segundo Barrera (1993), o biodigestor, como toda grande ideia, é genial por sua simplicidade. Sua função é fornecer as condições propícias para que um grupo especial de bactérias degrade material orgânico, com a consequente liberação de gases.

O uso de biodigestores é uma forma segura de captação de gases potencialmente poluentes, pois consiste em um sistema fechado com uma saída que pode ser conectada a um queimador, para que ocorra a transformação de gases altamente prejudiciais em gases menos prejudiciais ao aquecimento global (UNFCCC, 2006).

Uma das desvantagens quando se utiliza um biodigestor é o longo tempo destinado para a bioestabilização do material, e para que sejam obtidos resultados satisfatórios de produção, inóculos devem ser utilizados (FELIZOLA et al., 2006). Os inóculos utilizados são provenientes de esgoto sanitário e matéria orgânica de origem animal, como dejetos bovinos e suínos, ricos em microrganismos anaeróbicos capazes de acelerar o tempo de bioestabilização para que ocorra a digestão anaeróbica (LEITE et al., 2003).

1.5 DIGESTÃO ANAERÓBICA

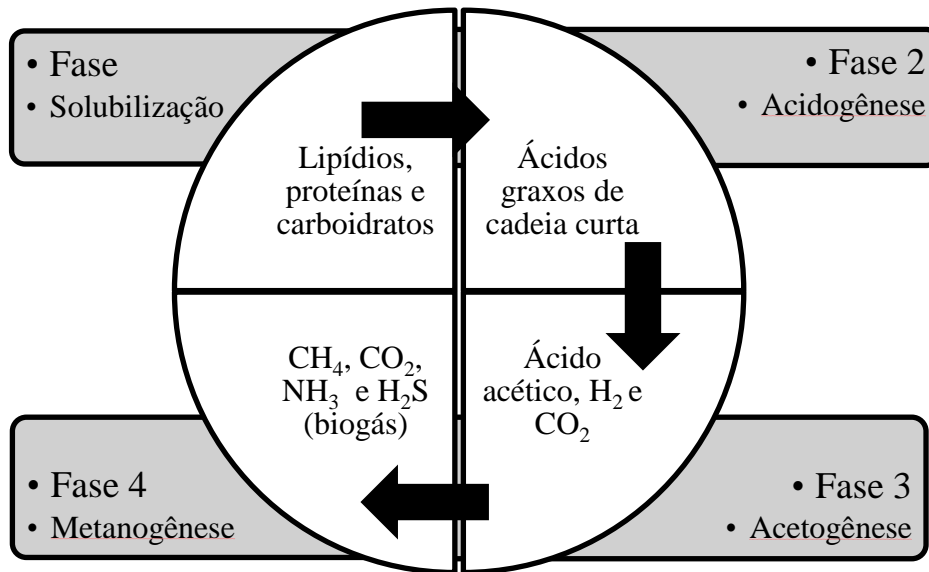
A digestão anaeróbica envolve a degradação e a estabilização de matéria orgânica sob condições de anaerobiose, realizada por microrganismos e tendo o biogás como produto final (KELLEHER et al., 2000).

Segundo Chernicharo (1997), o tratamento anaeróbico é um processo biológico que ocorre na ausência de oxigênio, onde uma gama de microrganismos anaeróbicos exercem atividades metabólicas para a conversão de carboidratos, proteínas e lipídios em metano, dióxido de carbono, amônia, traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular.

O tratamento anaeróbico proporciona um método para redução da poluição de resíduos provenientes da agricultura e operações industriais (CHEN et al., 2008). É considerado uma das tecnologias mais eficazes para o tratamento de águas residuais; utilizado

amplamente para o tratamento de resíduos orgânicos industriais incluindo resíduos de processamento de frutas, vegetais e restos do setor agrícola (PARKIN e MILLER, 1983). O processo de digestão anaeróbica para produção de biogás consiste em quatro fases distintas mediante os substratos disponíveis para o inóculo (Figura 1).

Figura 1 – Fases da digestão anaeróbica.



Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997)

Cada fase representa um momento importante no processo de digestão anaeróbica; grupos de bactérias atuam especificamente em cada fase, transformando substrato em produto disponível para a próxima fase do processo.

Solubilização ou hidrólise: A primeira fase no processo de digestão anaeróbica consiste na solubilização ou hidrólise de materiais particulados complexos (polímeros), transformando-os em compostos solúveis simples, os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas, uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada (TEIXEIRA et al., 2008).

Acidogênese: nessa fase, os ácidos graxos voláteis, álcoois e compostos minerais são formados como produtos intermediários (CAMPOS et al., 2006). Tais ácidos representam os compostos a partir dos quais a maior parte do metano é produzida, por meio de bactérias metanogênicas (FORESTI et al., 1999).

Acetogênese: essa fase é responsável pela conversão de compostos orgânicos intermediários como propionato e butirato em acetato, hidrogênio e dióxido de

carbono. São assim denominados porque sua existência depende da atividade de bactérias consumidoras de hidrogênio (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Metanogênese: essa fase é responsável pela produção de metano no processo. Microrganismos metanogênicos são considerados os mais importantes da digestão anaeróbica, pois a redução da demanda química de oxigênio (DQO) depende da conversão de acetato em gás metano (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). São microrganismos de crescimento lento, com tempo de geração de 2 a 3 dias (MOSEY, 1983), e são específicos às condições ótimas do meio.

1.6 FATORES QUE AFETAM A DIGESTÃO ANAERÓBICA

Levando em consideração que a digestão anaeróbica correlaciona processos bioquímicos com fatores microbiológicos, há a existência de algumas variáveis que afetam o processo. Segundo Yadvika e colaboradores, (2004), o desempenho de plantas de biogás podem ser controlada pelo estudo e monitoramento de variações em parâmetros como pH, temperatura, agitação, entre outros. Qualquer mudança drástica em algumas dessas variáveis pode afetar adversamente a produção de biogás, e consecutivamente a produção de metano. Desta forma, tais parâmetros devem ser estudados e utilizados dentro de uma faixa para obter uma operação eficiente na planta de biogás.

1.6.1 pH e Tamanho de Partícula

O pH é um parâmetro de extrema importância no crescimento do microrganismos durante a digestão anaeróbica. O pH dos biodigestores deve ser mantido em uma faixa de 6,8 a 7,2 para uma ótima conversão da matéria-prima em biogás. A grande produção de dióxido de carbono e ácidos graxos voláteis durante o processo anaeróbico podem afetar o pH do biodigestor. Para um processo normal da fermentação anaeróbica, concentrações de ácidos graxos voláteis, principalmente ácido acético, deve ser menor que 2000 mg/L (YADVIKA et al., 2004).

Embora o tamanho de partícula não influencie o processo como a temperatura ou pH, este pode colaborar significativamente na produção de gases em um sistema anaeróbico. As partículas de matéria-prima não devem ser muito grandes, pois podem resultar em entupimentos no biodigestor além de dificultar a degradação microbiológica no

processo. Partículas menores proporcionam maior superfície de contato resultando em um aumento da atividade microbiana e assim aumento da produção de biogás.

Com um tamanho da partícula reduzida, há um maior percentual de atividade enzimática no substrato, o que é indispensável para matérias-primas lignocelulósicas. Além de aumentar a taxa de velocidade enzimática, a redução do tamanho de partícula também reduz a viscosidade em biodigestores (facilidade de agitação) (MONTGOMERY e BOCHMANN, 2014).

1.6.2 Temperatura e Agitação

A temperatura no interior de um biodigestor é considerada um dos fatores mais agravantes no processo de produção de biogás. Há diversas faixas de temperaturas durante a fermentação anaeróbica propícia a algumas classes de bactérias como, por exemplo, psicrófilas (<30°C), mesofílicas (30-40°C) e termofílicas (50-60°C) (YADVIKA et al., 2004).

Em um processo de digestão anaeróbico, há a necessidade de implementar a agitação como um dos componentes do processo. Tal emprego possibilita maior contato entre os microrganismos e substratos, resultando em uma maior taxa de conversão no processo. Porém, segundo Viana et al., (2012), há relatos de que a agitação brusca no biodigestor pode favorecer bactérias acidogênicas, podendo causar um desequilíbrio no processo, uma vez que a digestão anaeróbica depende de várias espécies de bactérias.

1.6.3 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) e Sais Inorgânicos

O tempo de detenção hidráulica (TDH) é o período de permanência do efluente no interior de um biodigestor. Em países tropicais como Índia, o TDH varia de 30-50 dias enquanto que em regiões frias esse tempo pode chegar a 100 dias (YADVIKA et al. 2004).

Cloreto (Cl⁻) ou sulfato (SO₄²⁻) são encontrados no glicerol bruto pela utilização do ácido clorídrico ou ácido sulfúrico usado na etapa de neutralização do processo de transesterificação (VIANA et al., 2012). Processos de digestão que utilizam matérias-primas iguais a esta necessitam um período de aclimatação, para que os microrganismos se adaptem ao meio (MA et al., 2008) e consigam desenvolver seu metabolismo produzindo biomassa celular e produtos de interesse.

1.6.4 Ácidos Graxos de Cadeia Longa

De acordo com Ma e colaboradores (2008), um percentual de triglicerídeos do processo de transesterificação se encontram dissolvidos no glicerol bruto. Apesar de sua estrutura degradável, estudos comprovam que ácidos graxos de cadeia longa são nocivos para a digestão anaeróbica (LALMAN e BAGLEY, 2000). A presença de tais substâncias no processo causa a aderência das mesmas na membrana celular microbiana, fazendo com que ocorra dificuldade na absorção de nutrientes pelo microrganismo.

Além da possibilidade de monitoramento das variáveis citadas anteriormente para produção de biogás, há ainda alguns métodos que podem ser adotados para otimizar o processo de digestão anaeróbica (YADVIKA et al. 2004), como por exemplo, utilização de aditivos; reciclagem e filtração de efluente; variação em parâmetros operacionais (temperatura, tempo de retenção hidráulica e tamanho de partícula do substrato) e o uso de biofilmes no processo de produção. Em um processo biológico, diversos fatores podem atuar na cinética de reação microbiológica, fazendo com que a produção de biogás possa ser comprometida.

1.7 MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A produção de biogás conta principalmente com a aplicação no cenário agrícola devido a grande diversidade de resíduos provenientes da agricultura. A Tabela 3 apresenta os diversos efluentes empregados para a digestão anaeróbica.

Tabela 3 – Correlação entre produção de biogás, percentual de metano e efluente empregado.

Biomassa utilizada (dejetos)	Produção de Biogás a partir de material seco ($\text{m}^3 \text{t}^{-1}$)	Percentual de gás metano (%)
Bovinos	270	55
Suínos	560	50
Equinos	260	Variável
Ovinos	250	50
Aves	285	Variável

Fonte: Adaptado de Colatto e Langer (2011)

Além de aplicações de matérias-primas provenientes do setor agrícola, outras têm sido utilizadas para produção de biogás, como o uso de resíduos da indústria de papel, indústria de beneficiamento do café e aterros sanitários (BERNI e BAJAY, 2000; PRADO e CAMPOS, 2008; SILVA et al., 2013).

Tabela 4 – Potencial de produção de biogás a partir de efluentes industriais no Brasil.

Indústria	Produção de efluentes (m³/t)	Produção anual (mil t)	Metano (10⁶ m³/d)
Papel e celulose	162	6429	7,83
Sucos de frutas	20	2894	0,24
Laticínios	7	14005	0,22
Cervejarias	6,3	8661	0,13
Abate de aves	13	5102	0,12
Abate de bovinos	13	3797	0,09
Abate de suínos	13	1385	0,03
Vinho e vinagre	23	514	0,01

Fonte: Adaptado de ROSENWINKEL et al., (2005); DOORN et al., (1997) e IBGE (2004)

O Brasil possui uma vasta área territorial para produção de insumos gerando resíduos que também podem ser aproveitados como matéria-prima na digestão anaeróbica. O potencial de produção é grande quando comparado com as diferentes indústrias existentes que geram efluentes (Tabela 4).

Devido à diversidade da matriz energética brasileira, principalmente na produção de biodiesel e etanol, há o surgimento de resíduos como glicerina e vinhaça, onde ambas podem ser utilizadas como matéria prima na digestão anaeróbica para produção de biogás (MEIER, 2016).

1.8 GLICERINA

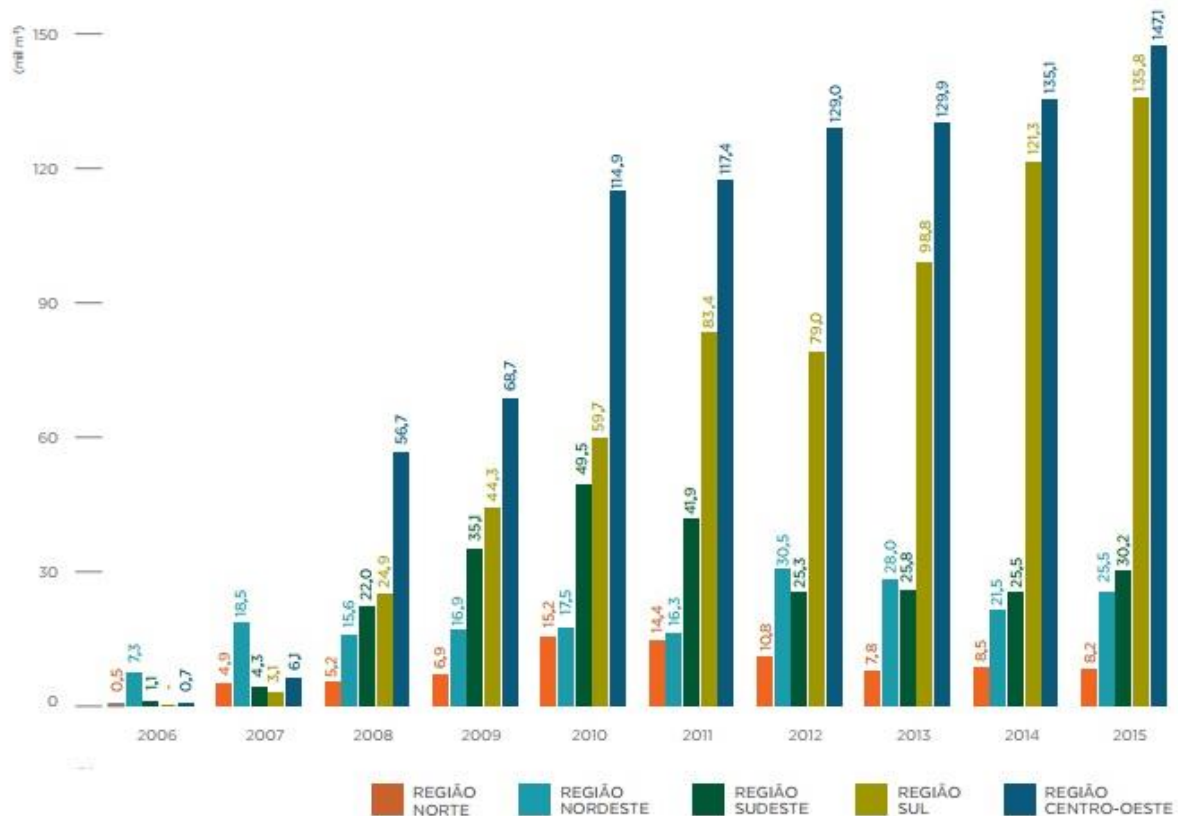
A glicerina (1,2,3-propanotriol) é gerada na cadeia produtiva do biodiesel, é um álcool com características inodora, incolor, viscosa e não tóxica, e se liquefaz na temperatura de 17,8°C (PACHAURI e HE, 2006). A produção de glicerina como coproduto possui fatores impactantes para o cenário mundial, devido a isso, são necessárias pesquisas

aprimoradas e inovadoras com o intuito de criar caminhos alternativos para uso deste coproduto.

Várias tecnologias de produção atualmente na área de biocombustíveis e química fina são responsáveis pela geração da glicerina, desde a produção de biodiesel (MOURA et al., 2012) e até mesmo na fermentação alcoólica (GUTIERREZ, 1991).

Estima-se que 90m³ do biodiesel produzido por transesterificação gera aproximadamente 10m³ de glicerina. A Figura 2 demonstra um aumento significativo da produção de glicerina, proporcional à cadeia produtiva do biodiesel, no período de 2005 a 2011. Vale ressaltar que a implementação do B10 no Brasil corresponderá a um volume necessário de 5,56 milhões de m³ de biodiesel, correspondendo a aproximadamente 600.000 m³ de glicerina, o que é muito superior à demanda nacional atualmente (SCHULTZ et al, 2014).

Figura 2 – Geração de glicerina oriunda da cadeia produtiva do biodiesel no Brasil (mil m³)



Fonte: ANP (2016)

A utilização desse coproduto vem sendo estudada em várias aplicações em diferentes setores. A aplicação de 45% de glicerina em silagens de milho e girassol contribuiu para o aumento do valor nutricional da dieta, fazendo com que ocorra a diminuição de concentrados energéticos utilizados na alimentação de animais (MARTINS et al., 2014).

Atualmente, os principais setores no mundo em que utilizam a glicerina como matéria prima são nas áreas de cosméticos, sabão e fármacos (BEATRIZ et al., 2011; MOTA et al., 2009), onde requerem glicerina com um certo grau de pureza para o processo. A purificação da glicerina bruta obtida da cadeia de produção do biodiesel para sua viabilidade na indústria se torna economicamente desfavorável em setores que utilizam produtos de baixo valor agregado, uma vez que o custo de produção se torna altamente significativo no processo (LI e REEDER, 2011).

A glicerina bruta produzida no Brasil é altamente utilizada para geração de calor através de sua queima em caldeiras, além de exportações realizadas principalmente para a China (PARENTE, 2003). Também há estudos da glicerina como supressor de poeira para pulverização sobre vagões carregados de minério de ferro, diminuindo assim perdas significativas no transporte (MEDEIROS et al., 2012), e na utilização como cogeração de energia (ALBARELLI, 2011).

Além de várias alternativas citadas para a utilização da glicerina, há ainda a possibilidade da aplicação de conhecimentos biotecnológicos nesse produto com o intuito de produzir novas tecnologias de produção com valores altamente agregados. Uma das técnicas existentes e empregadas no mercado atualmente é a utilização de microrganismos em processos bioquímicos tendo como finalidade a produção de novos compostos, originados de substratos sem ou baixo valor comercial, como a produção de biogás, por exemplo.

Mafacioli (2012) concluiu que a adição de 9% de glicerina bruta na digestão anaeróbica de dejetos de aves de postura proporcionou um incremento de 335% na produção de biogás, bem como o teor de metano, em 14,8%.

A glicerina pura pode ser utilizada pela indústria química (WANG et al., 2001) em diversos processos existentes atualmente. Porém, a glicerina derivada da cadeia produtiva do biodiesel possui algumas impurezas que podem afetar e aumentar o custo de operação desses processos industriais. As principais impurezas da glicerina bruta são o metanol, sais de sódio e potássio, metais pesados, sabão (RYWI'NSKA et al., 2009); água, ácidos graxos e outras impurezas orgânicas existentes (SILES LÓPES et al., 2009).

A concentração dessas impurezas na glicerina bruta, também como alguns parâmetros físico-químicos como pH, densidade, cor e concentração de matéria orgânica, podem variar dependendo da origem do óleo (animal ou vegetal), empregado no processo industrial para a produção de biodiesel (MA e HANNA, 1999; THOMPSON e HE, 2006). Fatores como estes podem alterar o metabolismo microbológico, fazendo com que ocorra diferença na síntese do produto final, acarretando possíveis perdas no processo. Devido a isso,

o conhecimento do substrato se torna extremamente importante para a definição de uma metodologia científica com alto percentual de sucesso.

Dentre as impurezas presentes na glicerina bruta derivada da produção de biodiesel, há dois principais tipos que podem afetar significativamente o metabolismo bacteriano, devido a seus compostos tóxicos e recalcitrantes: ácidos graxos de cadeia longa (SHIN et al., 2003) e cloretos (RIFFAT e KRONGTHAMCHAT, 2006). Os ácidos graxos de cadeia longa são provenientes dos triglicerídeos na reação de transesterificação e são dissolvidos na glicerina (THOMPSON e HE, 2006). Cloretos são formados durante a fase de acidificação da mistura biodiesel-glicerina, quando utilizado ácido clorídrico ou sulfúrico, respectivamente, em ordem para prevenir formação de sabão (CHIU et al., 2006).

A glicerina derivada da produção do biodiesel depois de um pré-tratamento possui um alto nível de biodegradabilidade anaeróbica e um grande percentual de metano pode ser obtido; Siles Lópes e colaboradores, (2009) demonstraram que a utilização de lodo e glicerina ácida proporcionou uma taxa de 100% de biodegradação e uma produção de 0,306 m³ CH₄/kg de glicerina ácida utilizada.

Viana (2011) demonstrou a possibilidade da aplicação da glicerina em biodigestores considerando uma diluição de 5x com água antes de alimentar o biodigestor, resultando em uma DQO de aproximadamente 252 Kg/m³. Neste experimento foi utilizado um reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) de 14,85 L obtendo uma eficiência de redução da DQO de 97,5% e produção de 0,380 m³ CH₄/kg de glicerina. O tratamento da glicerina bruta, usualmente com ácido clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, resulta na glicerina loira, que pode atingir uma pureza de 60 a 80% após processos de evaporação (MARÇON, 2010).

Além da utilização da glicerina loira em processos fermentativos, pode-se utilizar em pequenas proporções na digestão anaeróbica, por exemplo, com água de tratamento de mandioca (LARSEN et al., 2013).

Yang e colaboradores (2008) comprovaram a eficiência da biodegradação de água residual sintética contendo glicerina loira usando um biorreator de leito fixo. Foi encontrada uma conversão de 87% de matéria orgânica em metano com produção de 0,450m³ CH₄/kg de glicerina.

1.9 VINHAÇA

O desenvolvimento econômico e o grande aumento da frota brasileira de veículos requerem o uso de combustíveis alternativos não poluentes e que diversifiquem a matriz energética do Brasil. A produção de etanol no Brasil é um exemplo reconhecido internacionalmente pela quantidade de litros gerados e sua eficiência energética no quesito energia limpa. Com uma produção de 30 bilhões de litros em 2015 (EPE, 2016), a produção nacional de etanol supriu as necessidades energéticas por meio do uso de etanol hidratado e anidro, este último misturado à gasolina. Toda essa elevada produção gera resíduos vinculados à cadeia produtiva e podem ser utilizados como matérias primas de interesse em processos biológicos, como por exemplo, a vinhaça.

A vinhaça, ou vinhoto, é considerado um efluente líquido proveniente da unidade de destilação da indústria de açúcar e etanol e é composto por água, matéria orgânica e elementos minerais (PRADO et al., 2013). A Tabela 5 demonstra a composição geral da vinhaça.

Tabela 5 – Constituição geral da vinhaça.

Parâmetros	mg.kg⁻¹(massa seca)	% (massa seca)
Carbono orgânico	25510	33,24
Nitrogênio total	2156	2,81
Cloreto (Cl)	3554	4,63
Cálcio (Ca)	4193	5,46
Magnésio (Mg)	2376	3,10
Potássio (K)	20580	26,82
Sódio (Na)	7079	9,22
Sulfato (S-SO ₄)	1484	1,93
Fosfato (P-PO ₄)	16	0,02
Açúcares totais	828,1	1,08
Frutose	88,1	0,11
Glicose	271,5	0,35
Sacarose	177,9	0,23
Trealose	42,1	0,05
Arabinose	5,2	0,01
Galactose	37,5	0,05
Glicerol	11,1	0,01
Arabitol	185,1	0,24
Sorbitol	73,7	0,10
Manitol	101,9	0,13
Lactato	606	0,79
Acetato	1608	2,10
Malato	852	1,11
Tartarato	133	0,17
Oxalato	100	0,13
Citrato	878	1,14
Cis-aconitato	567	0,74
Trans-aconitato	2549	3,32

Fonte: Adaptado de DOELSCH et al., (2009)

Suas características principais contam com uma coloração marrom-escuro, baixo pH, odor forte além da alta demanda química de oxigênio (DQO), fazendo com que se torne um material altamente poluente (SILVA et al., 2014).

Ferraz e colaboradores (2000) mostraram que a vinhaça resultante do processo de produção de etanol é considerada um potente contaminante ambiental contando com uma produção de dez a quinze litros para cada litro de etanol fabricado. Dentre todos os resíduos gerados através do processo de produção do etanol, a vinhaça é considerada a mais poluente, apresentando demanda biológica de oxigênio (DBO) variando de 20.000 a 35.000 mg O₂ L⁻¹ de vinhaça (ROSSETO, 1987).

Se o processo de distribuição da vinhaça no campo for realizado sem controle, a alta concentração de nutrientes pode resultar no aumento da lixiviação e/ou salinidade do solo, ocasionando mudanças bruscas na concentração de sais dissolvidos no mesmo. Pode ocorrer diminuição do desenvolvimento da cultura, sendo que as plantas irão utilizar mais energia absorvendo água devido à redução do potencial osmótico de água no solo; desta forma se torna essencial incentivos para estudos com o objetivo de encontrar alternativas e aplicações econômicas para esse resíduo (LEONE et al., 2007; PRADO et al., 2013).

Uma alternativa aplicada atualmente é a sua aplicação direta no solo, a fim de substituir em grande parte alguns minerais importantes para culturas. De acordo com a literatura, essa técnica demonstrou o aumento da produtividade da cana-de-açúcar (AGUJARO, 1979). No entanto riscos ambientais estão agregados à utilização dessa técnica como a salinização do solo e poluição do lençol freático devido a altas aplicações da vinhaça no solo (SILVA et al., 2007).

