



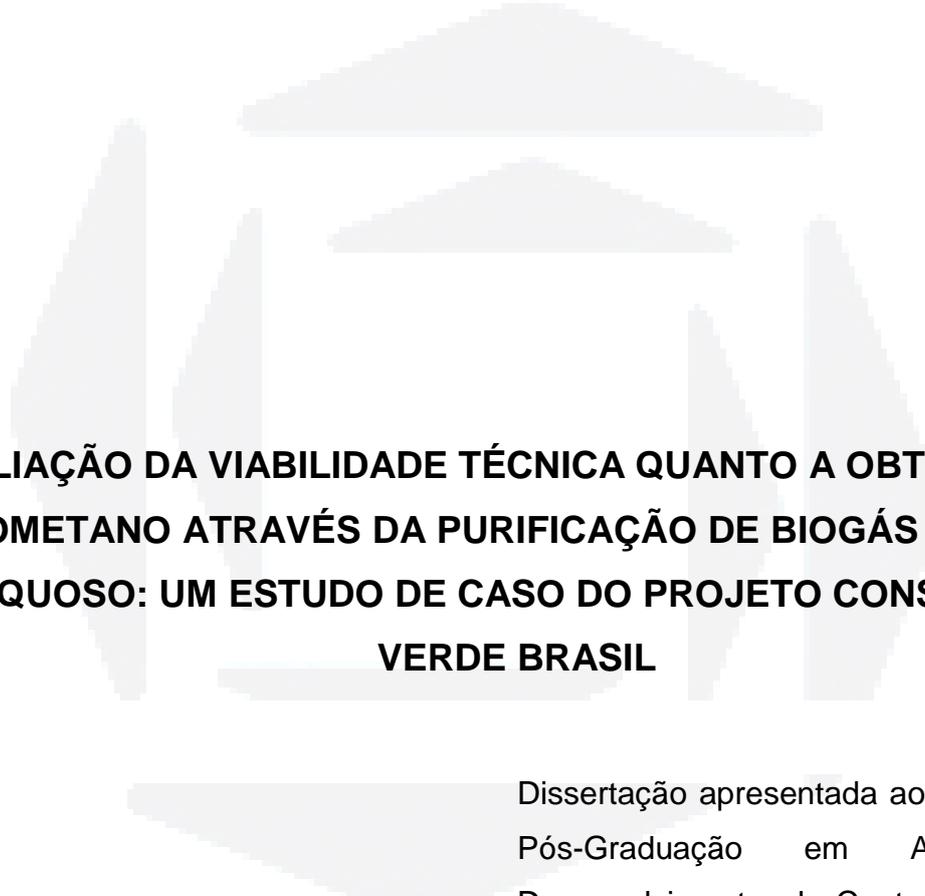
CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA QUANTO A OBTENÇÃO DE
BIOMETANO ATRAVÉS DA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS EM MEIO
AQUOSO: UM ESTUDO DE CASO DO PROJETO CONSÓRCIO
VERDE BRASIL**

Fábio Fernandes Koch

Lajeado, junho de 2014

Fábio Fernandes Koch



**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA QUANTO A OBTENÇÃO DE
BIOMETANO ATRAVÉS DA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS EM MEIO
AQUOSO: UM ESTUDO DE CASO DO PROJETO CONSÓRCIO
VERDE BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração de Tecnologia e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Odorico Konrad

Lajeado, junho de 2014

Fábio Fernandes Koch

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA QUANTO A OBTENÇÃO DE
BIOMETANO ATRAVÉS DA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS EM MEIO
AQUOSO: UM ESTUDO DE CASO DO PROJETO CONSÓRCIO
VERDE BRASIL**

A Banca examinadora abaixo aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração de Tecnologia e Ambiente.

Prof. Dr. Odorico Konrad
Centro Universitário UNIVATES

Profa. Dra. Eniz Conceição Oliveira
Centro Universitário UNIVATES

Profa. Dra. Lucélia Hoehme
Centro Universitário UNIVATES

Profa. Dra. Adriana Regina Bohn Kleischmitt
Cooperativa ECOCITRUS

Lajeado, junho de 2014

Para minha esposa
Denise Petry

AGRADECIMENTOS

Em especial ao professor Odorico Konrad, orientador deste trabalho, pela disponibilidade, contribuições e sabedoria compartilhada.

A minha esposa Denise Petry, por sua dedicação em me apoiar e incentivar em todos os momentos, instruindo, ensinando e me guiando com amor, carinho, confiança e compreensão em todos os momentos, inclusive os difíceis e de ausência. Você me proporcionou todas as oportunidades, e hoje agradeço nossa caminhada que me torna uma pessoa melhor. Com todo meu amor obrigado por tudo.

Aos meus pais Luiz e Márcia pelo amor incondicional.

Ao Albari Pedroso, sonhador e idealizador do Consórcio Verde Brasil, por acreditar, incentivar e concretizar.

A NATUROVOS e ECOCITRUS, pelo apoio incondicional para o desenvolvimento desta pesquisa, meu muito obrigado.

A UNIVATES, por meio do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, pelo incentivo à pesquisa, por meio da Bolsa de Apoio Técnico.

“Qual a meta que deveríamos escolher para nossos esforços? Será o conhecimento da verdade ou, em termos mais modestos, a compreensão do mundo experimental, graças ao pensamento lógico coerente e construtivo? Será a subordinação de nosso conhecimento racional a qualquer outro fim, digamos, por exemplo, prático? O pensamento por si só não pode resolver este problema. Em compensação, a vontade determina sua influência sobre nosso pensamento e nossa reflexão, com a condição evidentemente de que esteja possuída por inabalável convicção. Vou lhes fazer uma confidência muito pessoal: o esforço pelo conhecimento representa uma dessas metas independentes, sem as quais, para mim, não existe uma afirmação consciente da vida para o homem que declara pensar. O esforço para o conhecimento, por sua própria natureza, nos impele ao mesmo tempo para a compreensão da extrema variedade da experiência e para o domínio da simplicidade econômica das hipóteses fundamentais. O acordo final desses objetivos, no primeiro momento de nossas pesquisas, revela um ato de fé. Sem esta fé, a convicção do valor independente do conhecimento não existiria, coerente e indestrutível”.

Albert Einstein

RESUMO

A contínua produção de resíduos orgânicos e a crescente demanda de energia figuram entre os principais problemas ambientais da sociedade moderna. Neste contexto, fontes renováveis de energia apresentam-se como alternativa aos combustíveis fósseis, como o caso do biometano. O presente estudo objetivou a viabilidade técnica quanto à obtenção de biometano através da purificação de biogás em meio aquoso desenvolvido pelo Consórcio Verde Brasil. Avaliou-se as condições operacionais do sistema de purificação de biogás quanto aos parâmetros de temperatura e pressão, as propriedades físico-químicas como o poder calorífico superior (PSC), índice de Wobbe, e densidade, bem como a determinação da concentração de CH₄, CO₂, O₂, N₂, H₂S, além de outros gases pesados e compostos de enxofre, bem como o enquadramento do biometano quanto aos parâmetros legais vigentes. A avaliação foi realizada através o estudo de caso do projeto realizado pelo Consórcio Verde Brasil em quatro momentos distintos de amostragem. As técnicas de determinação empregadas foram a análise via cromatografia em fase gasosa e o emprego de analisador portátil junto a unidade experimental. Amostras de biometano expressaram a concentração de gás metano entre 96,41 a 98,56%, demonstrando que o processo de purificação proporcionou elevação da concentração em média de 18,0%. Destaca-se que o processo de purificação proporcionou redução de 99,60% da concentração de CO₂, o que impactou diretamente na elevação de 18,16% do PSC, atingindo valores de 36,17 MJ/Nm³, além de elevar em 28,54% o índice de Wobbe e de proporcionar a redução da densidade do biometano. A eficiência do processo de dessulfurização pode ser evidenciada com base nos resultados que expressaram ausência de gás sulfídrico e demais compostos de enxofre. Condições ideais do sistema foram obtidas com temperatura da água de lavagem a 9,0 °C e pressão de 10,5 bar. Os resultados obtidos demonstram conformidade de enquadramento parcial perante a Portaria N° 16 de 2008 da ANP para os parâmetros de PSC, índice de Wobbe, concentração de metano, gases inertes, gás carbônico e gás sulfídrico. No entanto, a concentração de oxigênio para as amostras analisadas expressaram resultado acima do tolerado, não permitindo o atendimento aos requisitos vigentes.

Palavras-chave: Energia renovável. Biogás. Biometano.

ABSTRACT

The continuous production of organic waste and the growing demand for power among the main environmental problems of modern society. In this context, renewable energy sources are presented as an alternative to fossil fuels, as the case of biomethane. The present study aimed to technical feasibility regarding obtaining biomethane through purification of biogas in an aqueous medium developed by the Consortium Green Brazil. We evaluated the operational conditions of biogas purification system for parameters of temperature and pressure, the physic-chemical properties as the gross calorific value (PSC), Wobbe index and density as well as the determination of the concentration of CH₄, CO₂, O₂, N₂, H₂S, and other gases and heavy sulfur compounds, as well as the framework of biomethane as to the statutory parameters. The evaluation was performed using the case study project conducted by the Consortium Green Brazil in four different sampling times. The techniques were employed to determine the analysis via gas chromatography and the use of a portable analyzer with the experimental unit. Samples of bio-methane expressed in methane concentration between 96.41 to 98.56%, thus demonstrating that the purification process resulted in higher concentration of 18.0% on average. It is noteworthy that the purification process yielded 99.60% reduction of CO₂, which impacted directly on the elevation of 18.16% of PSC, reaching values of 36.17 MJ/Nm³, besides increasing 28,54% Wobbe index and provide reduction of the density of bio-methane. The efficiency of the desulphurization process can be detected based on the results expressed absence of hydrogen sulfide and other sulfur compounds. Optimal conditions were obtained with the system of the washing temperature to 9.0 °C and 10.5 bar water pressure. The results demonstrate partial compliance framework before the Ordinance N° 16 of 2008 of ANP for the parameters of PSC, Wobbe index, methane concentration, inert gases, carbon dioxide and hydrogen sulfide. However, the oxygen concentration for the samples expressed above result tolerated, not allowing the service to existing requirements.

Keywords: Renewable Energy. Biogas. Biomethane.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BP	<i>British Petroleum</i>
CFC	Clorofluorcarbono
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
CTGAS-ER	Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis
DENA	Agência Alemã de Energia
DEA	Dietanolamina
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EY	<i>Ernest & Young</i> Auditores Independentes
FGV	Fundação Getúlio Vargas
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III

GEE	Gases do efeito estufa
GNV	Gás natural veicular
HFC	Hidrofluorcarbono
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico
IEA	Agência Internacional de Energia
IIASA	Instituto Internacional de Análise de Sistemas Aplicados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
INSA	Instituto Nacional do Semiárido
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima
K	Potássio
MDEA	Metildietilamina
MEA	Monoetanolamina
N	Nitrogênio
NIPCC	Painel Internacional Não Governamental sobre Mudanças do Clima
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
N ₂ O	Óxido de dinitrogênio
OECD	Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento
OEI	Organização dos Estados Ibero-Americanos
OH	Hidróxido
OIE	Oferta interna de energia
ONU	Organização das Nações Unidas
P	Fósforo

PIB	Produto Interno Bruto
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
ppb	Partes por bilhão
PSA	Pressure Swing Adsorption
SF ₆	Hexafluoreto de enxofre
TEA	Trietanolamina
tep	Tonelada equivalente de petróleo
UNDP	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
WWF	World Wildlife Fund

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico e projeção quanto ao uso da energia por unidade de PIB	26
Figura 2 - Oferta interna de energia com referência ao ano de 2011	29
Figura 3 - Relação habitante por veículo em fim de período	29
Figura 4 - Composição setorial do consumo de derivados de petróleo	30
Figura 5 - Fornecimento de energia mundial por fonte com referência ao ano de 2011	31
Figura 6 - Monitoramento anual de GEE na atmosfera	34
Figura 7 - Monitoramento da concentração de CH ₄ na atmosfera	37
Figura 8 - Total de postos de trabalho no setor de energia, sob um cenário de investimento verde para o período de 1990 a 2050	40
Figura 9 - Alojamento automatizado de aves para a produção de ovos.....	42
Figura 10 - Biodigestores anaeróbios em operação com resíduos de origem vegetal e animal localizados na Alemanha.	44
Figura 11 - Modelos de biodigestores confeccionados com manta plástica.....	45
Figura 12 - Diferentes etapas durante a biodigestão anaeróbia.....	46

Figura 13 – Diagrama do processo de purificação de biogás por lavagem com água	51
Figura 14 – Planta de purificação de biogás por lavagem com água	52
Figura 15 – Princípio de purificação de biogás através da técnica de PSA.....	53
Figura 16 – Planta de purificação de biogás através da técnica de MEA.....	54
Figura 17 – Planta piloto de purificação de biogás através de membranas	55
Figura 18 – Usina de compostagem de resíduos agroindustriais.....	58
Figura 19 – Distintos resíduos agroindustriais empregados para a geração de biogás	59
Figura 20 - Unidade experimental de produção de biogás	59
Figura 21 – Sistema experimental de purificação de biogás por lavagem com água	60
Figura 22 – Instrumentos de controle do sistema de purificação	61
Figura 23 – Ponto de amostragem do biometano	61
Figura 24 - Bolsas plásticas com amostras de biogás	62
Figura 25 - Procedimento de coleta de amostras de biogás e biometano.....	62
Figura 26 – Cromatógrafo para determinação de gases por cromatografia gasosa..	63
Figura 27 – Equipamento de determinação de gases constituintes utilizado pelo laboratório da unidade experimental	64
Figura 28 – Correlação entre o teor de metano no biogás e o número de oxidação.	72
Figura 29 – Processo de purificação do biogás por lavagem de água em estudo	76
Figura 30 – Correlação da concentração de metano em amostras de biogás e de biometano em um mesmo evento	78
Figura 31 – Interface líquido-gás proposta por Whitman e Lewis.....	79

Figura 32 – Interferência da oscilação de pressão quanto a concentração de CH ₄ em amostras de biometano a temperatura constante	80
Figura 33 – Solubilidade do CH ₄ em meio aquoso	81
Figura 34 – Redução da concentração de ch ₄ em decorrência da redução de pressão do sistema em estudo	82
Figura 35 – Solubilidade do dióxido de carbono em água.....	83
Figura 36 – Correlação entre a temperatura da água de lavagem e a concentração de gás metano.....	84
Figura 37 – Solubilidade do CO ₂ sob distintas condições de pressão e temperatura	85
Figura 38 – Catalisador para remoção de H ₂ S no processo em estudo.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação da oferta interna de energia com o PIB.....	27
Tabela 2 - Projeções da demanda total de energia elétrica e do PIB.....	28
Tabela 3 - Matriz energética brasileira de energia primária por fonte	31
Tabela 4 – Resultados da composição do biogás obtidos através da leitura no equipamento Oriun Plus.....	66
Tabela 5 – Composição usual do biogás originário de sistemas de digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais	67
Tabela 6 – Resultados da composição do biogás obtidos através da leitura em cromatografia em fase gasosa junto ao CTGAS-ER.....	68
Tabela 7 – Acompanhamento da remoção de H ₂ S junto ao sistema de dessulfurização através do analisador Oriun Plus	69
Tabela 8 – Referências físico-químicas para biogás.....	70
Tabela 9 – Características físico-químicas do biogás	71
Tabela 10 – Composição usual do substrato de alimentação do sistema de biodigestão anaeróbia	73
Tabela 11 – Resultados da composição do biometano obtidos através da leitura no equipamento Oriun Plus.....	77

Tabela 12 – Solubilidade dos gases constituintes do biogás em água	83
Tabela 13 – Resultados da composição do biometano obtidos por cromatografia gasosa junto ao CTGAS-ER.....	86
Tabela 14 – Características físico-químicas do biometano	88
Tabela 15 - Parâmetros regulatórios para biometano em países da Comunidade Europeia.....	91
Tabela 16 - Especificação do gás natural segundo a portaria ANP Nº 16 de 2008 para a região Centro-Oeste, Sudeste e Sul.....	92
Tabela 17 – Enquadramento dos resultados quanto a legislação vigente	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivo geral	21
1.2 Objetivos específicos	22
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	23
2.1 Energia para uma sociedade de consumo	23
2.2 Panorama atual e demandas energéticas futuras.....	25
2.3 Geração de energia e alterações climáticas	32
2.4 O desenvolvimento de uma economia verde	39
2.5 Biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais.....	41
2.6 Fundamentos da digestão anaeróbia.....	45
2.6.1 Hidrólise	46
2.6.2 Acidogênese	47
2.6.3 Acetogênese	47
2.6.4 Metanogênese	47
2.7 Biometano: obtenção e aplicações	48
2.7.1 Dessulfurização.....	49
2.7.2 Secagem.....	51
2.7.3 Lavagem por água	51
2.7.4 Adsorção com modulação de pressão (PSA)	52
2.7.5 Lavagem química.....	54
2.7.6 Processo de membranas	55

2.7.7 Separação criogênica	56
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	57
3.1 Descrição do sistema de produção de biogás	57
3.2 Descrição do sistema de produção de biometano	60
3.3 Amostragem.....	61
3.4 Determinação dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biogás e biometano	63
3.5 Avaliação do enquadramento legal do biometano	64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 Caracterização dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biogás	65
4.2 Avaliação do processo de purificação de biogás quanto as condições operacionais de pressão e temperatura.....	75
4.3 Caracterização dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biometano	86
4.4 Enquadramento do biometano quanto aos parâmetros legais previstos pela ANP.....	90
5 CONCLUSÃO	94
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Energia é um insumo essencial para os seres vivos, pois seus metabolismos dependem do fornecimento regular obtido através da ingestão de alimentos ricos em carbono. Pode-se dizer que a necessidade mais básica dos seres vivos é a busca de energia para manter seus corpos em funcionamento (ORNELLAS, 2006).

Esse aspecto, de atendimento da necessidade fisiológica, predominou na história do homem até ele descobrir que poderia controlar formas de energia que lhe seriam úteis, fazendo uso do fogo como um recurso térmico e da domesticação dos animais para obtenção de energia mecânica. O emprego de animais e de madeira, e o aproveitamento hidráulico e eólico perduraram por milênios, porém novas fontes energéticas foram introduzidas de maneira a atender o vertiginoso processo de industrialização, como o carvão mineral (DIAMOND, 2009).

De maneira intensificada, nos últimos 250 anos a humanidade modificou sua matriz energética através da inserção de combustíveis fósseis, possibilitando atender a demanda energética para os processos de industrialização e urbanização, e ao mesmo tempo sustentar o consumo de bens e serviços. A invenção das máquinas elétricas e a introdução dos veículos automotores possibilitaram a formação da moderna sociedade de consumo, caracterizada por uma demanda energética nunca vista na história da humanidade (GOLDEMBERG et al., 2007).

A sociedade de consumo caracteriza-se, antes de tudo, pelo desejo da aquisição, do excedente, e da insaciabilidade, onde uma necessidade preliminar

satisfeita gera quase que automaticamente outra necessidade, em um ciclo contínuo que não se esgota. Essa lógica surge a partir das mudanças estruturais desenvolvidas na Europa Ocidental, especialmente com a Revolução Industrial, quando o universo do consumo caracterizou-se como elemento de mediação de novas relações no plano cultural das sociedades modernas, dando origem à sociedade capitalista que modificou a vida das pessoas através da substituição do recurso humano pela máquina, ampliando as desigualdades sociais e a degradação ambiental (SANTOS, 2005; SIMIONI, 2006; BAUMAN, 2004).

Consumir tornou-se um ato que baliza as relações sociais e faz parte do movimento da economia. No entanto, o padrão consumista da sociedade contemporânea tem conduzido os indivíduos a um consumo desnecessário e excessivo, favorecendo a exploração dos recursos naturais e o aumento da desigualdade social. A problemática assume grande complexidade na medida em que se reconhece que o consumo cumpre funções sociais, porém nos padrões atuais se mostra insustentável, tanto social quanto ambientalmente (VIEGAS, 2010; RETONDAR, 2008)

Para Leff (2001), a gestão ambiental do desenvolvimento sustentável exige novos conhecimentos interdisciplinares e um planejamento intersetorial do desenvolvimento, que convide os cidadãos a participarem na produção de suas condições de existência em seus projetos de vida. O autor busca uma maior integração da democracia participativa à descentralização da economia e a reapropriação da natureza como um sistema ambiental produtivo contra os fundamentos da racionalidade ambiental, causadas pela crise ambiental.

Na lógica do consumo, o crescimento da demanda energética mundial apresenta-se como um reflexo dos benefícios proporcionados pelo desenvolvimento tecnológico e econômico. Segundo estudo da companhia *British Petroleum* (BP) (2012, p. 32), o consumo mundial de energia deve crescer a 1,6% ao ano ou a 0,7% ao ano per capita, totalizando um crescimento de 39% entre 2010 e 2030, mantendo 75% de sua origem derivada do petróleo, gás e carvão.

Dados da Organização das Nações Unidas (ONU) (2012) demonstram que 75% da energia gerada em todo o mundo estão sendo consumida por apenas 25% da população mundial, principalmente nos países industrializados. O mesmo estudo

indica que cerca de 1,3 bilhão de pessoas não possuem acesso à eletricidade e que 2,7 bilhões dependem de madeira, carvão, carvão vegetal ou resíduo animal para cozinhar e aquecer, constituindo-se uma grande barreira para a erradicação da pobreza. Nos países industrializados, o problema de energia está relacionado ao desperdício e à poluição, através do uso ineficiente e do emprego de uma matriz energética baseada em combustíveis fósseis, com elevadas taxas de emissões de gases de efeito estufa (GEE).

Neste contexto, as alterações climáticas e a independência energética têm sido os grandes motores de toda uma mudança no panorama internacional em relação às fontes de energia. A eficiência energética, as fontes de energia renováveis assim como as tecnologias energéticas inovadoras apresentam-se como elementos fundamentais de uma política energética sustentável (CASTRO, 2012).

Tal qual a crescente demanda energética, o aumento contínuo de resíduos orgânicos constitui-se um passivo gerado pela sociedade de consumo, tornando-se um dos problemas mais preocupantes dos últimos anos. Novos hábitos alimentares da população e o modo de vida estão entre os fatores determinantes quanto ao aumento excessivo de resíduos (WRIGHT, 2004).

Para o desenvolvimento sustentável tanto de países desenvolvidos quanto em desenvolvimento, torna-se necessário a busca e incentivo de tecnologias que utilizem fontes renováveis de energia, possibilitando com isso a criação de fontes energéticas de suprimentos descentralizadas. A gestão sustentável, bem como a prevenção e redução do descarte de resíduos tornaram-se grandes prioridades políticas. Nesta lógica, a produção de biogás através da digestão anaeróbia de esterco animal e outros resíduos orgânicos apresenta-se como alternativa para saneamento rural através da redução da carga orgânica poluente, obtendo-se como subprodutos biogás e biofertilizante (PNUMA, 2011; KONRAD et al., 2009).

A digestão anaeróbia é um processo microbiológico de decomposição da matéria orgânica na ausência de oxigênio, comum a muitos ambientes naturais e largamente aplicada para a produção de biogás. O biogás caracteriza-se por ser um gás combustível que apresenta em sua composição prioritariamente metano e dióxido de carbono, além de pequenas quantidades de outros gases contaminantes, como o gás sulfídrico (DEUBLEIN et al., 2011, p. 85).

A utilização do biogás como combustível contempla várias formas de uso, desde motores a explosão interna, aquecimento de caldeiras e fornos, turbinas a gás ou em substituição ao gás natural veicular. No entanto, para utilização do biogás em veículos ou injeção junto à rede de gás natural, torna-se necessário a remoção de dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e água (H_2O), através de técnicas de purificação que contemplem a obtenção de biometano com concentração de metano (CH_4) superior a 96% e demais parâmetros em conformidade com a legislação. Quando comprimido, o biometano apresenta alto poder combustível, demonstrando comportamento igual ao do gás natural veicular (GNV), o que permite seu uso em veículos de carga ou automóveis, quando adaptados com as mesmas tecnologias de conversão de motores a GNV (SEADI et al., 2008; ESPERANCINI et al., 2007; IEA, 2006).