Quando aplicada em teores aceitáveis no cultivo da cana-de-açúcar, aumenta os percentuais de potássio (K) e acréscimo na produtividade de colmos em torno de 10,5 t.ha⁻¹ em solos arenosos (SILVA et al., 2014). Utilizando a vinhaça como principal produto da fertirrigação, há aumentos significativos na matéria orgânica, pH e níveis de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) no solo. A aplicação de 150 m³ de vinhaça por ha⁻¹ equivale à utilização de 61 kg de nitrogênio ha⁻¹, 343 kg de potássio ha⁻¹ e 108 kg de cálcio ha⁻¹ (VIANA, 2006). Leite (1999) concluiu que a utilização da vinhaça como fertilizante solucionou o problema de poluição de corpos de água nas redondezas da Usina, fazendo com que a prática de adubação em teores aceitáveis, auxilia na preservação do ambiente local, além de beneficiar a produção substituindo o adubo mineral.

Diversas outras aplicações vêm surgindo a partir da vinhaça como matéria-prima principal, como o uso na combustão, produção de leveduras, obtenção de ração animal e digestão anaeróbica (LAIME et al., 2011).

Devido sua alta concentração de nutrientes e a grande quantidade disponível para tal, a vinhaça se torna um produto interessante para aplicação na cadeia de digestão anaeróbica para produção do biogás. Sua utilização em experimentos de codigestão com outras matérias-primas é realidade para o cenário de pesquisa, proporcionando resultados satisfatórios quando utilizado como aditivo na mistura (MEIER, 2016).

Além de a vinhaça ser utilizada como matéria prima para produção de biogás, a biodigestão ainda contribui para a redução da DQO e aumento da alcalinidade, ambos considerados pontos críticos para liberação a campo no próprio cultivo da cana-de-açúcar (BARROS et al., 2015), podendo ainda recuperar cerca de 3,5% a 10% da energia utilizada pela usina através da digestão anaeróbica da vinhaça (FUESS e GARCIA, 2014).

De acordo com Santana Junior e colaboradores (2015), a aplicação da vinhaça como matéria prima para digestão anaeróbica é uma alternativa econômica e robusta para seu tratamento devido a grande quantidade existente atualmente, além de apresentar viabilidade na produção de metano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de geração de biometano a partir da produção de biogás através da biodigestão anaeróbica da glicerina, coproduto da indústria do biodiesel tendo a vinhaça como fonte principal de nutrientes e um efluente de fecularia como inóculo do processo fermentativo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar e avaliar as propriedades físico-químicas e microbiológicas da glicerina, coproduto da indústria do biodiesel, como matéria prima para produção de metano.

Caracterizar e avaliar as propriedades físico-químicas e microbiológicas do efluente da indústria do etanol, vinhaça.

Caracterizar e avaliar as propriedades físico-químicas e microbiológicas do efluente da indústria de fecularia como fonte de microrganismos para digestão anaeróbica.

Produzir biogás a partir de efluentes e resíduos industriais utilizando biorreatores para fermentação em condições controladas de temperatura.

Determinar o volume de biogás produzido durante o processo de fermentação.

Determinar o percentual de gás CH_4 , CO_2 e H_2S no biogás produzido.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de produção de biogás foram realizados no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica – LAFLURPE localizado no Departamento de Química, CCE, UEL. Quanto à caracterização da matéria-prima; efluentes; microrganismos; produto; coproduto e outros foram realizados no LAFLURPE em parceria com outros laboratórios da UEL. Todos os materiais, métodos e outros utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão descritos a seguir.

3.1.1 Obtenção e Caracterização das Matérias Primas para Digestão Anaeróbica.

A principal matéria prima fonte de carbono utilizada para produção do biogás se trata da glicerina fornecida pela BSBIOS - Energia Renovável, localizada na cidade de Marialva, PR. Alguns parâmetros de caracterização físico-química da glicerina são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores médios e variações do pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel no Brasil.

Parâmetros	Média	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídio total (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g Kg ⁻¹)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg Kg ⁻¹)	541	17	2.111
Cálcio (mg Kg ⁻¹)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

Fonte: OLIVEIRA et al., (2013)

A principal fonte de nutrientes está representada neste trabalho pela vinhaça cedida pela USIBAN – Usina de Açúcar e Álcool Bandeirantes S.A., localizada na cidade de

Bandeirantes, PR. De acordo com a literatura, a composição química geral da vinhaça é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química da vinhaça.

Parâmetros	Concentração
pH	3,7 - 4,6
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	6.000 – 16.500
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	15.000 - 33.000
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	23.700
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	20.000
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	3.700
Nitrogênio (mg L N)	150 - 700
Fósforo (mg L P ₂ O ₅)	10 - 210
Potássio (mg L K ₂ O)	1.200 - 2.100
Cálcio (mg L ⁻¹ CaO)	130 – 1.540
Magnésio (mg L MgO)	200 - 490
Sulfato (mg L SO ₄ ²⁻)	600 - 760
Carbono (mg L ⁻¹ C)	5.700 – 13.400
Relação C/N	19,7 - 21,07
Matéria orgânica (mg L ⁻¹)	19.500
Subst. Redutoras (mg L ⁻¹)	7.900

Fonte: Adaptado de Prada et al., (1998)

Foram também adquiridos 5L de efluente em biodigestor anaeróbico de processamento de fécula de mandioca da Usina Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca Ltda., localizada no município de Cândido Mota – SP, para ser utilizado como inoculante microbiológico. A Tabela 8 apresenta as características físico-químicas do efluente de fecularia de acordo com Barana e Cereda, (2000).

Tabela 8 – Composição físico-química do efluente de fecularia.

Parâmetros	Concentração
Umidade (%)	97,28
Sólidos totais (%)	2,72
Sólidos voláteis (%)	0,98
DQO (g O ₂ L ⁻¹)	20,93
Carbono (%)	2,10
Nitrogênio (%)	0,67
Relação C/N	3,13
pH	6,92

Fonte: Adaptado de Barana e Cereda (2000)

O efluente foi coletado na caixa de saída do biodigestor. O biodigestor consistia de um modelo canadense com alimentação semi-contínua e operação em tempo integral. A matéria-prima utilizada para produção do biogás foi proveniente do processamento da mandioca para produção de fécula.

A vinhaça e o efluente de fecularia foram submetidos à análises físico-químicas e bioquímicas (Tabela 9) de acordo com Cremonez et al., (2015), Meier (2016), Pugliano et al., (2014) e Crovador (2014).

Tabela 9 – Parâmetros de caracterização da vinhaça e do efluente de fecularia de acordo com as normas recomendadas para análise de efluente industrial.

Parâmetro	Método analítico utilizado	Descrição
Teor de umidade (%)	Gravimétrico	Secagem da amostra em estufa (103 ± 2)°C até peso constante.
pH	Potenciométrico (4500-H/APHA 2005)	Medida direta por meio de eletrodo específico.
DQO (mg L ⁻¹) Demanda Química de Oxigênio	Espectrofotométrico (5220-D/APHA 2005)	Oxidação por dicromato de potássio em meio de ácido sulfúrico. Digestão a 150°C por 120 min e leitura a 620 nm.
ST (mg L ⁻¹) Sólidos Totais	Gravimétrico (2540-B/APHA 2005)	Secagem da amostra em estufa (103 ± 02)°C até peso constante.
STF (mg L ⁻¹) Sólidos Totais Fixos	Gravimétrico (2540- E/APHA 2005)	Após secagem em estufa, calcinação em mufla (550°C) até peso constante.
STV (mg L ⁻¹) Sólidos Totais Voláteis	Gravimétrico (2540-E/APHA 2005)	Após secagem em estufa, calcinação em mufla (550°C) até peso constante.

3.1.2 Quantificação de Microrganismos

O efluente de fecularia, a vinhaça e a glicerina foram também submetidos à quantificação microbiológica através da contagem do número de colônias pelo método de diluições decimais sucessivas (COELHO, 2011; DAMASCENO, 2011).

De acordo com Olsen e colaboradores, (1996), foram utilizadas alíquotas de 1 mL cada, dispostas em tubo tipo Falcon contendo 9 mL de solução estéril de NaCl a 0,85% (m/v), obtendo-se a diluição de 10^{-1} . Foram realizadas transferências sucessivas de alíquotas de 1 mL de tubo para tubo para obtenção de soluções diluídas em até 10^{-7} , de acordo com a Figura 3.

Figura 3 – Tubos Falcon contendo as diluições de 10^{-1} à 10^{-7} .



Fonte: o próprio autor

Após cada transferência de alíquota, procedeu-se à agitação manual dos tubos com o intuito de promover a homogeneização entre o diluente e a alíquota do efluente. Cada ciclo de diluição seriada foi feita em duplicata, onde foram denominadas amostra A e amostra B (COELHO, 2011). Foi realizado o método *pour-plate* para quantificar os microrganismos presentes no efluente de fecularia, vinhaça e glicerina, onde amostras de 0,1 mL das diluições de 10^{-1} a 10^{-7} foram inoculadas em placas de Petri, em duplicata (COELHO, 2011). As amostras das diluições foram dispostas no fundo das placas e em seguida o meio Luria-Bertani (Tabela 10) foi fundido por cima das amostras. Foram feitos movimentos suaves em forma de “8” para homogeneização entre amostra e meio.

Tabela 10 – Composição do meio de cultivo Luria-Bertani por litro de solução.

Triptona	10 g
Extrato de levedura	5 g
NaCl	10 g
Ágar	15 g

Fonte: SAMBROOK e RUSSEL (2001)

A distribuição homogênea das amostras da referida diluição nas placas foi realizado em câmara de fluxo unidirecional marca VECO[®], modelo CFLV 09, sendo posteriormente condicionadas em estufa BOD marca QUIMIS[®], modelo 315D, à 37°C durante 48 horas para contagem das colônias. As placas que apresentavam entre 30 e 300 unidades formadoras de colônias (UFC) foram avaliadas visualmente e os valores foram registrados (OLSEN et al., 1996).

Após a contagem do número das colônias foi aplicado o seguinte cálculo para determinação das unidades formadoras de colônias por mL do efluente: número de colônias na placa x índice de diluição da amostra = UFC/mL.

3.1.3 Aquisição, Montagem e Funcionamento dos Biorreatores.

Foram utilizados 10 frascos de borossilicato de 250 mL, acoplados a tampas de nylon com roscas confeccionadas contendo uma válvula de saída de gás e uma válvula acoplada a um manômetro, de acordo com a Figura 4.

Figura 4 – Biorreatores utilizados no experimento.

Fonte: o próprio autor

Foram utilizados volumes de 100 mL (efluente de fecularia + glicerina + vinhaça) em cada biorreator. Os frascos foram tampados e uma corrente de gás nitrogênio foi circulada em cada, por cerca de 2 minutos, a fim de garantir a anaerobiose do meio. A temperatura do meio reacional foi controlada, usando uma estufa incubadora BOD, modelo 315D, à 35°C, sob condições mesofílicas, para otimização da digestão anaeróbica (MAURER e WINKLER, 1980; NOGUEIRA, 1986) e o pH das misturas neutralizado (pH=7,0) utilizando solução de NaOH 0,1M. Para a medida dos gases foi utilizado manômetros nas válvulas de saída onde foi registrada a produção de biogás até cessar a produção (PHAM et al., 2013).

3.2 DELINEAMENTO DE MISTURAS

Foi realizado um delineamento de misturas com a aplicação da modelagem simplex-centroid com três repetições no ponto central (*Statistica*® 7.0). Todavia, a soma de todos os componentes da mistura foi igual a um, ou 100%, com o percentual de glicerina e vinhaça variando entre 0 e 10% e o percentual de efluente de fecularia variando entre 90 e 100%. O uso de 90-100% de efluente como fonte principal de microrganismos é utilizado devido à presença de espécies de bactérias necessárias para a digestão anaeróbica (HUTNAN et al., 2009; LUO et al., 2011; SILES LÓPEZ et al., 2009; VIANA, 2011; PHAM et al., 2013). As concentrações da vinhaça e glicerina foram definidas mediante aos dados obtidos na literatura sobre o uso da mesma como aditivo em processos de digestão anaeróbica, tendo concentração ótima na faixa de 2 a 5% (NARTKER et al., 2014; PAPONG et al., 2014). Além do uso da glicerina como aditivo, sua diluição no meio também foi verificada na literatura; prevenindo a inibição da atividade microbológica do inóculo devido ao alto teor de salinidade (VIANA, 2011; SUEHARA et al., 2005).

Foi aplicado o modelo cúbico especial para obtenção dos gráficos de curvas de níveis, gráfico de Pareto, valores observados versus valores previstos, bem como das equações e análises estatísticas. A aplicação do modelo simplex-centroid resultou em sete tratamentos contendo três repetições do ponto central. A Tabela 11 apresenta o volume das misturas nos biorreatores.

Tabela 11 – Porcentagem em volume das misturas de matérias-primas para biodigestão anaeróbica.

Biorreator	Glicerina	Vinhaça [etanol]	Efluente [fecularia]
A	zero	zero	100,00
B	10,00	zero	90,00
C	zero	10,00	90,00
D	5,00	zero	95,00
E	zero	5,00	95,00
F	5,00	5,00	90,00
G	3,33	3,33	93,33

3.3 PRODUÇÃO E MONITORAMENTO DO BIOGÁS

O método utilizado para determinação do volume de biogás produzido foi o método manométrico (CROVADOR, 2014). Para obtenção do volume gerado, foram monitoradas diariamente as seguintes variáveis:

- a) temperatura na estufa incubadora BOD, que foi constante e igual a 35°C;
- b) pressão interna dos frascos, por meio de leitura dos manômetros acoplados nos biodigestores, em kgf cm⁻².

Com esses dados, a pressão interna dos frascos foi convertida em termos de volume de biogás gerado, por meio das equações (HARRIES et al., 2001; ABE *Department*, 2007):

$$\text{Volume de biogás gerado entre T + (T+1)} = \left[\frac{\text{PF(mbar)} \cdot \text{VUF(L)} \cdot 22,41}{83,14 \cdot \text{TF(K)}} \right] \cdot 1000$$

Onde:

T= tempo (dias);

PF (mbar): pressão do frasco em milibar;

VUL (L): volume útil do frasco em litros;

TF (K): temperatura do frasco em graus Kelvin.

$$\text{Volume de biogás acumulado (mL)} = [\text{Gerado entre T e (T + 1)}] + \text{VGA(mL)}$$

Onde:

T= tempo (dias);

VGA (ml): volume de biogás acumulado do dia anterior em mililitros.

Os valores obtidos de volume foram convertidos às condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS

As análises para caracterização do biogás referentes aos gases CH₄, CO₂ e H₂S foram realizadas utilizando o Kit Biogás, desenvolvido pela EMBRAPA em parceria com a Alfakit Ltda., por meio das seguintes normas:

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22^o Ed. 2012. 4500 D. 4-175. Método do Azul de Metileno;
- *Environmental Protection Agency. Emissions Measurement Center*, Método 3B CO₂, O₂ Orsat. Disponível em <http://www.epa.gov>.

Foram monitorados, ao longo do período de incubação, os seguintes gases: metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), onde foram determinados pelo método da diferença de volume, envolvendo a absorção e oxidação seletiva; e ácido sulfídrico (H₂S), utilizando teste colorimétrico com o corante azul de metileno e um padrão de cartela de cores para comparação visual. A periodicidade das coletas de biogás para caracterização dependia do acúmulo de gás gerado, uma vez que as análises requerem volume mínimo de gás amostrado; o biogás foi coletado em saco amostrador proveniente do Kit de análises e próprio à amostragem de gases (CROVADOR, 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

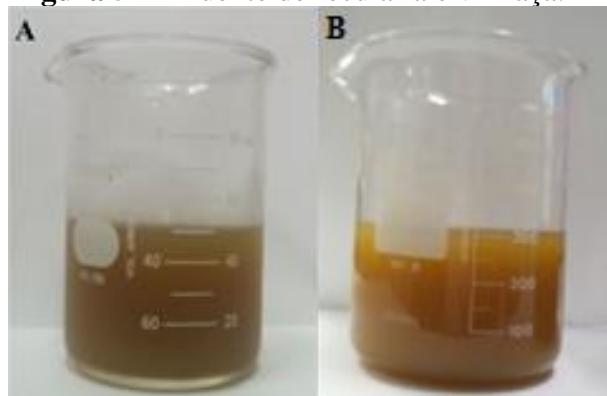
A Tabela 12 apresenta os valores obtidos da caracterização da vinhaça e do efluente de fecularia empregado no experimento (CREMONEZ et al., 2015; MEIER, 2016; PUGLIANO et al., 2014; CROVADOR, 2014). Todos os parâmetros foram determinados em triplicatas.

Tabela 12 – Caracterização físico-química da vinhaça e efluente de fecularia.

Parâmetro	Vinhaça	Efluente de fecularia
Teor de água (%)	97,80±0,04	99,39±0,01
DQO (g O ₂ L ⁻¹)	28,20±0,25	15,02±0,30
Sólidos totais (%)	2,20±0,04	0,61±0,01
Sólidos totais voláteis (%)	1,51±0,05	0,55±0,01
Sólidos totais fixos (%)	0,69±0,01	0,06±0,001
pH	4,15±0,01	6,26±0,04

Os valores apresentados do teor de água para a vinhaça e para o efluente foram de 97,80 e 99,39%, respectivamente. Segundo Tchobanoglous e colaboradores, (1993), valores ótimos de umidade para o processo de digestão anaeróbica se concentram a partir de 60% no meio reacional. Leite e colaboradores (2003) utilizaram matérias-primas com 95% de teor de água para produção de biogás. A Figura 5 apresenta o efluente de fecularia (A) e a vinhaça (B) utilizada no experimento.

Figura 5 – Efluente de fecularia e vinhaça.



Fonte: o próprio autor

A vinhaça apresentou um percentual de 2,2% de sólidos totais corroborando com estudos realizados por Marques (2006), onde encontrou valores de sólidos totais de 2,3% para vinhaça. O efluente resultou em um percentual de 0,61% de sólidos totais.

A análise de sólidos totais voláteis também demonstrou diferença entre a vinhaça e o efluente de fecularia. A vinhaça e o efluente de fecularia demonstraram valores de 2,20 e 0,61% de sólidos totais, enquanto que os valores para sólidos totais voláteis foram de 1,51 e 0,55% para a vinhaça e efluente de fecularia, respectivamente. Segundo Decottignies e colaboradores, (2005) e Kelly (2002), um resíduo é considerado estabilizado, ou seja, quando atinge um elevado grau de temperatura e decomposição, quando se encontra na faixa de 10 a 20% de sólidos totais voláteis e podem assim ser descartados no ambiente. Os parâmetros para sólidos totais fixos para vinhaça e o efluente de fecularia foram, respectivamente de 0,69 e 0,06%.

Com relação ao pH, as análises apresentaram valores de 4,15 para a vinhaça e 6,26 para o efluente de fecularia. Estudos demonstram que o pH do efluente deve-se apresentar na faixa entre 6,8 e 7,2 após a digestão anaeróbica (YADVIKA et al., 2004), garantindo assim uma ótima conversão das matérias-primas empregadas na produção de biogás. Segundo Bidone e Povinelli (1999), valores próximos à neutralidade do meio garantem melhor desenvolvimento dos microrganismos, e assim maior produção de biogás.

As análises referentes à caracterização da glicerina utilizada no experimento foram cedidas pela BSBIOS[®] - Energia Renovável, contendo os seguintes parâmetros e valores: Teor de água (10,2%), glicerol (82,7%), cinzas (5,8%), cloretos (5,1%), metanol (0,1%), pH (6,3) e matéria orgânica não glicerol – MONG (1,3%). A análise de DQO foi realizada utilizando o método 5220-B (APHA, 2005), apresentando valor correspondente à 121,4 g O₂ L⁻¹.

Com relação à análise para contagem de colônias, o efluente de fecularia apresentou um total de 5,5x10⁵ UFC/mL, confirmando a presença de microrganismos para atuar no processo de digestão anaeróbica (COELHO, 2011). A análise referente à quantificação de microrganismos presentes na vinhaça e na glicerina resultou em um total de 9x10⁴ e 5x10⁴ UFC/mL, respectivamente. Os resultados demonstraram que houve interação dos microrganismos para o processo de digestão anaeróbico, tanto pelo efluente de fecularia tanto pela vinhaça e glicerina. Segundo Amaral e colaboradores (2004), há uma diminuição significativa do número de microrganismos patogênicos após o processo de digestão anaeróbico, promovendo uma seleção de microrganismos que participam diretamente no processo de produção do biogás.

4.1 VOLUME DE BIOGÁS GERADO NOS BIORREADORES

Os valores obtidos através dos manômetros dos biorreatores foram convertidos em termos de volume de biogás (mL) utilizando a equação:

$$\text{Volume de biogás gerado entre } T + (T+1) = \left[\frac{\text{PF(mbar)} \cdot \text{VUF(L)} \cdot 22,41}{83,14 \cdot \text{TF(K)}} \right] \cdot 1000$$

Os resultados mediante a conversão em volume de biogás gerado são encontrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Relação da pressão (mbar) dos biorreatores x volume de biogás (mL).

Biorreatores	Pressão do frasco (mbar)	Volume (mL)
A	860	188
B	1098	240
C	1002	219
D	1006	220
E	923	202
F	1074	235
G	1294	283

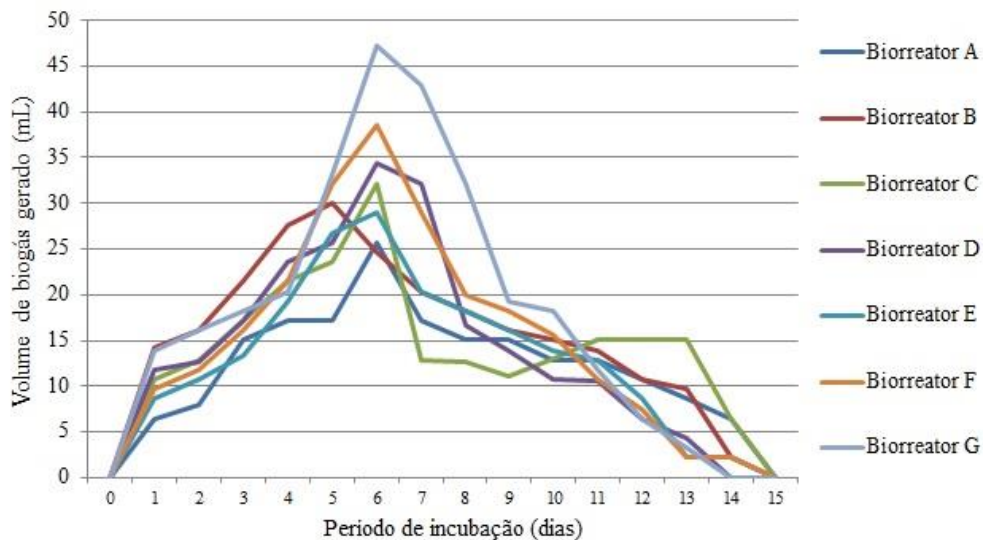
A pressão dos frascos foi convertida em volume (mL) mediante a equação citada, contendo variáveis como pressão do frasco em mbar, volume útil do frasco em litros, (0,25), e temperatura (K) em que os biorreatores foram mantidos, 308,15K (35°C). A leitura da pressão nos manômetros foi realizada diariamente, e após cada leitura era feita a purga do gás através da válvula de saída do biorreator com o intuito de normalizar a pressão dos frascos para realizar a medida novamente no dia seguinte.

O pico máximo de produção de biogás durante o experimento foi verificada ao 6º dia após o início do processo de digestão anaeróbica como mostra a Figura 6, onde apresenta a produção de biogás durante o experimento para os biorreatores mantidos a 35°C.

O experimento foi avaliado em um total de 15 dias (período em que cessou a produção de biogás). O biorreator G, que continha 93,3% de efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça, atingiu o maior pico de produção de biogás ao 6º dia de experimento, próximo a 50 mL de produção diária, sendo que sua produção ultrapassou o dobro de produção do tratamento A nesse mesmo intervalo, com um total de 25 mL de biogás gerado.

Todos os tratamentos apresentaram produção superior de biogás quando comparado ao tratamento A, contendo somente efluente de feccularia, indicando que a adição de glicerina, principal matéria-prima e fonte de carbono, e vinhaça, considerada fonte nutritiva para os microrganismos, contribuíram para o aumento da produção de biogás. Viana e colaboradores (2012), concluíram que um vasto número de microrganismos podem se desenvolver em meios de cultivo que contem glicerina e utilizá-la como fonte de carbono e energia para o metabolismo celular, participando de reações bioquímicas fundamentais para a célula e produção de metabólitos essenciais à manutenção celular.

Figura 6 – Produção de biogás.



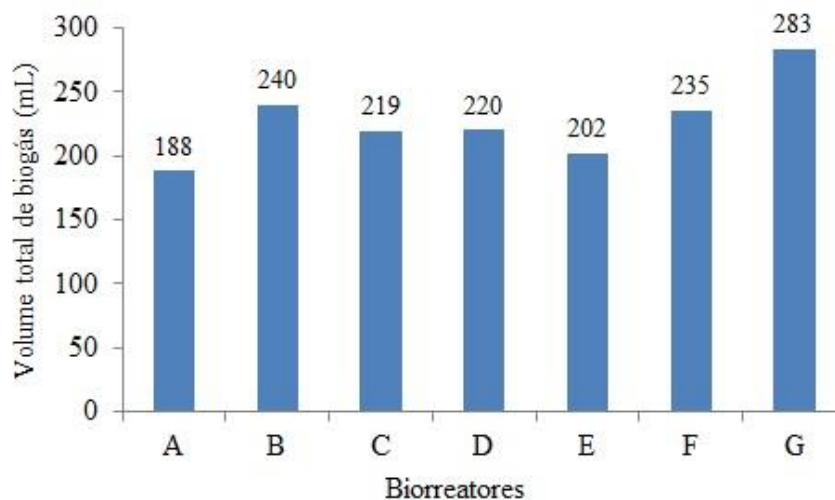
Mafaciolli (2012) apresentou um incremento de 335% no volume de biogás gerado em relação à amostra controle quando adicionado 9% de glicerina, e um aumento de 220% no biogás quando houve adição de 6% de glicerina, como substrato na digestão anaeróbica de dejetos de aves.