O conhecimento da concentração dos gases constituintes do biogás possibilita o entendimento de seu potencial energético e fornece dados para o dimensionamento dos processos de purificação e obtenção de biometano. Da mesma forma, a caracterização química do biometano, possibilita a avaliação quanto ao atendimento aos requisitos legais para sua compressão e utilização como GNV, em veículos movidos a gás natural, ou para sua injeção junto à rede de gás natural, contribuindo com a construção de uma matriz energética descentralizada e renovável.

1.1 Objetivo geral

Verificar a viabilidade técnica quanto à obtenção de biometano através da purificação de biogás em meio aquoso, especificamente quanto aos gases constituintes e aos parâmetros do processo que possibilitem uma análise crítica perante a legislação vigente.

1.2 Objetivos específicos

- ✓ Interpretar a composição química e propriedades físico-químicas do biogás e do biometano quanto à concentração dos gases constituintes no sistema de purificação em estudo;
- ✓ Avaliar as condições operacionais de pressão e temperatura do sistema de purificação do biogás;
- ✓ Apresentar o enquadramento do biometano quanto aos parâmetros legais previstos pela ANP.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo serão abordadas as relações socioculturais fomentadas por uma sociedade de consumo, suas demandas e implicações ambientais, bem como o desenvolvimento de uma economia verde como alternativa para a diversificação da matriz energética através da inserção de fontes renováveis como o biometano.

2.1 Energia para uma sociedade de consumo

A energia, nas suas mais diversas formas é indispensável à sobrevivência da espécie humana. Mais do que sobreviver, o homem procurou sempre evoluir, descobrindo fontes e formas alternativas de adaptação ao ambiente em que vive e de atendimento às suas necessidades. Desta forma, a exaustão, escassez ou inconveniência de um dado recurso foi compensada pelo surgimento de outro (ORNELLAS, 2006; ANEEL, 2002).

A história da humanidade confunde-se com a história da energia, uma vez que a primeira forma de energia utilizada pelo homem foi a do seu próprio corpo, através do trabalho e da luta pela sobrevivência. Posteriormente, com o uso fogo há aproximadamente 52 mil anos e da exploração agrícola e da pecuária há cerca de doze mil anos, o homem passa a fazer uso da energia oriunda de animais e vegetais. O recurso energético estaria vinculado aos alimentos através da transformação dos

recursos naturais, em fontes alimentares por diversas sociedades (ALMEIDA, 2011; GOLDEMBERG et al., 2007).

Segundo Diamond (2006) foi somente nos últimos 11.000 anos que alguns povos localizados na região do então Crescente Fértil, região compreendendo os atuais territórios de Israel, Jordânia e Líbano, passaram a se dedicar a produção de alimentos através da domesticação de animais selvagens e do cultivo de cereais. Do período neolítico até as civilizações antigas junto aos vales aluviais do Tigre, Nilo e Eufrates, os recursos energéticos caracterizavam-se através da produção estratégica de alimentos, calculada em bens de consumo. Neste contexto, a produção e o consumo de bens impulsionaram todas as fontes energéticas conhecidas. Das grandes navegações aos moinhos, do carvão ao vapor, dos derivados de petróleo a eletricidade.

De aspecto fundamental para o bem-estar humano, incluindo o acesso à água, a agricultura, saúde, educação, geração de empregos, e principalmente com relação às alterações climáticas e no que diz respeito à sustentabilidade ambiental, a disponibilidade energética influencia profundamente a vida das pessoas. Considerada indispensável à vida não apenas por fazer parte do próprio metabolismo dos seres vivos, proporcionou o desenvolvimento da cultura das sociedades modernas baseadas no consumo (UNDP, 2009; SIMIONI, 2006).

Uma das consequências, é que o consumo de bens essenciais ou supérfluos passou a ser determinante na vida dos indivíduos, tal qual o condicionamento a produção, caracterizando sua existência e condição social. Capra (2002) explana que na nova economia, o principal objetivo é o aumento de produtividade, a qual não necessariamente considera a funcionalidade, custos ou riscos socioambientais.

A sociedade de consumo, por ser uma sociedade de abundância, seria uma espécie de triunfo da modernidade, relacionada diretamente com a concepção de liberdade típica da era moderna e do acúmulo de bens. O fato de a energia estar caracterizada como uma mercadoria torna sua lógica de produção, oferta e demanda atrelada a uma racionalidade de produção sempre crescente, fruto da economia dependente de energia (GOLDEMBERG et al., 2003).

Tal dependência energética tornou-se mais evidente a partir do século XVIII, com o surgimento de novas relações sociais e econômicas. A Revolução Industrial se caracterizou por profundas mudanças na forma de se produzir e consumir energia. A escassez crescente da lenha e as vantagens do carvão para produção em grande escala, permitiam atender as exigências da nascente economia capitalista. Desta forma, novas opções energéticas proporcionaram um maior consumo, assim como, cada vez mais se exigia maior produção de energia e, que aos poucos superava a matriz energética anterior (HOBSBAWM, 2003).

Durante o início da Revolução Industrial, Karl Marx analisa o processo como sendo algo orientado para uma nova lógica de produção, já que o aumento de determinada máquina e do número de instrumentos fabricados exigiria um motor mais potente. As fontes tradicionais de energia, tal como humana, animal, hidráulica e eólica já não atendiam a necessidade industrial. O carvão mineral era algo controlável, contínuo e estocável, e proporcionara uma revolução para o processo produtivo em larga escala (MARX, 1987).

Baseado no consumo, o crescimento industrial do século XX foi induzido por meio da lógica desenvolvimentista. O avanço tecnológico e a melhoria de estatísticas econômicas resultariam em melhorias de condição de vida da população. As consequências de tal processo, contudo, não eram enfatizadas ou eram vistas como decorrência natural do desenvolvimento econômico. Estes significados foram criticados por Amartya Sen (2000) no sentido de se procurar dar outras prioridades a um processo de desenvolvimento, já que o mesmo deveria estar ligado a processos de realização pessoal e não a macropolíticas econômicas e seus diversos índices, neste caso, a um dos indicadores mais utilizados para comparações internacionais no âmbito da energia, a intensidade energética, que relaciona o consumo energético e o Produto Interno Bruto (PIB) (COHEN, 2005).

2.2 Panorama atual e demandas energéticas futuras

A crescente demanda de energia global devido principalmente pelo aumento da população, de suas aspirações e necessidades geradas pelo desenvolvimento

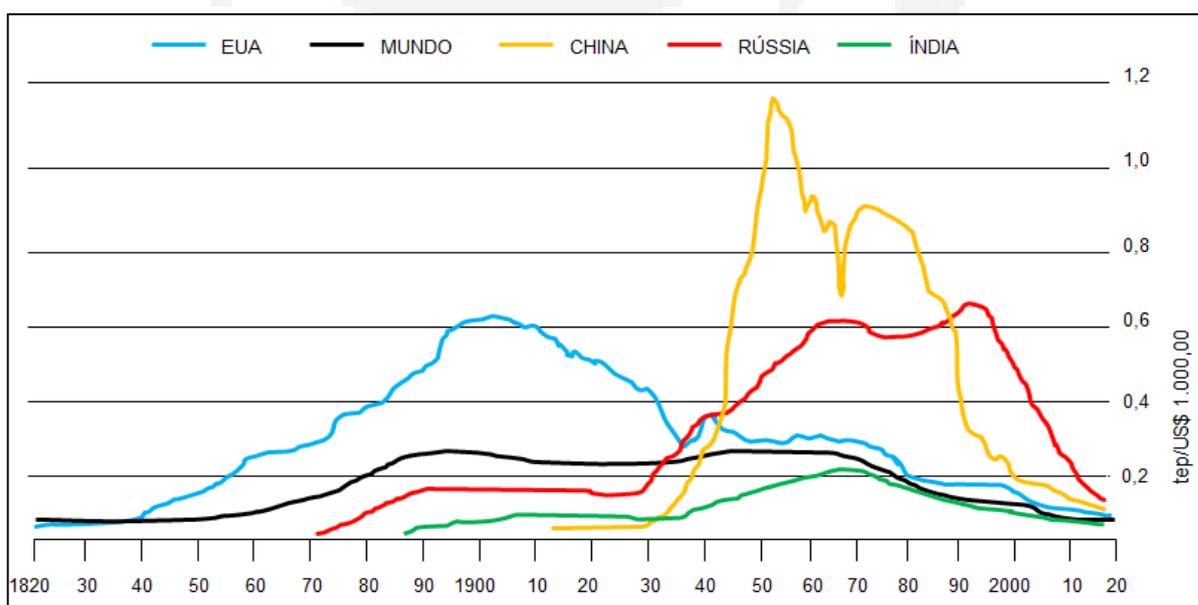
econômico, constitui-se em um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade atual (CATELIN, 2005).

De forma a avaliar tais demandas, o emprego de tendências do consumo de energia e sua relação com o PIB fornecem uma base para projetar o consumo de energia e seus impactos ambientais relacionados ao desenvolvimento econômico (ONU, 2012).

Conforme demonstrado na figura 1, a energia necessária para produzir uma unidade de PIB está reduzindo na maioria dos países. Tal condição, também pode ser visualizada na tabela 1, com relação ao cenário brasileiro entre os anos de 2005 a 2011.

Os países hoje considerados como desenvolvidos sempre tiveram uma indústria notadamente forte, com destaque ao setor siderúrgico por sua evidente importância enquanto fornecedor de insumos de base para o desenvolvimento. Por ser o setor siderúrgico um grande consumidor de energia, a relação entre PIB e consumo energético, desde o início de seus processos de industrialização, sempre foi bastante evidente. Tratava-se da simples equação de quanto maior o consumo de energia do país, maior o seu PIB (OEI, 2012).

Figura 1 - Histórico e projeção quanto ao uso da energia por unidade de PIB



Fonte: Adaptado pelo autor com base em BP (2012).

No entanto a relação entre o PIB dos países e seu consumo de energia vem sofrendo uma profunda transformação desde a década de 70, momento da primeira grande crise do petróleo, e mais notadamente a partir da década de 90. O que se notava era que quanto maior o PIB, ou seja, quanto mais desenvolvido o país, maior também era o seu consumo de energia. Tal fato pode ser compreendido quando lembramos que um PIB elevado significa um mercado suficientemente forte para garantir um consumo igualmente forte e um setor industrial capaz de, por seu lado, garantir a transformação de bens primários em bens de consumo, através de um círculo virtuoso que proporciona o crescimento econômico e do PIB (OEI, 2012).

Esta relação, contudo, tornou-se hoje muito mais complexa. Embora a relação entre consumo energético e PIB nos países desenvolvidos continue mantendo o mesmo perfil, os países mais industrializados do mundo vêm lutando para reduzir o seu consumo interno de energia, sem que isso signifique que sua riqueza interna esteja em queda ou que seu nível de industrialização esteja regredindo. No entanto, enquanto os países desenvolvidos possuem meios de buscar a eficiência de processos produtivos, os países em desenvolvimento necessitam continuar seu processo de crescimento, o que requer uso crescente de fontes não renováveis (ALVES, 2012).

Tabela 1- Relação da oferta interna de energia com o PIB

	Unidade	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Oferta interna de energia (OIE)	10 ⁶ tep	218,7	226,3	237,8	252,6	243,9	268,8	272,4
PIB	10 ⁹ US\$	1.810,5	1.882,1	1.996,8	2.100,0	2.093,1	2.250,8	2.312,3
OIE/PIB	tep/10 ⁸ US\$	0,121	0,120	0,119	0,120	0,117	0,119	0,118

Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2011).

Estudo realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), conforme demonstrado na tabela 2, indica que no caso do Brasil com a economia crescendo mais que a demanda elétrica para os próximos anos, existirá uma queda da intensidade elétrica, ou seja, a quantidade de energia consumida para produzir um real de PIB (kWh/R\$) será reduzida, sinalizando um aumento da eficiência no uso da

eletricidade. No entanto, existirá uma grande tarefa para sustentar o crescimento médio do PIB de 4% ao ano, conforme prevê estudo realizado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV). Em 2030, o consumo energético no País está estimado em 371,8 milhões de tep, com um crescimento anual de 3,3%. Comparado ao consumo de energia total de 272,4 milhões de tep para o ano de 2011, deverá existir uma oferta adicional de 73,3% (EPE, 2012).

Tabela 2 - Projeções da demanda total de energia elétrica e do PIB

Ano	Consumo (mil GWh)	PIB (10⁹ R\$ 2010)	Intensidade (kWh/R\$ 2010)
2011	472	3.804	0,124
2016	593	4.717	0,126
2021	736	6.021	0,122
Período	Consumo (% ao ano)	PIB (% ao ano)	Elasticidade
2011-2016	4,7	4,4	1,06
2016-2021	4,4	5,0	0,88
2011-2021	4,5	4,7	0,96

Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2011).

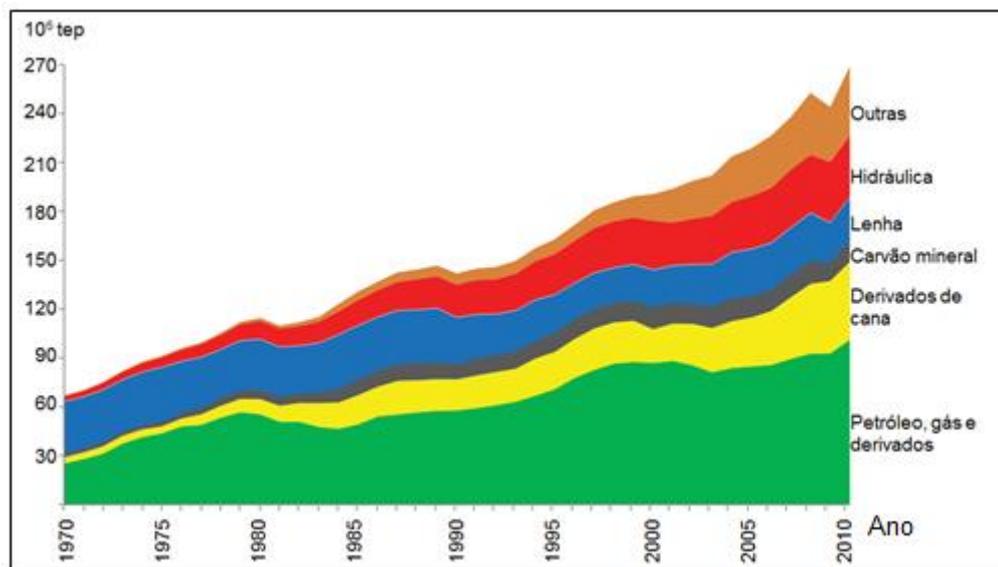
No cenário mundial, as projeções indicam que até 2030 o petróleo ainda será a principal fonte energética, tal como indicado na figura 2 com referência ao ano de 2011.

No entanto esta fonte energética perderá lentamente espaço para o gás natural e o carvão mineral, impulsionado principalmente pelos investimentos em exploração e desenvolvimento de novas jazidas. Embora o gás natural seja muito menos poluente, ainda existem problemas logísticos importantes a serem resolvidos, dado que o seu transporte das áreas de extração até os mercados consumidores ainda exige gastos consideráveis (*Ernest & Young*, 2011; OEI, 2012).

O desenvolvimento econômico ancorado ao crescimento da produção industrial e da ampliação da capacidade de consumo da população terá o setor de transportes

como principal consumidor dos derivados de petróleo, em especial o óleo diesel e o gás natural veicular (EPE, 2012).

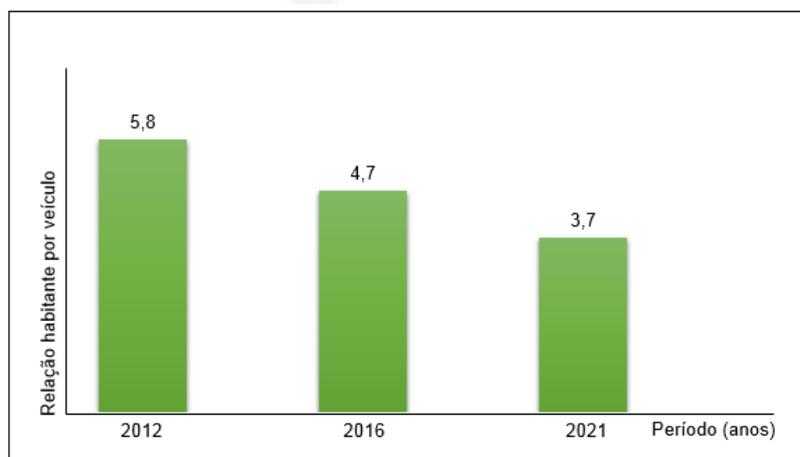
Figura 2 - Oferta interna de energia com referência ao ano de 2011



Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2012).

Conforme dados apresentados em 2012 pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), o aumento de renda da população brasileira no horizonte decenal implicará em efeitos sobre o consumo de bens de consumo, notadamente bens duráveis e imóveis. De importância fundamental para as projeções de demanda de energia é a frota de veículos, cuja evolução é apresentada através da relação de veículos por habitante na figura 3.

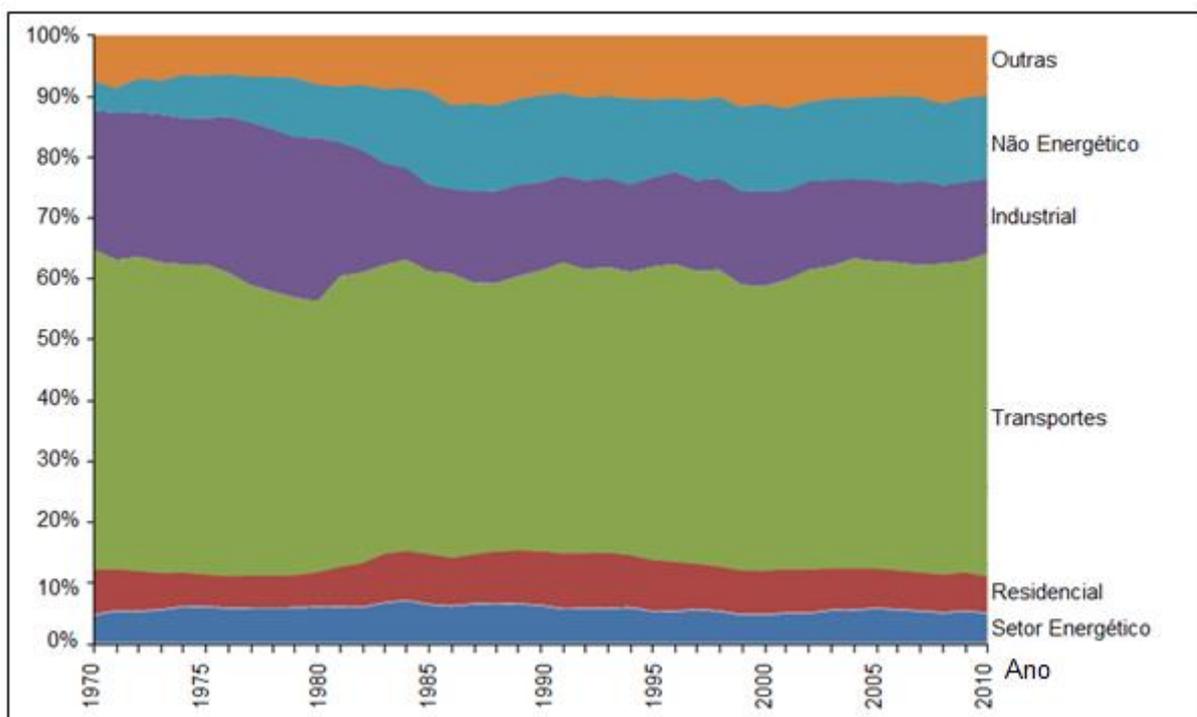
Figura 3 - Relação habitante por veículo em fim de período



Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2011).

A ampliação da frota de veículos prevista para o período de 2012 a 2021 tende a manter o setor de transportes como maior consumidor de derivados de petróleo, quando comparado com os demais setores econômicos, tal qual demonstrado na figura 4 (EPE, 2011).

Figura 4 - Composição setorial do consumo de derivados de petróleo

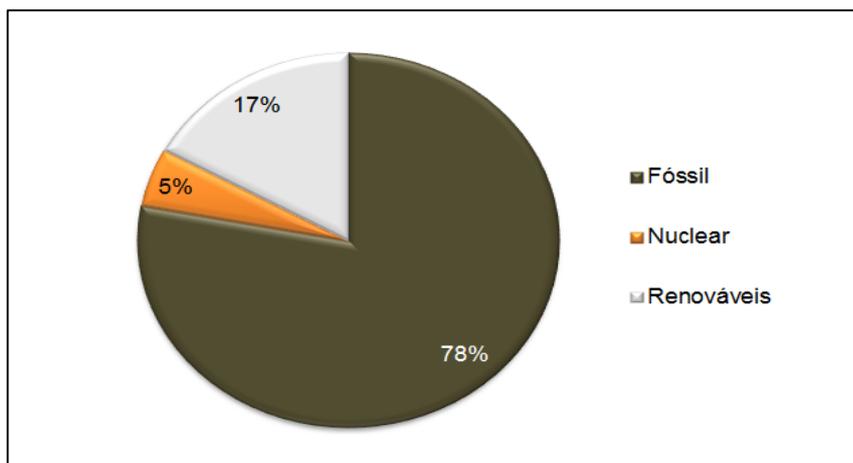


Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2012).

Segundo o relatório *Global Energy Assessment, Toward a Sustainable Future*, do IIASA (2012), as condições atuais refletem as previsões estabelecidas no século XX, que previa um crescimento do consumo energético médio em 2% ao ano com elevada participação de combustíveis fósseis.

Conforme demonstrado na figura 5 para o ano base de 2011, a participação de origem de combustíveis fósseis correspondeu a 78%. O mesmo estudo também indica que o crescimento da população e o desenvolvimento econômico seriam a impulsão para a demanda energética, com elevada dependência de combustíveis sólidos, tal qual lenha, resíduos agrícolas e carvão vegetal para a cocção de alimentos em países em desenvolvimento (IIASA, 2012).

Figura 5 - Fornecimento de energia mundial por fonte com referência ao ano de 2011



Fonte: Adaptado pelo autor com base em IIASA (2012).

No cenário brasileiro, 54,5% da oferta interna de energia são derivadas de fontes não renováveis, contra 45,5% de fontes renováveis de energia. A elevada participação de fontes renováveis junto a matriz nacional decorre do emprego da hidroeletricidade, da lenha e dos derivados da cana de açúcar, conforme demonstrado na tabela 3.

Tabela 3 - Matriz energética brasileira de energia primária por fonte

Fontes (%)	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Petróleo e derivados	40,3	42,0	42,1	40,6	39,7	42,1	42,1	42,4
Gás natural	8,9	8,8	8,3	8,1	9,0	8,7	9,0	9,3
Carvão mineral e coque	1,1	1,2	1,0	1,0	1,2	0,9	0,8	0,8
Urânio	1,9	0,7	1,1	1,6	1,7	1,4	0,7	1,6
Energia hidráulica	14,5	14,5	14,2	14,4	13,4	14,0	13,7	14,3
Lenha e carvão vegetal	14,8	14,1	13,5	12,8	12,4	10,3	10,3	10,3
Derivados da cana	15,4	15,5	16,6	18,1	19,0	18,7	19,3	16,9
Outras renováveis	3,1	3,2	3,2	3,4	3,6	3,9	4,1	4,4

Fonte: Adaptado pelo autor com base em EPE (2012).

A modificação do atual modelo de desenvolvimento econômico, ancorado por décadas junto à fonte primária de energia, apresenta-se como um grande desafio tanto para o setor público quanto para o privado, não apenas devido à escassez de petróleo, mas também devido aos problemas geopolíticos, ambientais e sociais.