Observa-se que todos os tratamentos demonstraram um comportamento semelhante na geração de biogás, apresentando picos no 6º dia e, após esse período uma fase de declínio foi vista provavelmente devido ao consumo de nutrientes presentes nas misturas.

A Figura 7 apresenta a produção de biogás total (mL) para cada biorreator testado. Após o término da digestão anaeróbica, foi observado que o biorreator A apresentou um total de produção de 188 mL de biogás. Esse valor corresponde à capacidade total de geração de biogás sem nenhum acréscimo de matéria-prima, sendo que este tratamento possuía apenas o efluente de feccularia na sua constituição como fonte de microrganismos.

O biorreator B (90% de efluente e 10% de glicerina) apresentou produção total de biogás na faixa de 240 mL, enquanto que o biorreator C (90% de efluente e 10% de vinhaça) demonstrou 219 mL de biogás em todo o experimento. A glicerina quando adicionada ao experimento em baixa proporção causa um aumento na produção de biogás, sendo utilizada como fonte de nutrientes para as células microbianas (VIANA et al., 2012).

Figura 7 – Produção acumulada de biogás em 15 dias de biodigestão anaeróbica nos biorreatores.



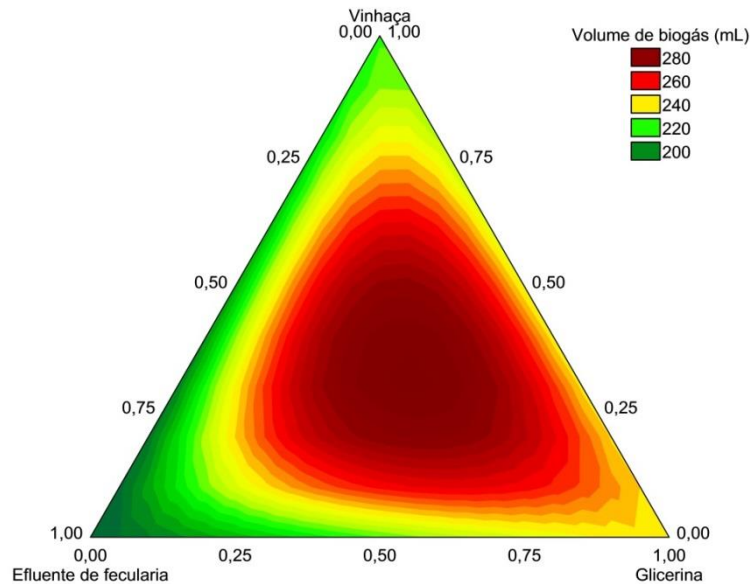
Fountoulakis e Manios (2009) encontraram um aumento de 252% de CH_4 por dia na digestão anaeróbica de resíduos sólidos urbanos adicionando 1% (v/v) de glicerina ao processo. Amon e colaboradores (2006) aumentaram a biodegradabilidade anaeróbica de dejetos bovinos em 17 e 22% quando adicionado glicerina loira na faixa de 3 e 6% (v/v), respectivamente.

É visto que os biorreatores D (95% de efluente e 5% de glicerina) e E (95% de efluente de fecularia e 5% de vinhaça), obtiveram uma faixa de produção de biogás inferior quando comparados aos biorreatores B e C, respectivamente, sendo que nestes a adição de glicerina e vinhaça foi de 10%. Isso demonstra que a fonte de nutrientes disponibilizada pela vinhaça e a fonte de carbono proveniente da glicerina são essenciais ao aumento na produção de biogás e, segundo Ma e colaboradores (2008), esses valores não causam toxicidade ao processo.

O biorreator G contendo 93,3% de efluente de fecularia; 3,3% de vinhaça e 3,3% de glicerina demonstrou uma produção total de 283 mL, ou seja, um aumento de 50% quando comparado ao tratamento A que continha apenas o efluente de fecularia. Segundo Viana e colaboradores (2012), o aumento da produção de biogás pela adição de glicerina

ocorre devido a sua biodegradação, e não pela participação do aumento das bactérias responsáveis pelo processo. A Figura 8 demonstra a interação entre a glicerina, a vinhaça e o efluente de fecularia mediante a produção total de biogás.

Figura 8 – Curvas de nível para o volume total de biogás gerado (mL).



A análise do gráfico de curva de nível apresenta o maior volume de biogás gerado próximo ao ponto central do experimento. Mediante as análises estatísticas, foi gerada a equação preditiva ajustada aos dados experimentais para o volume de biogás produzido: $V_{\text{biogás}} \text{ (ml)} = 188,07x_1 + 240,18x_2 + 219,17x_3 + 23,59x_1x_2 - 6,43x_1x_3 + 21,44x_2x_3 + 1843,69x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,002$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 99,38% e ajuste de 98,14%; sendo assim os resultados apresentados validaram a equação para fins preditivos.

Os resultados demonstraram que o maior volume de biogás foi verificado onde havia interação com 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça nas misturas, localizado próximo à região central no gráfico (vermelho escuro). O efluente de fecularia apresentou menor volume de produção de biogás (coloração verde) devido a ausência de nutrientes na mistura (glicerina e vinhaça) indispensáveis para a digestão anaeróbica.

A Figura 9 apresenta os termos presentes na equação. O gráfico de pareto apresenta os efeitos estatisticamente importantes apresentando os valores de teste t ao lado de cada barra. Os valores que se encontram ao lado direito da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. Nos ensaios de Meier (2016),

foi obtido volume de 3331,1 mL de biogás, utilizando 92,5% de água residuária de suinocultura como material inoculante, 4,28% de glicerina bruta e 3,22% de vinhaça. Os valores previstos versus os valores observados podem ser visualizados na Figura 10.

Figura 9 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para volume de biogás gerado.

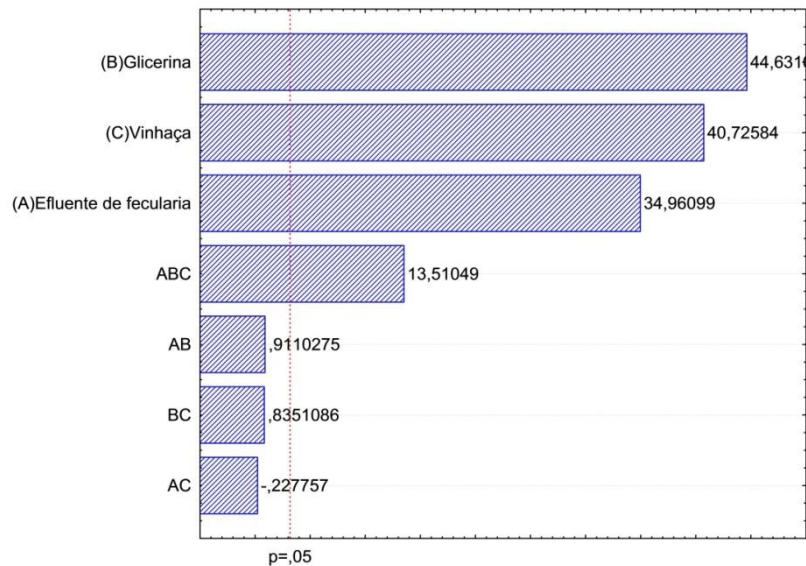
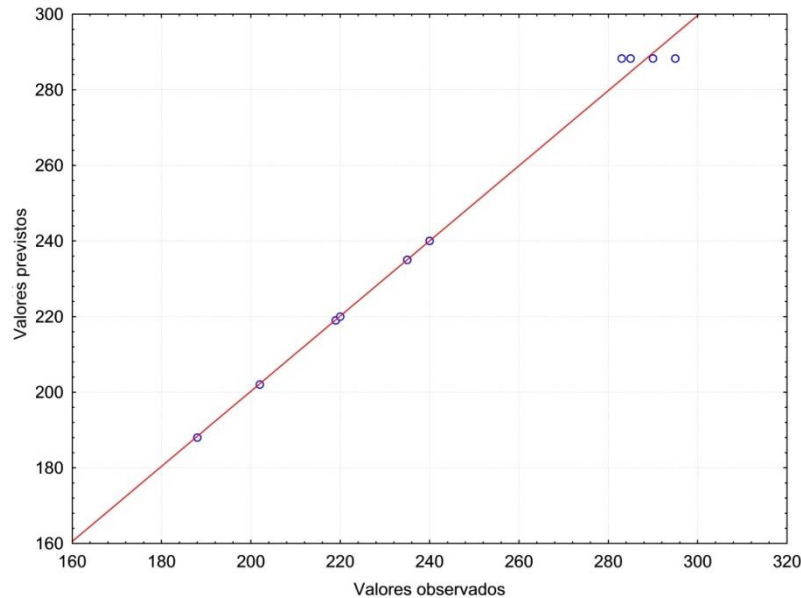


Figura 10 – Valores previstos versus valores observados para o volume de biogás.

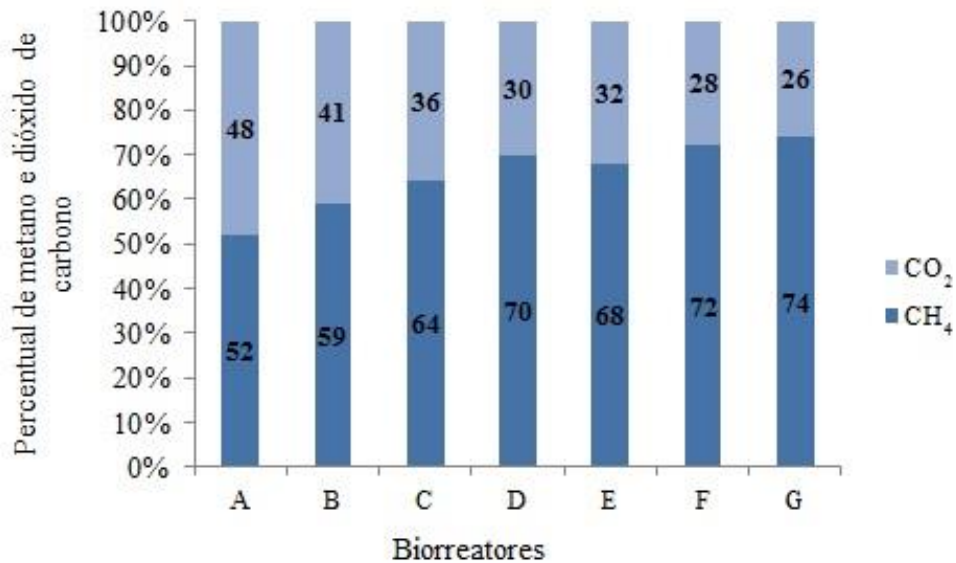


Visto que há pouca dispersão em relação à linha da reta, os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo se correlacionam, comprovando que o modelo proposto descreve de forma eficaz os dados experimentais.

4.1.1 Percentual de Metano Encontrado no Biogás

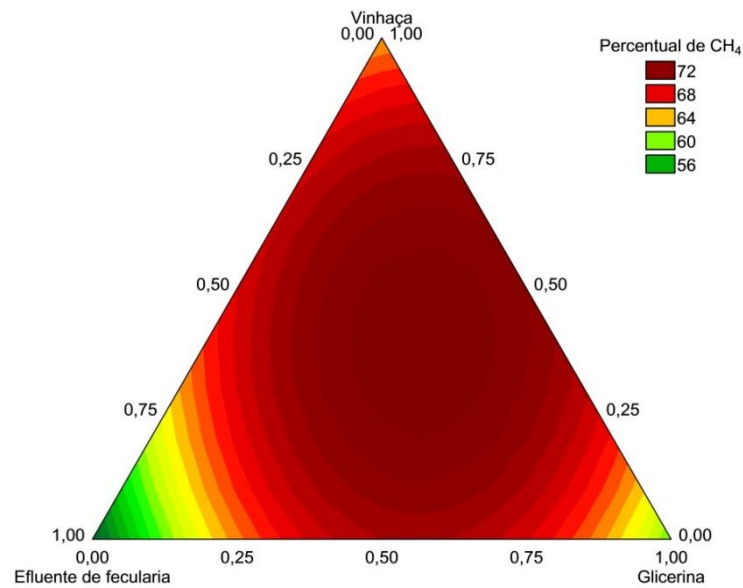
Através do uso do Kit Biogás para análise de gases foi possível determinar o percentual de gás metano e dióxido de carbono no biogás gerado. A Figura 11 apresenta os percentuais de metano e dióxido de carbono encontrado no biogás analisado.

Figura 11 – Percentual de metano e dióxido de carbono encontrado nos biorreatores.



De acordo com os resultados, nota-se que o biorreator G, que continha 93,3% de efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça, apresentou a maior produção de metano (74%) dentre todos os biorreatores no experimento. Sendo assim, para atender as normas da resolução vigente no Brasil responsável pelo biometano (Resolução ANP nº8 de 30/01/2015), o biogás teria que ser filtrado para remoção de CO₂ uma vez que o teor de gás metano e dióxido de carbono requerido para que o gás possa ser utilizado como gás natural encontra-se na faixa de 96,5% (mín.) de CH₄ e 3% (máx.) de CO₂. A Figura 12 demonstra o percentual de metano encontrado de acordo com as misturas utilizadas no experimento.

Figura 12 – Curva de nível demonstrando o percentual de CH₄ nas misturas.



Através do software *Statistica*[®] 7.0, foi possível gerar uma equação preditiva ajustada aos dados experimentais para a produção de metano: $CH_4(\%) = 52x_1 + 59x_2 + 64x_3 + 58x_1x_2 + 40x_1x_3 + 42x_2x_3 - 10,5x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,004$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 99% e ajuste do modelo de 96,99%. O gráfico de curva de nível apresenta o percentual de metano encontrado no biogás produzido. A região próxima ao ponto central é responsável pela maior concentração de metano no biocombustível (área vermelha), demonstrando que a adição de vinhaça e glicerina nas concentrações propostas possui a capacidade de elevar o poder calorífero do biogás devido ao aumento da concentração de metano.

Meier (2016) concluiu que a adição de 5% de glicerina bruta em efluente de suinocultura proporciona um acréscimo de 11% de CH₄ no biogás. Esse aumento deve-se a utilização da glicerina como a principal fonte de carbono no processo de biodigestão anaeróbica.

O Gráfico de pareto apresenta as variáveis importantes da equação e os valores de teste t localizados ao lado de cada barra de acordo com a Figura 13. Os valores que se encontram ao lado direito da linha divisória são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. Os valores previstos versus os valores observados para a variável percentual de metano podem ser visualizados na Figura 14.

Figura 13 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para o percentual de CH₄ nas misturas.

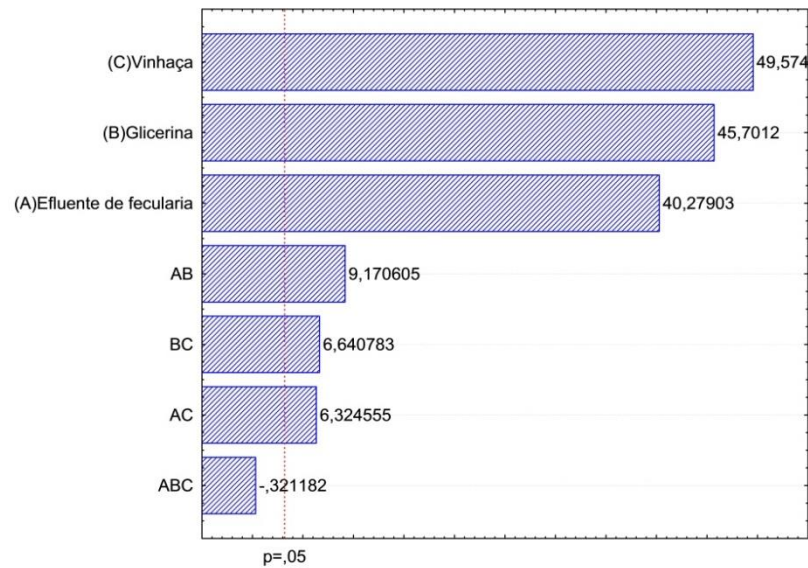
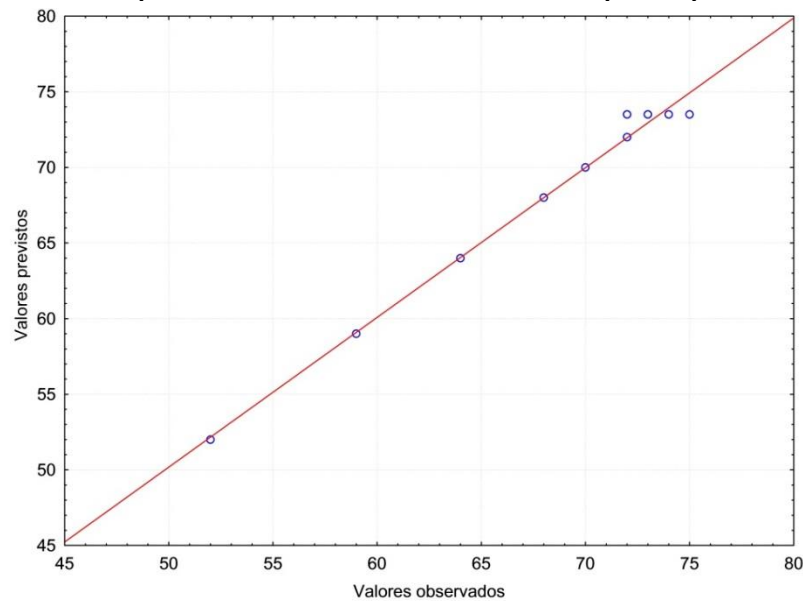


Figura 14. Valores previstos versus valores observados para o percentual de CH₄.

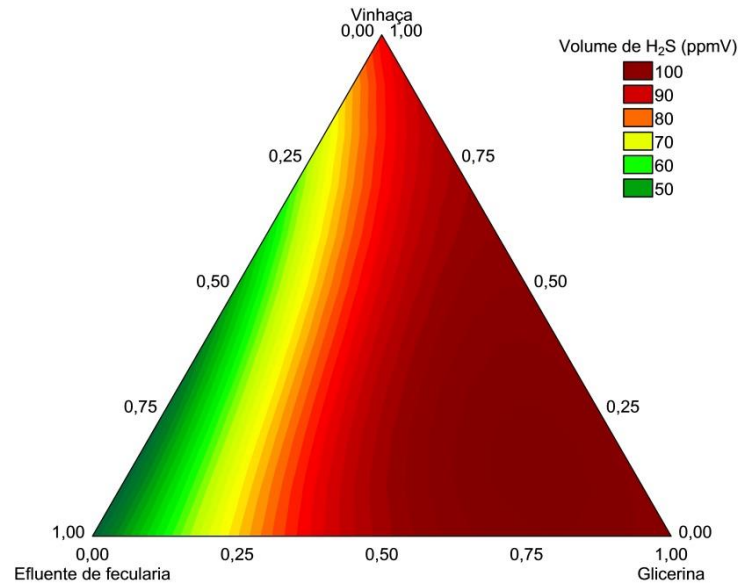


Os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo se correlacionam visto que há pouca dispersão em relação à reta do gráfico. Isto comprova que o modelo proposto descreve de forma eficaz os dados experimentais. O alto percentual de metano presente no biogás faz com que o biocombustível aumente seu poder calorífico, promovendo eficiência em sua queima, seja para geração de energia elétrica ou para geração de energia térmica.

4.1.2 Volume de Ácido Sulfídrico (ppmV) Encontrado no Biogás

A Figura 15 diz respeito ao volume de ácido sulfídrico (H₂S) em ppmV presente no biogás analisado.

Figura 15 – Curva de nível demonstrando o volume de H₂S nas misturas.



Foi gerado também a equação referente à produção de H₂S (ppmV), sendo $H_2S_{(ppmV)} = 40x_1 + 100x_2 + 85x_3 + 100x_1x_2 - 50x_1x_3 + 30x_2x_3 + 232,5x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de feccularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,004$). O coeficiente de determinação experimental (R^2) foi de 99,38% e ajuste de 98,14%. Frente ao gráfico de curva de nível, é possível observar que as misturas contendo glicerina e vinhaça são responsáveis pelo aumento do volume de ácido sulfídrico gerado no biogás. O volume de ácido sulfídrico encontrado no biorreator contendo apenas efluente de feccularia (inóculo) é muito menor quando comparado às outras misturas, pois este já passou pelo processo de digestão anaeróbica e tem como único objetivo contribuir com microrganismos necessários à produção de biogás.

O gráfico de pareto apresenta as variáveis significativas na equação, localizadas à direita da linha divisória como apresenta a Figura 16.

Figura 16 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação de acordo com o volume de H₂S nas misturas.

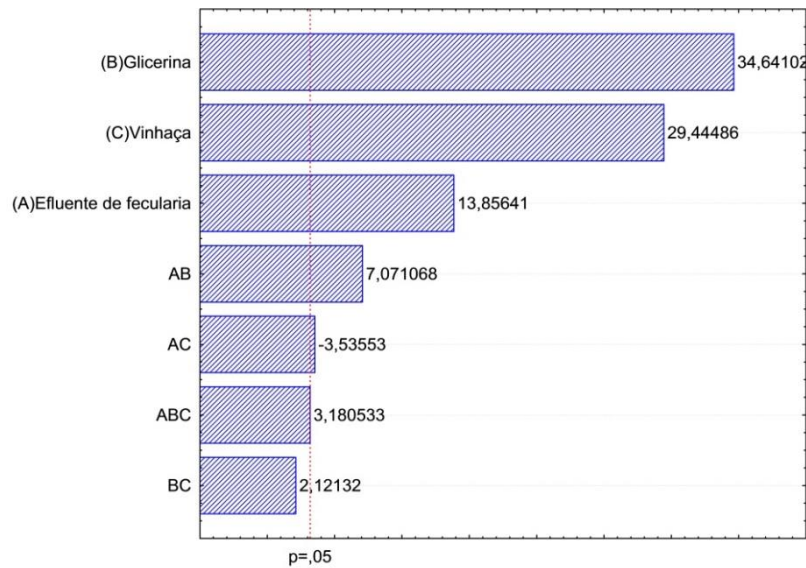
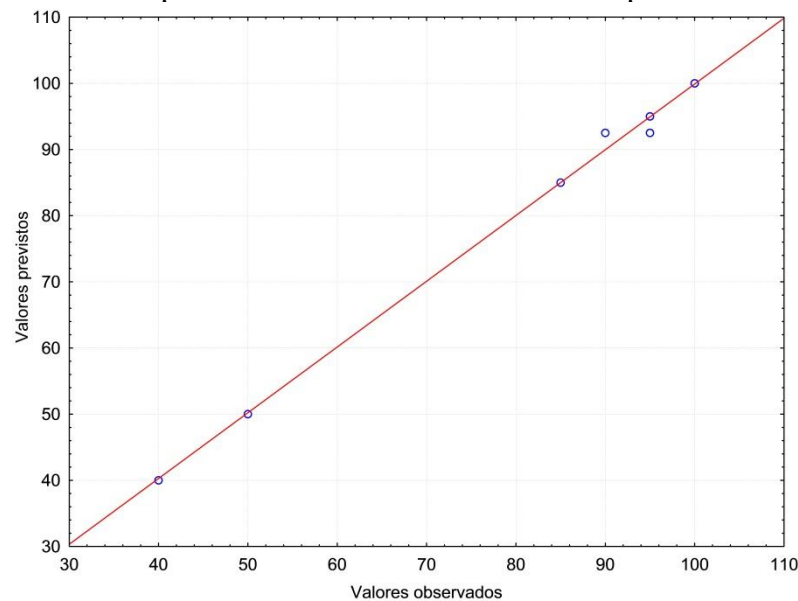


Figura 17 – Valores previstos versus valores observados para o volume de H₂S.



A necessidade de redução de H₂S do biogás se torna de extrema importância uma vez que o ácido sulfídrico, em alta concentração, causa corrosão em tubulações além de emissão de compostos sulfurosos resultantes do processo de combustão. Desta forma são necessários cuidados especiais nos equipamentos utilizados, como microturbinas, caldeiras e motores a combustão (FRARE et al., 2006). Segundo a Resolução ANP nº8 de 30/01/2015 (Biometano), o gás sulfídrico não pode ultrapassar teores de 10 mg/m³, inviabilizando sua utilização em dutos de gás natural.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS UTILIZADAS PARA DIGESTÃO ANAERÓBICA

A caracterização das misturas antes e após a digestão anaeróbica é apresentada na Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente, contendo os ensaios realizados para as comparações. A partir dos resultados apresentados, foi possível a avaliação da redução de DQO, percentual de redução de sólidos totais, percentual de redução de sólidos totais voláteis e variação no pH das misturas após o processo de digestão anaeróbica.

Tabela 14 – Caracterização das misturas antes do processo de digestão anaeróbica.

Reator	Teor de água (%)	DQO (g.L ⁻¹)	ST (%)	STV (%)	STF (%)	pH
A	99,39±0,01	15,02±0,30	0,61±0,01	0,55±0,01	0,06±0,01	7,0±0,05
B	92,97±0,13	48,35±0,43	6,90±0,01	6,02±0,01	0,88±0,01	7,0±0,03
C	99,05±0,03	19,12±0,20	0,95±0,03	0,66±0,02	0,29±0,01	7,0±0,01
D	95,32±0,14	35,40±0,67	4,68±0,01	4,43±0,01	0,25±0,01	7,0±0,02
E	98,99±0,03	39,95±0,23	1,01±0,03	0,82±0,02	0,19±0,05	7,0±0,02
F	94,55±0,05	41,22±0,45	5,45±0,05	5,28±0,08	0,27±0,02	7,0±0,04
G	97,12±0,10	35,48±0,32	2,88±0,1	2,64±0,08	0,24±0,02	7,0±0,03

Tabela 15 – Caracterização das misturas depois do processo de digestão anaeróbica.

Reator	Teor de água (%)	DQO (g.L ⁻¹)	ST (%)	STV (%)	STF (%)	pH
A	99,66±0,01	9,77±0,45	0,34±0,03	0,22±0,01	0,12±0,02	7,25±0,02
B	94,25±0,03	27,99±0,32	5,75±0,02	4,80±0,02	0,95±0,03	7,30±0,03
C	99,34±0,02	9,75±0,33	0,66±0,01	0,47±0,02	0,19±0,03	7,35±0,02
D	96,78±0,1	24,15±0,18	3,22±0,02	2,89±0,07	0,33±0,02	7,50±0,03
E	99,31±0,03	28,6±0,27	0,69±0,02	0,43±0,02	0,26±0,02	7,30±0,02
F	96,99±0,02	20,81±0,67	3,01±0,05	2,54±0,01	0,36±0,03	7,35±0,01
G	97,99±0,01	14,94±0,13	2,01±0,02	1,82±0,015	0,19±0,02	7,40±0,01

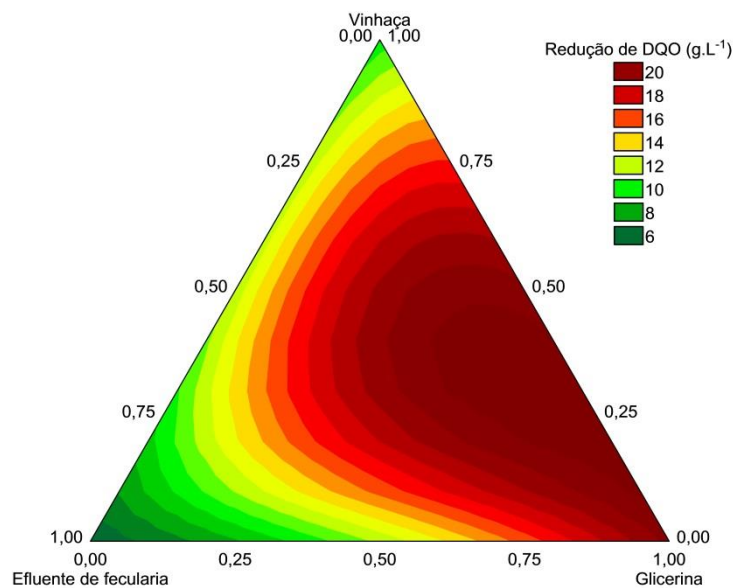
Os parâmetros avaliados antes e após o processo de digestão anaeróbica demonstraram que ocorreram mudanças em relação às propriedades físico-químicas das misturas. Segundo Yang e colaboradores (2015), a concentração ótima de sólidos totais das matérias-primas a serem biodigeridas se encontra na faixa de 5%, caso contrário pode promover redução da eficiência do biodigestor pela dificuldade da saída do biogás.

A redução de sólidos totais e sólidos totais voláteis representa a eficácia da utilização da digestão anaeróbica para uso em resíduos e tratamento de efluentes e, conseqüentemente para a produção de biogás. No presente estudo, as análises realizadas antes da digestão anaeróbica foram também desenvolvidas após a biodigestão, após 15 dias de experimento para avaliar as mudanças decorridas do processo.

4.2.1 Redução de DQO nas Misturas

A redução de DQO das misturas é apresentada na Figura 18 como gráfico de curva de nível. É possível visualizar que o baixo percentual de redução de DQO se dá quando há maior volume de efluente de fecularia na mistura e, conseqüentemente menores valores para a vinhaça e para glicerina.

Figura 18. Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de DQO nas misturas.



Foi gerada uma equação preditiva ajustada aos dados experimentais para a eficiência de redução de DQO nas misturas para produção de biogás utilizando o software *Statistica*[®] 7.0. $\text{Redução}_{\text{DQO}} (\text{g.L}^{-1}) = 5,25x_1 + 20,36x_2 + 9,37x_3 - 6,22x_1x_2 + 16,16x_1x_3 + 22,18x_2x_3 + 120,78x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,01$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 98,98% e ajuste de 96,94%. O gráfico apresenta a redução de DQO após o processo de digestão anaeróbica nas misturas analisadas.

Foi verificada a maior redução de DQO nas misturas contendo maiores volumes de glicerina, caracterizado pela área vermelho escuro no gráfico.

Figura 19 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para redução de DQO.

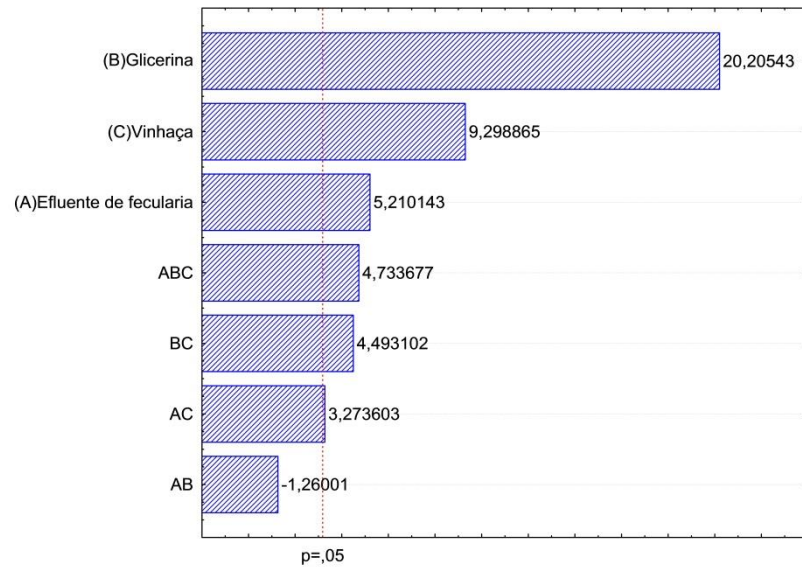
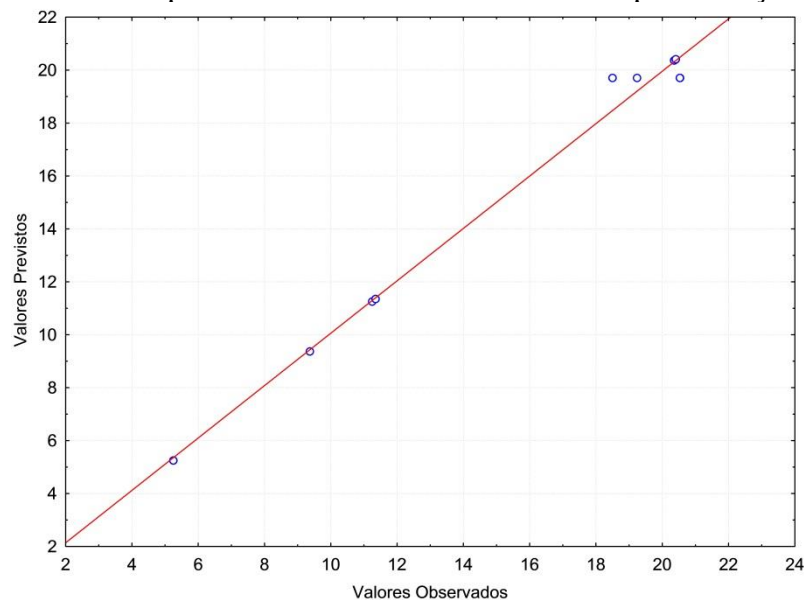


Figura 20 – Valores previstos versus valores observados para redução de DQO.

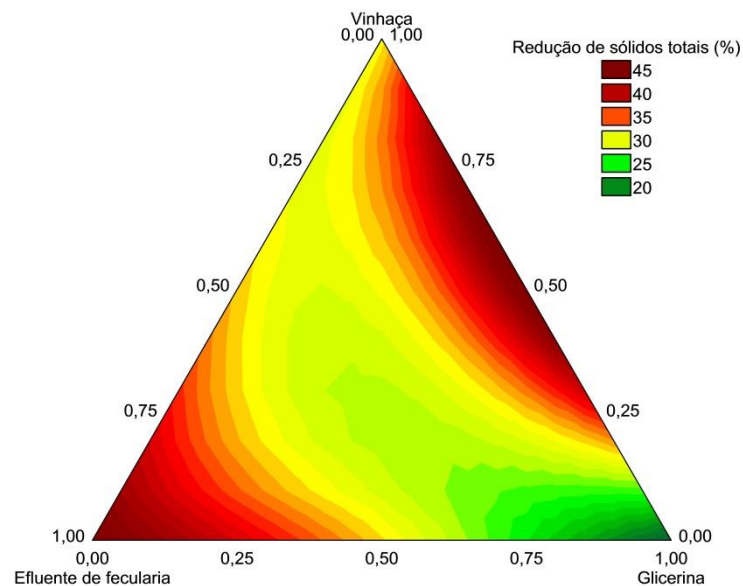


O Gráfico de pareto apresenta os termos presentes na equação e as variáveis de importância estatística apresentando os valores de teste t ao lado de cada barra de acordo com a Figura 19. Os valores encontrados ao lado direito da linha divisória possuem valores estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático.

4.2.2 Redução de Sólidos Totais

Após o processo de digestão anaeróbica, foi verificado que o maior percentual de redução de sólidos totais ocorreu no biorreator F (contendo 90% de efluente de feccularia, 5% de glicerina e 5% de vinhaça na mistura) com 44,77% de redução, seguido pelo biorreator A com 44,27% de redução de sólidos totais (contendo apenas efluente de feccularia). Contudo, o biorreator B (contendo 90% de efluente de feccularia e 10% de glicerina) apresentou uma taxa de redução de 16,66% de sólidos totais. A Figura 21 apresenta o percentual de redução de sólidos totais nas misturas após o experimento.

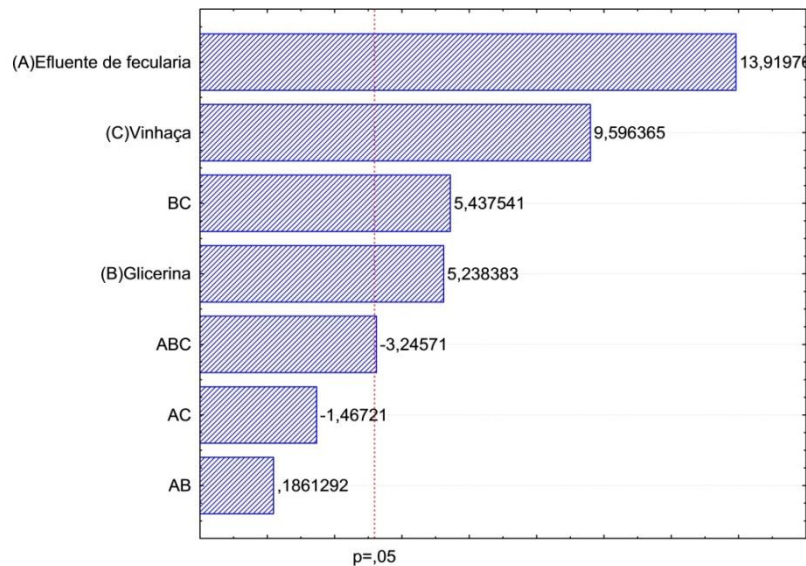
Figura 21 – Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de sólidos totais.



Através do software *Statistica*[®] 7.0, foi possível gerar uma equação preditiva ajustada aos dados experimentais para a eficiência de redução de sólidos totais das misturas utilizadas para produção de biogás: $\text{Redução}_{ST(\%)} = 44,27x_1 + 16,66x_2 + 30,52x_3 + 2,9x_1x_2 - 22,86x_1x_3 + 84,72x_2x_3 - 261,39x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de feccularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,04$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 95,25% e ajuste de 85,74%. A Figura 21 apresenta o percentual de redução de sólidos totais nas misturas analisadas para geração de biogás. É observado que misturas contendo maiores volumes de efluente de feccularia apresentaram maior redução de sólidos totais após a produção de biogás. Isso ocorre devido ao baixo percentual de sólido total presente no efluente de feccularia antes

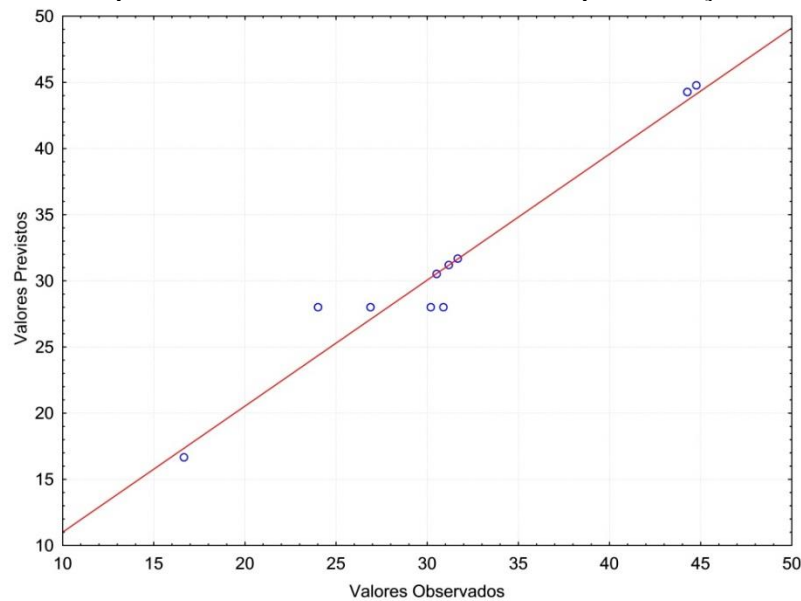
do processo anaeróbico, caracterizando ainda mais sua redução ao passar pelo processo para geração de biogás novamente. O Gráfico de Pareto (Figura 22) apresenta os termos presentes na equação.

Figura 22 – Gráfico de Pareto ilustrando os termos significativos da equação para redução de sólidos totais.



O gráfico de Pareto apresenta as variáveis de importância estatística apresentando os valores de teste t ao lado de cada barra. Os valores encontrados ao lado direito da linha divisória possuem valores estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. É visto que o efluente, a vinhaça, a glicerina, a interação entre a vinhaça com a glicerina loira e o ponto médio apresentaram resultados significativos para redução de sólidos totais da mistura através do processo de digestão anaeróbico. Os valores previstos versus os valores observados podem ser analisados na Figura 23. Pode ser observado que há pouca dispersão entre os dados na tabela, demonstrando correlação entre os dados obtidos no experimento e os valores previstos pelo modelo.

Figura 23 – Valores previstos versus valores observados para redução de sólidos totais.

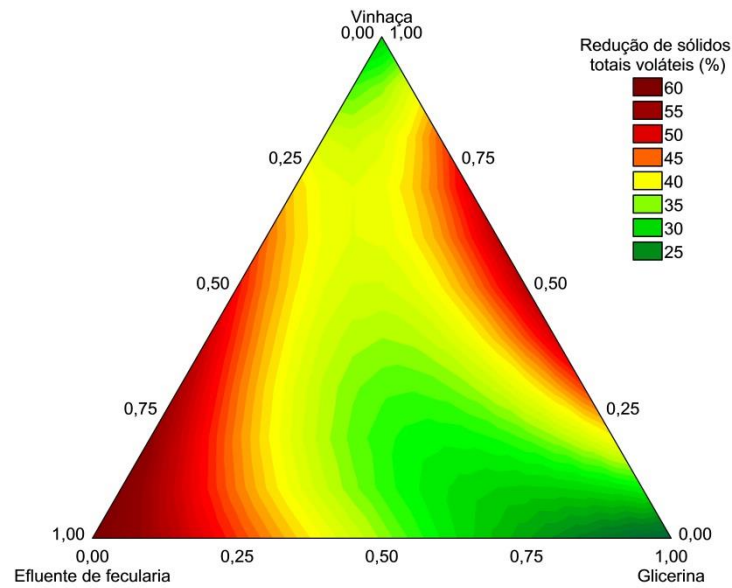


4.2.3 Redução de Sólidos Totais Voláteis

Outro parâmetro fundamental é o percentual de redução de sólidos totais voláteis, apresentado no experimento. Foi verificado que o biorreator A (contendo apenas efluente de fecularia) apresentou 60% de redução de sólidos totais voláteis, e o biorreator B (contendo 90% efluente de fecularia e 10% glicerina) apresentou taxa de redução de 20,26%. Vale ressaltar que o biorreator B apresentou os menores valores para o percentual de redução de sólidos (totais e voláteis), corroborando com estudos realizados por Meier (2016). A Figura 24 representa as curvas de níveis para a eficiência de redução dos sólidos totais voláteis entre as misturas analisadas. Foi gerada uma equação preditiva ajustada aos dados experimentais para a eficiência de redução de sólidos totais voláteis dos tratamentos utilizados no experimento: $\text{Redução}_{STV(\%)} = 60x_1 + 20,26x_2 + 28,78x_3 - 21,48x_1x_2 + 12,68x_1x_3 + 109,48x_2x_3 - 369,72x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,01$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 97,51% e ajuste de 92,53%.

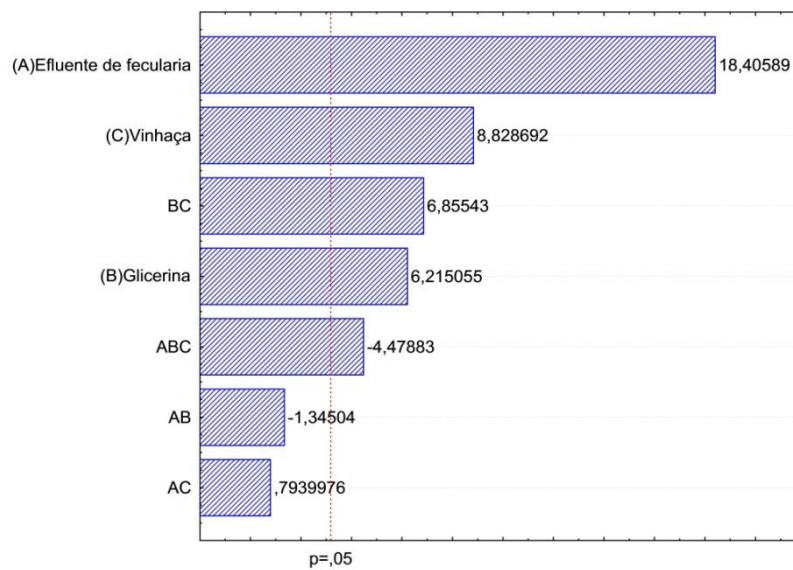
O gráfico de curva de nível demonstra o percentual de redução de sólidos totais voláteis após o término da produção de biogás. Tais valores são relativos ao percentual de remoção de sólidos totais, visto que ambos se complementam, ou seja, os teores de sólidos totais são referentes à soma dos percentuais de sólidos totais voláteis com os percentuais de sólidos totais fixos.

Figura 24 – Curva de nível demonstrando a eficiência de redução de sólidos totais voláteis.



O gráfico de pareto gerado para redução de sólidos totais voláteis (Figura 25) representa os efeitos estatisticamente significativos encontrados ao lado direito da linha divisória, apresentando os valores de teste t ao lado de cada barra do gráfico.

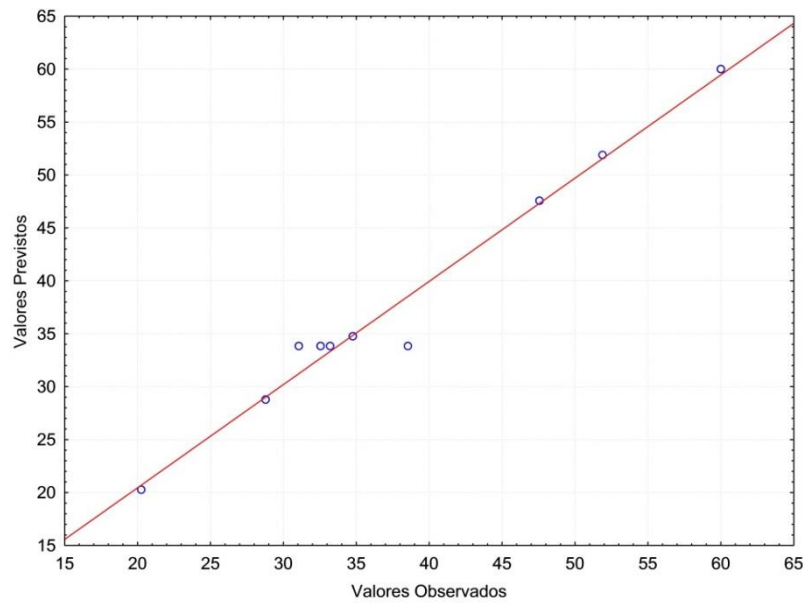
Figura 25. Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para remoção de sólidos totais voláteis.



De acordo com o gráfico, as variáveis efluente, vinhaça, glicerina, interação da vinhaça com glicerina e ponto médio, interação entre vinhaça (3,3%), glicerina (3,3%) e

efluente de fecularia (93,3%), são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático gerado. Os valores previstos versus valores observados referentes ao percentual de redução de sólidos totais voláteis são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Valores previstos versus valores observados para redução de sólidos totais voláteis.



Visto que há pouca dispersão em relação à reta, e vários pontos se encontram sobre a linha, é válido afirmar que os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo se correlacionam, comprovando que o modelo proposto descreve de forma coerente os dados experimentais.

4.2.4 Variação do pH nas Misturas

O pH foi medido antes e ao término do processo de digestão anaeróbica, possibilitando uma correlação entre os tratamentos, caracterização das misturas e produção de biogás. A Tabela 19 demonstra a variação do pH apresentada no experimento.

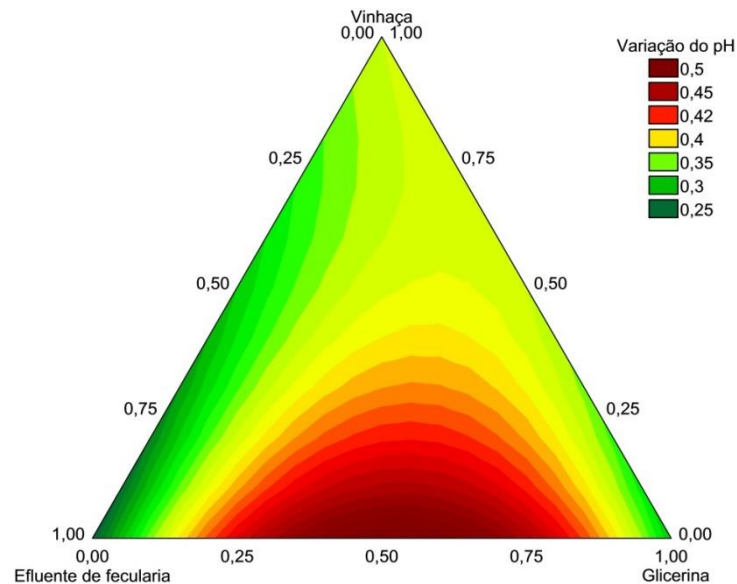
A análise do pH após a digestão anaeróbica demonstrou valores próximos à neutralidade em todos os biorreatores. Na fase final do processo é esperado um aumento do pH, para um intervalo entre 6,8 e 8,0 (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

Siles López e colaboradores (2009), encontraram valores de pH na faixa de 7,72 e 7,81 utilizando glicerol e inóculo nos ensaios. Outros valores encontrados na faixa de variação entre 6,94 e 7,77 foram relatados por Contrim (2009).

Tabela 16 – Variação do pH inicial e final na digestão anaeróbica.

Biorreator	pH inicial	pH final	Δ pH
A	7,0 \pm 0,05	7,25 \pm 0,02	0,25
B	7,0 \pm 0,03	7,30 \pm 0,03	0,30
C	7,0 \pm 0,01	7,35 \pm 0,02	0,35
D	7,0 \pm 0,02	7,50 \pm 0,03	0,50
E	7,0 \pm 0,02	7,30 \pm 0,02	0,30
F	7,0 \pm 0,04	7,35 \pm 0,01	0,35
G	7,0 \pm 0,03	7,40 \pm 0,01	0,40

Sabe-se que há maiores variações nos biorreatores D e G em relação aos outros biorreatores analisados. A menor variação foi encontrada no biorreator A, contendo somente efluente de fecularia como matéria-prima para digestão anaeróbica. A Figura 27 apresenta as curvas de níveis para as misturas da variável pH.

Figura 27 – Curva de nível demonstrando a variação de pH nas misturas.

Foi gerado também a equação referente à variação do pH, sendo pH (variação) = $0,25x_1 + 0,3x_2 + 0,35x_3 + 0,9x_1x_2 + 0,1x_2x_3 - 0,77x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,001$). O coeficiente de determinação experimental (R^2) foi de 96,08% e ajuste de 88,25%. A Figura 27 apresenta as variações do pH nas misturas após o processo de digestão anaeróbica; cores mais

escuras (vermelho) representam maiores variações de pH mediante as concentrações das matérias primas utilizadas no experimento, enquanto cores mais claras (verde) representam menores variações.

A Figura 28 e Figura 29 apresentam as variáveis significativas na equação, localizadas à direita da linha divisória e os valores previstos versus valores observados, respectivamente.

Figura 28 – Gráfico de pareto ilustrando os termos significativos da equação para variação do pH.