Neste contexto, o desenvolvimento de alternativas energéticas renováveis tende a contribuir para o fortalecimento de uma economia de baixo carbono, através de processos produtivos e soluções tecnológicas que resultem em menor impacto sobre o clima do planeta, com destaque para a busca de eficiência energética, redução de emissões e gestão em sustentabilidade (SÃO PAULO, 2012).

2.3 Geração de energia e alterações climáticas

Independente quanto à origem, seja antrópica ou natural, as alterações climáticas são uma realidade e constituem a mais séria ameaça ao bem-estar humano e aos ecossistemas naturais no século presente (INSA, 2011).

Ainda que as mudanças de temperatura, padrões de precipitação e frequência na ocorrência de eventos extremos não tenham sido homogêneas em todos os pontos do planeta, constata-se que, durante o século XX, a temperatura média na superfície aumentou 0,7 °C com maior expressão nas últimas três décadas. Onze dos doze anos entre 1995 e 2006 se destacam como os anos mais quentes no registro de temperatura global de superfície desde 1850 (IPCC, 2007; INPE, 2010).

Contudo, muitos especialistas consideram que tal fenômeno tem como causa principal a própria natureza, como por exemplo, as grandes erupções vulcânicas, ou ainda, devido a mudanças naturais de múltiplas causas que ocorrem dentro da escala de tempo da evolução do planeta, como o aquecimento crescente a partir da última era glacial, a cerca de 20 mil anos (SIMIONI, 2006; NIPCC, 20009).

Reconhece-se que o aumento de temperatura global, exigirá tanto de países desenvolvidos como países em desenvolvimento, ações de forma a minimizar e a

mitigar os efeitos adversos das mudanças climáticas. No entanto, a mitigação de GEE também deve ser visto no contexto social incluindo a erradicação da pobreza especialmente nos países em desenvolvimento (UNDP (A), 2011).

Mesmo com as reduções mais ambiciosas de emissões dos gases de efeito estufa (GEE), alterações climáticas serão inevitáveis e uma gama de prováveis alterações é esperada a partir de mudanças nos padrões de precipitação, incluindo aumento do número de eventos climáticos extremos, como secas severas, ondas de calor e ciclones tropicais (UNDP (B), 2011).

A geração de energia a partir de combustíveis fósseis em termos mundiais é apontada como uma das principais causas das alterações do clima no planeta. O fenômeno mais discutido é o efeito estufa, isto é, o aquecimento do planeta devido ao excesso dos GEE como o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), o vapor d'água, ozônio (O₃) óxido nitroso (N₂O), clorofluorcarbonos (CFC), hidrofluorcarbonos (HFC), perfluorcarbonos (PFC), e hexafluoreto de enxofre (SF₆) junto à atmosfera, proporcionando o aquecimento global, como pode ser visualizado na figura 6 para os gases monitorados pelo NOAA (2012), e detalhadamente na figura 7 quanto ao monitoramento de CH₄.

Destes, os três mais poluentes são o CO₂, CH₄ e N₂O, que juntos respondem atualmente por 98% das emissões de GEE. Os outros gases, CFC, HFC, PFC e SF₆ representam menos de 2%, mas suas emissões totais estão crescendo (OECD, 2012).

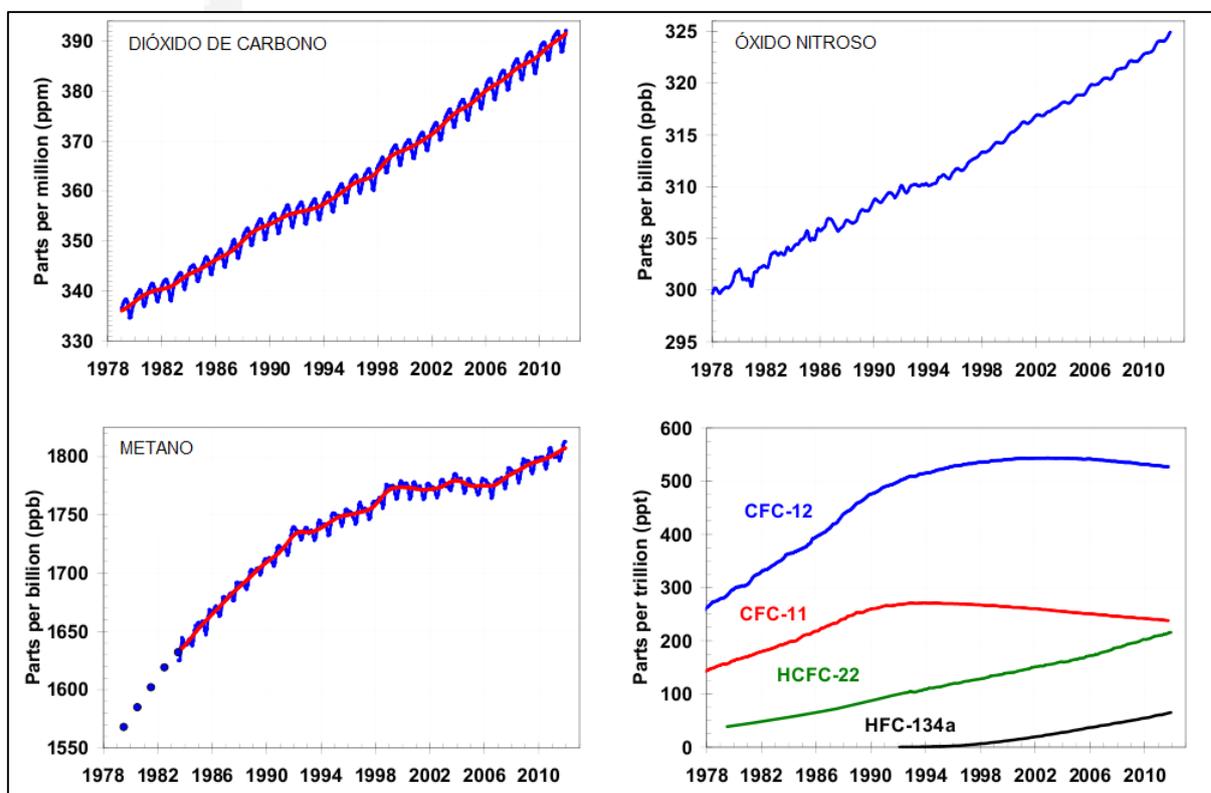
Em 2009, as emissões de CO₂ provenientes de fontes fósseis foram originárias em 43% pelo uso do carvão mineral, seguido respectivamente de 37% e 20% pelo uso de óleo e gás. Tal condição ocorreu principalmente devido ao desenvolvimento do bloco econômico composto pelo Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul (BRIICS), que é em grande parte dependente do uso intensivo de carvão para geração de energia (OECD, 2012).

Somente no Rio Grande do Sul em 2007, foram consumidos 8,88 milhões de toneladas equivalentes de petróleo de energia proveniente da queima de combustíveis derivados de petróleo, gás natural, carvão mineral e da biomassa, que juntos geraram 28,68 milhões de toneladas de CO₂. Observa-se, no entanto, que 62,65% do dióxido

de carbono gerado no Estado são provenientes do uso de combustíveis não renováveis (FEE, 2011).

Segundo a ONU (2011), a exploração de petróleo proporciona todos os anos, a queima de bilhões de dólares em gás natural, através da prática de queima do gás em plataformas e poços de petróleo em produção. As quantidades seriam equivalentes a 75% do volume anual exportado pela Rússia, ou a 25% do consumo dos Estados Unidos, proporcionando um impacto global estimado em cerca de 400 milhões de toneladas de CO₂, em emissões anuais.

Figura 6 - Monitoramento anual de GEE na atmosfera



Fonte: Adaptado pelo autor com base em NOAA (2012).

As tendências atuais em matéria de energia e emissões de CO₂ vão diretamente de encontro às advertências indicadas do IPCC, que recomenda a redução de emissões globais de CO₂ até 2050, em pelo menos 50% em relação aos níveis do ano 2000, com o objetivo de se conseguir limitar o aumento global da temperatura no longo prazo entre 2,0 °C e 2,4 °C. No entanto, estudos recentes sugerem que as alterações climáticas estão a ocorrer a um ritmo ainda mais rápido

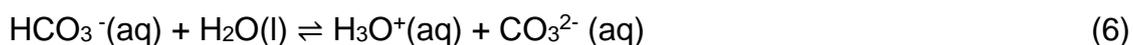
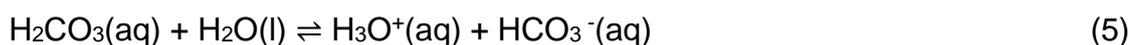
do que previsto anteriormente, e que mesmo o objetivo de 50% em 2050 poderá revelar-se insuficiente (IEA, 2010).

A partir do ingresso do CO₂ na atmosfera, as trocas gasosas com os elementos da biosfera terrestre e com a superfície dos oceanos são bastante aceleradas, proporcionando sua distribuição em centenas de anos junto a todos os reservatórios ativos, incluindo a biosfera terrestre e o fundo dos oceanos. Na atmosfera, o CO₂ é um gás quimicamente inerte, no entanto as trocas de CO₂ entre a atmosfera e a biosfera terrestre ocorrem principalmente através da fotossíntese e a respiração por plantas (HOLMEN, 2000).

Estes dois processos podem ser resumidos segundo as equações de fotossíntese (1) e de respiração (2).



No caso da fixação do CO₂ pelos oceanos, os mecanismos utilizados ocorrem através da dissolução do gás na água e por fotossíntese. A dissolução do CO₂ pode ser expressa pelas seguintes equações:



A espécie predominante irá depender do pH da água e das respectivas constantes de equilíbrio das reações. De modo aproximado, a 15°C e valores de pH abaixo de 5,0, prevalece o CO₂(aq), enquanto para pH acima de 10,5 prevalece o

CO_3^{2-} (aq). Para pH próximos a 8,0 praticamente só existe o íon HCO_3^- . No caso de oceanos, em que o pH da água está próximo a 8,0, a espécie solúvel predominante será, portanto, o íon bicarbonato (HCO_3^-) (BARROS, 2011).

O ciclo de carbono inorgânico no oceano é um dos mais importantes equilíbrios químicos marinhos e é responsável pelo controle do pH na água do mar. Dada a natureza alcalina da superfície oceânica, a água do mar é capaz de absorver grandes quantidades de CO_2 da atmosfera através de processos inorgânicos. No entanto, em decorrência do aumento do dióxido de carbono atmosférico, estima-se que entre 1752 e 2004 o pH da superfície oceânica tenha diminuído cerca 0,075, de 8,179 para 8,104. Embora essa diferença pareça pequena pelo tipo de escala utilizada, representa um aumento de cerca de 30% na concentração de íons H^+ , responsáveis direto pela acidificação, constituindo-se um importante desequilíbrio dos oceanos (MARTINS et al., 2012).

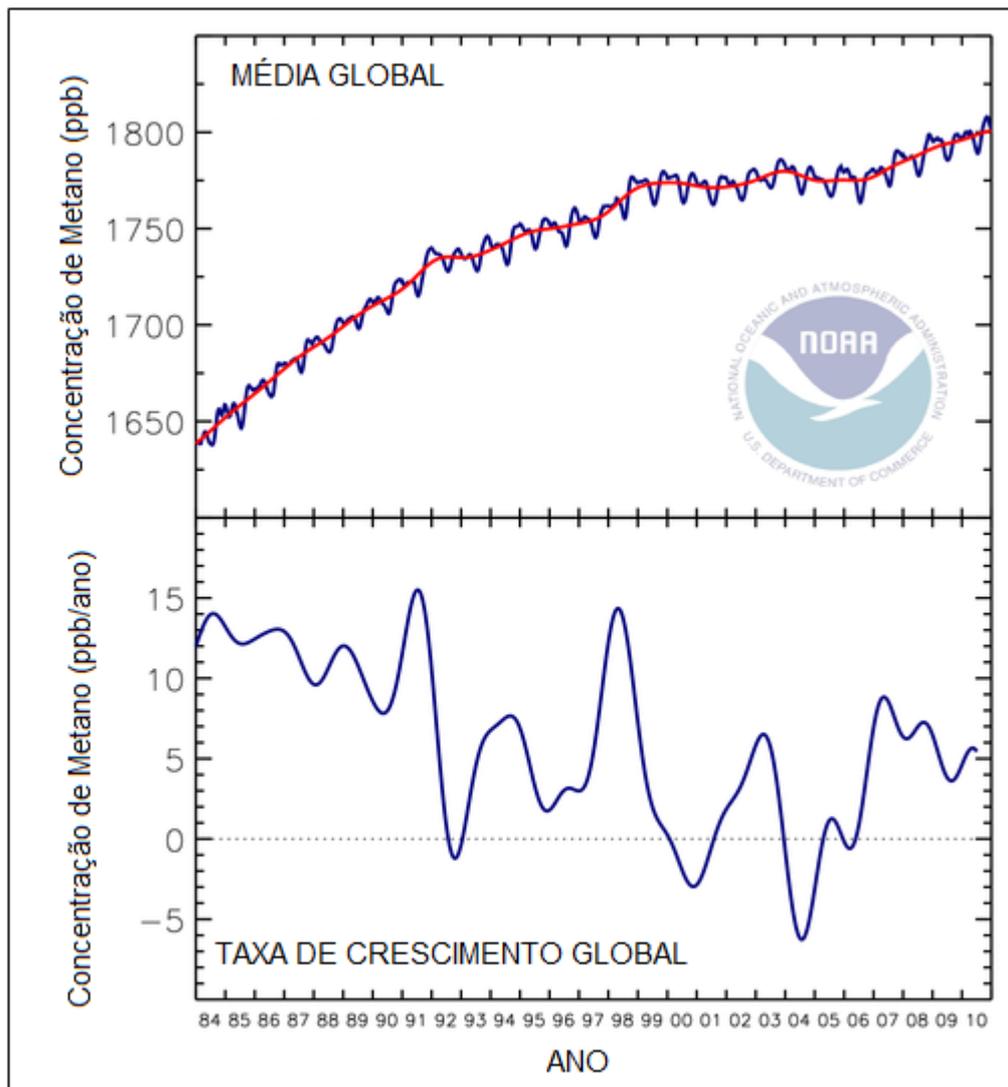
Junto a atmosfera, o aumento da concentração de gás carbônico proporciona maior absorção de fração da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, isto é, o retorno da radiação proveniente do Sol em direção ao espaço, no comprimento de onda do infravermelho, é absorvida e emitida de volta a superfície, dificultando seu direcionamento para o espaço e proporcionando um aumento da temperatura com reflexo no aquecimento da superfície terrestre (NOAA, 2012)

Neste sentido, o dióxido de carbono é o gás mais associado ao aquecimento global, pela grande absorção da radiação infravermelha. As moléculas de CO_2 presentes no ar, absorvem praticamente metade da radiação infravermelha térmica na região com comprimento de onda entre 14 e 16 μm . Somente o CO_2 chega a ser responsável por quase 50% do calor retido na atmosfera da Terra, daí o motivo de tanta preocupação na contenção da concentração desse gás (INPE, 2010).

No caso do gás metano, considerado o segundo maior contribuinte para o aquecimento global, sua participação colabora para mais de um terço do aquecimento global. Sendo até 25 vezes mais poluente do que o CO_2 e persistente por um período aproximado de 100 anos, o metano é emitido a partir de fontes antropogênicas e naturais, no entanto, mais de 50% das emissões globais de metano são oriundas de atividades humanas, como a produção de combustíveis fósseis, criação de animais, cultivo de arroz, queima de biomassa e disposição inadequada de resíduos sólidos

urbanos. As fontes naturais de metano incluem zonas húmidas, hidratos de gás e oceanos (NOAA, 2012).

Figura 7 - Monitoramento da concentração de CH₄ na atmosfera



Fonte: Adaptado pelo autor com base em NOAA (2012).

O metano e o monóxido de carbono (CO) podem ser considerados os sumidouros majoritários do radical OH[•], que por sua vez é responsável pela remoção de diversas espécies químicas da atmosfera terrestre. Desta forma, um aumento na concentração de um desses dois gases poderia reduzir a concentração do radical OH[•] e, portanto, a capacidade de oxidação em toda a atmosfera. Outra participação importante do metano está no ciclo de produção do ozônio em áreas queimadas (ALVALA, 2005).

Além de sua participação na química da atmosfera, o metano apresenta uma banda de absorção para a radiação infravermelha na região entre 7 e 8 μm do espectro eletromagnético, região onde a atmosfera apresenta uma maior transparência à radiação terrestre. Gases que possuem bandas de absorção nessa região do espectro podem alterar o balanço de radiação no sistema Terra atmosfera, já que parte da energia absorvida é devolvida para a superfície, contribuindo para um aquecimento secundário adicional (NOAA, 2012).

As alterações climáticas representam um risco para a sociedade, visto a ameaça aos elementos básicos da vida, como a produção de alimentos, o acesso à água, e o uso do solo. A inadequada atenção pode ter consequências sociais significativas para o bem estar humano, prejudicar o crescimento econômico e aumentar o risco de uma escala abrupta para o clima (OECD, 2012).

Sem um ambiente seguro, o desenvolvimento humano é impossível. Desta forma, tais mudanças apresentam o potencial de reverter o desenvolvimento conquistado, impossibilitando a redução da pobreza, da mortalidade infantil, e a sustentabilidade ambiental (UNDP (B), 2011).

O atual sistema de geração de energia baseada em combustíveis fósseis está na raiz da mudança climática. Estima-se que os custos em termos de adaptação decorrentes das alterações climáticas atinjam de US\$ 50 a 170 bilhões até 2030, metade dos quais deverão ser arcados pelos países em desenvolvimento (PNUMA, 2011).

Esse desafio presume responsabilidades diferenciadas, mas comuns a todas as nações do planeta. O Brasil, devido a sua importância econômica e sua liderança na geração de energia proveniente de fontes renováveis, possui um papel de protagonista na construção de uma economia de baixa intensidade de carbono. Desse modo, e em consonância com a Política Nacional sobre Mudança do Clima, os principais caminhos para redução das emissões de GEE no setor energético brasileiro sem sacrificar o desenvolvimento econômico, são a ampliação do uso de fontes renováveis de energia e a conservação ou uso de forma mais eficiente dos recursos energéticos (BRASIL (B), 2009).

2.4 O desenvolvimento de uma economia verde

Várias crises simultâneas iniciaram-se ou aceleraram-se durante a última década. Crises climáticas, de biodiversidade, de combustíveis, alimentos e água, e mais recentemente no sistema financeiro e econômico como um todo. O choque com o preço de combustíveis em 2008, e o aumento nos preços dos alimentos e de mercadorias, indicam fraquezas estruturais e riscos que continuam mal resolvidos. O aumento na demanda energética, previsto pela Agência Internacional de Energia, sugere uma dependência contínua do petróleo e outros combustíveis fósseis, além de custos de energia mais elevados, ao passo que a economia mundial sofre para recuperar-se e crescer (PNUMA, 2011).

Com relação à garantia do fornecimento de alimentos, não há um entendimento sobre a natureza do problema, nem soluções baseadas numa colaboração mundial sobre como alimentar uma população de nove bilhões de pessoas em 2050. Coletivamente, essas crises têm um impacto muito grande na nossa habilidade de promover a prosperidade e a redução da pobreza extrema (ONU, 2012).

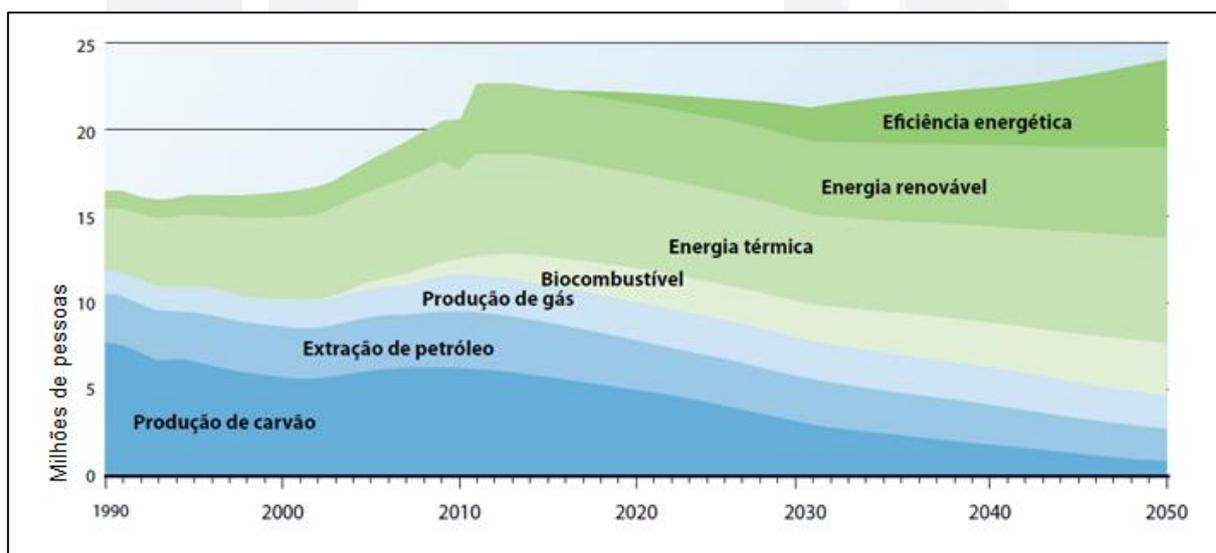
Apesar de essas crises terem várias causas, todas elas partilham do uso inadequado de capital. Durante as duas últimas décadas, muito capital foi empregado em pobreza, combustíveis fósseis e bens financeiros. No entanto pouco foi investido em energias renováveis, eficiência energética, transporte público, agricultura sustentável, proteção dos ecossistemas e da biodiversidade, e conservação da terra e das águas. De fato, a maioria das estratégias de crescimento e desenvolvimento econômico incentivou um rápido acúmulo de capital físico, financeiro e humano, mas à custa do esgotamento excessivo e por meio da degradação do capital natural (WWF, 2011).

A primeira constatação importante é a necessidade de mudança do nosso modelo de macroeconomia, para uma economia verde, condição atual transitória e que deve ser fomentada através de investimentos. Conforme dados do PNUMA (2011), a alocação de 1% do PIB mundial para o aumento da eficiência energética e para a expansão do uso de energia renovável, tende a fornecer energia competitiva e a geração de empregos.

Neste contexto, cerca de 2,3 milhões de pessoas nos últimos anos encontraram novos empregos no setor de energia renovável, como pode ser visualizado na figura 8, apesar de estes fornecem apenas dois por cento da energia primária global (UNEP, 2009).

A partir de 2002 até 2009, o total de investimentos em energias renováveis apresentou crescimento anual médio de 33%, orientado por países que não são membros da OCDE, cuja participação de investimento mundial em renováveis cresceu de 29% em 2007 para 40% em 2008, com o Brasil, China e Índia sendo responsáveis pela sua maioria. Destaca-se também a transformação da matriz energética com elevados subsídios para fontes renováveis desenvolvidos na Espanha, Itália, Alemanha e EUA, com vistas à promoção de energia eólica, fotovoltaica e da biomassa (PNUMA, 2011).

Figura 8 - Total de postos de trabalho no setor de energia, sob um cenário de investimento verde para o período de 1990 a 2050



Fonte: Adaptado pelo autor com base em PNUMA (2011).

Exemplo de política pública são as ações desenvolvidas na Alemanha, através da Agência Alemã de Energia (DENA) e do programa *Green Gas Grid*, onde cerca de 8800 plantas de biogás, incluindo biogás de aterros sanitários, agrícolas e plantas de tratamento de efluentes sanitários encontravam-se em operação até o final de 2012, contribuindo com a geração de 21,57 mil MWh/ano, além de 92 unidades operacionais

de purificação do biogás e obtenção de biometano para injeção na rede de gás natural e para uso em veículos movidos a GNV (DENA, 2013).

No caso do Brasil, que dispõe de recursos significativos para a exploração de fontes energéticas renováveis, como a eólica, biomassa, e fotovoltaica, incluindo grandes reservas de silício, a ampliação da capacidade de produção de energia a partir dessas fontes requer a realização de pesquisas e de investimentos para o desenvolvimento do parque tecnológico existente. O investimento nessa ampliação beneficiaria o país com a redução dos custos de produção, geraria conhecimento e empregos, além de contribuir para a expansão da oferta de energia, como no caso do uso de biomassa e de resíduos agroindustriais para a geração de energia (WWF, 2012).