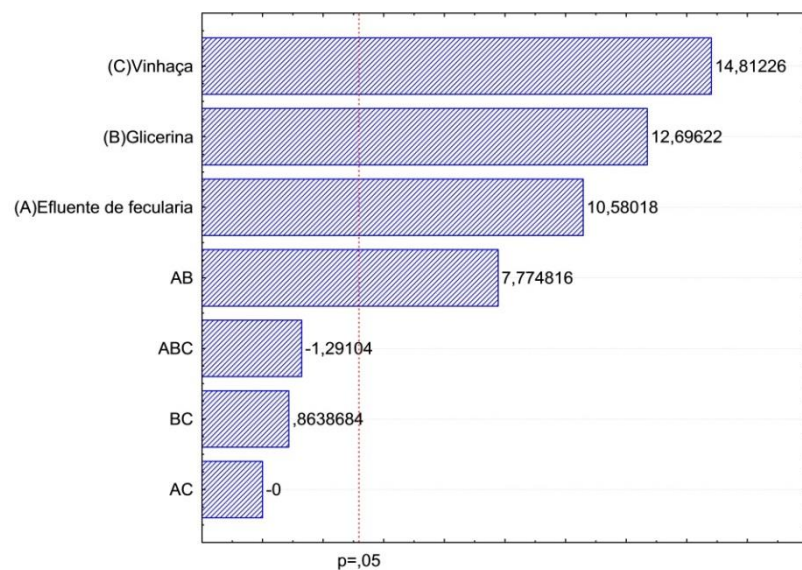
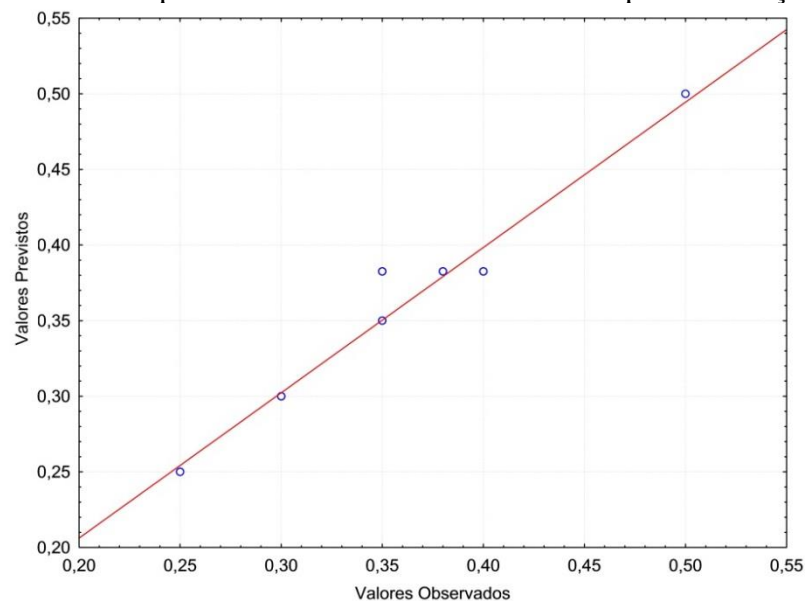


Figura 29. Valores previstos versus valores observados para a variação de pH.

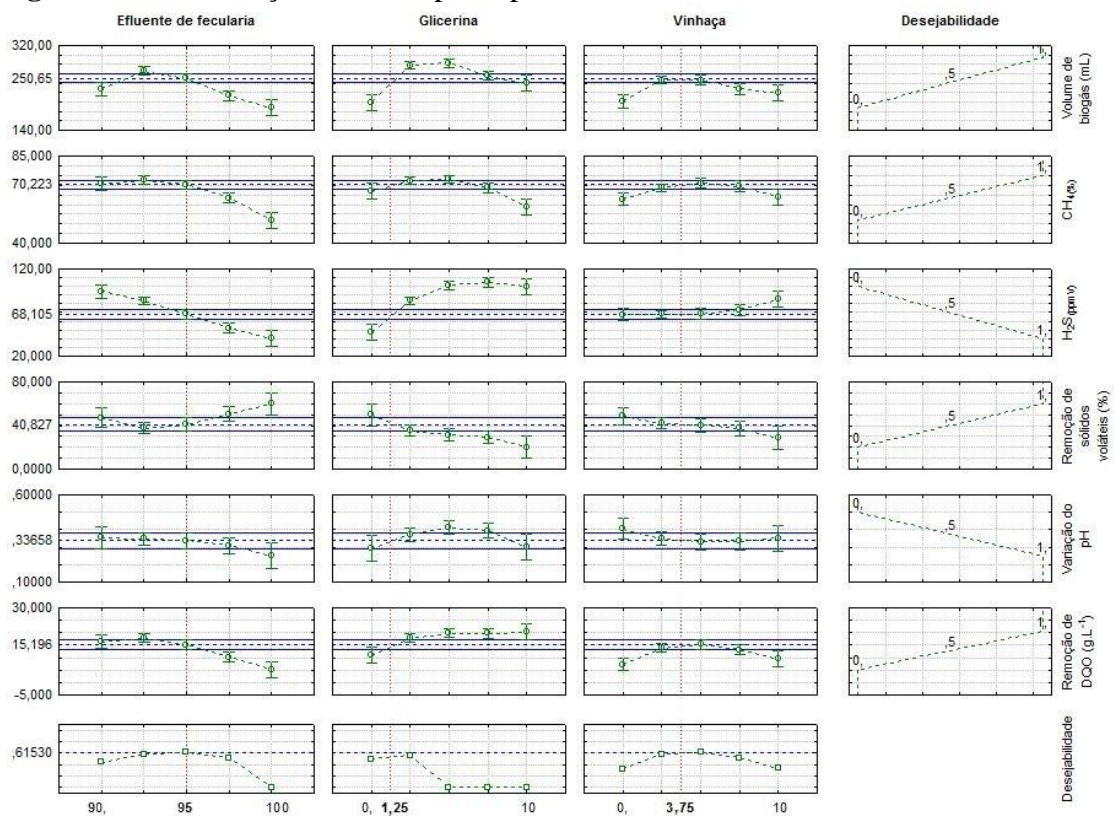


Visto que há pouca dispersão em relação à reta, é válido afirmar que os dados experimentais e os valores previstos pelo modelo se correlacionam, demonstrando que o modelo proposto descreve de forma coerente os dados experimentais.

4.3 ESTIMATIVA DE VALORES PREVISTOS ÓTIMOS PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

A Figura 30 apresenta os intervalos de confiança para cada variável dependente, sendo que para o volume de biogás, percentual de metano e volume de ácido sulfídrico compreende as faixas de 188 a 295 mL, 52 a 75% e 40 a 100 ppmV, respectivamente. Em relação à redução de sólidos voláteis, variação de pH e redução de DQO, as faixas compreendem de 20,26 a 60%, 0,15 a 0,5 e 5,25 a 20,54 g.L⁻¹, respectivamente.

Figura 30 – Otimização multirresposta para as variáveis analisadas.



A estimativa apresenta a interação das variáveis testadas frente aos melhores valores obtidos no processo. O resultado final da otimização contempla resultados referentes para um biogás contendo elevado poder calorífero, ou seja, maior volume de gás metano e baixo volume de ácido sulfídrico; e também visa a possibilidade de tratar efluentes e resíduos contendo os maiores valores para redução de sólidos totais voláteis e DQO, e a menor

variação do pH encontrado nos experimentos. Frente a isso é definido um percentual de mistura contendo efluente de fecularia (inóculo), glicerina e vinhaça que atenda aos parâmetros citados para que se produza um biocombustível com alto valor agregado.

O conjunto de condições definidas pela otimização resultou em uma estimativa contendo 95% de efluente de fecularia, 1,25% de glicerina e 3,75% de vinhaça. Tais valores corroboram com a literatura, demonstrando que a adição de glicerina e vinhaça nesses percentuais são responsáveis pelo aumento da produção de biogás e teor de gás metano (MEIER, 2016; CREMONEZ, 2015). Entre os tratamentos analisados no experimento, a mistura contida no biorreator G; 93,3% de efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça, pode ser considerada a mais próxima aos valores obtidos através da estimativa realizada. A Tabela 17 apresenta os pontos ótimos de todas as variáveis analisadas estimadas para a proporção ideal da mistura.

Tabela 17 – Ponto ótimo das variáveis analisadas.

Variável	Ponto ótimo
Volume de biogás (mL)	250,65
CH ₄ (%)	70,22
H ₂ S (ppmV)	68,10
Redução de sólidos voláteis (%)	40,82
Variação do pH	0,33
Redução de DQO (g O ₂ L ⁻¹)	15,19

Os pontos ótimos das variáveis analisadas condizem com a utilização da mistura contendo 95% de efluente de fecularia, 1,25% de glicerina e 3,75% de vinhaça. O metano possui poder calorífico de 33,980 KJ m⁻³ (ROSS et al., 1996). Desta forma, a otimização resultou na produção de biogás contendo 5,980 J de energia mediante 70,22% de CH₄ encontrado em 250,65 mL de biogás produzido através da mistura citada. Além da energia contida no biogás, a estimativa de produção mostrou-se eficiente para possível tratamento de resíduos, sendo apresentado pelas variáveis: redução de sólidos voláteis e redução de DQO, demonstrando 40,82% e 15,19 g L⁻¹, respectivamente.

O volume de H₂S contido no biogás é de extrema importância, pois segundo Frare et al., (2006), esse composto causa corrosão em microturbinas e caldeiras, além de emitir compostos sulfuroso originados pelo processo de combustão. Uma alternativa viável para a utilização do biogás é o uso de processos de absorção do H₂S utilizando reações

químicas (FRARE et al., 2009). A otimização apresentou volume de 68,10 ppmV de H₂S como ponto ótimo obtido das misturas. A baixa variação do pH e sua permanência próximo ao pH 7 condiz com a literatura apresentando maior produção de biogás nesses casos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de biogás no modelo experimental utilizado neste trabalho atingiu maior volume em 15 dias, sendo equivalente à 283 mL, quando matérias primas utilizadas foram correspondentes a 3,3% de glicerina, 3,3% de vinhaça e 93,3% do efluente de fecularia, onde foi detectado elevado percentual de CH₄ (74%) com os demais gases produzidos em mistura no biogás.

Foi evidente a diminuição no percentual de sólidos totais, ou seja, redução de sólidos totais voláteis e DQO em todos os tratamentos impostos às misturas de glicerina, vinhaça e efluente de fecularia, demonstrando que além da produção de biogás, há também a possibilidade de utilizar o processo de fermentação como tratamento de efluentes.

Foi registrado o menor volume de H₂S no biogás gerado pela mistura contendo menores volumes de glicerina e vinhaça, frente a maior concentração de inóculo.

O processo fermentativo otimizado resultou de uma mistura contendo 95% de efluente de fecularia, 1,25% de glicerina e 3,75% de vinhaça para os intervalos de confiança para cada variável dependente analisada.

Assim, pode-se concluir que a produção de biogás a partir de tais coprodutos industriais apresentou resultados satisfatórios, ou seja, maior volume de biometano entre aqueles resultados encontrados na literatura. Além disto, o processo fermentativo apresentou-se como uma alternativa ao tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

- ABE DEPARTMENT – Department of Agricultural and Biological Engineering. University of Florida. **Response of biological systems to environmental stimuli. Biochemical Methane Potential Determination.** 2007.
- AGUJARO, R. **O uso da vinhaça na Usina Tamoio como fertilizante.** Saccharum. STAB, São Paulo, v.2, p.4, mar., 1979.
- ALBARELLI, J. Q. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.** v. 28, n. 4, p. 691-98. 2011.
- AMARAL, Cecília Maria Costa do et al . Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Cienc. Rural,** Santa Maria , v. 34, n. 6, p. 1897-1902, Dec. 2004.
- AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V.; POTSCHE, E.; ZOLLITSCH, W. **Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation.** Int. Congr. Ser. 1293, p. 217-220, 2006.
- ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. T.; 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 e Ambiental,** v.10, n.3, p.745-750, 2006.
- ANP, **Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis** (2016). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?dw=61225>>. Acesso em 28 de agosto de 2015.
- APHA. **Standard methods. 19th Edition.**American Public Health Association, Washington, DC. 2005.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Eng. Sanit. Ambient.** Rio de Janeiro , v. 10, n. 2, p. 152-161. 2005.
- BARANA, Ana Cláudia; CEREDA, Marney Pascoli. Cassava wastewater (manipueira) treatment using a two-phase anaerobic biodigestor. **Ciênc. Technol. Aliment.** v. 20, n. 2, p.183-186. 2000.
- BARRERA, P. **Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural.** São Paulo: Ícone, p. 11. 1993.
- BARROS, V.G.; DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. Produção de biogás e remoção de DQO da vinhaça através de reatores UASB em série. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB,** Jaboticabal, v. 7, 2015.
- BAUEN, A.; BERNDDES, G.; JUNGINGER, M.; LONDO, M.; VUILLE, F. **Bioenergy – a sustainable and reliable energy source a review of status and prospects.** 2009. Disponível em <

http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0908_IEA_Bioenergy__Bioenergy_%E2%80%9393_A_sustainable_and_reliable_energy_source_ExSum.pdf> Acesso em Nov. de 2015.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerina: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Quim Nova** 34:306–319, 2011.

BELLI FILHO, P.; CASTILHOS, A. B.; COSTA, R. H. R.; SOARES, S. R.; PERDOMO, C. C. Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.1, p.166-170, 2001.

BERNDES, G.; HOOGWIJKB, M.; BROEK, R,V,D. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. **Biomass and Bioenergy** 25, 1 – 28. 2003.

BERNI, M.D.; BAJAY, S.V. **Geração de energia e a digestão anaeróbica no tratamento de efluentes: estudo-de-caso na indústria de papel**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3. Campinas. 2000.

BIDONE, F. R. A; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. 1.ed. São Carlos: EESC/USP, 109p. 1999.

BONAZZI, G. Manuale per l'utilizzazione agronomica degli effluenti zootecnici. Reggio Emilia: Centro de Ricerche Produzioni Animali – CRPA. **Edizioni L'Informatore Agrario**. 320p. 2001.

BROWN, R.; BROWN, T. **Biorenewable Resource: Engineering new products from agriculture**. 368 pg. Second Edition. Wily Blackwell. 2014.

CAMPOS, C.M.M.; CARMO, F.R.; BOTELHO, C.G.; COSTA, C.C. Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da suinocultura em escala laboratorial. **Ciênc. agrotec.** v.30 n.1 Lavras Jan./Feb. 2006.

CASSINI, S.T.; CHERNICHARO, C.A.L.; CLERVERSON, V.A.; FRANÇA, M.; BORGES, E.S.M.; GONÇALVES, R.S. **Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos**. In: CASSINI, S.T. (Cord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de Janeiro: ABES. 210 p. 2003.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**. v. 99, Issue 10, p. 4044–4064. 2008.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; reatores anaeróbios**. 1. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.

CHIU, C.W.; DASARI, M.A.; SUTTERLIN, W.R.; SUPPES, G.J.A. Removal of residual catalyst from simulated biodiesel's crude glycerol for glycerol hydrogenolysis to propylene glycol, **Ind. Eng. Chem. Res.** 45, p.791–795. 2006.

COELHO, R.R.R. **Técnicas de isolamento e contagem de microrganismos**. In: VERMELHO, A.B.; PEREIRA, A.F.; COELHO, R.R.R.; SOUTO-PADRÓN, T. Práticas de microbiologia. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. p. 129-146. 2011.

COLATTO, L.; LANGER, M. Biodigestor – resíduo sólido pecuário para produção de energia. **Unoesc & Ciência** – ACET, Joaçaba, v. 2, n. 2, p. 119- 128. 2011.

CONTRIM, L.H.B. **ASBR aplicado ao tratamento de efluente no processo de produção de biodiesel**. Dissertação de mestrado, 171 p – Escola de Engenharia de Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, Brasil. 2009.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

COSTA, D. F. – **Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás de Tratamento de Esgoto**, 2006.

CREMONEZ, P. A.; ROSSI, E.; FEROLDI, M.; TELEKEN, J.G.; FEIDEN, A.; DIETER, J. Codigestão de água residual de suinocultura e vinhaça sob diferentes condições térmicas. **Rev. de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 38, n. 1, p. 103-110, mar. 2015.

CROVADOR, M. I. C. **Potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Centro Oeste. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Guarapuava/PR, 2014.

CRUZ, J.I.; PORTUGAL, R.S.; LUCENDO, M.C.H.; ELIS, V.R.; FACHIN, S. J. S.; USTRA, A.T.; BORGES, W.R. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v.26, p.481-492, 2008.

DAMASCENO, R.G. **Comparação e Desenvolvimento de Metodologias para o controle de qualidade de inoculantes**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências Básicas da Saúde. Programa de Pós Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente. Porto Alegre. BR-RS, 2011.

DECOTTIGNIES, V.; GALTIER, L.; LEFEBVRE, X; VILLERIO, T. **Comparison of analytical methods to determine the stability of municipal solid waste and related wastes**. In: Proceedings Sardinia, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, 2005.

DOELSCH, E.; MASION, A.; CAZEVIEILLE, P.; CONDOM, N. Spectroscopic characterization of organic matter on a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. **Waste Management**, 29, p. 1929-1935. 2009.

DOORN, M. R. J.; STRAIT, R.; BARNARD, W.; EKLUND, B. **Estimate of Global Greenhouse Gas Emissions from Industrial and Domestic Wastewater Treatment**. Preparado para USEPA, Research Triangle Park, NC, Estados Unidos. 1997.

EPE, **Empresa de Pesquisa Energética**. Governo Federal. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/>> acesso em 16 ago. de 2016.

FAAIJ, A.P.C. **Bio-energy in Europe: changing technology choices**. Department of Science, Technology and Society, Copernicus Institute for Sustainable Development & Innovation, Utrecht University, Heidelberglaan 2, 3584 CS Utrecht, The Netherlands. 2004.

FELIZOLA, C.S.; LEITE, F.D.; PRASAD, S. Estudo do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. **Agropecuária Técnica** • v.27, n.1, ISSN 0100-7467 — Areia, PB, CCA/UFPB. 2006.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S.; Biodiesel production and its use at uepg. **Ciências Exatas da Terra**, v. 10, n. 2, p. 45-52, 2004.

FERRAZ, J.M.G.; PRADA, L.S.; PAIXÃO, M. **Certificação socioambiental do setor sucroalcooleiro**. Jaguariuna: Embrapa Meio Ambiente. 195p. 2000.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. **F. Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES. cap. 2, p. 29-52. 1999.

FOUNTOULAKIS, M.S.; MANIOS, T. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agroindustrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresour. Technol.** 100, p. 3043-3047, 2009.

FRARE, Laercio Mantovani; GIMENES, Marcelino Luiz; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Correlação para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Acta Sci. Technol. Maringá**, v. 28, n. 1, p. 29-37, Jan./June, 2006.

FRARE, Laercio Mantovani; GIMENES, Marcelino Luiz; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Eng. Sanit Ambient**, v. 14, n. 2, p. 167-172, Abr/June, 2009.

FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. Anaerobic digestion of stillage to produce bioenergy in the sugarcane-to-ethanol industry. **Environmental technology**, v. 35, n. 3, p. 333-339, 2014.

GENOVESE, A.L.; UDAETA, M.M.; GALVAO, L.C.R. **Aspectos energéticos da biomassa como recurso no Brasil e no mundo**. In: ENCONTRO DE ENERGIAS DO MEIO RURAL. Campinas. 2006.

GUTIERREZ, L.E. **Produção de Glicerina por Linhagens de *Saccharomyces* Durante Fermentação Alcoólica**. ANAIS ESALQ, Piracicaba-SP. 48:55-69, 1991.

HARRIES, C.R.; CROSS, C.J.; SMITH, R. **Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples**. In: Proceeding Sardinia, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium Cagliari, Italy. Cagliari: CISA. Vol 1. p. 579-588, 2001.

HEIERMANN M., M. PLÖCHL, B. LINKE, H. SCHELLE and C. Herrmann. Biogas crops - Part 1: Specifications and suitability of field crops for anaerobic digestion. Agricultural Engineering International: **the CIGRE journal**. Manuscript 1087, vol. IX. Junho 2009, pp. 17 disponível em: <<http://www.cigrjournal.org/index.php/Ejournal/article/viewFile/1087/1181>>. Acesso em 26 out. 2015.

HUTNAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODIK, I.; SPALKOVÁ, V.; LAZOR, M. **Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production**. 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 2009.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Pesquisa Industrial 2004. Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p.1-174. 2004.

JUNGINGERA, M.; BOLKESJØB, T.; BRADLEY, D.; DOLZAND, P.; FAAIJA, A.; HEINIMO, J.; HEKTORF, B.; LEISTADG, Ø.; LINGH, E.; PERRYI, M.; PIACENTED, E.; ROSILLO-CALLEI, F.; RYCKMANSJ, Y.; SCHOUWENBERGK, P.; SOLBERGL, B.; TRØMBORGL, E.; WALTERD, A.S.; WITA, M. Developments in international bioenergy trade. **Biomass and Bioenergy** 32, p. 717– 729. 2008.

KELLEHER, B.P.; LEAHY, J.J.; HENIHAN, A.M.; O'DWYER, T.F.; SUTTON, D.; LEAHY, M.J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresour. Technol.** 83, p. 27-36. 2000.

KELLY, R. J. **Solid waste biodegradation enhancements and the evaluation of analytical methods used to predict waste stability**. Master Thesis (Master of Science in Environmental Science and Engineering) - Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg-Virginia, 66p. 2002.

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**. v.5-3, p.16-29. 2011.

LALMAN, J.; BAGLEY, D.M. Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid. **Water Research**. v.4. p. 4220-4228. 2000.

LARSEN, A.C.; GOMES, B.M.; GOMES, S.D.; ZENATTI, D.C.; TORRES, D.G.B. Anaerobic Co-Digestion Of Crude Glycerin And Starch Industry Effluent. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.33, n.2, p.341-352, mar/abr. 2013.

LARSON, E.D. **Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development**. United Nations Conference on Trade and Development. New York and Geneva, 2008.

LEITE, G.F. **Avaliação econômica da adubação com vinhaça e da adubação mineral de soqueiras de cana-de-açúcar na usina Monte Alegre Ltda**. – Monte Belo – MG. R. Un. Alfenas, Alfenas, 5:189-181, 1999

LEITE, V.D.; LOPES, W.S; BELLI FILHO, P.; PINTO, R.O.; CASTILHO JR, A.B.; SOARES, H.M.; LIBÂNIO, P.A.C. **Bioestabilização de Resíduos Sólidos Orgânicos**. In: CASSINI, S.T. (Coord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento de biogás. Rio de Janeiro: PROSAB. p. 96-119. 2003.

LEONE, A. P. et al. A field experiment on spectrometry of crop response to soil salinity. **Agricultural Water Management**, v. 89, n. 1/2, p. 39-48, 2007.

LI, Y.; REEDER, R. **Turning crude glycerin into polyurethane foam and biopolyols**. In: Agriculture and Natural Resources Fact Sheet. The Ohio State University, Wooster, OH, USA [<http://ohioline.osu.edu/aex-fact/pdf/0654.pdf>]. 2011.

LUCAS JÚNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios.** 1994. 137 f. Tese (Livro-Docência em Construções Rurais) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 1994.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I. Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process. **Bioresource Technology** 102. p. 8700-8706. 2011.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresour. Technol.** 70, p.1-15. 1999.

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.

MAFACIOLLI, D. **Produção de biogás através do processo de digestão anaeróbica utilizando dejetos de aves de postura com suplementação de glicerina bruta.** Monografia apresentada para trabalho de conclusão de curso – Bacharel em Eng. Ambiental. UNIVATES. Lajeado, 2012.

MARÇON, R. O. **Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal.** 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins – UFT, Palmas, 2010.

MARQUES, M. O. **Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça.** In: Segato, S. V.; Pinto, A. S.; Jendiroba, E.; Nóbrega, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Editorial. p.369-375. Piracicaba, SP. 2006.

MARTINS, A.S.; OLIVEIRA, J.R.; LEDERER, M.L.; MOLLETA, J.L.; GALETTO, S.L.; PEDROSA, V.B. Glycerol Inclusion Levels in Corn and Sunflower Silages. **Ciênc. Agrotec**, Lavras, v.38, n.5, p.497-505, set/out., 2014.

MAURER, M.; WINKLER, J. P. **Biogas Theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen.** Karlsruhe: Verlag C.F. Müller. 142 p. 1980.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology** 83. p. 37–46. 2002.

MEDEIROS, M. A.; LEITE, C.M.M.; LAGO, R.M. Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant. **Chemical Engineering Journal**. v. 180, p. 364-69. jan. 2012.

MEIER, T.R.W. **Otimização do processo de biodigestão anaeróbica a partir da mistura de água residual de suinocultura, vinhaça e glicerol bruto.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Bioenergia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre. 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia - **Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético Núcleo de Estudos Estratégicos de Energia.** 2015. Disponível em <

<http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143612/04+-+Boletim+do+Plano+Decenal+de+Expans%C3%A3o+de+Energia+%28PDE+2024%29+%28PDF%29/cd136a06-afc8-438d-b104-232a7bfd6311?version=1.0>> Acesso em Nov. 2015.

MONTGOMERY, L.F.R.; BOCHMANN, G. **Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production**. Technical Brochure. 2014.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, v. 15, p. 209-232, 1983.

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim Nova** 32: p.639–648, 2009.

MOURA, C.V.R.; NUNES, A.S.L.; NETO, J.M.M.; NERES, H.L.S.; CARVALHO, L.M.G.; MOURA, E.M. Synthesis and Characterization of Polyester from Glycerol By-product of Biodiesel Production. J. Braz. **Chem. Soc.** v. 23, n. 7, p. 1226-1231. 2012.

NARTKER, S.; AMMERMAN, M.; AURANDT, J.; STOGSDIL, M.; HAYDEN, O.; ANTLE, C. Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry. **Waste Management**, v. 34, p. 2567- 2571. 2014.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**. São Paulo: Nobel, 93 p. 1986.

O'LEARY, P. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Landfilling**. In: TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. (Ed.). Handbook of solid waste management. 2. ed. New York: Mcgraw-hill. Cap. 14, p. 14.1-14.93. 2002.

OLIVEIRA, P. A. V. de. (Ed.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 188p. (EMBRAPA-CNPSA. Documentos, 27). 1993.

OLIVEIRA, P. A. V. de. **Produção e aproveitamento do biogás**. In: OLIVEIRA, P.A.V. de. Tecnologia para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas praticas. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. Cap. 4, p.43-55. 2004.

OLIVEIRA, Jackson Silva e et al . Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 3, p. 509-512, 2013.

OLIVEIRA, L. B., ROSA L. P. **Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits**. Energy Policy, v.31, p.1481–1491. Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia. 2003.

ORRICO JUNIOR, M.A.P.; ORRICO, A.C.A.; LUCAS JUNIOR, J. Potencial de produção de biogás remanescente nos efluentes de biodigestores abastecidos com dejetos de suínos, com e sem separação da fração sólida, e conduzidos sob diferentes tempos de retenção hidráulica. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal , v. 29, n. 4, p. 679-686, 2009.

- ORRICO, A.C.A.; LUCAS JÚNIOR, J.; ORRICO JÚNIOR, M.A.P. Caracterização e biodigestão anaeróbia dos dejetos de caprinos. **Eng. Agríc**, Jaboticabal, v.27, n.3, p.639-647. 2007.
- OLSEN, P.E.; SANDE, E.S.; KEYSER, H.H. **The enumeration and identification of rhizobial bacteria in legume inoculant quality control procedures**. Paia: NifTAL Center, 105 p. 1996.
- PACHAURI, N.; HE, B. **Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities**. Proceeding of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), Portland, Oregon, 2006.
- PAPONG, K; SRISUWAN, G.; O-THOLONG, S.; KONGJAN, P. Anaerobic co-digestion of canned seafood wastewater with glycerol waste for enhanced biogas production. **Energy Procedia**, v. 52, p. 328-336. 2014.
- PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 66 p. 2003.
- PARKIN, G.F.; MILLER, S.W. **Response of methane fermentation to continuous addition of selected industrial toxicants**. In: Proceedings of the 37th Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette, Ind. 1983.
- PHAM, C. H.; TRIOLO, J. M.; Cu, T. T. T.; PEDERSEN, L.; SOMMER, S. G. Validation and recommendation of methods to measure biogas production potential of animal manure. Asian-Australasian **Journal of Animal Science**. 26(6), p. 864–873. 2013.
- PRADA, Sílvio Miranda; GUEKEZIAN, Márcia; SUÁREZ-IHA, Maria Encarnación V. Metodologia analítica para determinação de sulfeto em vinhoto. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n.3, p. 249-252. 1998.
- PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M. Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos do processamento de *Coffea arabica L.* em reator anaeróbico uasb para o potencial aproveitamento na secagem do café. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 938-947. 2008.
- PRADO, R.M.; CAIONE, G.; CAMPOS, C.N.S. Filter cake and vinasse as fertilizers contributing to conservation agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**. 2013, Article ID 581984, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/581984>. 2013.
- PUGLIANO, L.M.; BARROS, V.G.; DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. Produção de biogás a partir de vinhaça e melaço utilizando reatores UASB. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB**, Jaboticabal, v. 6, p. 49-53, 2014.
- RIFFAT, R.; KRONGTHAMCHAT, K. Specific methanogenic activity of halophilic and mixed cultures in saline wastewater, Int. **J. Environ. Sci. Technol.** 2, p. 291–299. 2006.
- ROSENWINKEL, K. H.; AUSTERMANN-HAUN, U.; MEYER, H. Industrial Wastewater Sources and Treatment Strategies. **Environmental Biotechnology**, WileyVCH, Weinheim, Alemanha. 2005.

- ROSS, C.C.; DRAKE, T.J.; WALSH, J.L. **Handbook of biogas utilization**. 2nd. ed. Atlanta: U.S. Department of Energy, 1996.
- ROSSETTO, A. J. **Utilização Agronômica dos Subprodutos e Resíduos da Indústria Açucareira e Alcooleira**. In: PARANHOS, S. B. (Coord.) Cana-de-açúcar - cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, 2.4, p.433-504. 1987.
- RYWIŃSKA, A.; RYMOWICZ, W.; ZAROWSKA, B.; WOJTATOWICZ, M. Biosynthesis of citric acid from glycerol by acetate mutants of *Yarrowia lipolytica* in fed-batch fermentation, **Food Technol. Biotechnol.** 47 p. 1–6. 2009.
- SAMBROOK, J.; RUSSEL, D.W. **Molecular Cloning**. 3rd edition. v.3, Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, 2001.
- SANTANA JUNIOR, A.E.; OLIVEIRA, R.A.; DUDA, R. M. Fermentação metanogênica da vinhaça em reatores anaeróbios horizontais de alta taxa com leito fixo. **Ciência & Tecnologia: Fatec-JB**, Jaboticabal, v. 7, 2015.
- SANTOS, T.M.B.; LUCAS JÚNIOR, J.; SILVA, F.M. Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal v. 27, 2007.
- SCHULTZ, E.L.; SOUZA, D.T.; DAMASO, M.C.T. The glycerol biorefinery: a purpose for Brazilian biodiesel production. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, 1:7. 2014.
- SHIN, H.; KIM, S.H.; LE, C.Y.; NAM, S.Y. Inhibitory effects of long-chain fatty acids on VFA degradation and betaoxidation, **Water Sci. Technol.** 47 (10), p. 139– 146. 2003.
- SILES LÓPES, J.A.; MARTÍN SANTOS, M.D.L.A.; CHICA PÉREZ, A.F.; MARTÍN MARTÍN. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresour. Technol.** 100, p. 5609-5615. 2009.
- SILVA, A.P.M.; BONO, J.A.M.; PEREIRA, F.A.R. Aplicação da vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. ISSN 1807-1929. v.18, n.1, p.38-43, 2014.
- SILVA, F.M.; LUCAS JÚNIOR, J.; BENINCASA, M.; OLIVEIRA, E. Desempenho de um aquecedor de água a biogás. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.3, p.608-614, 2005.
- SILVA, M.A.S.; GRIEBELER, N.P.; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.108- 114, 2007.
- SILVA, T.N.; FREITAS, F.S.N.; CANDIANI, G. Avaliações das emissões superficiais do gás de aterros sanitários de grande porte. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.18, n.2, p. 95-104. 2013.
- STEFFEN, R.; SZOLAR, O. BRAUN, R. **Feedstock for Agrobiotechnology** Tulln. University of Agricultural Science Vienna. 1998.

SUEHARA, K.I.; KAWAMOTO, E.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of Wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Journal Bioscience and Bioengineering** 100, p. 437-442, 2005.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S. A. **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. New York: McGraw-Hill, p.978, 1993.

TEIXEIRA, A.R.; CHERNICHARO, C.A.L.; AQUINO, S.F. Influência da redução do tamanho de partículas na taxa de hidrólise de esgoto bruto doméstico. **Eng. Sanitária Ambiental**. v.13, n.4, Rio de Janeiro. 2008.

THOMPSON, J.C. HE, B.B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks, *Appl. Eng. Agric.* 22, p. 261–265. 2006.

UNFCCC. United Nations Framework Convention On Climate Change. **Overview of project activity cycle**. 2006. Disponível em: <<http://unfccc.int/cdm>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio da vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**. 2006. 102 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

VIANA, M.B. **Produção de biogás a partir de glicerina oriunda do biodiesel**. M.Sc. diss., Universidade de São Paulo, 2011.

VIANA, M.B.; FREITAS, A.V.; LEITÃO, R.C.; PINTO, G.A.S.; SANTAELLA, S.T. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. **Environmental Technology Reviews**, 1:1, p. 81-92, DOI: 10.1080/09593330. 2012.

WANG, Z.X. ZHUGE, J. FANG, H. PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: A review, **Biotechnol. Adv.** 19, p. 201–223. 2001.

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

YANG, Y.; TSUKAHARA, K.; SAWAYAMA, S. Biodegradation and methane production from glycerol-containing synthetic wastes with fixed-bed bioreactor under mesophilic and thermophilic anaerobic conditions. **Process Biochem.** V. 43, p. 362-376. 2008.

YANG, T.; LI, Y.; GAO, J.; HUANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, L.; WANG, X.; ZHAO, Y.; XI, B.; LI, X. Performance of dry anaerobic technology in the co-digestion of rural organic solid wastes in China. **Energy**, v. 93, p. 2497-2502. 2015.

APÊNDICES

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE COPRODUTO DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL E ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

BIOGAS PRODUCTION FROM BIODIESEL AND ALCOHOL FUEL COPRODUCTS

GUILHERME AUGUSTO COLUSSE¹; RAPHAEL IURY NEVES¹; WALDIR NAGEL SCHIRMER²;
 CARMEN LUISA BARBOSA GUEDES¹

1 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA (UEL); 2 – UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE (UNICENTRO)

guilherme_sp_92@hotmail.com; raphael.in@hotmail.com; wanasch@hotmail.com; carmen@uel.br

Resumo – O Brasil é considerado um dos principais produtores e consumidores de biodiesel e de álcool combustível no mundo, gerando resíduos e efluentes no processo. O trabalho teve como objetivo a produção de biogás utilizando glicerina e vinhaça como fontes de carbono e nutrientes; e ainda, efluente de fecularia como fonte principal de microrganismos para a digestão anaeróbica. Foi realizado um delineamento de misturas utilizando o software Statística[®] 7.0 contemplando diferentes percentuais das matérias primas na digestão anaeróbica que foi conduzida durante 15 dias em temperatura controlada de 35 °C. O maior rendimento de biogás foi de 283 mL, produzido a partir da biomassa cuja composição inicial foi de 93,33% do efluente de fecularia; 3,33% de glicerina e 3,33% de vinhaça, onde foi detectado 74% de metano em mistura com outros gases no biogás.

Palavras-chave: Metano. Biocombustível. Digestão anaeróbica.

Abstract – Brazil is considerate one of the main producers and consumers of biodiesel and alcohol fuel in the world, generating residues and effluents in the process. The aim of this study was to produce biogas using glycerin and sugarcane vinasse as carbon and nutrient sources, and cassava wastewater as mainly source of microorganisms to anaerobic digestion. It was used a mixture design from Statística[®] 7.0 software contemplating different percentages of raw material in the anaerobic digestion that was carried out for 15 days at controlled temperature of 35 °C. The greater biogas yield was 283 mL, it was performed from the biomass which the initial composition was 93.33% cassava wastewater; 3.33% of glycerin and 3.33% of sugarcane vinasse, where it is detected 74% of methane in the mix with the other gases in the biogas.

Keywords: Methane. Biofuel. Anaerobic digestion.

I. INTRODUÇÃO

A produção de biocombustíveis atualmente é responsável pelo decréscimo no uso de combustíveis a partir de fontes não renováveis atuando diretamente na diminuição das emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global. Porém esse processo apesar de benéfico gera subprodutos e resíduos que ainda não possuem destino certo de reaproveitamento e descarte. Devido a esses fatores, tais

resíduos podem ser utilizados em processos de biodigestão anaeróbica a fim de se produzir biogás.

O biogás é um composto de gases originados pela biodigestão anaeróbica de matéria orgânica. Segundo Cassini *et al* (2003), ele é considerado uma mistura de gases produzidos pela conversão microbiológica anaeróbica de resíduos, tendo como principais constituintes o metano (CH₄), o dióxido de carbono (CO₂) e o ácido sulfídrico (H₂S). A variação existente entre os percentuais desses gases no biogás deve-se à composição do resíduo utilizado como matéria prima atuando diretamente no poder calorífico do biogás devido à concentração de metano no mesmo.

O Brasil possui uma vasta área territorial para produção de insumos gerando assim resíduos que podem ser usados como matéria prima para biodigestão anaeróbica e geração de biogás. Indústrias produtoras de biodiesel e etanol geram biocombustíveis, consequentemente subprodutos e seus respectivos resíduos. A glicerina bruta e a vinhaça são exemplos de coprodutos gerados, ambos em grande quantidade no processo não possuindo destino definitivo para o total gerado nas indústrias.

A partir da produção de etanol se obtém a vinhaça. Estima-se que para cada litro de etanol produzido, dez a quinze litros de vinhaça são deixados como resíduo (CRUZ *et al*, 2008). No Brasil sua principal utilização está na fertirrigação como matéria prima da própria cultura da cana-de-açúcar. Tanto a glicerina quanto a vinhaça são originadas a partir da produção de biocombustíveis, possuindo características desejáveis quanto ao uso para produção de biogás (CREMONEZ *et al*, 2015; VIANA, 2012).

A glicerina, nome comercial do glicerol (1,2,3-propanotriol) é gerada na cadeia produtiva do biodiesel, é um álcool com característica inodora, incolor, viscosa e não tóxica que se liquefaz a 17,8 °C (PACHAURI e HE, 2006).

O Brasil possui um cenário altamente importante para a produção de biogás devido ao setor agrícola e seus resíduos ricos em matéria orgânica para biodigestão disponíveis para tal aplicação.

O objetivo deste trabalho foi avaliar de forma quantitativa e qualitativa a produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbica da glicerina, coproduto da indústria do biodiesel, utilizando a vinhaça como fonte principal de

nutrientes e o efluente de fecularia como principal agente inoculante para biodigestão anaeróbica.

II. PROCEDIMENTOS

As matérias primas para produção de biogás por biodigestão anaeróbica e os respectivos métodos para análise e caracterização do processo e dos produtos se encontram descritos a seguir.

2.1 – Obtenção e caracterização das matérias primas

A glicerina foi fornecida pela BSBIOS® – Energia Renovável, localizada na cidade de Marialva, PR, Brasil. Alguns parâmetros de caracterização da glicerina são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores médios e variações no pH e principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas de biodiesel no Brasil.

Parâmetros	Média	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,4	30,4	90,1
Umidade (%)	9,7	0,8	26,6
Lipídio total (%)	7,8	0	37,7
Cinzas (%)	5,3	2,3	12,1
Sódio (g Kg ⁻¹)	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mg Kg ⁻¹)	541	17	2.111
Cálcio (mg Kg ⁻¹)	36,2	0	153
pH	7,2	2,3	12,7

Fonte: Oliveira *et al.*, 2013.

A vinhaça foi fornecida pela USIBAN – Usina de Açúcar e Alcool Bandeirantes S.A., localizada na cidade de Bandeirantes, PR, Brasil. De acordo com a literatura, a composição química é representada na Tabela 2.

Tabela 2 – Características da vinhaça resultante do caldo da cana de açúcar.

Parâmetros	Concentração
pH	3,7 - 4,6
DBO* (mg O ₂ L ⁻¹)	6.000 – 16.500
DQO** (mg O ₂ L ⁻¹)	15.000 - 33.000
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	23.700
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	20.000
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	3.700
Nitrogênio (mg L N)	150 - 700
Fósforo (mg L P ₂ O ₅)	10 - 210
Potássio (mg L K ₂ O)	1.200 - 2.100
Cálcio (mg L ⁻¹ CaO)	130 – 1.540
Magnésio (mg L MgO)	200 - 490
Sulfato (mg L SO ₄ ²⁻)	600 - 760
Carbono (mg L ⁻¹ C)	5.700 – 13.400
Relação C/N	19,7 - 21,07
Matéria orgânica (mg L ⁻¹)	19.500
Subst. Redutoras (mg L ⁻¹)	7.900

*Demanda bioquímica de oxigênio; **Demanda química de oxigênio.

Fonte: Adaptado de Prada, Guekezian e Suárez-íha, 1998.

Foi também adquirido, o efluente do biodigestor anaeróbico de processamento da fécula de mandioca junto a Usina Lotus Comércio e Indústria de Produtos de Mandioca Ltda., localizada no município de Cândido Mota, SP, Brasil. A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas do efluente de fecularia de acordo com Barana e Cereda, 2000.

Tabela 3 – Composição química do efluente de fecularia.

Parâmetros	Concentração
Umidade (%)	97,28
Sólidos totais (%)	2,72
Sólidos voláteis (%)	0,98
DQO (g O ₂ L ⁻¹)	20,93
Carbono (%)	2,10
Nitrogênio (%)	0,67
Relação C/N	3,13
pH	6,92

Fonte: Adaptado de Barana e Cereda, 2000.

A vinhaça e o efluente de fecularia foram submetidos às seguintes análises físico-químicas: teor de água, sólidos totais, sólidos totais voláteis, sólidos totais fixos, demanda química de oxigênio e medidas do pH (CREMONEZ *et al.*, 2015; MEIER, 2016; CROVADOR, 2014) como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Normas técnicas utilizadas para caracterização da vinhaça e do efluente de fecularia.

Parâmetros	Método
Teor de água	2540-B
Sólidos totais	2540-B
Sólidos totais voláteis	2540-E
Sólidos totais fixos	2540-E
DQO	5220-D
pH	5400-H

Fonte: APHA, 2005.

2.2 – Construção e funcionamento dos biorreatores

Foram confeccionados 10 frascos de borossilicato de 250 mL, contendo tampa de nylon com rosca equipada com uma válvula de saída de gás e uma válvula com manômetro.

Utilizaram-se volumes de 100 mL em cada biorreator. Os frascos foram tampados e uma corrente de gás nitrogênio foi circulada em cada, por cerca de 2 minutos, com a finalidade de garantir a anaerobiose do meio.

A temperatura do meio reacional foi controlada, usando uma estufa incubadora BOD, modelo 315 d, à 35°C sob condições mesofílicas, a fim de otimizar a biodigestão anaeróbica (NOGUEIRA, 1986). Para a medida dos gases foi utilizado manômetros nas válvulas de saída, realizando o registro de cada produção de biogás até cessar das mesmas.

2.3 – Delineamento de misturas

Foi realizado o delineamento de misturas com aplicação da modelagem simplex-centroid com 3 repetições no ponto central (*software Statistica*® 7.0) como representado na Tabela 5.

Tabela 5 – Porcentagem em volume da mistura de matérias primas para biodigestão anaeróbica.

Biorreator	Glicerina [biodiesel]	Vinhaça [etanol]	Efluente [fecularia]
A	zero	zero	100,00
B	10,00	zero	90,00
C	zero	10,00	90,00
D	5,00	zero	95,00
E	zero	5,00	95,00
F	5,00	5,00	90,00
G	3,33	3,33	93,33

Fonte: Autores, 2017.

O valor do pH em cada mistura de biomassa contida nos biorreatores foi corrigido para atingir a neutralidade (pH 7,0) utilizando solução de NaOH 0,1M (VIANA, 2012).

2.4 – Produção de biogás e análise dos gases constituintes

A determinação do volume diário de biogás produzido foi realizada pelo método manométrico, através de temperatura constante de 35°C na incubadora e da variável de pressão interna nos biorreatores em kgf cm² de acordo com as equações a seguir (ABE DEPARTMENT, 2007):

$$\text{Volume de biogás} = \left[\frac{PF(\text{mbar}) \cdot VUF(L) \cdot 22,41}{88,14 \cdot TF(K)} \right] \cdot 1000 \quad (1)$$

Onde:

PF (mbar): pressão do frasco em milibar;

VUF (L): volume útil do frasco em litros;

TF (K): temperatura do frasco em graus Kelvin.

$$\text{Volume de biogás acumulado (mL)} = [\text{Volume de biogás} + \text{VGA (mL)}] \quad (2)$$

Onde:

VGA (ml): volume de biogás acumulado do dia anterior em mililitros.

Os valores obtidos de volume foram convertidos às condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

As análises para caracterização do biogás referentes aos gases CH₄, CO₂ e H₂S foram realizadas utilizando o Kit Biogás, desenvolvido pela EMBRAPA em parceria com a Alfakit Ltda., seguindo as normas:

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22^o Ed. 2012. 4500 D. 4-175. Método do Azul de Metileno;

Environmental Protection Agency. Emissions Measurement Center, Método 3B CO₂, O₂ Orsat.

Ao longo do período de incubação foram monitorados os seguintes gases: metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) pelo método da diferença de volume; e o gás sulfídrico (H₂S) que foi monitorado pelo teste colorimétrico com o corante azul de metileno e padrão de cartela de cores para comparação visual.

III. RESULTADOS

3.1 – Caracterização das matérias primas para produção de biogás

A Tabela 6 e a Tabela 7 apresentam os valores obtidos da caracterização da vinhaça e efluente de fecularia e da glicerina, respectivamente, empregado no experimento.

Os valores apresentados do teor de água para a vinhaça e para o efluente de fecularia foram de 97,80 e 99,39%, respectivamente. Enquanto que a glicerina apresentou um percentual de 10,2 de umidade. A vinhaça apresentou um percentual de 2,2% de sólidos totais corroborando com estudos realizados por Marques (2006), onde encontrou valores de 2,3% para vinhaça. O efluente de fecularia resultou em um percentual de 0,61% de sólidos totais.

A análise de sólidos totais voláteis também demonstrou diferença entre a vinhaça e o efluente de fecularia. Foi encontrado valores de 1,51 e 0,55% de sólidos totais voláteis, respectivamente.

Tabela 6 – Caracterização físico-química da vinhaça e efluente de fecularia.

Parâmetro	Vinhaça	Efluente de fecularia
Teor de água (%)	97,80±0,04	99,39±0,01
Sólidos totais (%)	2,20±0,04	0,61±0,01
Sólidos totais voláteis (%)	1,51±0,05	0,55±0,01
Sólidos totais fixos (%)	0,69±0,01	0,06±0,01
DQO (gO ₂ /L)	28,20±0,25	15,02±0,30
pH	4,15±0,01	6,26±0,04

Fonte: Autores, 2017.

Segundo Decottignies *et al.*, (2005), um resíduo é considerado estabilizado, ou seja quando atinge um elevado grau de temperatura e decomposição, entre a faixa de 10 a 20% de sólidos totais voláteis e podem assim ser descartados no ambiente. Os parâmetros para sólidos totais fixos foram de 0,69% para vinhaça e 0,06% para efluente de fecularia.

Tabela 7 – Composição química da glicerina.

Parâmetros	Concentração
Teor de água (%)	10,2
Glicerol (%)	82,7
Cinzas (%)	5,8
Cloretos (%)	5,1
DQO (g O ₂ L ⁻¹)*	121,4
Metanol (%)	0,1
pH	6,3
MONG – Matéria orgânica não glicerol (%)	1,3

*As análises presentes na tabela foram realizadas pela BSBIOS[®], exceto a análise de DQO que foi realizada pelo próprio autor utilizando o método 5220-B/APHA 2005.

Em relação ao pH, as análises apresentaram valores de 4,15 para a vinhaça, 6,26 para o efluente de fecularia e 6,28 para a glicerina. A variação de pH encontrado antes e depois da biodigestão anaeróbica é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Variação do pH nos biorreatores.

Biorreator	pH inicial	pH final	ΔpH
A	7,0±0,05	7,25±0,02	0,25
B	7,0±0,03	7,30±0,03	0,30
C	7,0±0,01	7,35±0,02	0,35
D	7,0±0,02	7,50±0,03	0,50
E	7,0±0,02	7,30±0,02	0,30
F	7,0±0,04	7,35±0,01	0,35
G	7,0±0,03	7,40±0,01	0,40

Fonte: Autores, 2017.

Na fase final do processo é esperado um aumento do pH, para um intervalo entre 6,8 e 8,0 (O'LEARY e TCHOBANOGLIOUS, 2002).

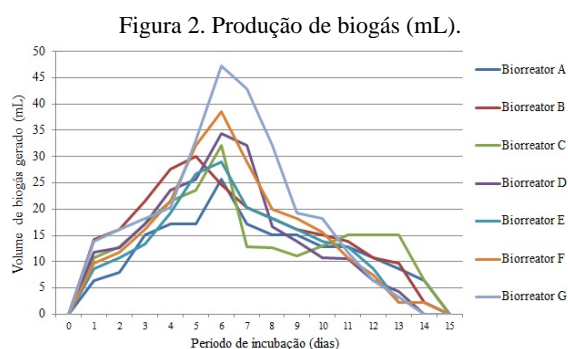
3.2 – Determinação do volume de biogás produzido

O experimento foi conduzido durante 15 dias. Todavia, a soma de todos os componentes da mistura foi igual a 1, ou 100%, com o percentual de glicerina e vinhaça variando entre 0 e 10% e o percentual de efluente de fecularia variando entre 90 e 100%. O uso de 90-100% de efluente como fonte principal de microrganismos é utilizado

devido à presença de espécies de bactérias necessárias para a biodigestão anaeróbica (HUTNAN *et al.*, 2009; LUO *et al.*, 2011; SILES LÓPEZ *et al.*, 2009; VIANA, 2011).

A maior eficiência de produção ocorreu ao 6º dia de incubação em todos os biorreatores analisados de acordo com a Figura 2. O biorreator G, contendo 93,3% de efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça atingiu o maior pico de produção de biogás ao 6º dia com aproximadamente 50 mL de produção diária.

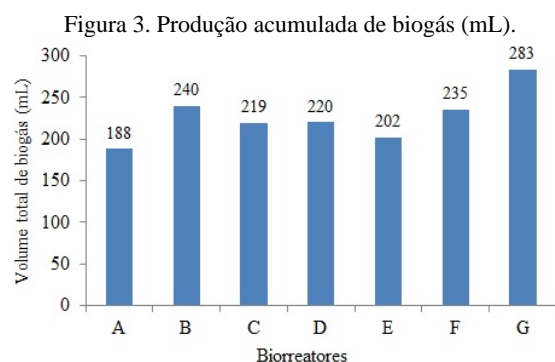
Todos os biorreatores apresentaram produção superior de biogás quando comparado ao biorreator A, contendo somente efluente de fecularia, indicando que a adição de glicerina, principal fonte de carbono, e vinhaça, considerada fonte nutritiva para os microrganismos, contribuem para o aumento da produção de biogás. Viana *et al.*, (2012), concluíram que um vasto número de microrganismos podem se desenvolver em meios de cultivo que contem glicerina que a utilizam como fonte de carbono e energia para o metabolismo celular, participando de reações bioquímicas fundamentais para a célula e produção de metabólitos essenciais à manutenção celular.