2.5 Biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais

O Brasil possui, hoje, uma forte indústria produtora de proteína animal, graças aos investimentos realizados em organização, tecnologia e desenvolvimento de produtos, ao longo de pelo menos seis décadas, por cooperativas e indústrias chamadas de integradoras (EMBRAPA, 2004).

Em termos gerais, o agronegócio está baseado na agregação de valor pela transformação de grãos, como milho e soja, em carne, leite e ovos, por meio de um cenário nacional de forte crescimento na produção de proteína animal, tanto devido ao aumento da renda disponível para a população brasileira, quanto em outros países em processo de crescimento econômico (ITAIPU, 2009).

Neste contexto, o avanço tecnológico no setor produtivo agropecuário, proporcionado pela demanda de fontes de proteína para alimentação humana, tem ocasionado o rápido desenvolvimento do setor agroindustrial. Através da substituição de instalações convencionais por sistemas de criação automatizados, o alojamento de animais tem se intensificado e conseqüentemente a geração de resíduos. Tal situação pode ser visualizada na figura 9. O agronegócio passou a buscar nas instalações, as possibilidades de melhoria do seu desempenho, redução de

mortalidade e dos custos de produção, como uma forma de manter a competitividade, através da automatização completa dos seus processos de produção (AUGUSTO, 2007).

Nesta contextualização, a modernização do setor agropecuário vem acentuando a sua participação nos impactos provocados ao meio ambiente. A disposição final inadequada de dejetos animais tem se apresentado como uma etapa problemática, resultado da falta de planejamento por parte dos empreendimentos agropecuários quanto à gestão dos resíduos gerados (ITAIPU, 2009).

Figura 9 - Alojamento automatizado de aves para a produção de ovos



Fonte: O autor (2013).

Entre os diversos resíduos agroindustriais, a gestão dos dejetos oriundos da avicultura de postura merece atenção, já que as práticas adotadas para disposição do material não são adequadas, e na maioria das situações este resíduo é disposto em solo agrícola sem prévio tratamento (FIGUEROA, 2008).

Entre os diferentes tipos de esterco animal, o de aves poedeiras é um dos mais ricos em nutrientes, pois contém as dejeções líquidas e sólidas misturadas, de galinhas alimentadas com ração contendo alto teor de proteína. A soma dos teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) do esterco dessas aves é duas a três vezes maiores que o encontrado nas dejeções de mamíferos (KIEHL, 1985).

De acordo com Steil (2001) os dejetos de poedeiras são constituídos por substratos complexos contendo matéria orgânica particulada e dissolvida como polissacarídeos, lipídios, proteínas, ácidos graxos voláteis, elevado número de componentes inorgânicos, bem como alta concentração de micro-organismos patogênicos, todos de interesse na questão ambiental.

A disposição inadequada dos dejetos de aves proporciona toxicidade a animais e plantas, contaminações de solos, águas e mananciais, tornando necessário o emprego de processos que minimizem estes impactos. A biodigestão anaeróbia é exemplo de processo que pode ser aplicado como forma de tratamento dos dejetos, obtendo-se biogás e biofertilizante, além de significativa redução em emissão de GEE (EMBRAPA, 2000).

O biogás caracteriza-se, por ser uma mistura gasosa, composta primariamente de metano e dióxido de carbono, com pequenas quantidades de ácido sulfídrico e amônia, além de traços de hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono, carboidratos saturados e oxigênio. A concentração de sua composição oscila de acordo com alguns fatores, tais como a composição dos substratos de alimentação, a temperatura no interior dos biodigestores, características dos dejetos, relação carbono e nitrogênio da biomassa, faixa de pH e alcalinidade do meio. Destaca-se também o tempo de retenção hidráulica, intensidade dos sistemas de agitação dos reatores, bem como a presença de compostos inibidores como fatores relevantes do processo de biodigestão (BORJA, 2011; DEUBLIN et al., 2011).

O biogás, produzido a partir da digestão anaeróbia da matéria orgânica presente em efluentes, resíduos domésticos, industriais e agropecuários, representa uma fonte alternativa e renovável de energia cada vez mais utilizada em todo o mundo. Assim como outros mercados de energia renováveis, a introdução desta tecnologia se deu nos últimos 15 anos de maneira mais significativa através do fomento de governos europeus, principalmente na Alemanha por meio da estruturação da cadeia de

fornecedores e da criação de linhas de créditos para implantação de biodigestores industriais (DEUBLIN et al., 2011).

Biodigestores são estruturas hermeticamente fechadas que funcionam como reatores alimentados com biomassa, degradando materiais orgânicos complexos pela digestão anaeróbica, ou seja, sem a presença de oxigênio, produzindo compostos simples como metano e dióxido de carbono, além do lodo digerido ou biofertilizante, tal como demonstrado na figura 10 (SEADI et al., 2008).

China e a Índia por razões históricas são os países precursores no desenvolvimento de biodigestores. A China, em busca de fertilizantes para produzir alimentos para população, desenvolveu um tipo de biodigestor mais simples e econômico, enquanto a Índia, procurando suprir o déficit energético do país, desenvolveu um tipo de biodigestor mais sofisticado para uma melhor eficiência na geração do biogás (COLDEBELLA, 2006).

Figura 10 - Biodigestores anaeróbios em operação com resíduos de origem vegetal e animal localizados na Alemanha.



Fonte: O autor (2013).

No Brasil, a adoção de mantas plásticas para a construção de biodigestores nos últimos anos, os chamados biodigestores canadenses, reduziu significativamente seu custo, sendo a razão para o aumento de interesse nesta tecnologia para tratamento de dejetos, como pode ser visualizado na figura 11 (OLIVEIRA, 2006).

Figura 11 - Modelos de biodigestores confeccionados com manta plástica



Fonte: ITAIPU (2009).

2.6 Fundamentos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia pode ser considerada como um processo que ocorre em um ecossistema onde diversos grupos de microrganismo trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas (DEUBLEIN et al., 2011).

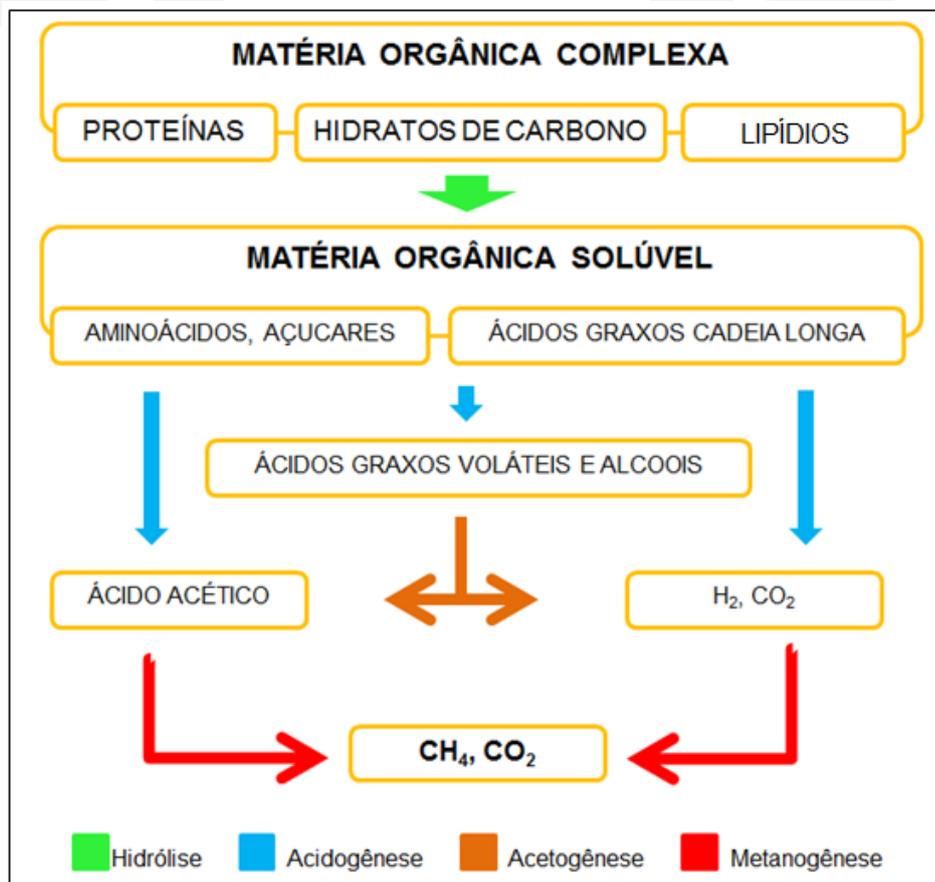
O processo de conversão da matéria orgânica e formação do biogás, pode ser subdividido em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, que devem estar perfeitamente coordenados entre si para que todo o processo se realize adequadamente (BORJA, 2011).

2.6.1 Hidrólise

O primeiro estágio é a hidrólise, em que compostos orgânicos complexos são decompostos em substâncias menos complexas.

Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar a matéria orgânica particulada, a primeira fase no processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise de materiais particulados complexos em materiais dissolvidos mais simples os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Esta conversão de materiais particulados em materiais dissolvidos é obtida através da ação de enzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Durante a hidrólise, polímeros tais como hidratos de carbono, lipídios, ácidos nucleicos e proteínas, são convertidos em glicose, glicerol, purinas e piridinas, conforme demonstrado na figura 12 (CARVALHO, 2010; COATS et al., 1996; DEUBLEIN et al., 2011, p. 337).

Figura 12 - Diferentes etapas durante a biodigestão anaeróbia



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Cantrel et al. (2008).

2.6.2 Acidogênese

Os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas em diversos compostos mais simples, os quais são então excretados pelas células. Os compostos produzidos incluem ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. Como os ácidos graxos voláteis são o principal produto dos organismos fermentativos, estes são usualmente designados de bactérias fermentativas acidogênicas (BORJA, 2011; CARVALHO, 2010; COATES et al., 1996; DEUBLEIN et al., 2011, p. 287).

2.6.3 Acetogênese

Já durante a acetogênese, bactérias são responsáveis pela oxidação dos produtos em substratos apropriados para as bactérias metanogênicas. Dessa forma, as bactérias acetogênicas fazem parte de um grupo metabólico intermediário que produz substrato para as metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato. De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas (DEUBLEIN et al., 2011).

2.6.4 Metanogênese

A etapa final no processo de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada pelas bactérias metanogênicas. As metanogênicas utilizam somente um limitado número de substratos, compreendendo o ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos principais,

sendo um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, e o segundo que produz metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono (CARVALHO, 2010; COATES et al., 1996; DEUBLEIN et al., 2011).

O biogás resultante consiste em aproximadamente de 50 a 75% de metano, e de 25 a 45% de dióxido de carbono, além de vapor d'água, amônia, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio em volumes menores. Entre as aplicações, destaca-se o emprego em caldeiras, turbinas e motores, os quais acoplados a geradores elétricos são capazes de produzir energia elétrica. O metano, também pode ser utilizado como matéria-prima para a síntese de uma série de compostos orgânicos, com destaque junto ao processo de obtenção de metanol (IEA, 2006; BRUIJSTENS et al., 2008, p. 5).

2.7 Biometano: obtenção e aplicações

Juntamente com a opção de geração de energia elétrica, uma das alternativas é o emprego do biogás como substituto do gás natural e como combustível veicular. Este gás é uma energia renovável, podendo ser transportado e aproveitado nas infraestruturas e pelos consumidores existentes de gás natural, da mesma forma que pode ser comprimido e utilizado como GNV em veículos movidos a gás natural disponíveis no mercado (SEADI et al., 2008).

No entanto, para ser utilizado como combustível veicular ou injetado a rede de gás natural, torna-se necessário realizar previamente a purificação do biogás através da remoção de CO₂ e de outros contaminantes. Entre os gases contaminantes presentes no biogás, destacam-se os compostos de enxofre como sulfetos e tióis, além de compostos oxidados como o sulfato e sulfito. O principal composto de enxofre presente no biogás é o H₂S, que apresenta reatividade com a maioria dos metais, sendo sua remoção essencial para prevenir a corrosão em compressores de gás, tanques de armazenamento e nos motores. Da mesma forma, altas concentrações de amônia são um problema para motores a gás, admitindo-se normalmente até 100 mg/Nm³ (DEUBLEIN et al., 2011; IEA, 2010; HULLU, 2008; GOULDING et al., 2013).

Compostos halogenados como tetracloreto de carbono, clorobenzeno, clorofórmio e trifluorometano, assim como siloxanos, apresentam-se de forma significativa em biogás oriundo de aterros sanitários, como resultado da volatilização direta de componentes dos resíduos sólidos. Já o gás carbônico deve ser removido com o intuito de aumentar o poder calorífico do gás, além de ampliar a capacidade de estocagem quando comprimido (ZHAO et al., 2010; IEA,2010).

Destaca-se que o vapor contido no biogás se combina com o sulfeto de hidrogênio originando ácido sulfúrico, o qual reduz a vida útil de motores e equipamentos, bem como a eficiência dos estágios de remoção de gás carbônico (FNR, 2010).

Com o propósito de se obter biometano a partir do biogás, uma variedade de processos que possuem aplicação em indústrias petroquímicas para a remoção de CO₂ do gás natural passaram a ser empregados em plantas de purificação de biogás, entre os quais a dessulfurização, a absorção física, absorção química, adsorção sobre uma superfície sólida, separação por membranas, separação criogênica e a conversão química (SEADI et al., 2008; GOULDING et al., 2013).

2.7.1 Dessulfurização

Existem diferentes processos para realizar a remoção do gás sulfídrico que podem ser classificados em biológicos, químicos e físicos. O processo ou a combinação de processos a ser adotada são determinados através da destinação de aplicação subsequente do biogás.

A dessulfurização biológica é frequentemente realizada no biodigestor na presença de oxigênio quando a bactéria *Sulfobacter oxydans* converte o sulfeto de hidrogênio em enxofre elementar, que em seguida é removido do reator por meio do biofertilizante. A conversão exige nutrientes que existem no biodigestor em quantidades suficientes. Como as bactérias são onipresentes, não precisam ser adicionadas. O oxigênio necessário é disponibilizado pela injeção de ar, por exemplo por meio de uma bomba de aquário ou outro tipo de mini compressor, sendo o ar

introduzido no biodigestor. A qualidade obtida é em geral suficiente para a queima do gás dessulfurizado em usinas de cogeração, que toleram até 200 mg/Nm³ de gás sulfídrico no biogás. Destaca-se que este tipo de tratamento não é adequado quando se visa obter biometano com qualidade equivalente ao gás natural, uma vez que as altas concentrações de nitrogênio e oxigênio dificilmente podem ser eliminadas, o que piora as propriedades comburentes do gás (UTTAMOTE, 2011).

Ao contrário da técnica de dessulfurização interna, o lavador de gás constitui o único processo biológico para o tratamento visando a qualidade de gás natural. O sistema de dois estágios é composto de uma coluna de lavagem recheada, onde a absorção do H₂S ocorre por meio de solução de soda cáustica diluída, e a regeneração da solução de lavagem com oxigênio do ar. Por meio da regeneração separada, evita-se a injeção de ar no biogás. Embora essa tecnologia permita a eliminação de grandes cargas de enxofre ela só é indicada para usinas com grandes vazões de gás ou elevadas cargas de H₂S em função da alta complexidade do equipamento exigido (SAUX et al., 2010).

Com referência aos processos químicos, a dessulfurização química é realizada no biodigestor e permite a obtenção de concentrações de H₂S entre 100 e 150 mg/Nm³. Através da adição ao biodigestor de compostos de ferro, o enxofre é ligado quimicamente ao substrato de fermentação, o que permite suprimir a liberação de sulfeto de hidrogênio. Para esta operação podem ser utilizadas substâncias químicas como cloreto férrico, cloreto ferroso e sulfato de ferro, com a adição recomendada de 33g de Fe por m³ de substrato em usinas de biodigestão que apresentam com carga inferior a 500 mg/Nm³ de H₂S (FNR, 2010).

Comumente também são empregadas técnicas de adsorção em carvão ativado, que utiliza o método da oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio na superfície do carvão ativado. É possível impregnar o carvão ativado para aumentar a velocidade da reação e melhorar a capacidade de carga, sendo usual o emprego do iodeto de potássio e o carbonato de potássio. O carvão ativado impregnado, portanto, não é indicado para a utilização com gases isentos de ar, já que a dessulfurização adequada exige a presença de vapor e oxigênio. No entanto, o carvão ativado dopado com permanganato de potássio pode ser utilizado também para biogás isento de ar (BIOGASMAX, 2010).

2.7.2 Secagem

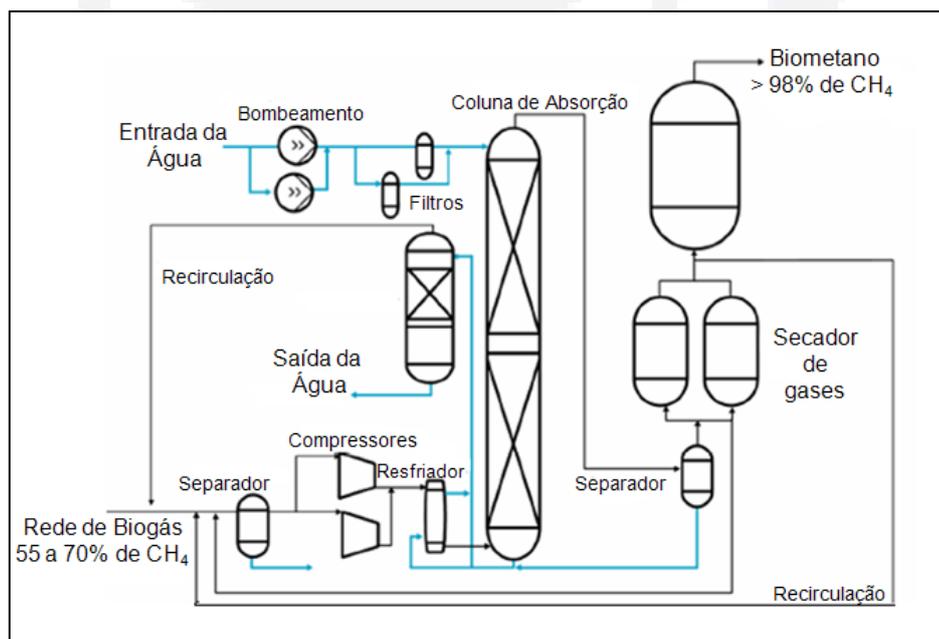
No biodigestor, a umidade relativa do biogás é de 100%, ou seja, completamente saturado. O vapor de água deve ser removido do biogás a fim de proteger os componentes de processamento de gás contra desgaste e danos, e para atender às exigências dos estágios de purificação (DEUBLEIN et al., 2011).

A remoção de água e secagem do biogás ocorre usualmente por meio da condensação, secagem por adsorção em gel de sílica ou em carvão ativado, ou por absorção por meio da desidratação através de glicol.

2.7.3 Lavagem por água

Entre os principais processos empregados para a purificação do biogás com o objetivo de obtenção de biometano, destaca-se o emprego de colunas de lavagem com água, conforme pode ser visualizado na figura 13.

Figura 13 – Diagrama do processo de purificação de biogás por lavagem com água



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Bekkering et al. (2010).

A lavagem com água é utilizada para remover o CO_2 e H_2S uma vez que estes gases são mais solúveis em água do que o metano. O processo consiste na pressurização do biogás e sua alimentação para o fundo de uma coluna de enchimento, enquanto a água é alimentada na parte superior, de modo que a absorção seja realizada em contracorrente (BEKKERING et al., 2010).

A água que sai da coluna com o CO_2 absorvido pode ser regenerada e utilizada novamente junto a coluna de absorção. A regeneração é obtida por despressurização, aquecimento ou por decapagem com ar em uma coluna semelhante, em processo análogo ao demonstrado na figura 14 (BEKKERING et al., 2010).

Figura 14 – Planta de purificação de biogás por lavagem com água



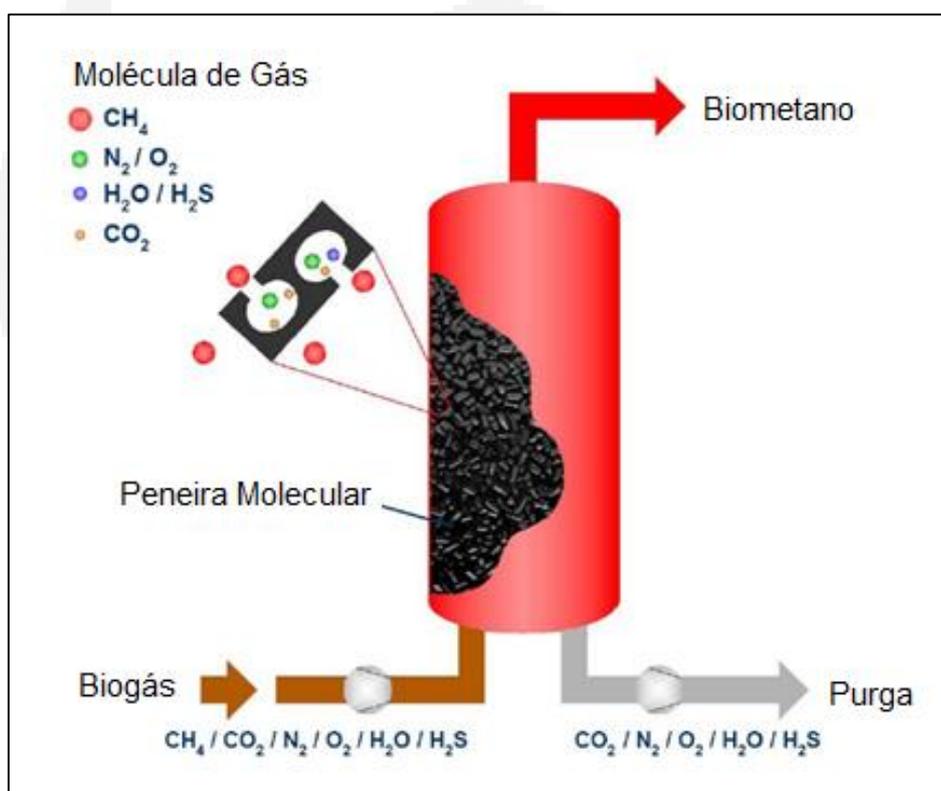
Fonte: O autor (2013).

2.7.4 Adsorção com modulação de pressão (PSA)

O uso de carvão ativado, peneiras moleculares de zeólitos e peneiras moleculares de carbono para a separação física de gás constitui a técnica de adsorção

com modulação de pressão conforme demonstrado na figura 15. Amplamente utilizada, essa tecnologia representa o atual estado da técnica, tendo sido adotada em inúmeros projetos sobretudo na Alemanha. Em sistemas de tratamento de biogás, são utilizados de quatro a seis adsorvedores conectados paralelamente, dependendo da duração de cada um dos quatro ciclos do processo: adsorção que compreende a recepção do vapor de H₂O e CO₂ a uma pressão entre 6 a 10 bar, dessorção através da depressurização, evacuação através de gás bruto ou tratado e novamente a pressurização do sistema. Essa configuração de equipamento proporciona concentrações de CH₄ de cerca de 97% em volume (NOZIC, 2011; FNR, 2010).

Figura 15 – Princípio de purificação de biogás através da técnica de PSA



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Saux et al. (2010).

O rendimento de metano pode ser elevado, com custo adicional, pela introdução de mais ciclos de aplicação e pela recirculação parcial do gás de exaustão do compressor. Se o sistema for utilizado adequadamente, os intervalos de manutenção dos adsorventes são praticamente infinitos, desde que o gás bruto não contenha enxofre e seja seco. Caso contrário, água, sulfeto de hidrogênio e eventualmente outros componentes secundários seriam adsorvidos nas peneiras

moleculares de carbono, reduzindo permanentemente a capacidade de separação da PSA ou até mesmo causando a sua parada (SAUX et al., 2010).

Em comparação com os demais processos, a energia total consumida é relativamente baixa, embora a demanda de eletricidade seja relativamente alta em função da alternância da pressão. Outra vantagem é a vocação desse processo para aplicações da pequena escala. A principal desvantagem da PSA são as perdas de metano relativamente altas no fluxo de exaustão, em aproximadamente 1 a 5% (FNR, 2010).

2.7.5 Lavagem química

O tratamento com aminas é uma técnica de absorção química em que o biogás despressurizado entra em contato com uma solução de lavagem que absorve o dióxido de carbono. Os meios de lavagem normalmente utilizados para a separação do CO₂ são a monoetanolamina (MEA) em processos de baixa pressão com a finalidade de extrair somente o CO₂, e a dietanolamina (DEA) em processos de alta pressão sem regeneração (DEUBLEIN et al., 2011). A figura 16 apresenta sistema de separação de CO₂ que faz uso de MEA em modo experimental.

Figura 16 – Planta de purificação de biogás através da técnica de MEA



Fonte: O autor (2013).

Para a remoção de CO₂ e H₂S, são utilizadas a metildietilamina (MDEA) ou a trietanolamina (TEA). Para recuperar o agente de lavagem, são instaladas fases de dessorção e regeneração a jusante da fase de absorção. Na recuperação, é utilizado normalmente o vapor de água. Isso exige uma elevada quantidade de energia térmica, o que significa uma grande desvantagem desse processo. O grande potencial de otimização dessa tecnologia, portanto, reside no uso de técnicas sofisticadas de utilização do calor. Além disso, o consumo contínuo de solvente pela regeneração incompleta é uma desvantagem notável. Por outro lado, o tratamento de gás com aminas tem a vantagem de proporcionar ótima qualidade ao gás tratado, proporcionando concentrações de metano superiores a 99% e um escape de metano inferior a 0,1% (UTTAMOTE, 2011; IEA, 2006).

2.7.6 Processo de membranas

O processo de separação por membranas é relativamente novo para o tratamento de biogás e ainda encontra-se em desenvolvimento, conforme pode ser visualizada na figura 17.

Figura 17 – Planta piloto de purificação de biogás através de membranas



Fonte: O autor (2013).

O processo de membrana realiza a separação do metano e demais componentes do gás com base nas diferentes velocidades de difusão que as diferentes moléculas de gás apresentam em função do seu tamanho. Por causa do seu tamanho reduzido, a molécula de metano se difunde mais rapidamente pela maioria das membranas que o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio. A pureza do gás pode ser ajustada pelo tipo de membrana, a superfície da membrana, a velocidade do fluxo e o número de estágios de separação (IEA, 2006; NOZIC, 2011).

2.7.7 Separação criogênica

O tratamento criogênico de gás abrange a retificação, que origina o CO₂ líquido, e a separação a temperaturas baixas, que ocasiona o congelamento do CO₂. Ambos os processos são bastante complexos e exigem a prévia dessulfurização e secagem do gás. O maior problema é o elevado consumo de energia. A alta qualidade do gás que se pode obter e as pequenas perdas de metano justificam o aprimoramento futuro dessa tecnologia (DEUBLEIN et al., 2011).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O presente capítulo descreve a metodologia empregada para a avaliação do processo produtivo, dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biogás e do biometano obtido através da purificação em meio aquoso, com vistas a análise dos padrões legais estabelecidos pela Portaria N° 16 da ANP.

3.1 Descrição do sistema de produção de biogás

Localizada em Montenegro (RS), a usina de compostagem demonstrada na figura 18, processa desde 1994 distintos resíduos agroindustriais e os transforma em biofertilizante e em composto orgânico, solucionando um grave problema ambiental para muitas empresas localizadas na região sul do Brasil.

Entre os principais resíduos processados destaca-se a presença de resíduos de ovos não eclodidos, esterco de animais, fibras vegetais, borras orgânicas, resíduos hortifrutigranjeiros, lodos de processos agroindustriais, resíduos de cervejarias, laticínios, frigoríficos, usinas de biodiesel, processadoras de arroz, papéis, frutas, bebidas e outros resíduos apresentados na figura 19.

No entanto, foi a partir de 2011, que os resíduos agroindustriais de interesse potencial para a produção de biogás passaram a ser pesquisados através do processo de biodigestão anaeróbia e consequente obtenção de biometano.

Figura 18 – Usina de compostagem de resíduos agroindustriais



Fonte: Cooperativa Ecocitrus (2013).

Considerando-se a existência de unidade experimental para produção de biogás a partir resíduos agroindustriais mixados com dejetos de aves poedeiras, localizada junto a usina de compostagem, a qual possui protocolos de pesquisa e extensão com o Laboratório de Biorreatores do Centro Universitário UNIVATES, realizou-se a coleta de amostras, de dados laboratoriais e operacionais para a avaliação da composição do biogás, do biometano, e para a interpretação de variáveis do processo de purificação.

Figura 19 – Distintos resíduos agroindustriais empregados para a geração de biogás



Fonte: Consórcio Verde Brasil (2014).

A unidade experimental faz uso de diversos substratos orgânicos, os quais alimentam dois reatores anaeróbios com volume total de 1.200 m³, com produção estimada de 100 Nm³/h de biogás, conforme figura 20.

Figura 20 - Unidade experimental de produção de biogás



Fonte: Consórcio Verde Brasil (2014).

3.2 Descrição do sistema de produção de biometano

Conforme figura 21, a unidade experimental emprega a técnica de lavagem por água para purificação do biogás e obtenção de biometano. O sistema possui regulagem de compressão (fase gás) e controle da temperatura da lavagem do gás (fase líquida).

Figura 21 – Sistema experimental de purificação de biogás por lavagem com água



Fonte: Consórcio Verde Brasil (2014).

O processo de purificação encontra-se ajustado para operação de biogás com 10 bar de pressão junto ao sistema de compressão, além de possuir sistema de refrigeração para a água empregada na coluna de lavagem dos gases.

Os dados operacionais quanto a pressão dos gases e temperatura da água de lavagem da unidade de purificação foram coletados junto aos instrumentos de controle com registros realizados pela unidade experimental, visualizado na figura 22.

Figura 22 – Instrumentos de controle do sistema de purificação



Fonte: o autor (2014).

3.3 Amostragem

A coleta das amostras de biogás e de biometano foram realizadas junto ao sistema de purificação, demonstrado na figura 23, em quatro momentos submetidos a distintas condições operacionais para o período compreendido entre os dias 25/06/2013 a 09/07/2013.

Figura 23 – Ponto de amostragem do biometano



Fonte: Consórcio Verde Brasil (2013).

Para a coleta das amostras de biogás e de biometano foram utilizadas bolsas plásticas específicas para gases que apresentam boa estabilidade para uma grande variedade de compostos orgânicos. As bolsas são fabricadas pela empresa SKC Inc. com quatro camadas em Tedlar e volume de dois litros, como pode ser visualizado na figura 24.

Figura 24 - Bolsas plásticas com amostras de biogás



Fonte: o autor (2013).

As coletas das amostras foram realizadas através da conexão da válvula do bag ao ponto de amostragem sendo que o preenchimento do volume do bag ocorreu por compensação da diferença de pressão, tal qual como demonstrado na figura 25. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixas de isopor a temperatura ambiente e encaminhadas para análise de composição.

Figura 25 - Procedimento de coleta de amostras de biogás e biometano



Fonte: o autor (2013).

3.4 Determinação dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biogás e biometano

A determinação dos constituintes do biogás e do biometano realizada pelo Laboratório do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), expressou a concentração em % mol/mol em conformidade com a Portaria N° 16 da ANP para a concentração de metano, etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, hexano, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, i-mercaptana, n-mercaptana, etil mercaptana, terc-butil mercaptana, sulfeto de carbonila e tetrahidro tiofeno. Também foi realizado o cálculo para o índice de Woobbe, densidade, densidade relativa e poder calorífico superior.

Figura 26 – Cromatógrafo para determinação de gases por cromatografia gasosa



Fonte: CTGAS-ER (2013).

Os ensaios de determinação dos constituintes foram realizados com base na ABNT NBR 14903, através da determinação da composição química por cromatografia em fase gasosa. Neste método, o cromatógrafo foi calibrado com uma mistura padrão de referência de composição conhecida, sob condições analíticas idênticas. A composição da amostra foi calculada utilizando-se os fatores de resposta obtidos na calibração. Para a determinação das propriedades físico-químicas, foi utilizada a norma ABNT NBR 15213 para o cálculo de determinação do poder

calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe, a partir da composição molar do gás obtida por cromatografia gasosa.

Figura 27 – Equipamento de determinação de gases constituintes utilizado pelo laboratório da unidade experimental



Fonte: o autor (2013).

A análise de constituintes do gás executada pela unidade experimental, fez uso de analisador portátil para determinação da concentração de metano, oxigênio, gás sulfídrico e dióxido de carbono, utilizando-se o equipamento Oriun Plus, fabricado pela empresa MSA AVER GmbH.

3.5 Avaliação do enquadramento legal do biometano

Com base nos resultados contidos nos certificados emitidos pelo Laboratório do CTGAS-ER, realizou-se a avaliação da qualidade do biometano e seu enquadramento aos padrões legais previstos na Portaria N° 16 da ANP.

Os resultados de análise dos gases constituintes e dos parâmetros físico-químicos foram avaliados através da comparação com a especificação requerida pela legislação vigente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de composição química e as propriedades físico-químicas do biogás e do biometano, bem como as condições operacionais de pressão e temperatura observadas junto ao sistema de purificação, e o enquadramento do biometano aos requisitos legais previstos pela ANP.

4.1 Caracterização dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biogás

O biogás coletado junto a unidade experimental e analisado através do equipamento Oriun Plus, apresentou composição de constituintes conforme tabela 4, para as datas e momentos amostrados.

Os resultados nas amostras de biogás, para a concentração de metano, oxigênio e gás carbônico, apresentam similaridade com os dados apresentados na tabela 5 por Deublein et al. (2011), quanto a composição de biogás originário de sistemas de tratamento de resíduos agroindustriais na Alemanha. Destaca-se que a referência quanto a concentração de H_2S no biogás, com valores usuais entre 500 a 8000 mg/Nm^3 , demonstrou resultados entre 162 e 212 mg/Nm^3 de H_2S .

Tabela 4 – Resultados da composição do biogás obtidos através da leitura no equipamento Oriun Plus

Data	Hora	CH ₄ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (mg/Nm ³)
25.06.13	11:25	79,0	0,5	20,5	165,0
	11:30	78,0	0,5	21,5	173,0
	11:35	78,0	0,5	21,5	168,0
	11:40	78,0	0,5	21,5	182,0
	11:45	78,0	0,6	21,4	162,0
	11:55	79,0	0,6	20,4	177,0
	12:00	78,0	0,6	21,4	174,0
	12:05	78,0	0,5	21,5	180,0
	12:10	79,0	0,6	20,4	165,0
	12:15	78,0	0,6	21,4	166,0
	12:20	78,0	0,6	21,4	172,0
	12:25	78,0	0,6	21,4	182,0
	26.06.13	11:25	80,0	0,4	19,6
11:30		78,0	0,4	21,6	187,0
11:35		79,0	0,6	20,4	180,0
11:40		80,0	0,5	19,5	185,0
11:45		80,0	0,5	19,5	189,0
11:55		80,0	0,4	19,6	193,0
12:00		79,0	0,5	20,5	182,0
12:05		79,0	0,6	20,4	177,0
12:10		80,0	0,4	19,6	192,0
12:15		80,0	0,5	19,5	184,0
12:20		79,0	0,5	20,5	188,0
12:25		80,0	0,5	19,5	195,0
02.07.13		11:25	77,0	0,6	22,4
	11:30	75,0	0,6	24,4	204,0
	11:35	78,0	0,6	21,4	211,0
	11:40	76,0	0,6	23,4	211,0
	11:45	77,0	0,5	22,5	208,0
	11:55	74,0	0,4	25,6	203,0
	12:00	75,0	0,4	24,6	212,0
	12:05	78,0	0,5	21,5	200,0
	12:10	77,0	0,3	22,7	202,0
	12:15	74,0	0,5	25,5	208,0
	12:20	75,0	0,6	24,4	195,0
	12:25	78,0	0,6	21,4	207,0
	09.07.13	11:25	76,0	0,5	23,5
11:30		78,0	0,5	21,5	184,0
11:35		77,0	0,5	22,5	189,0
11:40		75,0	0,5	24,5	193,0
11:45		77,0	0,4	22,6	182,0
11:55		78,0	0,6	21,4	185,0
12:00		81,0	0,5	18,5	187,0
12:05		76,0	0,6	23,4	188,0
12:10		83,0	0,4	16,6	188,0
12:15		80,0	0,5	19,5	193,0
12:20		80,0	0,4	19,6	182,0
12:25		78,0	0,5	21,5	187,0

Tabela 5 – Composição usual do biogás originário de sistemas de digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais

Componente	Fórmula	Unidade	Concentração
Metano	CH ₄	%	45,0 – 80,0
Dióxido de Carbono	CO ₂	%	20,0– 55,0
Monóxido de Carbono	CO	%	< 0,2
Nitrogênio	N ₂	%	0,01 – 5,0
Oxigênio	O ₂	%	0,01 – 2,0
Hidrogênio	H ₂	%	0,01 – 0,5
Sulfeto de Hidrogênio	H ₂ S	mg/Nm ³	500 – 8.000
Tiol	C _n SH _n	mg/Nm ³	0,1 - 30

Fonte: Adaptado pelo autor com base Deublein et al. (2011).

As amostras de biogás encaminhadas para determinação de constituintes junto ao Laboratório do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), apresentaram resultados conforme tabela 6. Destaca-se que a metodologia empregada realiza uma varredura para diferentes hidrocarbonetos característicos de poços de exploração de gás e petróleo. Optou-se por encaminhar amostras ao CTGAS-ER, tendo em vista ser o único laboratório credenciado e homologado para determinação de constituintes e contaminantes de gás natural.

Os resultados apresentados na tabela 6 expressam a média de três leituras. As propriedades físico-químicas foram calculadas a partir da composição molar da amostra, conforme norma ABNT NBR 15213/08, na condição de gás real à 20 °C e 101,325 kPa.

Observa-se que a indicação de 79,72% de CH₄ para leitura via cromatografia, apresentou similaridade de resultado para a média de 79,50% de CH₄ nas leituras realizadas com o equipamento Oriun Plus.

De forma análoga, os resultados de O₂ e CO₂ apresentaram-se similares em ambas metodologias empregadas.

Em geral, o biogás contém nitrogênio e oxigênio numa proporção de 4:1 (DEUBLEIN et al. 2011). Ambos os componentes são introduzidos quando existe a injeção de ar para a remoção de H₂S. Pequenas quantidades de ar também podem ingressar no biogás se os tubos de gás não estiverem completamente apertados. Para a amostra analisada identificou-se proporção de 1,3 : 1.

Tabela 6 – Resultados da composição do biogás obtidos através da leitura em cromatografia em fase gasosa junto ao CTGAS-ER

Componente	Fórmula	Unidade	Concentração
Metano	CH ₄	%	79,72
Etano	C ₂ H ₆	%	0,00
Propano	C ₃ H ₈	%	0,00
N-Butano	C ₄ H ₁₀	%	0,00
I-Butano	C ₄ H ₁₀	%	0,00
N-Pentano	C ₅ H ₁₂	%	0,00
I-Pentano	C ₅ H ₁₂	%	0,00
Hexano	C ₆ H ₁₄	%	0,00
Nitrogênio	N ₂	%	0,88
Oxigênio	O ₂	%	0,66
Dióxido de carbono	CO ₂	%	18,74
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	mg/Nm ³	< 1,00
Isopropil mercaptana	IPM	mg/Nm ³	< 3,00
Normal propil mercaptana	NPM	mg/Nm ³	< 3,00
Etil mercaptana	EtSH	mg/Nm ³	< 2,00
Terc-butil mercaptana	TBM	mg/Nm ³	< 3,00
Sulfeto de carbonila	COS	mg/Nm ³	< 2,00
Tetrahydro tiofeno	THT	mg/Nm ³	< 3,00

Observa-se também significativa diferença de resultado quanto a presença de H₂S no biogás, visto que a determinação de compostos de enxofre por cromatografia apresentou resultado inferior ao limite de detecção do equipamento.

Tal fato decorre do ponto de amostragem do biogás. Enquanto o biogás analisado através do equipamento portátil foi coletado previamente a passagem pelo sistema de dessulfurização, a amostra encaminhada ao CTGAS-ER foi coletada após passagem pela torre de remoção de compostos de enxofre.

Similaridade de resultado pode ser constatado quando é analisada a tabela 7 que apresenta os registros de análise da H₂S para períodos prévios a dessulfurização e pós dessulfurização, através de análise realizada pelo equipamento Oriun Plus.

Tabela 7 – Acompanhamento da remoção de H₂S junto ao sistema de dessulfurização através do analisador Oriun Plus

Data	H₂S mg/Nm³ Biogás	H₂S mg/Nm³ Biogás após Dessulfurização
01.07.13	165,0	0,0
03.07.13	94,0	0,0
04.07.13	133,0	0,0
05.07.13	340,0	0,0
08.07.13	180,0	0,0
09.07.13	90,0	0,0
10.07.13	155,0	0,0
11.07.13	300,0	0,0
12.07.13	260,0	0,0
15.07.13	288,0	0,0
16.07.13	350,0	0,0
17.07.13	264,0	0,0
18.07.13	200,0	0,0
19.07.13	195,0	0,0
22.07.13	80,0	0,0

Tal como esperado, a ausência de quantificação para etano, propano, butano, pentano e hexano apresentados na tabela 6, diz respeito ao emprego da metodologia para amostras de gás natural e da não geração destes gases através do processo de biodigestão anaeróbia.

Com relação as propriedades físico-químicas, Deublein et al. (2011) apresentam na tabela 8 os resultados de amostras de biogás provenientes de sistemas de biodigestão de resíduos agroindustriais e de aterros sanitários localizados na Alemanha, em similaridade aos resultados apresentados na tabela 9 para a amostra de biogás da unidade experimental avaliada pelo CTGAS-ER.

O poder calorífico superior de 29,6 MJ/Nm³ da amostra de biogás demonstrou resultado em concordância com Deublein et al. (2011), que referencia valores entre 18,0 a 30,0 MJ/Nm³ para biogás produzido a partir de resíduos agroindustriais.

Quando se trata de sistemas de combustão, a energia liberada pelo combustível durante a queima é denominada poder calorífico. O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma quantidade do mesmo, podendo esta ser medida em unidade de massa ou volume (HALOUA, 2012).

Segundo Azevedo (2000), o poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) para biogás, apresenta faixas de variação entre 17 a 37 MJ/Nm³ (PCS) e 15 a 34 MJ/Nm³ (PCI). Define-se poder calorífico superior o poder calórico da combustão que resulta água na fase de vapor e poder calorífico inferior que resulta em água na fase líquida.

Tabela 8 – Referências físico-químicas para biogás

Características	Unidade	Biogás Resíduos Agroindustriais	Biogás Aterro Sanitário
Poder calorífico superior	MJ/Nm ³	18,0 – 30,0	18,0 – 22,0
Densidade relativa	---	0,9	1,1
Densidade	kg/Nm ³	1,2	1,3
Índice de Wobbe	MJ/Nm ³	---	---

Fonte: Adaptado pelo autor com base Deublein et al. (2011).

O poder calorífico do biogás depende da porcentagem CH₄ nele existente. Segundo Kaltschmitt et al. (2009), o metano puro em condições normais de pressão a 101,325 kPa e temperatura de 0 °C, possui poder calorífico equivalente a 35,6 MJ/Nm³. Desta forma, quanto mais elevada for a concentração de metano presente no biogás, mais elevado será seu poder calorífico e menor será sua densidade.

A densidade é um parâmetro útil para projetos de equipamento, armazenamento e compressão do biogás (IEA, 2006).

Tabela 9 – Características físico-químicas do biogás

Características	Unidade	Biogás Unidade Experimental
Poder calorífico superior	MJ/Nm ³	29,6
Densidade relativa	---	0,7
Densidade	kg/Nm ³	0,9
Índice de Wobbe	MJ/Nm ³	34,3

O índice de Wobbe é uma medida do conteúdo energético de um gás, medido com base no seu poder calorífico por unidade de volume a pressão e temperatura padrão, utilizado como indicador da interoperabilidade de equipamentos. O índice é necessário para classificar o biometano perante a Portaria ANP N° 16.

Particularmente para gases com composição similar, o índice de Wobbe é um bom indicativo do desempenho de combustão e está relacionado ao rendimento de consumo do gás diante de determinada aplicação.

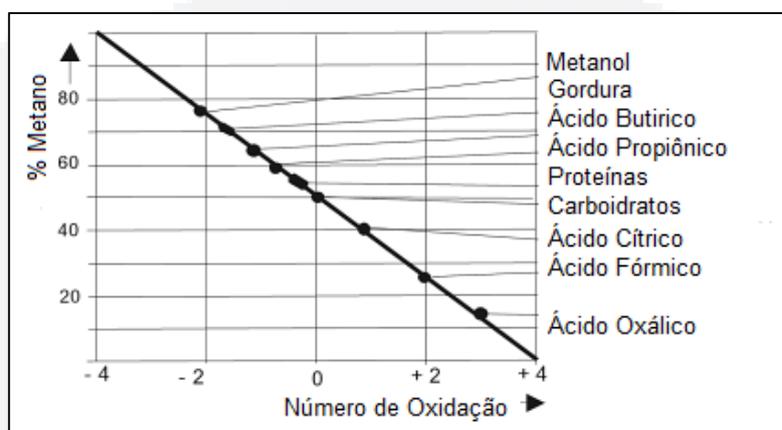
A composição do gás, referindo-se principalmente para a relação de dióxido de carbono para metano, segundo Kaltschmitt et al. (2009), depende dos seguintes fatores:

a) a adição de hidrocarbonetos de cadeia longa: a adição de, por exemplo, materiais ricos em gordura, pode ajudar a melhorar a qualidade do gás. No entanto deve-se prever que as quantidades sejam razoáveis e não elevadas para evitar a acidez do meio.

b) o número de átomos de carbono no substrato: como demonstrado na figura 28, o conteúdo de metano aumenta com um número maior de átomos de carbono no substrato.

c) tempo de exposição: em geral, a decomposição anaeróbia de biomassa melhora com o maior tempo de exposição ou retenção ao processo. Para o fim do tempo de retenção, o volume de metano aumenta, principalmente devido a desativação da hidrólise e liberação de gás carbônico.

Figura 28 – Correlação entre o teor de metano no biogás e o número de oxidação



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Deublein et al. (2011).

d) A ativação do material: o processo de fermentação realiza-se muito mais rapidamente e de modo mais uniforme se o material no biodigestor estiver homogêneo e inoculado. Se esta condição existir, o tempo de exposição poderá ser reduzido.

e) A estrutura do substrato: se o substrato é bem fechado e possui lignina, o tipo de desintegração do substrato torna-se importante. A estrutura deve ser rompida ou desfibrada, em vez de corte.

f) Teor de líquido no biodigestor: um teor mais elevado de líquido no biodigestor resultará em uma concentração mais elevada de CO₂ dissolvido em água, reduzindo o nível de CO₂ na fase gasosa.

g) A temperatura durante o processo: quanto maior a temperatura durante o processo de fermentação, mais baixa é a concentração de CO₂ dissolvido na água.

h) A pressão: uma pressão mais elevada conduz a uma elevada concentração de CO₂ dissolvido na água. Isto pode influenciar a qualidade do gás de uma forma

positiva, quando o material a partir do fundo do biodigestor é removido, removendo-se também parcela de CO₂ presente no substrato.