Fonte: Autores, 2017.

Observa-se que todos os biorreatores demonstraram comportamento semelhante na geração de biogás, apresentando picos de produção no 6º dia e, após esse tempo uma fase de declínio foi observada, provavelmente devido ao consumo de nutrientes presentes nas misturas.

A Figura 3 apresenta a produção de biogás total (mL) para cada biorreator analisado. Após o término da biodigestão anaeróbica, é observado que o biorreator A apresentou um total de produção de 188 ml de biogás. Esse valor corresponde a capacidade total de geração de biogás sem nenhum acréscimo de matéria prima, sendo que este biorreator possuía apenas o efluente de fecularia na sua constituição.



Fonte: Autores, 2017.

Considerando que cada biorreator foi atribuído um percentual distinto de matéria prima, o biorreator B (90% de efluente de fecularia e 10% de glicerina) apresentou produção total de biogás na faixa de 240 mL, enquanto que o biorreator C (90% de efluente de fecularia e 10% de vinhaça) demonstrou uma produção de 219 mL de biogás durante todo o experimento. A glicerina quando adicionada ao experimento em baixa proporção ocasiona um aumento na produção de biogás, sendo utilizada como fonte de nutrientes para as células microbianas (VIANA *et al.*, 2012).

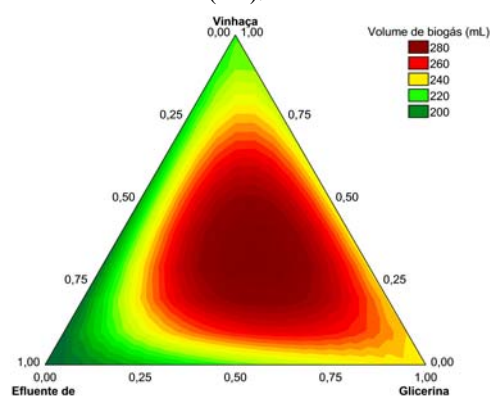
Fountoulakis e Manios (2009) encontraram um aumento de 152% de CH₄ na biodigestão anaeróbica de resíduos sólidos urbanos adicionando 1% (v/v) de glicerina ao processo. Amon *et al.*, (2006) aumentaram a biodegradabilidade anaeróbica de dejetos bovinos em 17 e 22% quando adicionado glicerina na faixa de 3 e 6% (v/v), respectivamente.

É visto que os biorreatores D (95% de efluente de fecularia e 5% de glicerina) e E (95% de efluente de fecularia e 5% de vinhaça), obtiveram uma faixa de produção de biogás inferior quando comparados aos biorreatores B e C, sendo que nestes a adição de glicerina e vinhaça foi de 10%. Isso demonstra que a fonte de nutrientes disponibilizada pela vinhaça e a fonte de carbono proveniente da glicerina são proporcionais à geração de biogás e, segundo Ma *et al.*, (2008), esses valores não causam toxicidade ao processo.

O biorreator G contendo 93,3% de efluente de fecularia; 3,3% de vinhaça e 3,3% de glicerina demonstrou produção total de 283 mL de biogás, ou seja, um aumento de 34% quando comparado ao biorreator A que continha apenas o efluente de fecularia. Segundo Viana *et al.*, (2012), o aumento da produção de biogás pela adição de glicerina é devido a sua biodegradação, e não pela participação do aumento das bactérias responsáveis pelo processo.

Os valores da legenda da Figura 4 dizem respeito ao volume de biogás produzido mediante a interação entre a glicerina, a vinhaça e o efluente de fecularia nas misturas.

Figura 4. Curvas de nível para o volume total de biogás gerado (mL).



Fonte: Autores, 2017.

A análise do gráfico de curva de nível apresenta o maior volume de biogás gerado próximo ao ponto central do experimento. Mediante as análises estatísticas, foi gerada a equação preditiva ajustada aos dados experimentais para o volume de biogás produzido: $V_{\text{biogás(mL)}} = 188,075x_1 + 240,186x_2 + 219,170x_3 + 23,590x_1x_2 - 6,434x_1x_3 + 21,445x_2x_3 + 1843,699x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia;

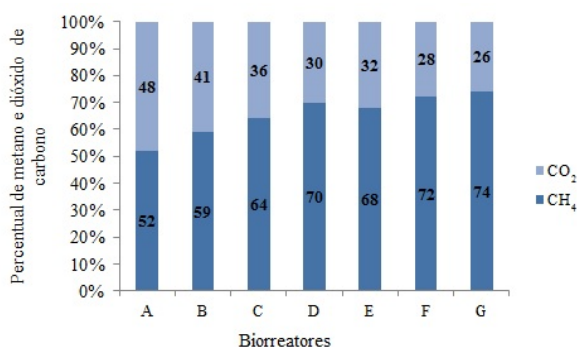
x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,002$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 99,38% e ajuste de 98,14%; sendo assim os resultados apresentados validam a equação para fins preditivos. Nos ensaios de Meier (2016), foram obtidos incrementos de 130% no volume de biogás, utilizando 92,5% de água residuária de suinocultura como material inoculante, 4,28% de glicerina bruta e 3,22% de vinhaça.

3.3 – Caracterização do biogás

Através do uso do Kit Biogás para análise de gases foi possível determinar o percentual de gás metano, dióxido de carbono e ácido sulfídrico no biogás gerado. A Figura 5 mostra os percentuais de metano e dióxido de carbono encontrado no biogás analisado.

É visto que o biorreator G, que continha 93,3% de efluente de fecularia, 3,3% de glicerina e 3,3% de vinhaça, apresentou a maior produção de metano (74%) dentre todos os biorreatores no experimento.

Figura 5. Percentual de metano e dióxido de carbono encontrado nos biorreatores.



Fonte: Autores, 2017.

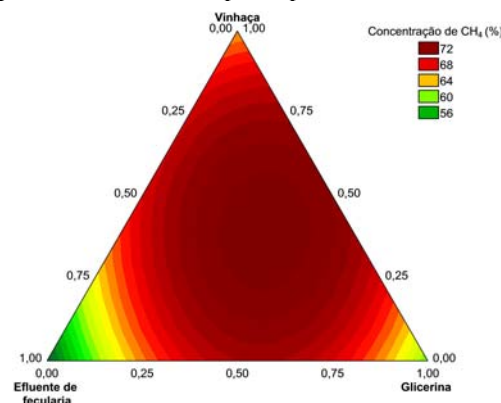
A Figura 6 e Figura 7 demonstram os níveis de metano e ácido sulfídrico, respectivamente, encontrados de acordo com as misturas utilizadas no experimento.

Através do software Statistica[®] 7.0, foi possível gerar uma equação preditiva ajustada aos dados experimentais para a produção de metano: $CH_4(\%) = 52x_1 + 59x_2 + 64x_3 + 58x_1x_2 + 40x_1x_3 + 42x_2x_3 - 10,500x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,004$) de acordo com a análise de variância, apresentando um coeficiente de determinação experimental (R^2) de 99% e ajuste de 96,99%.

Meier (2016) concluiu que a adição de 5% de glicerina bruta em efluente de suinocultura proporciona um acréscimo de 11% de CH₄ no biogás. Esse aumento deve-se a utilização da glicerina como a principal fonte de carbono no processo de biodigestão anaeróbica.

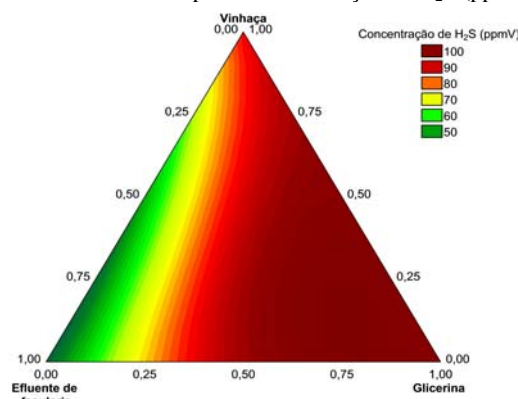
A legenda referente à Figura 6 diz respeito a concentração de ácido sulfídrico (H₂S) em ppmV presente no biogás analisado. Foi gerado também a equação referente à produção de H₂S (ppmV), sendo $H_2S(\text{ppmV}) = 40x_1 + 100x_2 + 85x_3 + 100x_1x_2 - 50x_1x_3 + 30x_2x_3 + 232,500x_1x_2x_3$; onde x_1 =efluente de fecularia; x_2 =glicerina e x_3 =vinhaça. O modelo cúbico especial se mostrou significativo ($p=0,004$). O coeficiente de determinação experimental (R^2) foi de 99,38% e ajuste de 98,14%.

Figura 6. Curvas de nível para o percentual de metano.



Fonte: Autores, 2017.

Figura 7. Curvas de nível para a concentração de H₂S (ppmV).



Fonte: Autores, 2017.

A necessidade de remoção de H₂S do biogás se torna de extrema importância uma vez que o ácido sulfídrico, em alta concentração, causa corrosão em tubulações e emissão de compostos sulfurosos resultantes do processo de combustão, desta forma são necessários cuidados especiais nos equipamentos utilizados, como microturbinas, caldeiras e motores a combustão (FRARE, GIMENEZ e PEREIRA, 2006).

IV. CONCLUSÃO

A produção de biogás atingiu o maior volume e o maior percentual de metano, equivalente a 283 mL e 74% respectivamente, quando a mistura foi correspondente a 3,3% de glicerina como fonte de carbono para o processo; 3,3% de vinhaça como fonte de nutrientes e 93,3% de efluente da fecularia como fonte principal de microrganismos para biodigestão anaeróbica. Foi verificado que houve baixa concentração de H₂S no biogás onde havia pouco ou nenhum percentual de glicerina e vinhaça nas misturas. Com isso conclui-se que a produção de biogás a partir de coprodutos industriais apresentou resultados satisfatórios além de ser uma alternativa eficiente, possuindo retorno econômico na utilização da vinhaça e da glicerina.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE DEPARTMENT. **Department of Agricultural and Biological Engineering**. University of Florida, 2007.
- AMON, Thomas.; AMON, Barbara.; KRYVORUCHKO, Vitaliy.; BODIROZA, Vitomir.; POTSCHE, Enrich;

- ZOLLITSCH, Werner. **Optimizing methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerin supplementation.** Int. Congr. Ser. 1293, p. 217-220, 2006.
- APHA. **Standard methods. 19th Edition.**American Public Health Association, Washington, DC. 2005.
- BARANA, Ana Cláudia; CEREDA, Marney Pascoli. Cassava wastewater (manipueira) treatment using a two-phase anaerobic biodigestor. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Vol.20, n.2, pp.183-186. 2000.
- CASSINI, Sérgio Túlio; CHERNICHARO, César Augusto Lemos; ANDRIOLI, Cleverson Vitório; FRANÇA, Milene; BORGES, Eduardo Sales Machado; GONÇALVES, Ricardo. **Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos.** In: CASSINI, S.T. (Cord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de Janeiro: ABES. 210 p. 2003.
- CREMONEZ, Paulo A.; ROSSI, Eduardo; FEROLDI, Michael; TELEKEN, Joel G.; FEIDEN, Armin; DIETER, Jonathan. Codigestão de água residual de suinocultura e vinhaça sob diferentes condições térmicas. **Rev. de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 38, n. 1, p. 103-110, mar. 2015.
- CROVADOR, Maria Isabel Coltro. **Potencial de geração de biogás a partir da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.** Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Centro Oeste. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Guarapuava/PR, 2014.
- CRUZ, Juliana Igarashi; PORTUGAL, Rodrigo Souza; LUCENDO, M. Carmen Hernandez.; ELIS, Vagner Roberto; FACHIN, Sérgio Júnior Silva; USTRA, Andrea T.; BORGES, Welitom Rodrigues. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v.26, p.481-492, 2008.
- DECOTTIGNIES, Virginie; GALTIER, L.; LEFEBVRE, X; VILLERIO, T. **Comparison of analytical methods to determine the stability of municipal solid waste and related wastes.** In: Proceedings Sardinia, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, 2005.
- FOUNTOULAKIS, Michalis; MANIOS, Thrassyvoulos. Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agroindustrial by-products co-digested with crude glycerol. **Bioresour. Technol.** 100, p. 3043-3047, 2009.
- FRARE, Laercio Mantovani; GIMENES, Marcelino Luiz; PEREIRA, Nehemias Curvelo. Correlação para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Acta Sci. Technol. Maringá**, v. 28, n. 1, p. 29-37, Jan./June, 2006.
- PRADA, Sílvia Miranda; GUEKEZIAN, Márcia; SUÁREZ-IHA, María Encarnación V. Metodologia analítica para determinação de sulfeto em vinho. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n.3, p. 249-252. 1998.
- HUTNAN, Miroslav; KOLESÁROVÁ, Nina; BODIK, Igor; SPALKOVÁ, Viera; LAZOR, Michal. **Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production.** 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 2009.
- LUO, Gang; XIE, Li; ZHOU, Qi; ANGELIDAKI, Irini. Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process. **Bioresource Technology** 102. 8700-8706. 2011.
- MA, Jingxing; WAMBEKE, Mariane Van; CARBALA, Marta; VERSTRAETE, Willy. Improvement of potato processing wastewater in a UASB reactor by co-digestion with glycerol. **Biotechnology Letters**, v. 30, p. 861-867, 2008.
- MARQUES, Marco O. **Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça.** In: Segato, S. V.; Pinto, A. S.; Jendiroba, E.; Nóbrega, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Editorial. p.369-375. Piracicaba, SP. 2006.
- MEIER, Thompson Ricardo Weiser. **Otimização do processo de biodigestão anaeróbica a partir da mistura de água residual de suinocultura, vinhaça e glicerol bruto.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (Palotina). Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. 2016.
- NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta. **Biodigestão: a alternativa energética.** São Paulo: Nobel, 93 p. 1986.
- PACHAURI, Naresh; HE, Brian. **Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities.** Proceeding of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), Portland, Oregon, 2006.
- SILES LÓPEZ, José Angel; MARTÍN SANTOS, Maria de los Angeles; CHICA PÉREZ, Arturo Francisco; MARTÍN Antonio. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresour. Technol.** 100, pg 5609-5615. 2009.
- O'LEARY, P.R.; TCHOBANOGLIOUS, G.; Landfilling. In: TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of solid waste management.** 2ed. New York: McGraw-Hill. Cap. 14, p. 141-149. 2002.
- OLIVEIRA, Jackson Silva e et al . Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 3, p. 509-512, 2013.
- VIANA, Michael Barbosa. **Produção de biogás a partir de glicerina oriunda do biodiesel.** M.Sc. diss., Universidade de São Paulo, 2011.
- VIANA, Michael Barbosa; FREITAS, Alexssandro Viana; LEITÃO, Renato Carrhá; PINTO, Gustavo; SANTAELLA, Sandra. Anaerobic digestion of crude glycerol: a review. **Environmental Technology Reviews**, 1:1, 81-92, DOI: 10.1080/09593330. 2012.

VI. COPYRIGHT

Direitos autorais: Os autores são os únicos responsáveis pelo material incluído no artigo.



Agroindustrial Raw Material Transformation into Biogas from Optimized Anaerobic Digestion Process

Guilherme Augusto Colusse^a, Raphael Iury Neves^a, Waldir Nagel Schirmer^b, Carmen Luisa Barbosa Guedes^{a*}

^a Londrina State University, Londrina, 86057-970, Brazil

^b State University of the Central West, Irati, 84500-000, Brazil

* carmen@uel.br

1. Introduction

Biogas is considered a mix of gases from anaerobic digestion of organic matter. The gases are produced from the microbiological conversion of residues, having as a mainly constituent methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulphide (H₂S)¹. Anaerobic digestion involves degradation and stabilization of organic matter under anaerobic conditions by microorganism and gets the biogas as final product². It is a process in which a combination of microorganism acts to degrade the refuse through distinct phases. Each phase means an important moment in the anaerobic digestion; groups of microorganisms act specifically in each phase transforming substrate into product for the next phase of the process. The aim of this study was to use agroindustrial raw materials from biofuel facilities (glycerin and sugarcane vinasse) and cassava wastewater as a microorganism source to produce biogas from optimized process.

2. Experimental

The agroindustrial raw materials (sugarcane vinasse, glycerin and cassava wastewater) were characterized by the water content, pH, COD, total solids and volatile solids. After that, it was realized a simplex centroid design with 3 repetitions in the central point using the software Statistica[®] 7.0 to prepare the raw materials for anaerobic digestion in the bioreactors. It was used 100 mL mixture and manometric method to measure the biogas volume. The gas analysis was carried out by using the Kit EMBRAPA which tests CH₄, CO₂ e H₂S yield in the biogas produced. The optimization of the process was done by the desirability graphic using the confidence interval of each dependent variable analyzed before and after the anaerobic digestion process (pH variation, removal of COD, removal of volatile solids, volume of H₂S, percentage of CH₄ and biogas total volume).

3. Results and discussion

Table 1 shows the values obtained from characterization of sugarcane vinasse, cassava wastewater and glycerin, used in the experiment.

Table 1. Physical-chemical characterization of raw materials.

Parameters	Sugarcane vinasse	Cassava wastewater	Glycerin
Water content (%)	97.80±0.04	99.39±0.01	10.2±0.09
COD (g.L ⁻¹)	28.20±0.25	15.02±0.30	121.4±0.55
Total solids (%)	2.20±0.04	0.61±0.01	89.8±0.10
Volatile solids (%)	1.51±0.05	0.55±0.01	35.5±0.04
pH	4.15±0.01	6.26±0.04	6.28±0.02

The raw materials showed great values to be used in the process of anaerobic digestion^{1,4}. The water content of sugarcane vinasse and cassava wastewater showed 97.8 and 99.39%, respectively, while the glycerin showed 10.2% of water. The sugarcane vinasse presented 2.2% of total solids confirming studies that

showed 2.3% in the literature³. The cassava wastewater showed 0.61% of total solids while the glycerin and sugarcane vinasse showed 89.8 and 2.2%, respectively. The pH analysis presented values of 4.15 for the sugarcane vinasse, 6.26 for cassava wastewater and 6.28 for glycerin. After the anaerobic digestion, the mixtures were analyzed to get the optimum points of each variable tested. Table 2 represents the confidence intervals for each dependent variable after the anaerobic digestion used for the desirability graphic.

Table 2. Confidence interval for dependent variables.

Dependent variables	Biogas total volume (mL)	Percentage of CH ₄	Volume of H ₂ S (ppmV)	Volatile solids (%)	pH variation	Removal of COD (g.L ⁻¹)
Confidence interval	188-295	52-75	40-100	20.26-60	0.15-0.5	5.25-20.54

The confidence intervals were used to create the desirability graphic to find the optimum point from the mixture of agroindustrial raw materials to increase biogas production and its quality (Figure 1).

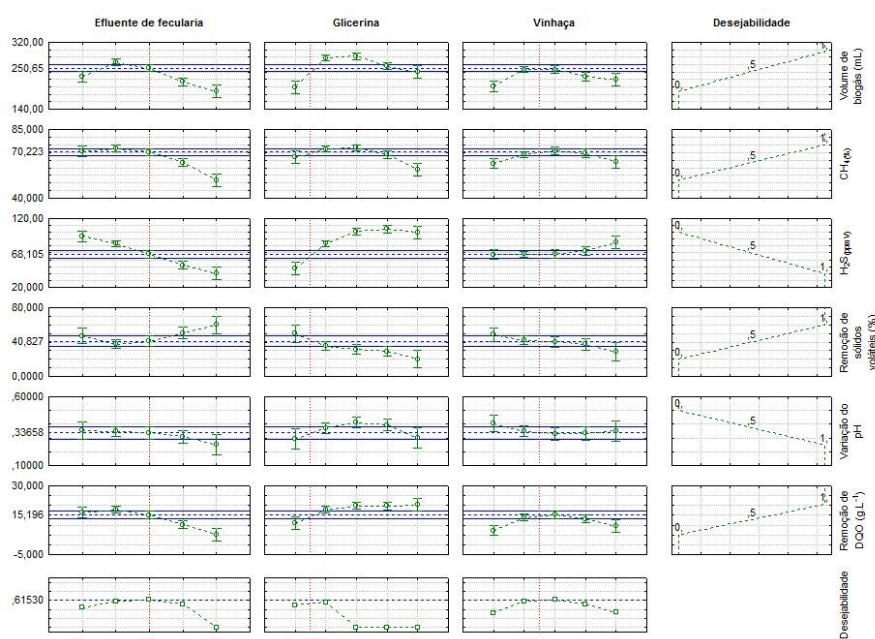


Figure 1. Desirability graphic from optimum points.

The number of defined conditions by optimization has resulted in a raw material mixture contained 95% cassava wastewater, 1.25% glycerin and 3.75% sugarcane vinasse. The literature also has reported the optimum point when it was used 92.5% residue from pig farm, 4.28% glycerin and 3.22% sugarcane vinasse⁴.

4. Conclusions

The optimization of the biogas production resulted in the use of 95% cassava wastewater, 1.25% glycerin and 3.75% sugarcane vinasse. The biogas production from agroindustrial raw materials showed satisfactory results as well as to be efficiency alternative to economic return to the biofuel facilities.

References

1. S.T. Cassini, C.A.L. Chernicharo, C.V. Andrioli, M. França, E.S.M. Borges, R. Gonçalves. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. In: CASSINI, S.T. (Cord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás. Rio de Janeiro: ABES. (2003) 210 p.
2. B.P Kelleher, J.J. Leahy, A.M. Henihan, T.F. O'Dwyer, D. Sutton, M.J. Leahy. Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresour. Technol.* (2000) 27-36.
3. M.O. Marques. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: Segato, S. V.; Pinto, A. S.; Jendiroba, E.; Nóbrega, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Editorial. Piracicaba, SP. (2006) 369-375.
4. T.R.W. Meier. Otimização do processo de biodigestão anaeróbica a partir da mistura de água residual de suinocultura, vinhaça e glicerol bruto. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná (Palotina). Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. (2016).

ANEXOS

ANEXO A

Resolução ANP nº8 de 30/01/2015 - Biometano

A Diretora-Geral da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto nos incisos I e XVIII, do art. 8º, da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 39, de 22 de janeiro de 2015,

Considerando que compete à ANP proteger os interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos;

Considerando que cabe à ANP estabelecer as especificações dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis;

Considerando que a Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, atribuiu à ANP a regulação e a autorização das atividades relacionadas com a indústria dos biocombustíveis;

Considerando que o Biometano atende à definição de biocombustíveis estabelecida na Lei nº 12.490/2011; e

Considerando que a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, dispõe em seu artigo 9º sobre tecnologias de recuperação energética a partir de resíduos sólidos urbanos,

Resolve:

Secção I

Das Disposições Preliminares:

Art. 1º Fica estabelecida a especificação do Biometano contida no Regulamento Técnico ANP nº 1/2015, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. A presente Resolução aplica-se ao Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinados ao uso veicular (GNV) e às instalações residenciais e comerciais.

Art. 2º O uso veicular ou em equipamentos residenciais e comerciais de Biometano obtido a partir de resíduos sólidos urbanos ou resíduos de esgotamento sanitário, ainda que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta

Resolução, deve obedecer ao disposto na Resolução ANP nº 21, de 11 de maio de 2016. (Redação do artigo dada pela Resolução ANP Nº 21 DE 11/05/2016).

Parágrafo único. A utilização em equipamentos residenciais e comerciais somente é permitida, mesmo em caráter experimental, em testes laboratoriais, para medição de emissões e controle de contaminantes, sendo proibidas sua comercialização e utilização pelo usuário final. **(Parágrafo acrescentado pela Resolução ANP Nº 21 DE 11/05/2016).**

Seção II

Das Definições:

Art. 3º Para os fins desta Resolução ficam estabelecidas as seguintes definições:

I - Biogás: gás bruto obtido da decomposição biológica de produtos ou resíduos orgânicos;

II - Biometano: biocombustível gasoso constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do Biogás;

III - Gás Natural Veicular (GNV): denominação do combustível gasoso, tipicamente proveniente do Gás Natural ou Biometano, ou da mistura de ambos, destinado ao uso veicular e cujo componente principal é o metano, observadas as especificações estabelecidas pela ANP;

IV - Resíduos agrossilvopastoris: os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades, de acordo com a Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010;

V - Resíduos comerciais: resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, de acordo com a Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010.

Seção III

Das Regras de Utilização:

Art. 4º É vedada a comercialização de Biometano que não atenda a especificação estabelecida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

Art. 5º O Biometano que atenda à especificação estabelecida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução, poderá ser misturado ao gás natural.

§ 1º Não se aplica o disposto no caput ao Biometano oriundo de resíduos sólidos urbanos ou resíduos de esgotamento sanitário.

§ 2º A mistura do Biometano com gás natural deverá atender ao Regulamento Técnico da Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008.

Seção IV

Do Controle da Qualidade:

Art. 6º O produtor fica obrigado a realizar as análises do Biometano em linha e a emitir diariamente o Certificado da Qualidade, o qual deverá conter o resultado da análise de todas as características, os limites da especificação e os métodos empregados, comprovando que o produto atende à especificação constante do Regulamento Técnico, bem como a matéria-prima utilizada para a geração do Biogás.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá ser firmado pelo profissional de química responsável pelas análises, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no respectivo órgão de classe.

§ 2º No caso de emissão eletrônica do Certificado da Qualidade, deverão estar indicados o nome e o número de inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises realizadas.

§ 3º O produtor deverá enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados, um sumário estatístico dos Certificados da Qualidade, em formato eletrônico, conforme instruções disponíveis no sítio da ANP.

§ 4º O produtor deverá encaminhar juntamente com o sumário estatístico, anotações relativas à interrupção da produção, informando, a cada ocorrência, a data e hora do corte, bem como a data e hora da retomada do fornecimento.