Existindo a relação entre a qualidade do biogás e a composição de constituintes no substrato submetido à digestão anaeróbia, avaliou-se o substrato utilizado pela unidade experimental para a alimentação dos biodigestores, sendo que os resultados são os apresentados na tabela 10. As amostras foram analisadas pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Tabela 10 – Composição usual do substrato de alimentação do sistema de biodigestão anaeróbia

Determinação *	Unidade	Resultado
Carbono orgânico	% (m/m)	40,00
Nitrogênio (TKN)	% (m/m)	2,10
Fósforo total	% (m/m)	2,00
Potássio total	% (m/m)	2,40
Cálcio total	% (m/m)	5,40
Magnésio total	% (m/m)	0,70
Enxofre total	% (m/m)	0,30
Sódio total	% (m/m)	2,50

* Resultados expressos na amostra seca a 65 °C

Para que no interior de um biodigestor ocorra uma fermentação estável, o equilíbrio entre os nutrientes é indispensável. O conhecimento da composição química e do tipo de biomassa utilizado é muito importante, pois pode-se corrigir eventuais desvios de processo através da suplementação de biomassas ou com ativadores químicos (EMBRAPA, 2004).

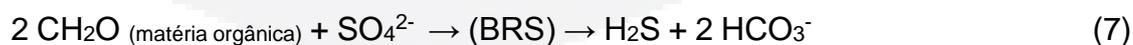
Sabe-se que a célula contém dióxido de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fosfato, sulfeto, potássio, cálcio, magnésio e ferro, além de outros minerais como manganês, molibdênio, zinco, cobre, cobalto, níquel. Neste sentido, um adequado nível de atividade celular demandará uma proporção ideal de todos os

nutrientes a fim manter a composição elementar da biologia celular (KALTSCHMITT et al., 2009).

A relação C : N (carbono : nitrogênio) é um fator relevante, pois todos os organismos vivos necessitam de nitrogênio para sintetizar proteínas, devendo existir uma correta proporção entre o carbono e o nitrogênio. Na ausência desta relação ideal, a atividade celular será reduzida e conseqüentemente a geração de biogás. Considera-se como referência a razão C : N de 16-25 : 1 no substrato. No entanto, esta é apenas uma indicação (DEUBLEIN et al., 2011).

O substrato em uso para a geração de biogás na unidade experimental, apresentou relação C : N de 19 : 1, em conformidade com o indicado por Deublein et al. (2011).

Com relação a geração de H₂S, os mecanismos de produção necessitam de uma fonte de enxofre, tais como sulfato solúvel (SO₄²⁻), sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄), um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxirredução. No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a reação (7) (MAINIER, 2005).



Como mencionado acima, a concentração de H₂S pode ser mais elevada quando uma proteína rica em sulfato é usado. Alguns substratos ricos em sulfato incluem vinhaça, macroalgas e efluentes da indústria de papel e alimentos segundo Deublein et al. (2011).

O substrato de alimentação dos biodigestores apresentou 0,30% m/m de enxofre. Tal concentração deriva principalmente da presença de enxofre total presente no esterco de aves poedeiras empregado na formulação do substrato, conforme

previsto por Koch (2010), quando identificou a presença de 0,32% m/m de enxofre no dejetos de aves poedeiras.

O sulfeto de hidrogênio é geralmente formado por bactérias que tem a capacidade de reduzir o sulfato presente no digestor. Estas bactérias estão presentes no digestor e competem com as bactérias formadoras de metano para o mesmo substrato, reduzindo a formação de biogás. É complexo de mitigar o desenvolvimento simultâneo de bactérias redutoras de sulfato, mesmo se o biogás contém quantidades relativamente altas de sulfeto de hidrogênio já que a taxa global de produção de metano não é diretamente afetada. Da mesma forma, a taxa de geração de H₂S pode oscilar bruscamente durante o dia (BIOENERGY, 2014).

O sulfeto de hidrogênio no biogás afeta significativamente a vida útil da rede juntamente com todas as outras instalações para a utilização de biogás. H₂S é extremamente reativo e forma ácido sulfúrico na presença de umidade. O ácido sulfúrico formado é muito agressivo para equipamentos ferrosos e pode oxidar tubulações, tanques de armazenamento de gás e equipamentos. Outro aspecto que torna o sulfeto de hidrogênio indesejável ocorre quando o H₂S presente no biogás é queimado, convertendo-se em óxidos de enxofre, que tende a acidificar o óleo de motor (DEUBLEIN, 2011).

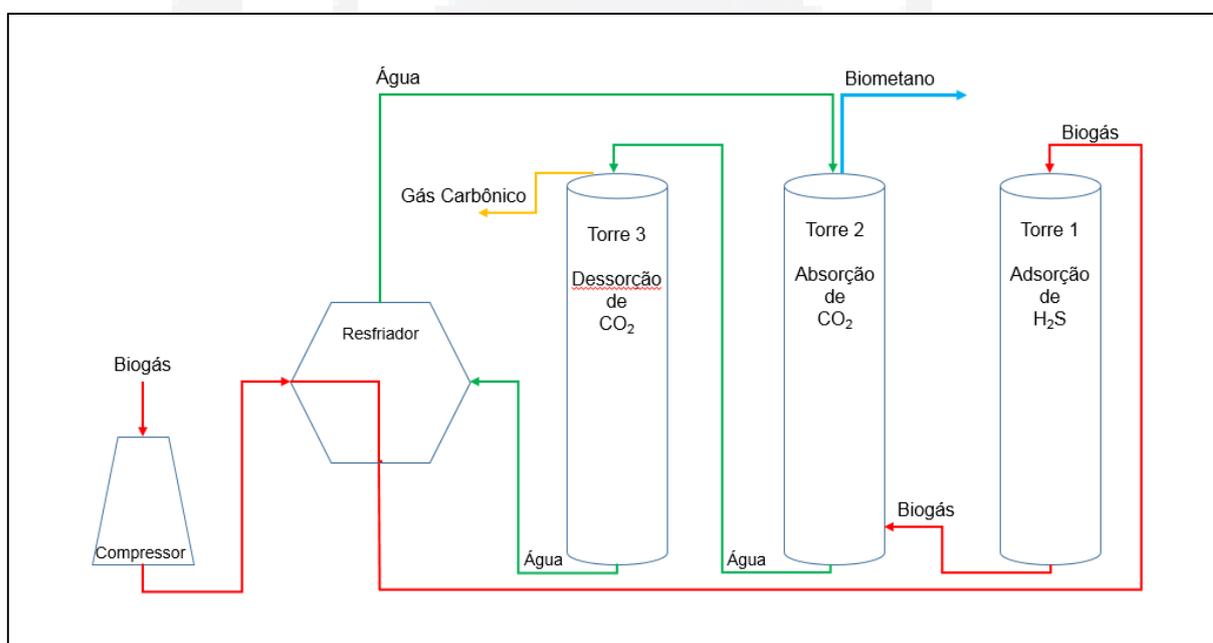
4.2 Avaliação do processo de purificação de biogás quanto as condições operacionais de pressão e temperatura

A lavagem com água sob pressão é o processo mais utilizado para o tratamento de biogás na Europa, estando presente em cerca de metade das usinas. Emprega o princípio das diferentes solubilidades em água do metano e do gás carbônico, baseada no efeito físico de dissolução de gases em líquidos.

O biogás na vazão de 100 m³/h, ausente das gotículas de água e de gás sulfídrico, foi comprimido a cerca de 10 bar antes de passar em contracorrente pela torre absorvedora carregada de H₂O. Na torre, o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de carbono e a amônia se dissolvem na água, bem como as partículas e microrganismos

eventualmente presentes no gás bruto, sendo removidos do sistema após a redução da pressão junto a etapa de regeneração. Esse processo, conforme demonstrado na figura 29, que precede da dessulfurização e secagem, possui a vantagem de ser muito flexível. A pressão, a temperatura e também a capacidade do equipamento, ajustável entre 40% e 100% da capacidade prevista, podem ser reguladas conforme o teor de CO_2 no gás bruto. Outros aspectos positivos são a operação contínua e automática, a fácil manutenção, a possibilidade de tratar gases saturados de vapor de água e o uso da água, um absorvente amplamente disponível, seguro e barato. O processo tem como desvantagens o elevado consumo de eletricidade e uma taxa de escape de metano relativamente alta, de aproximadamente 1% (IEA, 2006).

Figura 29 – Processo de purificação do biogás por lavagem de água em estudo



Ao trabalhar a uma pressão de 10 bar, existem duas vantagens em comparação com funcionando à pressão atmosférica. A principal vantagem é que a dissolubilidade aumenta quando a pressão é mais elevada. Isso resulta em uma menor quantidade de água requerida por volume de biogás. Além disso, a regeneração da água será muito mais rápida quando ocorrer a despressurização do sistema e consequente liberação do gás carbônico (DEUBLEIN et al., 2011).

A tabela 11 apresenta os resultados de CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2S , além do monitoramento da temperatura e pressão do sistema em operação junto a unidade experimental.

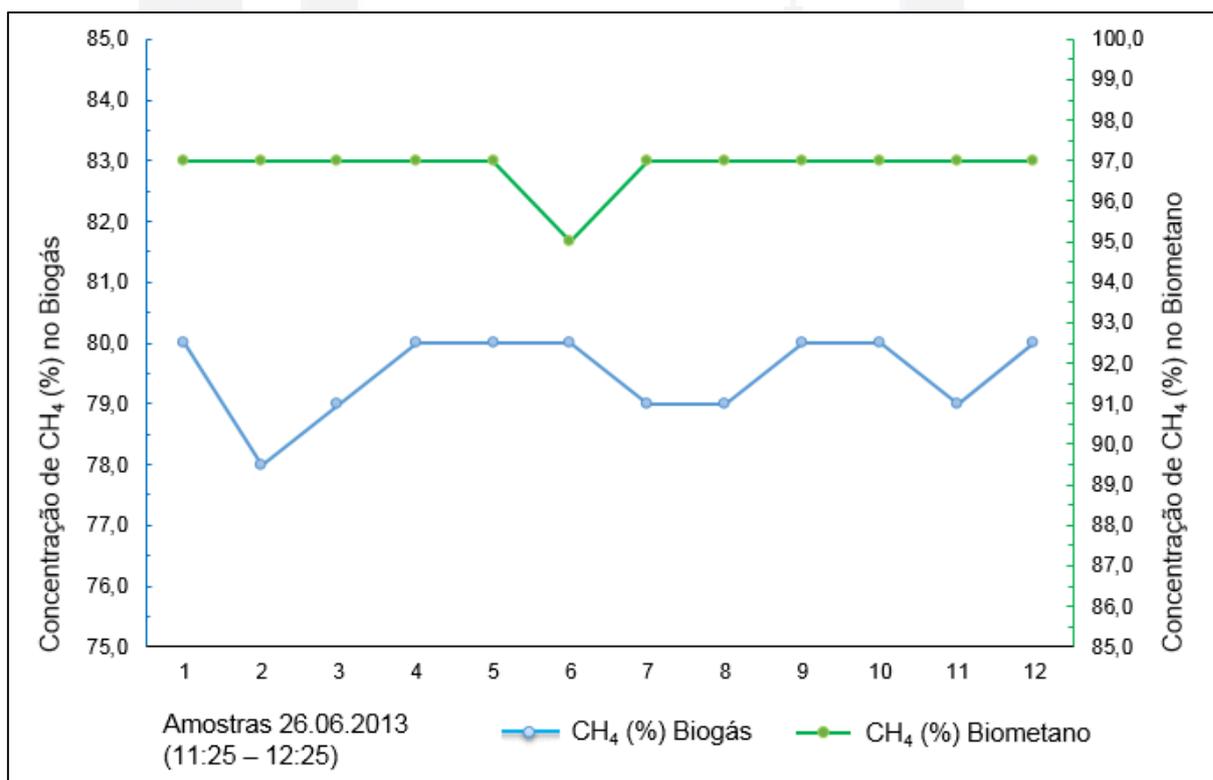
Tabela 11 – Resultados da composição do biometano obtidos através da leitura no equipamento Oriun Plus

Data	Hora	CH ₄ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (mg/Nm ³)	Temperatura °C (H ₂ O)	Pressão (bar)
25.06.13	11:25	93,0	0,5	6,5	0,0	12,0	9,5
	11:30	93,0	0,4	6,6	0,0	12,0	9,5
	11:35	93,0	0,4	6,6	0,0	12,0	9,5
	11:40	93,0	0,5	6,5	0,0	12,0	9,5
	11:45	94,0	0,5	5,5	0,0	12,0	10,5
	11:55	94,0	0,6	5,4	0,0	12,0	10,5
	12:00	95,0	0,4	4,6	0,0	11,0	10,5
	12:05	96,0	0,5	3,5	0,0	11,0	10,5
	12:10	96,0	0,5	3,5	0,0	10,0	10,5
	12:15	97,0	0,4	2,6	0,0	10,0	10,5
	12:20	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
	12:25	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
26.06.13	11:25	97,0	1,0	2,0	0,0	10,0	10,5
	11:30	97,0	0,7	2,3	0,0	10,0	10,5
	11:35	97,0	0,6	2,4	0,0	9,0	10,5
	11:40	97,0	0,6	2,4	0,0	9,0	10,5
	11:45	97,0	0,6	2,4	0,0	9,0	10,5
	11:55	95,0	0,6	4,4	0,0	9,0	9,5
	12:00	97,0	0,6	2,4	0,0	8,0	10,5
	12:05	97,0	0,5	2,5	0,0	8,0	10,5
	12:10	97,0	0,5	2,5	0,0	9,0	10,5
	12:15	97,0	0,4	2,6	0,0	8,0	10,5
	12:20	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
	12:25	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
02.07.13	11:25	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
	11:30	97,0	0,4	2,6	0,0	9,0	10,5
	11:35	97,0	0,4	2,6	0,0	10,0	10,5
	11:40	96,0	0,5	3,5	0,0	11,0	10,5
	11:45	96,0	0,5	3,5	0,0	11,0	10,5
	11:55	95,0	0,6	4,4	0,0	12,0	10,5
	12:00	95,0	0,5	4,5	0,0	12,0	10,5
	12:05	93,0	0,5	6,5	0,0	13,0	10,5
	12:10	93,0	0,4	6,6	0,0	14,0	10,5
	12:15	92,0	0,5	7,5	0,0	16,0	10,5
	12:20	92,0	0,6	7,4	0,0	17,0	10,5
	12:25	92,0	0,6	7,4	0,0	17,0	10,5
09.07.13	11:25	97,0	0,5	2,5	0,0	8,0	10,5
	11:30	97,0	0,4	2,6	0,0	8,0	10,5
	11:35	95,0	0,4	4,6	0,0	9,0	10,0
	11:40	95,0	0,5	4,5	0,0	9,0	10,0
	11:45	93,0	0,5	6,5	0,0	9,0	9,5
	11:55	93,0	0,6	6,4	0,0	9,0	9,5
	12:00	91,0	0,5	8,5	0,0	9,0	8,5
	12:05	90,0	0,5	9,5	0,0	9,0	8,5
	12:10	88,0	0,4	11,6	0,0	9,0	8,0
	12:15	89,0	0,5	10,5	0,0	9,0	8,0
	12:20	86,0	0,6	13,4	0,0	9,0	7,5
	12:25	85,0	0,6	14,4	0,0	9,0	7,5

Os resultados apresentam quatro situações distintas identificadas durante a operação do sistema, sendo: ajuste do sistema (25.06.13), operação padrão (26.06.13), elevação da temperatura da água de lavagem (02.07.2013) e redução de pressão do sistema (09.07.2013).

Conforme dados apresentados na tabela 11, os resultados de biometano, oscilaram entre 85,0% a 97,0% nos períodos avaliados. No entanto, considerando-se a amostragem realizada no dia 26.06.2013, com o sistema de purificação em operação padrão de temperatura e pressão, e um biogás com valores entre 78,0% a 80,0%, as amostras analisadas apresentaram valor médio de 97,0% de gás metano na composição do biometano, conforme demonstrado na figura 30.

Figura 30 – Correlação da concentração de metano em amostras de biogás e de biometano em um mesmo evento



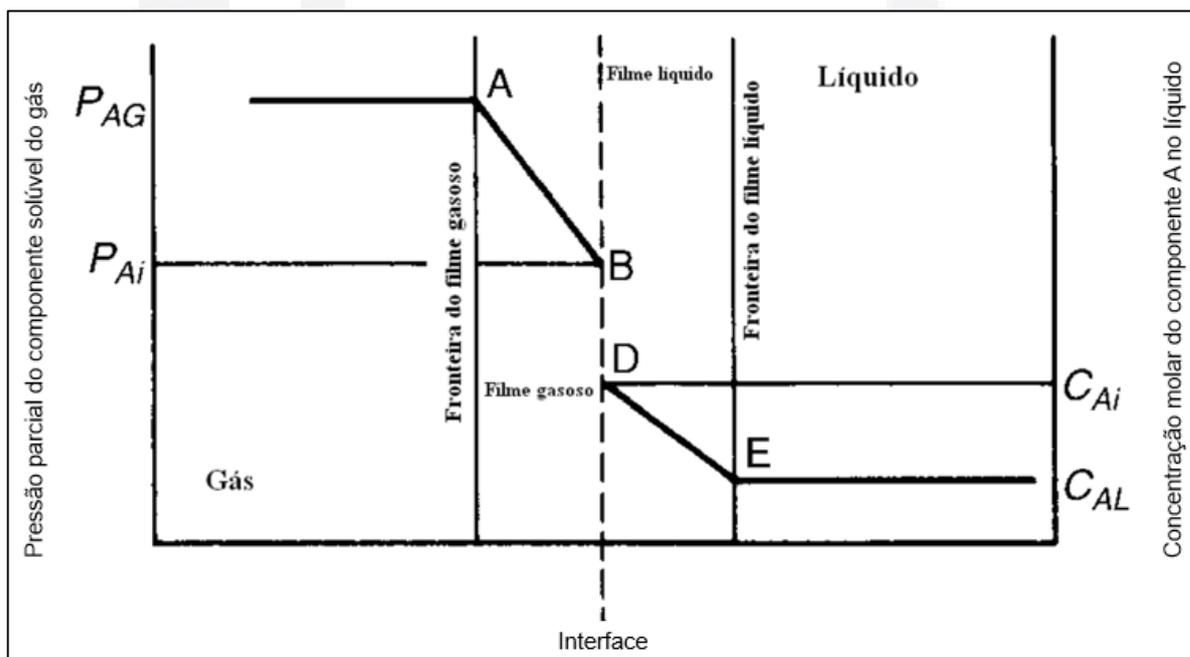
Destaca-se que para o período avaliado na figura 30, especificamente a amostra analisada as 11h55min, demonstrou redução da concentração de metano de 97,0% para 95,0%. Tal fato decorre da redução de pressão do sistema de purificação, de 10 para 9,5 bar decorrente de uma redução da tensão de alimentação energética do grupo compressor.

A transferência de massa do gás para a fase líquida, pode ser descrito pela teoria de dois filmes. Neste caso, o aumento da concentração de gás metano ocorre através da absorção do gás carbônico pelo meio aquoso.

Em uma mistura de gases, o grau que cada componente é absorvido a dada temperatura e concentração, é determinado por sua pressão parcial. Considera-se que o equilíbrio líquido-gás, será obtido no momento em que a pressão parcial da fase gasosa for equivalente a pressão na fase líquida.

Whitman e Lewis (1923) foram os primeiros a descrever o fenômeno de transferência da interface líquido-gás, permitindo a concepção da teoria dos dois filmes, demonstrado na figura 31.

Figura 31 – Interface líquido-gás proposta por Whitman e Lewis



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Filho (2009).

Segundo a teoria dos dois filmes, é suposta a existência de uma película na interface, onde um componente da fase gasosa é transferido para a fase líquida, com ausência de resistência à transferência de massa.

O princípio do processo de regeneração está relacionado a diferença de concentração entre a fase saturada e a concentração de equilíbrio do sistema. A

solubilidade do H_2S e CO_2 aumenta com a elevação da pressão. Esta relação pode ser descrita pela Lei de Henry.

$$P_i = H \cdot C_{\max}$$

C_{\max} = Concentração de saturação do componente (mol/m^3)

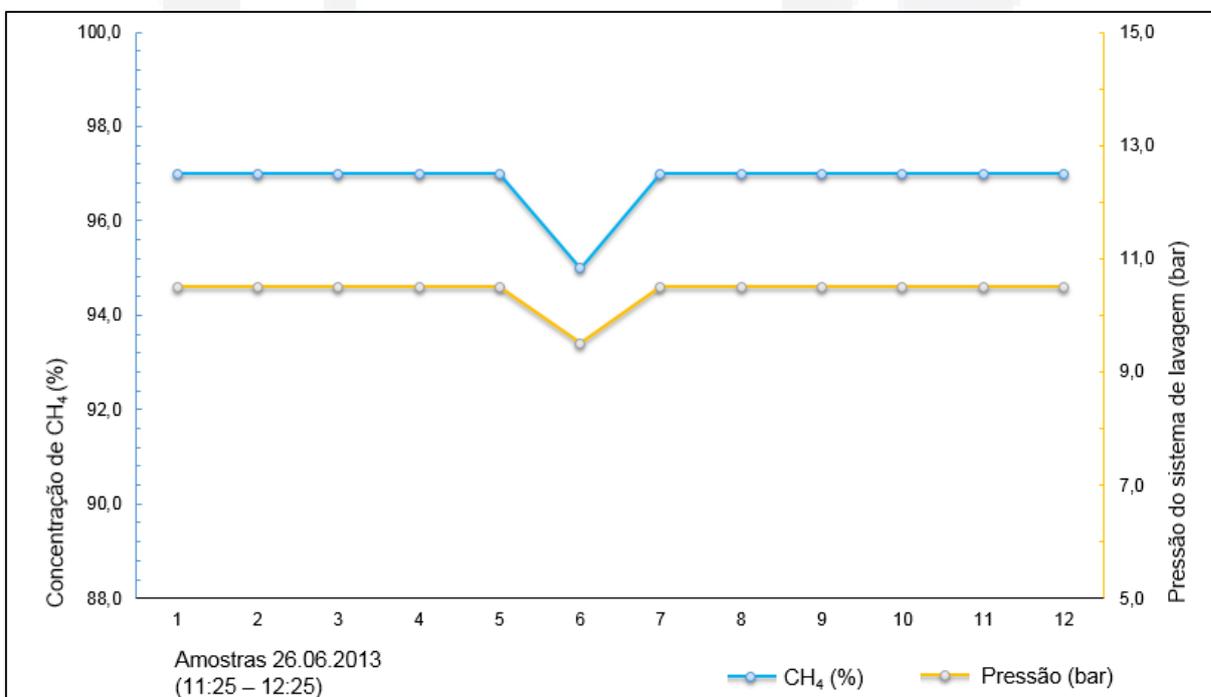
H = Coeficiente de Henry ($Pa \cdot m^3/mol$)

P_i = Pressão parcial do componente (Pa)

A uma temperatura constante, a quantidade de um determinado gás que se dissolve em um determinado tipo e volume de líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás, ou seja, a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás sobre o líquido.

A aplicabilidade desta teoria pode ser evidenciada quando avaliamos o evento demonstrado na figura 32, através do registro de redução de pressão do sistema em estudo.

Figura 32 – Interferência da oscilação de pressão quanto a concentração de CH_4 em amostras de biometano a temperatura constante



A figura 32 demonstra evento à temperatura constante, quando constatou-se redução da concentração de metano por consequência de perda de pressão do

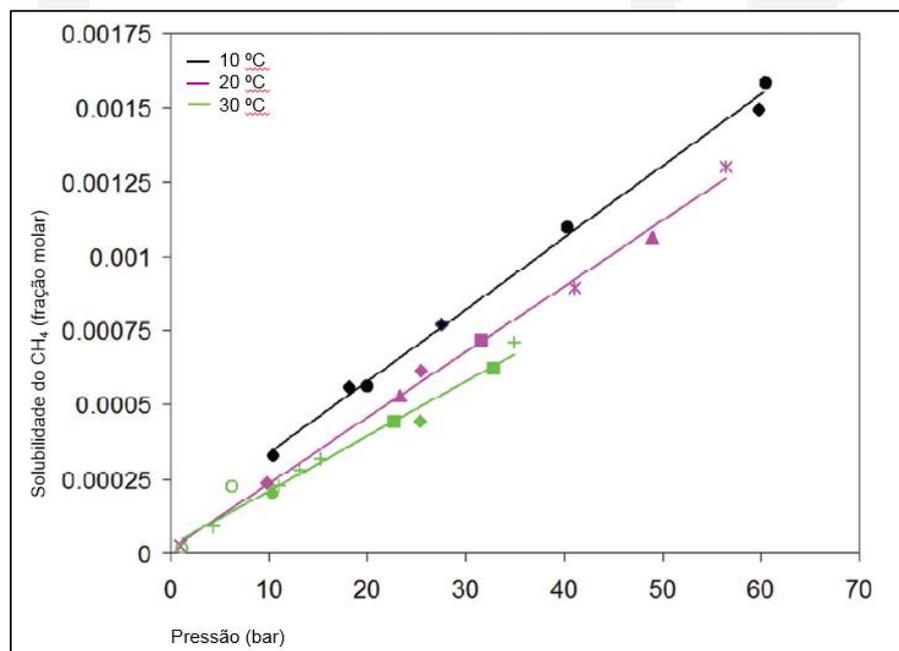
sistema. Destaca-se que a redução na concentração de metano no biometano está relacionada a uma elevação da presença de gás carbônico, já que este possui solubilidade superior em relação ao gás metano junto ao meio aquoso.

A lei de Henry como escrita anteriormente é adequada para condições simples ou idealizadas. Para condições reais é necessário considerar as não idealidades tanto da fase gasosa como da fase líquida. Essas não idealidades são descritas pelo coeficiente de fugacidade do componente na fase gasosa e pelo coeficiente de atividade do componente na fase líquida.

A constante de Henry não fornece essa informação porém, sua análise fornece o comportamento qualitativo da solubilidade dos gases nos líquidos. A constante de Henry não é uma função da composição, porém depende da temperatura, da pressão e do par soluto-solvente.

A maioria dos estudos recentes sobre o solubilidade de CH_4 e CO_2 são muito dispersos e desenvolvido em altas pressões e ou reduzidas temperaturas, ou ainda em condições críticas não aplicadas em escalas comerciais (CHAPOY , 2004; DUAN, 2006), tal como apresentado na figura 33.

Figura 33 – Solubilidade do CH_4 em meio aquoso



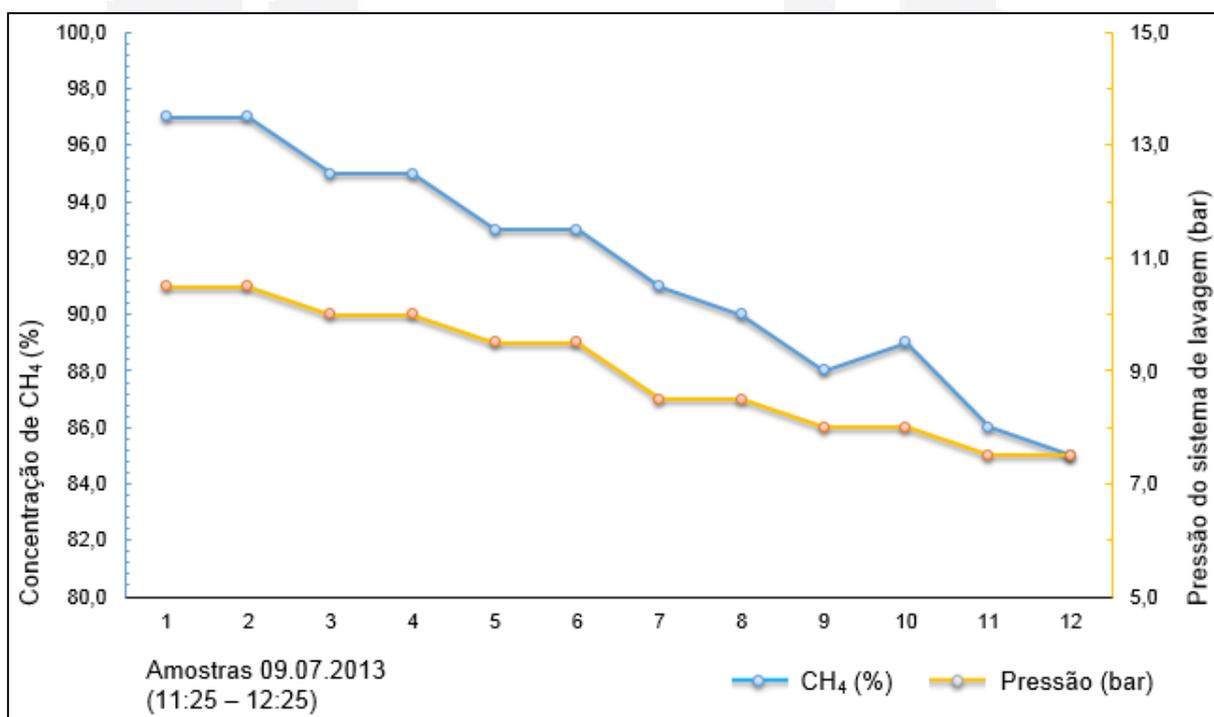
Fonte: Adaptado pelo autor com base em Cozma et al. (2013).

Estes autores obtiveram a 6.2 bar e 40 °C a solubilidade de CH₄ de 0,000225 fração molar, que é maior do que o relatado por Chapoy (2004) em 10,25 bar (0,000204 fração molar). Além disso, não existe diferença nos conjuntos de dados correspondentes a 25 e 40 °C para pressões de até 15 bar.

A figura 34 apresenta o reflexo da redução de pressão do sistema, inicialmente ajustado para operação a 10,0 bar e equivalência de 97,0% de CH₄, com operação em decréscimo para 7,5 bar e consequente concentração de 85,0% de metano.

Tal como demonstrado por Magalhães et al. (2005), quando obteve a concentração de 85% de metano em processo de purificação de biogás através do método de lavagem por água ajustado a 4,3 bar, fora identificada perda significativa da qualidade do biometano.

Figura 34 – Redução da concentração de CH₄ em decorrência da redução de pressão do sistema em estudo



Com relação a remoção de gás carbônico do biogás, a razão entre líquido e gás é um dos principais fatores para o processo de absorção do CO₂, em decorrência da quantidade de solvente necessária para absorver o soluto.

Deublein et al. (2011), demonstra na tabela 12 a solubilidade dos gases constituintes do biogás em água para distintas temperaturas, bem como Tippayawong et al. (2010) na figura 35.

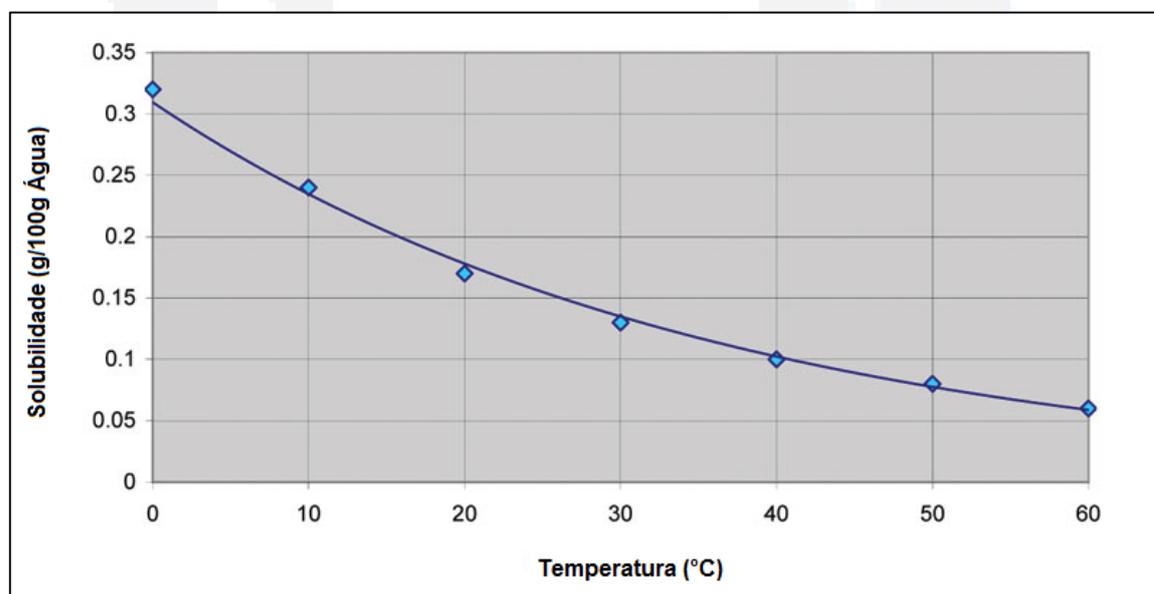
Tabela 12 – Solubilidade dos gases constituintes do biogás em água

Temperatura (°C)	CO ₂	H ₂ S	CH ₄
20	8,665e ⁻⁶	2,548e ⁻⁵	3,336e ⁻⁷
25	7,501e ⁻⁶	2,252e ⁻⁵	2,961e ⁻⁷
35	5,843e ⁻⁶	1,807e ⁻⁵	2,507e ⁻⁷

Fonte: Adaptado pelo autor com base Deublein et al. (2011).

Segundo Magalhães et al., (2005), a absorção do CO₂ pela água ocorre em pressões elevadas na maioria dos casos em uma faixa de 6,0 a 12,0 bar, o que proporciona uma concentração de metano de no máximo 95,0%.

Figura 35 – Solubilidade do dióxido de carbono em água



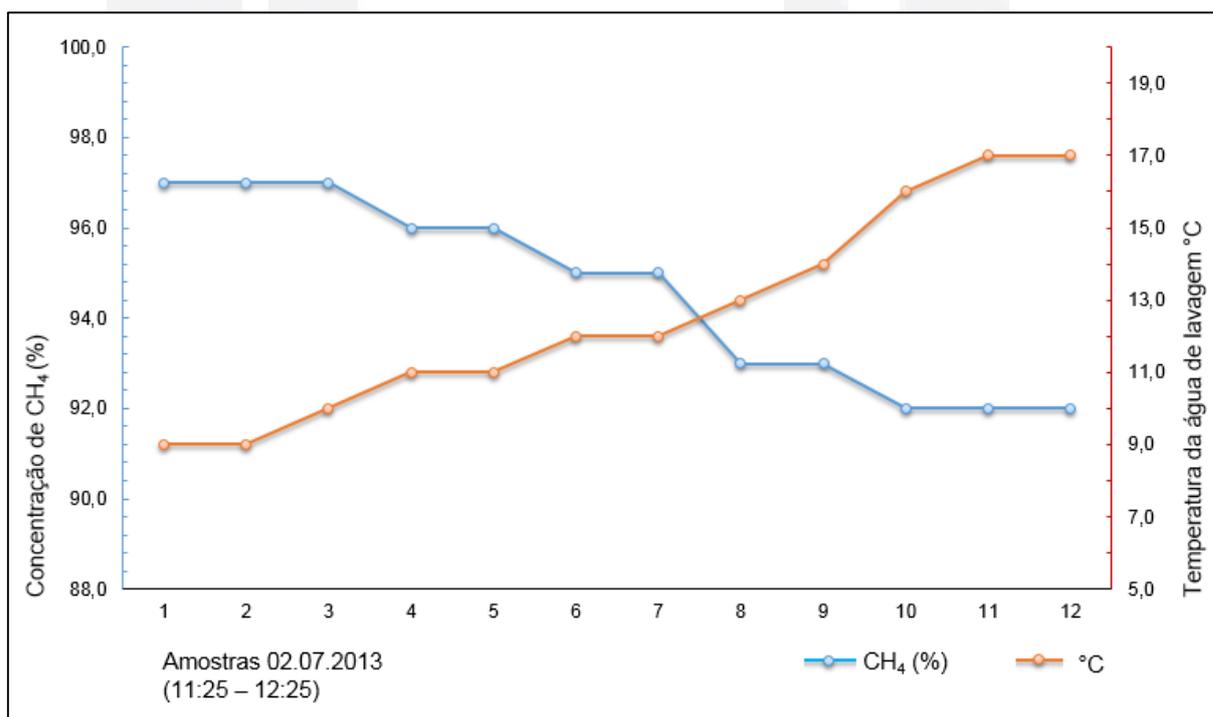
Fonte: Adaptado pelo autor com base em Tippayawong et al. (2010).

Tal condição pode ser identificada quando avaliamos o processo de purificação da unidade experimental, conforme resultados obtidos quanto ao desempenho de remoção de gás carbônico. Considerando-se a concentração de 2,60% de gás carbônico em amostras de biometano, ante o valor médio de 21,40% de CO₂ para 48 amostras avaliadas de biogás, obteve-se uma redução de 87,85% do gás carbônico

contido no biogás. O resultado pode ser obtido sob condições ajustadas de operação, através de regulagem da pressão do sistema em 10 bar e manutenção da temperatura da água de absorção do CO₂ em até 8,0 °C. No entanto, os valores obtidos para CH₄ foram superiores aos relatados por Magalhães et al. (2005), obtendo-se a concentração de 97,0% ante os 95,0% apresentados na literatura.

Sabendo-se que o comportamento da solubilidade de gases está diretamente relacionada com a temperatura e pressão, mostrando que a solubilidade pode aumentar ou diminuir com a temperatura ou pressão e também o comportamento pode passar por pontos de máximo ou mínimo, submeteu-se o processo de purificação a variações de temperatura. Conforme demonstrado na figura 36, o processo de resfriamento da água de absorção do gás carbônico proporciona melhora significativa quanto a concentração de metano.

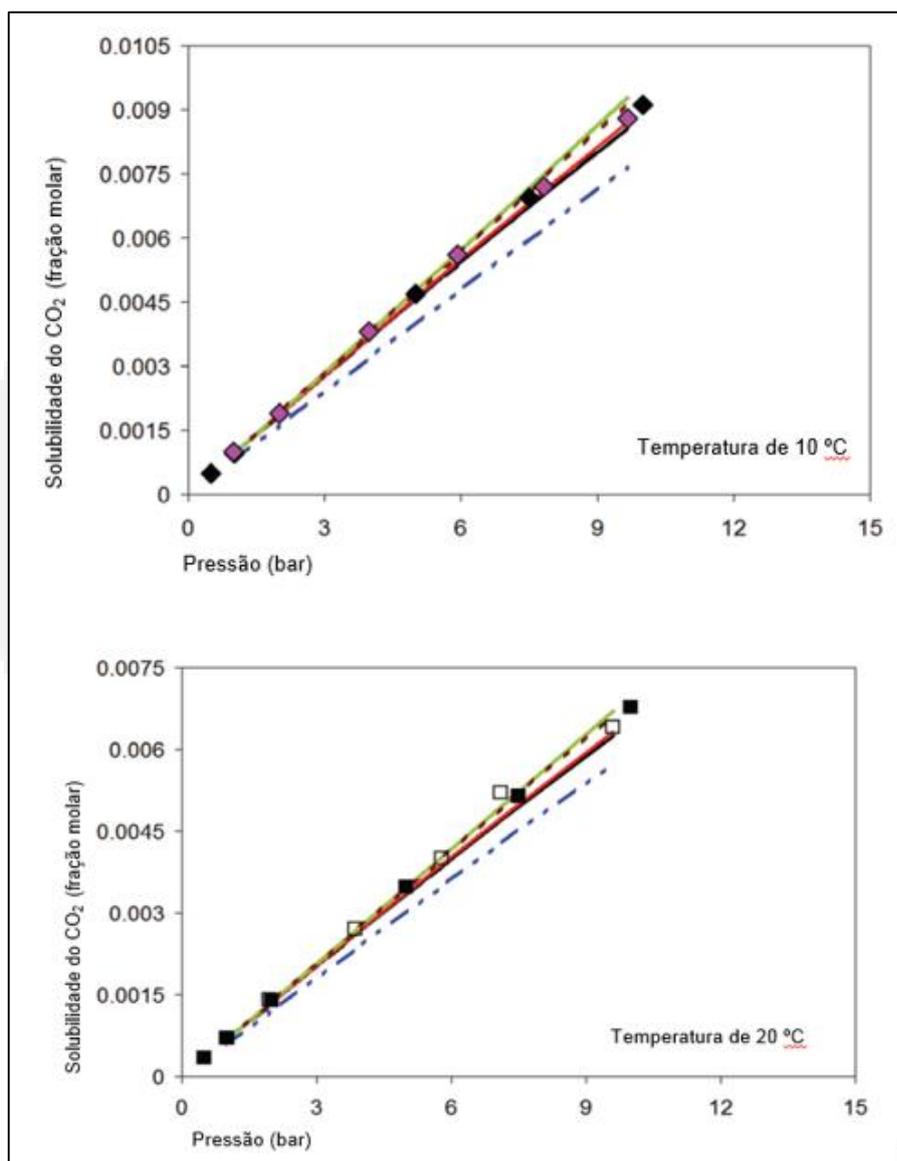
Figura 36 – Correlação entre a temperatura da água de lavagem e a concentração de gás metano



O decréscimo de 3,0 °C na água de absorção do CO₂ proporcionou melhora de 4,1% na concentração de CH₄, possibilitando atingir a concentração de 97,0% de gás metano na composição de biometano.

Segundo Deublein et al. (2011), que avaliou dados experimentais referentes a solubilidade de CO₂ em água, com o aumento da pressão e decréscimo da temperatura a solubilidade em água aumenta, tal qual como demonstrado na figura 37.

Figura 37 – Solubilidade do CO₂ sob distintas condições de pressão e temperatura



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Deublein et al. (2011).

Tal condição também foi constatada por Magalhães et al. (2005), quando avaliando amostras de biogás que, originalmente apresentavam uma concentração de CO₂ de 33,0%, obteve redução para 15,0%, o que representou um aumento de 57,0% no poder calorífico do biogás, por unidade de massa.

4.3 Caracterização dos constituintes e das propriedades físico-químicas do biometano

Para que se possa realizar o enquadramento do biometano quanto aos padrões da ANP, procedeu-se com a determinação dos constituintes do biometano junto ao laboratório CTGAS-ER, conforme resultados apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados da composição do biometano obtidos por cromatografia gasosa junto ao CTGAS-ER

Componente	Fórmula	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Metano	CH ₄	%	98,56	97,34	96,41
Etano	C ₂ H ₆	%	0,00	0,00	0,00
Propano	C ₃ H ₈	%	0,00	0,00	0,00
N-Butano	C ₄ H ₁₀	%	0,00	0,00	0,00
I-Butano	C ₄ H ₁₀	%	0,00	0,00	0,00
N-Pentano	C ₅ H ₁₂	%	0,00	0,00	0,00
I-Pentano	C ₅ H ₁₂	%	0,00	0,00	0,00
Hexano	C ₆ H ₁₄	%	0,00	0,00	0,00
Nitrogênio	N ₂	%	0,75	1,24	2,22
Oxigênio	O ₂	%	0,62	1,28	1,23
Dióxido de carbono	CO ₂	%	0,06	0,13	0,13
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	mg/Nm ³	< 1,00	1,30	< 1,00
Isopropil mercaptana	IPM	mg/Nm ³	< 3,00	< 3,00	< 3,00
Normal propil mercaptana	NPM	mg/Nm ³	< 3,00	< 3,00	< 3,00
Etil mercaptana	EtSH	mg/Nm ³	< 2,00	< 2,00	< 2,00
Terc-butil mercaptana	TBM	mg/Nm ³	< 3,00	< 3,00	< 3,00
Sulfeto de carbonila	COS	mg/Nm ³	< 2,00	< 2,00	< 2,00
Tetrahydro tiofeno	THT	mg/Nm ³	< 3,00	< 3,00	< 3,00

Observa-se que os valores de concentração de metano, obtidos após purificação do biogás, apresentam concordância com o mapeamento realizado por Deublein et al. (2011) junto a unidades operacionais na Alemanha que injetavam biometano em rede de gás natural com valores mínimos de 96,0% de CH₄.

Pesquisas correlatas, conduzidas por Deublein et al. (2011), indicaram ser possível a obtenção de concentrações médias de 96,00% de CH₄ no biometano através do processo de purificação em meio aquoso. Tal condição também foi verificada por Magalhães et al. (2005).

Considerando-se a concentração média de 79,50% de CH₄ em amostras de biogás, o processo de purificação proporcionou um incremento de 18,00% de CH₄ em amostras de biometano.

Paralelamente ao aumento da concentração de gás metano no biometano obteve-se a redução da presença de gás carbônico. Valores iniciais na ordem de 21,40% foram reduzidos para 0,08% de CO₂, equivalente a uma redução de 99,60% de CO₂.

Tal condição também foi relatada por Deublein et al. (2011) referenciando outros autores, quanto a obtenção de níveis reduzidos de CO₂ em amostras de biometano. No entanto, tais resultados foram obtidos junto a processos de absorção química em MEA a pressões entre 10 a 12 bar.

A redução da fração de CO₂ junto ao biometano, também proporcionou o aumento do poder calorífico superior, tal qual como demonstrado na tabela 14.

O PSC apresentou elevação de 18,16%, partindo de 29,6 MJ/Nm³ para 36,17 MJ/Nm³. Este resultado apresenta concordância com dados relativos a qualidade de biometano produzido na Holanda, publicados por Kaltschmitt et al. (2009), quando constatou PSC equivalente a 36,7 MJ/Nm³. Segundo Magalhães et al. (2005), o biogás possui poder calorífico entre 17,9 e 28,4 MJ/Nm³, sendo que a cada 10% de CO₂ na mistura gasosa de biogás corresponde a, aproximadamente 3,6 MJ/Nm³ a menos em seu poder calorífico.

A afirmação pode ser constatada através da elevação de 18,0% do teor de CH₄ no biometano, o que refletiu em um ganho de 6,57 MJ/Nm³, indicando a relação de 3,6 MJ/Nm³ para cada 10% de CO₂ presente na fração gasosa.

Tabela 14 – Características físico-químicas do biometano

Características	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Poder calorífico superior	MJ/Nm ³	36,6	36,1	35,8
Densidade relativa	---	0,6	0,6	0,6
Densidade	kg/Nm ³	0,7	0,7	0,7
Índice de Wobbe	MJ/Nm ³	48,8	47,9	47,3

O conseqüente aumento do PSC proporcionou a elevação do índice de Wobbe em 28,54%, tendo em vista a correlação existe entre ambos fatores.

Destaca-se que a redução da densidade e da densidade relativa está diretamente relacionada ao aumento da concentração de CH₄ e redução da fração de CO₂ na mistura gasosa do biogás. Sabendo-se que o gás carbônico apresenta densidade de 1977,0 kg/m³ e que o gás metano possui 791,8 kg/m³, ambos a 0 °C e 1 atm, a redução da fração de CO₂ proporciona a redução de ambas densidades.

A concentração de oxigênio e de nitrogênio obtidos para a amostra de número um de biometano, demonstrou concordância de resultados quando comparada com a amostra de biogás, ambas analisadas pelo laboratório CTGAS-ER. No entanto observa-se elevação da concentração de oxigênio e de nitrogênio para as demais amostras de biometano.

O oxigênio é um contaminante comum em biogás de aterro, mas não é encontrado em altas concentrações em processos de digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais, a menos que tenha sido introduzido por meio da fixação biológica, como parte do sistema de remoção de H₂S. A importância do oxigênio como um contaminante está relacionada com a redução do teor energético de biogás, efeito ocasionado também pela presença de nitrogênio (PAPAEZ, 2011).

Como previsto, não foram detectados compostos contaminantes de enxofre, demonstrando concordância com a ausência de detecção de valores durante o processo de purificação, tal qual como demonstrado na tabela 11.

Tal fato decorre do processo de dessulfurização, em coluna com recheio de catalisador para a adsorção de compostos de enxofre, conforme demonstrado na figura 38.

O catalisador apresenta aparência de pequenos tubos extrusados, de cor vermelho acastanhado. Possui diâmetro de 5 mm e comprimento máximo de 15 mm, com índice de porosidade de 50% sendo composto basicamente de Fe_2O_3 .