Art. 7º O produtor deverá manter sob sua guarda os Certificados da Qualidade, pelo prazo mínimo de 12 (doze) meses a contar da data de emissão, e disponibilizá-los à ANP sempre que solicitados, no prazo máximo de 5 (cinco) dias, contados da data da solicitação.

Seção V

Das Disposições Gerais:

Art. 8º O Biometano deverá estar odorado na distribuição, atendendo às exigências específicas da legislação estadual.

Art. 9º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter o produtor à auditoria de qualidade, a ser executada por seu corpo técnico ou por entidades credenciadas pelo Inmetro, sobre procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução e seu Regulamento Técnico.

Parágrafo único. O produtor deverá dispor de padrões de referência, acompanhados dos respectivos certificados de composição emitidos pelos fabricantes, para a aferição dos instrumentos utilizados na análise do produto e proceder às verificações solicitadas na auditoria.

Seção VI

Das Disposições Finais:

Art. 10. Fica alterado o inciso X do art. 4º da Resolução ANP nº 41, de 5 de novembro de 2013, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"X - Gás Natural Veicular (GNV): denominação do combustível gasoso, tipicamente proveniente do GN ou Biometano, ou da mistura de ambos, destinado ao uso veicular e cujo componente principal é o metano, observadas as especificações estabelecidas pela ANP;"

Art. 11. Fica alterado o art. 1º da Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 1º Fica sujeita à autorização prévia da ANP a utilização de Biocombustíveis não Especificados e de suas misturas com combustíveis e/ou biocombustíveis especificados no país, destinados ao Uso Experimental ou ao Uso Específico, caso o Consumo Mensal seja superior a 10.000 litros para combustíveis líquidos e 10.000 nm³ (a 20°C e 1 atm) para combustíveis gasosos."

Art. 12. Ficam incluídos os incisos I e II ao § 1º do art. 1º da Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012:

"I - Fica dispensada a autorização para Uso Experimental e Específico de biocombustível gasoso não especificado e de suas misturas com combustíveis e/ou

biocombustíveis especificados em Equipamentos de Uso Industrial, desde que tenha sido comprovada sua viabilidade técnica e ambiental e com a implantação de programa de monitoramento de emissão de gases tóxicos aprovado pelo órgão ambiental, nos termos do art. 9º da Lei nº 12.305/2010;

II - Na hipótese do inciso I, ficam os agentes envolvidos na comercialização e uso responsáveis pelos eventuais danos causados aos equipamentos empregados, ao meio ambiente e outros."

Art. 13. Fica incluído o § 7º ao art. 3º da Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012, com a seguinte redação:

"§ 7º No caso de Biometano obtido a partir resíduos sólidos urbanos, a documentação exigida no inciso IV do art. 3º deverá estar em conformidade com o disposto no § 1º, do artigo 9º, da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, além de outros requisitos que o órgão ambiental julgar aplicáveis."

Art. 14. Fica incluído o art. 3º-A na Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012, com a seguinte redação:

"Art. 3º-A O transporte de biometano oriundo de resíduos sólidos urbanos ou de resíduos de esgotamento sanitário poderá ser feito por meio de Veículos Transportadores de Gás Comprimido, para realização do uso experimental.

§ 1º O transportador do biometano de que trata o caput deverá comprovar a utilização de Veículos Transportadores de Gás Comprimido de uso exclusivo para o transporte desse produto com identificação da empresa proprietária e placa das carretas.

§ 2º A unidade de compressão nas instalações do produtor poderá ser objeto de inspeção pela ANP antes do início do uso experimental.

§ 3º Veículo Transportador de Gás Comprimido: veículo utilizado para o transporte do biometano de que trata o caput, construído e operado com observância às normas técnicas aplicáveis e que atenda, ainda, as diretrizes legais estabelecidas para o transporte rodoviário de produtos perigosos."

Art. 15. Fica alterado o art. 4º da Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 4º A ANP poderá solicitar documentação adicional, incluindo, mas não limitada, à Licença para Uso de Configuração de Veículo ou Motor (LCVM) e garantia do fabricante do motor, na hipótese de se tratar de Produto que não seja objeto de autorização concedida pela ANP."

Art. 16. Fica alterado o inciso II do art. 5º da Resolução ANP nº 23, de 13 de agosto de 2012, passa a vigorar com a seguinte redação:

"II - no caso de realização de testes com o Produto, durante um período mínimo de 6 (seis) meses, com Consumo Mensal inferior a 10.000 (dez mil) litros para combustíveis líquidos, mediante apresentação da seguinte documentação:"

Art. 17. Fica incluído o inciso VIII no art. 3º da Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008, com a seguinte redação:

"VIII - Gás Natural Veicular (GNV): denominação do combustível gasoso, tipicamente proveniente do Gás Natural ou Biometano, ou da mistura de ambos, destinado ao uso veicular e cujo componente principal é o metano, observadas as especificações estabelecidas pela ANP."

Art. 18. Fica alterado o caput do art. 4º da Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008, que passa a vigorar com a seguinte redação:

"Art. 4º A presente Resolução aplica-se ao gás natural a ser utilizado como combustível para fins industriais, residenciais, comerciais, automotivos (GNV) e de geração de energia."

Art. 19. Ficam incluídos os incisos XIII e XIV no Art. 2º da Resolução ANP nº 41, de 05 de dezembro de 2007, com a seguinte redação:

"XIII - Biogás: gás bruto obtido da decomposição biológica de produtos ou resíduos orgânicos;

XIV - Biometano: biocombustível gasoso constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do Biogás."

Art. 20. Fica incluído o § 3º no art. 1º da Resolução da Resolução ANP nº 41, de 5 de dezembro de 2007, com a seguinte redação:

"§ 3º Para fins desta Resolução, o Biometano especificado conforme a Resolução ANP nº 8, de 30 de janeiro de 2015, será tratado de forma análoga ao Gás Natural."

Art. 21. Os casos omissos poderão ser objeto de análise e deliberação da ANP.

Art. 22. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847 de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 23. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

Regulamento Técnico ANP nº 1/2015

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao Biometano oriundo de produtos e resíduos orgânicos agrossilvopastoris e comerciais destinados ao uso veicular e às instalações residenciais e comerciais, de origem nacional, a ser comercializado em todo o território nacional.

1.1. Nota explicativa

O Biometano objeto desta especificação permanece no estado gasoso sob condições de temperatura e pressão ambientes. É produzido a partir do biogás oriundo da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos de origem vegetal, animal ou de processamento da agroindústria, que contém principalmente metano e dióxido de carbono, podendo ainda apresentar componentes inertes do ponto de vista da aplicação, tais como nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, bem como traços de outros constituintes. É intercambiável com o gás natural entregue à distribuição nas regiões nordeste, centro oeste, sudeste e sul. Requer os mesmos cuidados, na compressão, distribuição e revenda, dispensados ao gás natural.

O Biometano deve apresentar concentrações limitadas de componentes potencialmente corrosivos de modo que a segurança e a integridade dos equipamentos sejam preservadas. Esses componentes são sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e água.

2. Sistema de Unidades

O sistema de unidades a ser empregado no Regulamento Técnico é o SI de acordo com a norma brasileira NBR/ISO 1000. Desta forma, a unidade de pressão é o Pa e seus múltiplos e a unidade de temperatura o K (Kelvin) ou o °C (grau Celsius).

3. Condição de referência

A condição de temperatura, pressão e umidade de referência requerida para o cálculo das características especificadas neste Regulamento Técnico são 293,15 K e 101,325 kPa e base seca.

4. Normas Aplicáveis

A determinação das características do produto far-se-á mediante o emprego de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International*

Organization for Standardization (ISO) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata de ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados.

A análise em linha do produto deverá ser realizada de acordo com o método ISO 10715 - Natural Gas: Sampling Guidelines. As características incluídas no Quadro 4 deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio contidos nos Quadros 1, 2 e 3:

Quadro 1. Normativas ABNT para análise do biometano

Método	Título da normativa
NBR/ISO 1000	Unidades SI e recomendações para o uso dos seus múltiplos e de algumas outras unidades.
NBR 14903	Gás natural - Determinação da composição por cromatografia gasosa.
NBR 15616	Odoração do gás natural canalizado.
NBR 15631	Gás natural - Determinação de compostos sulfurados utilizando cromatografia em fase gasosa.
NBR 15765	Gás natural e outros combustíveis gasosos - Determinação do teor de vapor de água através de analisadores eletrônicos de umidade.

Quadro 2. Normativas ASTM para análise do biometano

Método	Título da normativa
D-1945	<i>Analysis of natural gas by gas chromatography.</i>
D-5454	<i>Water vapor content of gaseous fuels using electronic moisture analyzers.</i>
D-5504	<i>Determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence.</i>
D-6228	<i>Determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection.</i>

Quadro 3. Normativas ISO para análise do biometano

Método	Título da normativa
6326-1	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 1: General introduction.</i>
6326-3	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 3: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry.</i>
6326-5	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 5: Lingener combustion method.</i>
6327	<i>Gas analysis - Determination of water dew point of natural gas - Cooled surface condensation hygrometers.</i>
6974-1	<i>Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 1: Guidelines for tailored analysis.</i>
6974-5	<i>Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using three columns.</i>
10101-1	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 1: Introduction.</i>
10101-2	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 2: Titration procedure.</i>
10101-3	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 3: Coulometric procedure.</i>
10715	<i>Natural gas - Sampling Guidelines.</i>
11541	<i>Natural gas - Determination of water content at high pressure.</i>

18453	<i>Natural gas - Correlation between water content and water dew point.</i>
19739	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds using gas chromatography.</i>

Quadro 4. Especificação do biometano

Característica	Unidade	Limite		Normativa utilizada		
		Região Norte - Urucu	Demais Regiões	NBR	ASTM	ISO
Metano	% mol.	90,0 a 94,0 ⁽²⁾	96,5 mín.	14903	D1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	14903	D1945	6974
CO ₂ , máx.	% mol.	3,0	3,0	14903	D1945	6974
CO ₂ +O ₂ +N ₂ , máx.	% mol.	10,0	3,5	14903	D1945	6974
Enxofre Total, máx. ⁽³⁾	mg/m ³	70	70	15631	D5504	6326-3, 6326-5, 19739
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	10	15631	D5504, D6228	6326-3, 19739
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-45	-45	15765	D5454	6327, 10101-2, 10101-3, 11541 ⁽⁴⁾

Observações:

⁽¹⁾ O biometano deve ser isento de partículas sólidas ou líquidas devendo ser usado um filtro de 0,2 μm no produtor e 1,0 μm no revendedor varejista.

⁽²⁾ A especificação de 90-94% mol de metano deve ser seguida somente nas localidades da Região Norte.

⁽³⁾ A odoração do biometano quando necessária deverá atender a norma ABNT NBR 15616.

⁽⁴⁾ O ponto de orvalho de água deve ser calculado por meio da norma ISO 18453 quando se usar método para a determinação do teor de água.

ANEXO B**Resolução ANP nº16 de 17/06/2008 – Gás Natural**

O diretor-geral da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – ANP, no uso de suas atribuições, tendo em vista o disposto nos incisos I e XVIII, do art. 8º, da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 404, de 11 de junho de 2008,

Considerando a atribuição legal da ANP de estabelecer ações que contribuam para a proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos;

Considerando que cabe à ANP estabelecer as especificações dos derivados de petróleo, do gás natural e seus derivados e dos biocombustíveis; Considerando a existência de recursos energéticos no país distribuído mediante autorização temporária;

Considerando a Resolução nº 4 de 21 de novembro de 2006 do Conselho Nacional de Política Energética estabelecendo diretrizes recomendações para a importação de gás natural liquefeito de forma garantir suprimento confiável, seguro e diversificado de gás natural visando a garantia do abastecimento;

Considerando que a introdução do gás natural liquefeito demanda a necessidade de revisão da especificação; e

Considerando que o conceito de intercambiabilidade já vem sendo utilizado em vários países, por garantir a operacionalidade das aplicações de gás natural de forma segura, Resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP parte integrante desta Resolução, a especificação do gás natural, nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional.

Art. 2º Empresas ou consórcios de empresas que exerçam as atividades de comercialização e transporte de gás natural no País, isto é, carregadores e transportadores bem como as empresas distribuidoras deverão observar o disposto no Regulamento Técnico em anexo.

Parágrafo único. A comercialização e o transporte de gás natural de especificações diversas daquela indicada pelo Regulamento Técnico em anexo são permitidos, desde que respeitadas as condições de entrega acordadas entre todas as partes envolvidas e os limites de emissão de poluentes fixados pelo órgão ambiental ao qual caiba tal atribuição.

Art. 3º Para os fins desta Resolução ficam estabelecidas as seguintes definições:

I – Carregador: pessoa jurídica que contrata o transportador para o serviço de transporte de gás natural especificado; II – Transportador: pessoa jurídica autorizada pela ANP a operar as instalações de transporte;

II – Gás Natural Processado: é o gás natural nacional ou importado que, após processamento, atende à especificação do Regulamento Técnico ANP parte integrante desta Resolução;

III – Gás Natural Liquefeito: é o gás natural no estado líquido obtido mediante processo de criogenia a que foi submetido e armazenado em pressões próximas à atmosférica;

IV – Instalações de Transporte: dutos de transporte de gás natural, suas estações de compressão ou de redução de pressão, bem como as instalações de armazenagem necessárias para a operação do sistema;

V – Ponto de Recepção: ponto no qual o gás natural especificado é entregue pelo carregador ou quem este autorize ao transportador; VII – Ponto de Entrega: ponto no qual o gás natural especificado é entregue pelo transportador ao carregador ou quem este autorize;

Art. 4º A presente Resolução aplica-se ao gás natural a ser utilizado como combustível para fins industriais, residenciais, comerciais, automotivos e de geração de energia. Parágrafo único. Para utilização como matéria-prima em processos químicos, a qualidade deverá ser objeto de acordo entre as partes.

Art. 5º O carregador fica obrigado a realizar as análises do gás natural nos pontos de recepção, no intervalo máximo de 24 horas, a partir do primeiro fornecimento e encaminhar o resultado ao transportador por meio de Certificado da Qualidade, o qual deverá conter o resultado da análise de todas as características, os limites da especificação e os métodos empregados, comprovando que o produto atende à especificação constante do Regulamento Técnico.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no respectivo órgão de classe.

§ 2º No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do químico pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 3º O carregador deverá enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados, um sumário estatístico dos Certificados da Qualidade, em formato eletrônico, seguindo o modelo disponível no sítio da ANP, para o endereço eletrônico carregadorgn@anp.gov.br.

Art. 6º O transportador fica obrigado a realizar a análise do produto e a emitir o Boletim de Conformidade com os resultados da análise e os limites da especificação das seguintes características: poder calorífico superior; índice de Wobbe; teores de metano, etano, propano, butano e mais pesados; inertes (N₂+CO₂); dióxido de carbono e oxigênio; nos seguintes pontos:

I – em todos os pontos de recepção após a homogeneização da mistura entre o gás entrante e o gás passante no intervalo máximo de 24 horas a partir do primeiro recebimento;

II – em todos os pontos de entrega com incidência de inversão de fluxo no duto de transporte e vazão superior a 400 mil m³/d no intervalo máximo de 24 horas a partir da primeira entrega.

§ 1º Nos pontos de recepção, em caso de inexistência de mistura de produtos distintos, o transportador poderá não realizar a análise, no entanto, deverá preencher o Boletim de Conformidade com os dados enviados pelo carregador, constantes no Certificado da Qualidade, tornando-se responsável pelos dados da qualidade informados.

§ 2º O transportador deverá encaminhar ao carregador, a cada intervalo de até 24 horas, cópia do Boletim de Conformidade, comprovando a qualidade do gás, firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe.

§ 3º No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do químico pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 4º O transportador, se solicitado pelo distribuidor a que estiver ligado por ponto de entrega comum, deverá disponibilizar cópia do respectivo Boletim de Conformidade a cada intervalo de até 24 horas.

Art. 7º Para efeito de identificação de carregador, transportador, ponto de recepção e instalação de análise, em atendimento ao disposto nos arts. 5º e 6º, deverão ser utilizados os códigos que permanecerão atualizados na página da ANP no endereço eletrônico www.anp.gov.br.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os agentes responsáveis pela emissão do Certificado da Qualidade e do Boletim de Conformidade a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução e seu Regulamento Técnico.

Art. 9º O carregador e o transportador deverão manter sob sua guarda os Certificados da Qualidade e os Boletins de Conformidade, respectivamente, pelo prazo mínimo 12 (doze) meses a contar da data de emissão, e torná-los disponíveis à ANP sempre que solicitados.

Art. 10. A odoração do gás natural deverá ser realizada no transporte de acordo com as exigências previstas durante o processo de licenciamento ambiental.

Art. 11. O gás natural deverá ser odorado na distribuição, atendendo às exigências específicas de cada agência reguladora estadual.

Parágrafo único. A dispensa de odoração do gás natural em dutos de distribuição cujo destino não recomende a utilização de odorante e passe somente por área não urbanizada deve ser solicitada ao órgão estadual competente para sua análise e autorização.

Art. 12. Os agentes mencionados pelo art. 2º disporão do prazo de 240 dias para atender aos limites de especificação constantes do Regulamento Técnico em anexo, período no qual, em todo o caso, observarão, no mínimo, as especificações já constantes da Portaria ANP nº 104, de 8 de julho de 2002.

Art. 13. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847 de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 14. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 15. Revoga-se a Portaria ANP nº 104 de 8 de julho de 2002, observados os termos do art. 12 desta Resolução.

Regulamento Técnico ANP nº 2/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao gás natural processado, de origem nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional.

2. Nota explicativa

O gás natural objeto desta especificação permanece no estado gasoso sob condições de temperatura e pressão ambientes. É produzido a partir de gás extraído de reservatório, consistindo de uma mistura de hidrocarbonetos, que contém principalmente metano, etano, propano e, e em menores quantidades hidrocarbonetos superiores, podendo ainda apresentar componentes inertes do ponto de vista da aplicação, tais como nitrogênio e dióxido de carbono, bem como traços de outros constituintes.

O gás natural deve apresentar concentrações limitadas de componentes potencialmente corrosivos de modo que a segurança e a integridade dos equipamentos sejam preservadas. Esses componentes são sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e água.

3. Sistema de unidades

O sistema de unidades a ser empregado no Regulamento Técnico é o SI de acordo com a norma brasileira NBR/ISO 1000.

Desta forma, a unidade de energia é o J, e seus múltiplos, ou o kWh, a unidade de pressão é o Pa e seus múltiplos e a unidade de temperatura o K (Kelvin) ou o °C (grau Celsius).

4. Condição de referência

A condição de temperatura, pressão e umidade de referência requerida para o cálculo das características de poder calorífico e de índice de Wobbe especificadas neste Regulamento Técnico são 293,15K e 101,325kPa e base seca.

5. Normas Aplicáveis

A determinação das características do produto far-se-á mediante o emprego de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos

relacionados neste Regulamento, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata de ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo obtido segundo método ISO 10715 – Natural Gas: Sampling Guidelines. As características incluídas no Quadro 4 deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Quadro 1. Normativas ABNT para análise do gás natural

Método	Título da normativa
NBR/ISO 1000	Unidades SI e recomendações para o uso dos seus múltiplos e de algumas outras unidades.
NBR 14903	Gás natural - Determinação da composição por cromatografia gasosa.
NBR 15213	Cálculo do poder calorífero, densidade, densidade relativa e índice de Wobbe de combustíveis gasosos a partir da composição.

Quadro 2. Normativas ASTM para análise do gás natural

Método	Título da normativa
ASTM D 1945	<i>STM for analysis of natural gas by gas chromatography.</i>
ASTM D 3588	<i>Standard practice for calculating heat value, compressibility factor, and relative density (specific gravity) of gaseous fuel.</i>
ASTM D 5454	<i>STM for water vapor content of gaseous fuels using electronic moisture analyzers.</i>
ASTM D 5504	<i>STM for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence.</i>
ASTM D	<i>STM for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric</i>

6228	<i>detection.</i>
------	-------------------

Quadro 3. Normativas ISO para análise do gás natural

Método	Título da normativa
6326-1	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 1: General introduction.</i>
6326-3	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 3: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry.</i>
6326-5	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds, Part 5: Lingener combustion method.</i>
6327	<i>Gas analysis - Determination of water dew point of natural gas - Cooled surface condensation hygrometers.</i>
6570	<i>Natural gas – Determination of potential hydrocarbon liquid content.</i>
6974-1	<i>Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 1: Guidelines for tailored analysis.</i>
6974-3	<i>Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, and hydrocarbons up to C8 using two packed columns.</i>
6974-5	<i>Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using three columns.</i>
6974-6	<i>Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 6: Determination of hydrogen, helium,</i>

	<i>oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns.</i>
6975	<i>Natural gas – Extended analysis – gas chromatographic method.</i>
6976	<i>Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition.</i>
6978-1	<i>Natural gas – Determination of mercury – Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine.</i>
6978-2	<i>Natural gas – Determination of mercury – Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.</i>
10101-1	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 1: Introduction.</i>
10101-2	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 2: Titration procedure.</i>
10101-3	<i>Natural gas - Determination of water by the Karl Fischer method - Part 3: Coulometric procedure.</i>
10715	<i>Natural gas - Sampling Guidelines.</i>
11541	<i>Natural gas - Determination of water content at high pressure.</i>
13686	<i>Natural gas – Quality designation.</i>
15403	<i>Natural gas – Designation of the quality of natural gas for use as a compressed fuel for vehicles – Part 1 to 2.</i>
18453	<i>Natural gas - Correlation between water content and water dew point.</i>
19739	<i>Natural gas - Determination of sulfur compounds using gas chromatography.</i>
23874	<i>Natural gas – Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dew point calculation.</i>

Quadro 4. Tabela de especificação do gás natural ⁽¹⁾

Característica	Unidade	Limite ⁽²⁾⁽³⁾			Normativa utilizada		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
Poder calorífico superior ⁽⁴⁾	kJ/m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94				
Índice de Wobbe ⁽⁵⁾	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.000		15213	-	6976
Número de metano, mín. ⁽⁶⁾		Anotar ⁽³⁾	65		-	-	15403
Metano, mín.	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx. ⁽⁷⁾	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974

CO ₂ , máx.	% mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre Total, máx. ⁽⁸⁾	mg/m ³	70			-	5504	6326-3, 6326-5, 19739
Gás sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10	-	5504, 6228	6326-3
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx. ⁽⁹⁾	°C	-39	-39	-45	-	5454	6327, 10101-2, 10101-3, 11541
Ponto de orvalho d hidrocarbonetos a 4,5 Mpa, máx. ⁽¹⁰⁾	°C	15	15	0	-	-	6570

Observações:

1. O gás natural não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas.
2. Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20°C) e 101,325 kPa (1atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.
3. A aplicação veicular do gás natural de Urucu se destina exclusivamente a veículos dotados de motores ou sistemas de conversão de gás natural veicular que atendam à legislação ambiental específica. O revendedor deverá afixar em local visível de seu estabelecimento comercial o seguinte aviso: "GÁS NATURAL VEICULAR DE URUCU - EXCLUSIVO PARA VEÍCULOS ADAPTADOS AO SEU USO".
4. O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15K, 101,325 kPa, respectivamente em base seca.
5. O índice de Wobbe é calculado empregando o poder calorífico superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do poder calorífico superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado de acordo com a seguinte fórmula:

$$IW = Pcs / \sqrt{d}$$

Onde:

IW – índice de Wobbe;

PCS – poder calorífico superior;

d - densidade relativa.

6. O número de metano deverá ser calculado de acordo com a última versão da norma ISSO 15403-1. Na versão ISO 15403-1:2006 (E), considera-se o método GRI do Anexo D. Calcula-se inicialmente o Número de Octano Motor – MON a partir da equação linear empírica, função da composição dos componentes discriminados. Em seguida com o valor determinado para o MON calcula-se o número de metano ou NM a partir da correlação linear entre NM e MON. Tais equações vêm descritas abaixo:

$$MON = (137,78 x_{me \tan o}) + (29,948x_{e \tan o}) + (-18,193x_{propa})$$

Onde:

x = fração molar dos componentes: metano, etano, propano, butano, CO₂ e N₂;

$$NM = 1,445 \times (MON) - 103,42.$$

7. Caso seja usado o método da norma ISO 6974, parte 5, o resultado da característica teor de oxigênio deverá ser preenchido com um traço (-).

8. É o somatório dos compostos de enxofre presentes no gás natural. Admite-se o limite máximo de 150 mg/m³ para o gás a ser introduzido no início da operação de redes novas ou então a trechos que em razão de manutenção venham a apresentar rápido decaimento no teor de odorante no início da retomada da operação.

9. Caso a determinação seja em teor de água, a mesma deve ser convertida para (°C) conforme correlação da ISO 18453. Quando os pontos de recepção e de entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.

10. Pode-se dispensar a determinação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos – POH quando os teores de propano e de butanos e mais pesados forem ambos inferiores a 3 e 1,5 por cento molares respectivamente de acordo com o método NBR 14903 ou equivalente. Anotar nesse caso 'passa' no referido campo. Se um dos limites for superado, analisar o gás natural por cromatografia estendida para calcular o ponto de temperatura cricondentherm – PTC (definida como a máxima temperatura do envelope de fases) por meio de equações de estado conforme o método ISO 23874. Caso o PTC seja inferior ao POH especificado em mais que 5°C, reportar o POH como sendo esse valor. Quando o PTC não atender a esse requisito, determinar o POH pelo método ISO 6570. O POH corresponde à acumulação de condensado de 10 miligramas por metro cúbico de gás admitido ao ensaio. Quando os pontos de recepção e entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.

11. Aplicável ao gás natural importado exceto o gás natural liquefeito, determinado semestralmente. O carregador deverá disponibilizar o resultado para o distribuidor sempre que solicitado.