Sua taxa de desempenho para remoção de H_2S , segundo o fabricante, é superior a 90% para gases que apresentam de 200 a 2000 mg/Nm^3 de H_2S , com projeção residual de H_2S no máximo de 20 mg/Nm^3 no gás dessulfurizado (JXLIHUA, 2013).

Figura 38 – Catalisador para remoção de H_2S no processo em estudo



Por possuir majoritariamente em sua composição Fe_2O_3 , as reações envolvidas no processo dizem respeito a dessulfurização (8) e a regeneração (9).



Na existência de O_2 junto ao biogás, o processo de dessulfurização e de regeneração pode ser contínuo.

A regeneração do catalisador é recomendada sempre que for verificada presença de 100 mg/Nm^3 de H_2S . Os métodos para regeneração podem ser contínuo

nos casos em que houver presença de O₂ no gás bruto, ou regeneração intermitente através de ventilação natural ou forçada.

Considerando-se que no biogás a concentração de H₂S demonstrou resultados entre 162 e 212 mg/Nm³, pode-se considerar que o catalisador realizou a remoção completa de compostos de enxofre, tendo em vista a ausência de H₂S nas amostras de biometano.

Cozma et al. (2013), em avaliação de diversos autores, relata que a solução de H₂S é muito corrosiva, e que os dados existentes de medições experimentais relativos à solubilidade da mistura binária de H₂S e H₂O são relatados em pequenos intervalos de pressões, com maior ocorrência a 10 bar.

4.4 Enquadramento do biometano quanto aos parâmetros legais previstos pela ANP

Com base nos resultados contidos nos certificados emitidos pelo Laboratório CTGAS-ER, discutidos no capítulo anterior, realizou-se a avaliação da qualidade do biometano e seu cumprimento aos padrões legais previsto na Portaria N° 16 da ANP. Os resultados da análise dos gases constituintes e dos parâmetros físico-químicos foram avaliados através da comparação com a especificação requerida pela legislação vigente.

Independente do processo empregado durante as fases de purificação do biogás e consequente obtenção de o biometano, deverão ser atendidas as especificações previstas na legislação existente para gás natural.

Destaca-se que a Portaria N° 16 da ANP regulamenta a qualidade do gás natural distribuído no Brasil, sem realizar menção a qualidade do biometano.

Na tabela 15 são demonstrados exemplos de regulamentação do biometano em alguns países europeus. Observa-se que na ausência de especificação da concentração mínima de CH₄, adota-se o índice de Wobbe como referência ao seu conteúdo energético.

Tabela 15 - Parâmetros regulatórios para biometano em países da Comunidade Europeia

Parâmetros	Suíça	Alemanha	Suécia	França
CH ₄ (%)	≥ 96	-	≥ 95	-
CO ₂ (%)	≤ 6	≤ 6	< 3	< 2
H ₂ (%)	≤ 5	≤ 5	≤ 5	-
O ₂ (%)	≤ 0,5	< 3	< 1	-
CO ₂ + N ₂ + O ₂	-	-	≤ 5	-
H ₂ S (mg/Nm ³)	≤ 30	≤ 30	≤ 23	≤ 75
Wobbe Inferior (MJ/Nm ³)	-	37,8 – 46,8	43,9 – 47,3	42,5 – 46,8
Wobbe Superior (MJ/Nm ³)	-	46,1 – 56,5	-	48,2 – 56,5

Fonte: Adaptado pelo autor com base em Brujstens et al. (2008).

Para o cenário brasileiro devido à ausência de regulamentação específica para o biometano, o mesmo deverá atender os parâmetros previstos pela Portaria N° 16, de 17 de junho de 2008, emitida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a qual rege a qualidade do gás natural comercializado, conforme pode ser visualizado na tabela 16. Destaca-se que a portaria apresenta padrões distintos para regiões geográficas do país, segregadas em Norte (1), Nordeste (2) e Centro-oeste, Sudeste e Sul (3).

Cenário distinto pode ser constatado na Alemanha através da existência de regulamentação para o *Green Gas* por meio da normativa ISO/DIS 15403 para biometano destinado a aplicações veiculares.

Segundo o Centro de Inteligência Energética Europeu (IEE, 2011) existem 32 normas que estão em vigor e que deverão ser unificadas em 2015 através do desenvolvimento de um padrão de qualidade para o biometano a ser injetado na rede de gás natural, dando orientações claras ao mercado de fabricantes de motores e também garantias para aos consumidores.

Somente no caso do oxigênio, existe uma grande variedade entre os diferentes países permitido teor de oxigênio entre 0,1% até 3,0%, o que deverá ser padronizado para valores entre 0,1 e 2,0%.

Tabela 16 - Especificação do gás natural segundo a Portaria ANP Nº 16 de 2008 para a região Centro-Oeste, Sudeste e Sul

Parâmetros	ANP 16/2008
Poder calorífico superior (MJ/Nm ³)	35,0 a 43,0
Índice de Woobe (MJ/Nm ³)	46,5 a 53,5
Metano (%)	≥ 85,0
Etano (%)	≤ 12,0
Propano (%)	≤ 6,0
Butano e mais pesados (%)	≤ 3,0
Inertes (N ₂ + CO ₂) (%)	≤ 6,0
Dióxido de carbono (%)	≤ 3,0
Oxigênio (%)	≤ 0,5
Gás Sulfídrico (mg/Nm ³)	10,0

Fonte: Adaptado pelo autor com base em ANP (2008)

O atendimento aos padrões estabelecidos na referida portaria, permite a injeção de biometano a rede de gás natural ou sua comercialização para uso veicular quando comprimido.

A tabela 17 demonstra a análise comparativa do biometano para as amostras encaminhadas ao laboratório CTGAS-ER. Visualiza-se que o PSC apresenta-se em conformidade com a ANP, indicando valores entre 35,8 a 36,6 MJ/Nm³. Tal cenário também pode ser constatado para o índice de Wobbe, quando as amostras expressaram resultados entre 47,3 a 48,8 MJ/Nm³.

Concentrações de dióxido de carbono (0,06 a 0,13%), gases inertes (0,81 a 2,35%) e gás sulfídrico (máximo de 1,3 mg/Nm³) também demonstraram resultados favoráveis ao atendimento dos requisitos legais.

Devido à ausência de gases pesados (etano, propano, butano) e a conseqüente concentração de gás metano em decorrência do processo de purificação, considera-se o valor mínimo para o gás metano de 94,0% no biometano, ante os 85,0% da norma. O valor de 94,0% de metano é obtido descontando-se a concentração tolerada

de gases inertes de 6,0%. Todas as amostras avaliadas demonstraram conformidade com a portaria, apresentando valores entre 96,41 a 98,56%, perante o mínimo de 94,0%.

Tabela 17 – Enquadramento dos resultados quanto a legislação vigente

Características	Portaria ANP 16 (3)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Poder calorífico superior (MJ/Nm ³)	35,0 a 43,0	36,6	36,1	35,8
Índice de Wobbe (MJ/Nm ³)	46,5 a 53,5	48,8	47,9	47,3
Metano (%)	≥ 85,0	98,56	97,34	96,41
Etano (%)	≤ 12,0	ND	ND	ND
Propano (%)	≤ 6,0	ND	ND	ND
Butano e mais pesados (%)	≤ 3,0	ND	ND	ND
Nitrogênio (%)	-	0,75	1,24	2,22
Oxigênio (%)	≤ 0,5	0,62	1,28	1,23
Inertes (N ₂ + CO ₂) (%)	≤ 6,0	0,81	1,37	2,35
Dióxido de Carbono (%)	≤ 3,0	0,06	0,13	0,13
Gás Sulfídrico (mg/Nm ³)	≤ 10	<1,0	1,3	<1,0

ND: Não detectado

Resultados em desconformidade foram constatados quanto a concentração de oxigênio. As determinações realizadas identificaram concentrações entre 0,62 a 2,22%, ante a tolerância de 0,5% emitida pela ANP.

Como já relatado, a presença de oxigênio estaria relacionada ao ingresso do mesmo junto ao biodigestor através do sistema de dosagem dos substratos, bem como por meio da dosagem de ar para a regeneração do catalisador empregado para a dessulfurização. Pode-se considerar também a existência de fissuras ou fendas junto aos sopradores e tubulações de transporte, o que permitiria o ingresso de O₂ e também de N₂ ao biogás e biometano.

5 CONCLUSÃO

Biogás e biometano foram caracterizados quanto a concentração de constituintes e suas propriedades físico-químicas. No decorrer do estudo avaliou-se as propriedades físico-químicas como PSC, índice de Wobbe e a densidade dos gases, bem como a concentração de CH₄, CO₂, O₂, N₂, H₂S, além de outros gases pesados como etano, propano, butano, pentano, hexano e compostos de enxofre como tiofeno, carbonila e mercaptanas. As técnicas de determinação empregadas foram a análise via cromatografia em fase gasosa para amostras encaminhadas ao CTGAS-ER e o emprego de analisador portátil junto a unidade experimental. Os resultados obtidos indicaram equidade para os parâmetros de CH₄, CO₂, O₂, H₂S em amostras de biogás. O PSC de 29,6 MJ/Nm³ e o índice de Wobbe de 34,3 MJ/Nm³ demonstram concordância com demais autores consultados, da mesma forma que os demais parâmetros avaliados.

A técnica de purificação através da lavagem de biogás em água sob pressão foi avaliada quanto as condições operacionais de pressão, temperatura e suas influências na composição de gases constituintes do biometano. O processo em estudo expressou resultados para concentração de CH₄ entre 85,0 a 97,0%. Condições ideais do sistema foram obtidas com temperatura da água de lavagem a 9,0°C e pressão de 10,5 bar. De forma a compreender as relações de solubilidade dos gases, submeteu-se o processo a variações de temperatura e pressão. Pode-se constatar que com a temperatura constante de 9,0°C, a redução de 10,5 para 7,5 bar

da pressão do sistema proporcionou diminuição da concentração de CH₄ de 97,0% para 85,0%.

Constatou-se também que a condição de redução da temperatura da água de lavagem proporcionou reflexos positivos quanto a elevação da concentração de gás metano, já que a solubilidade do gás carbônico é favorecida. A redução de 3,0 °C na temperatura da água de lavagem proporcionou elevação de 4,1% na concentração de CH₄ em amostras de biometano.

Amostras de biometano expressaram a concentração de gás metano entre 96,41 a 98,56%, demonstrando que o processo de purificação proporcionou aumento da concentração em 18,0% quando comparado com resultados de amostras de biogás. Tais resultados encontram-se em conformidade com valores obtidos por autores referenciados. Destaca-se que o processo de purificação proporcionou redução de 99,60% da concentração de CO₂, o que impactou diretamente na elevação de 18,16% do PSC, atingindo valores de 36,17 MJ/Nm³. A remoção de CO₂, também proporcionou ganhos de 28,54% no índice de Wobbe e redução da densidade do biometano. A eficiência do processo de dessulfurização pode ser evidenciada com base nos resultados que expressaram ausência de gás sulfídrico para as amostras avaliadas.

Os resultados obtidos para as amostras de biometano analisadas junto ao CTGAS-ER, demonstram conformidade de enquadramento parcial perante a Portaria Nº 16 de 2008 da ANP para os parâmetros de PSC, índice de Wobbe, concentração de metano, gases inertes, gás carbônico e gás sulfídrico. No entanto, a concentração de oxigênio para as amostras analisadas expressaram resultado acima do tolerado, não permitindo o atendimento aos requisitos vigentes.

Questiona-se a normatização vigente, visto a existência de distinção de parâmetros de composição e de características físico-químicas segundo critérios geográficos. De forma análoga ao movimento de normatização em execução junto à Comunidade Europeia, faz-se necessário a criação de regulamentação específica para o produto biometano no Brasil.

O biometano por ser um produto intrinsecamente de origem renovável, fruto de um processo de atividade biológica que prima pelo aproveitamento energético, não deve ser avaliado ou parametrizado com o gás de origem fóssil.

Trata-se de um novo produto que contribui para a geração de valor compartilhado em plataformas de economia sustentável, auxiliando os sistemas de gestão de resíduos e de saneamento, além de proporcionar a diversificação da matriz energética. Fato que pode ser constatado junto a iniciativa inédita no Brasil realizada pelo Consórcio Verde Brasil.

A regulamentação do biometano contribuirá para a inserção de novas plataformas de negócios, proporcionando transparência para investidores e usuários, permitindo o aprimoramento de perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para estudos futuros, a avaliação de outras técnicas de purificação tais como PSA, MEA e o emprego de membranas, objetivando-se avaliar a composição do biometano, perdas de processo e os custos operacionais envolvidos.

Para a obtenção de biometano isento de contaminantes de enxofre, indica-se o desenvolvimento de sequestrantes, catalisadores ou processos de dessulfurização que substituam componentes que atualmente dependem de fornecedores externos.

Recomenda-se que o biometano seja avaliado quanto a suas aplicabilidades em motores de combustão e sistemas de geração de energia elétrica, estudando-se futuramente o desempenho, produtividade, emissões de poluentes e potenciais impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Verônica L.F. **Meio ambiente, gênero e produção econômica: a relação entre a natureza e agricultura**. Universidade de Brasília. Brasília: Editora Universidade Nacional de Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/ix_en/GT6-1-237-20110621000204.pdf>. Acesso em: 12 de dezembro de 2012.

ALVALA, P.C. **Observações do metano atmosférico no Brasil**. Tese de Doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2005.

ALVES, José E.D. **O crescimento da demanda de energia no mundo**. Escola Nacional de Ciências Estatísticas. IBGE, 2012. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2012/03/12/o-crescimento-da-demanda-de-energia-no-mundo-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves/>>. Acesso em: 22 de novembro de 2012.

ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 1ª Edição. Agência Nacional de Energia e Elétrica. Brasília: ANEEL, 2002. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf>. Acesso em: 18 de novembro de 2012.

ANFAVEA. **Anuário da indústria automobilística brasileira**. Associação nacional dos fabricantes de veículos automotores. São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/anuário.html>>. Acesso em: 02 de dezembro de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 14903: **Gás natural: determinação química por cromatografia em fase gasosa**. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=9795>>. Acesso em: 22 de dezembro de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15213: **Gás natural e outros combustíveis gasosos: cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe a partir da composição**. São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID9802>>. Acesso em: 22 de dezembro de 2012.

AUGUSTO, Karolina V. Z. **Manejo de dejetos em granjas de postura comercial.** Monografia (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP. Jaboticabal, 2007.

AZEVEDO, M.H. **Características, produção e utilização do biogás produzido a partir de resíduos orgânicos.** Tese (Mestrado, Promec), Porto Alegre: 2000.

BAUMAN, Zigmunt. Entrevista com Zigmunt Bauman. **Revista Tempo Social.** Vol. 16. Nº 1. São Paulo, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-20702004000100015&script=sci_arttext>. Acesso em: 17 de outubro de 2012.

BARROS, P.A.A. **Análise do efeito da acidificação dos Oceanos no desenvolvimento larvar de *Crassostrea gigas*.** Monografia (Mestrado) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Lisboa, 2011.

BEKKERING, J.; BROEKHUIS, A.A.; GEMERT, W.J.T. Optimization of a green gas supply chain: a review. **Journal Bioresource Technology.** Department of Chemical Engineering. University of Groningen. Groningen, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409011705>>. Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

BIOENERGY. **Hydrogen Sulfide in biogas occurrence hazards and removal techniques.** Disponível em: <<http://www.bioenergy.net/articles/technology/biogas/1549-hydrogen-sulfide-in-biogas-occurrence-hazards-and-removal-techniques>>. Acesso em: 18 de março de 2014.

BIOGASMAX. **Assessment report on operational experience.** Disponível em: http://www.biogasmax.co.uk/media/d2_11_biogasmax_iwes_vfinal_nov2010__095398400_1109_10022011.pdf>. Acesso em: 08 de fevereiro de 2014.

BORJA, R. Production of Biogas. **Comprehensive Biotechnology.** 2. ed. Vol. 2. Engineering Fundamentals of Biotechnology. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080885049001264>>. Acesso em: 19 de setembro de 2012.

BP. **Energy outlook 2030.** British Petroleum. London, 2012. Disponível em <http://www.bp.com/liveassets>. Acesso em: 22 de dezembro de 2012.

BRASIL. **Resolução ANP Nº 16, de 17 de junho de 2008.** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/junho/ranp%2016%20-%202010.xml>. Acesso em: 19 de setembro de 2012.

BRASIL. **Energia: a ordem é economizar.** Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/secex_consumo/_arquivos/7%20-%20mcs_energia.pdf>. Acesso em: 23 de outubro de 2012.

BRASIL. **Política Nacional sobre a Mudança do Clima**. Decreto Lei N° 12.187/2009. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2009. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l12187.htm>. Acesso em: 22 de outubro de 2012.

BRUIJSTENS, A.J.; BEUMAN, W.P.H.; MOLEN, J.D.; CLOUDT, R.P.M. **Biogas composition and engine performance, including database and biogas property model**. Stockholm: Biogasmax, 2008. Disponível em: <http://www.biogasmax.eu/media/r3_report_on_biogas_composition_and_engine_performance__092122100_1411_21072009.pdf>. Acesso em: 13 de janeiro de 2013.

BUARQUE, Cristovam. **Avaliação econômica de projetos: uma apresentação didática**. 6 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1991.

CANTREL, Keri.B.; DUCEY, Thomas; SRO, Kyoung; HUNT, Patrick G. Livestock waste to bioenergy generation opportunities. **Journal Bioresource Technology**, 2008. Disponível em: <<http://naldc.nal.usda.gov/download/18519/PDF>>. Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

CAPRA, Fritjof. **As conexões ocultas: ciência para uma vida sustentável**. São Paulo: Editora Cultrix, 2002. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/arquivos/websites/1/AA_Conex%C3%B5es_Ocultas.pdf>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

CARVALHO, Lopo J.I. **Avaliação do potencial de produção de biogás a partir de biomassa proveniente de culturas dedicadas e de lamas de ETARI**. Engenharia de Sistemas Bioenergéticos. Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2010. Disponível em: <<https://www.repository.utl.pt/handle/10400.5/3362>>. Acesso em: 23 de outubro de 2012.

CASTRO, Nivaldo J. **O setor elétrico brasileiro e os compromissos de reduções das emissões de gases do efeito estufa**. Texto de discussão do setor elétrico n° 46. Grupo de estudos do setor elétrico UFRJ. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.nuca.ie.ufrj.br/gesel/tdse/TDSE46.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

CHAPOY, A. **Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems**. Ecole des Mines de Paris. Paris: 2004.

CHEMIN, Beatris F. **Manual da Univates para trabalhos acadêmicos: planejamento, elaboração e apresentação**. 2. ed. Lajeado: Univates, 2012. E-book. Disponível em: <www.univates.br>. Acesso em: 10 janeiro 2013.

COATES, John.D.; COUGHLAN, Michael.F.; COLLERAN, Emer. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. **Journal of Microbiological Methods**. N° 26, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167701296009153>>. Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

COHEN, C. **Padrões de consumo, energia e meio ambiente**. Monografia (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Faculdade de Economia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<http://ppe.ufrj.br/ppe/production/tesis/ccohen.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

CTGAS-ER. **Gás natural: determinação química por cromatografia em fase gasosa**. Comitê Brasileiro de Gases Combustíveis. 53º Seminário Técnico. Natal, 2010.

DENA. **Green Gas Grid**. German Energy Agency. Disponível em: <<http://www.greengasgrid.eu>>. Acesso em: 07 de janeiro de 2013.

DEUBLEIN, Dieter.; STEINHAUSER, Angelika. **Biogas from waste and renewable resources**. Weinheim: Wiley, 2011. 550 p.

DIAMOND, J. **Armas, germes e aço: os destinos das sociedades humanas**. Rio de Janeiro: Editora Record, 2006.

DIAMOND, J. **Colapso: como as sociedades escolhem o fracasso ou o sucesso**. Rio de Janeiro: Editora Record, 2009.

DUAN, Z. **A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2006.

EMBRAPA. **Impacto Ambiental do uso Agrícola do lodo de Esgoto**. Embrapa Meio Ambiente, São Paulo: Editora Embrapa. 2000. 311 p.

EMBRAPA. **Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura**. Embrapa Meio Ambiente, São Paulo: Editora Embrapa. 2004. 347 p.

EPE. **Caracterização do cenário macroeconômico para os próximos 10 anos (2012 – 2021)**. Empresa de Pesquisa Energética. Nota técnica DEA 15/11. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/mercado/Documents/S%C3%A9rie%20Estudos%20de%20Energia/20120104_2.pdf>. Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

EPE. **Demanda de energia elétrica – 10 anos**. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20120104_3.pdf>. Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

EPE. **Balanço energético nacional 2012: Ano base 2011**. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

ERNEST & YOUNG. **Brasil sustentável, desafios do mercado de energia**. São Paulo, 2011. Disponível em: <[http://www.ey.com.br/Publication/vwLUAssets/Deasfios_do_Mercado_de_Energia_PDF_Publica%C3%A7%C3%A3o/\\$FILE/Desafios%20do%20Mercado%20de%20Energia.pdf](http://www.ey.com.br/Publication/vwLUAssets/Deasfios_do_Mercado_de_Energia_PDF_Publica%C3%A7%C3%A3o/$FILE/Desafios%20do%20Mercado%20de%20Energia.pdf)>. Acesso em: 20 de novembro de 2012.

ESPERANCINI, Maura S.T.; COLEN, Fernando; BUENO, Osmar C.; PIMENTEL, Andréa E.B.; SIMON, Elias J. Economical and technical feasibility of the conventional energy source substitution by biogas in rural settlement of São Paulo State, Brazil. **Revista Engenharia Agrícola**. Vol. 27. Nº1. Jaboticabal, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-69162007000100004&script=sci_arttext>. Acesso em: 20 de dezembro de 2012.

FEE. **Gases de efeito estufa gerados pelo consume de energia no RS: uma análise quantitativa**. Secretaria do Planejamento, Gestão e Participação Cidadã. Fundação de Economia e Estatística Siegfried Emanuel Heuser. Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://www.fee.tche.br/sitefee/pt/content/publicacoes/pg_tds_detalle.php?ref=094>. Acesso em: 23 de outubro de 2012.

FIGUEROA, Enrique A. **Efeito imediato e residual de esterco de aves poedeiras em culturas de grãos**. Monografia (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2008. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&o_obra=104776>. Acesso em: 18 de setembro de 2012.

FILHO, L.F.S. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção**. Monografia (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: 2009.

FNR. **Guia Prático do Biogás: geração e utilização**. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzom, 2010. Disponível em: <http://web-resol.org/cartilhas/giz_-_guia_pratico_do_biogas_final.pdf>. Acesso em: 05 de janeiro de 2014.

GOLDEMBERG, José; VILLANUEVA, LuizD. **Energia, meio ambiente e desenvolvimento**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

GOLDEMBERG, José; LUCON, Oswaldo. **Energia e meio ambiente no Brasil**. Instituto de Estudos Avançados. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

GOULDING, D.; POWER, N. Which is the preferable biogas utilization technology for anaerobic digestion of a agricultural crops in Ireland: Biogas to CHP or biomethane as a transport fuel? **Journal Renewable Energy**. Vol. 53. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014811200691X>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2013.

HALOUA, F. **Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas**. International Journal of Thermal Sciences, v. 55, n. 0, p. 40-47,

2012. ISSN 1290-0729.

HOBBSAWM, E.J. **Da revolução industrial inglesa ao imperialismo**. 6 ed. Rio de Janeiro: Forense Universitária, 2003.

HOLMEN, K. **The global carbono cycle**. Earth system science: biogeochemical cycles to global change. International Geophysics. Vol. 72. 2012

IEA. **Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection**. Energy from biogas and landfill gas. International Energy Agency. Switzerland, 2006. Disponível em: < http://www.iea-biogas.net/_download/publi-task37/upgrading_report_final.pdf>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

IEA. **Gas emergency policy: where do IEA countries stand?** International Energy Agency. Paris, 2011. Disponível em: < <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,3985,en.html>>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

IEA. **CO₂ emissions from fuel combustion: OECD/IEA**. International Energy Agency. Disponível em: < <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2012.

IEA. **Perspectivas em tecnologias energéticas: cenários e estratégias até 2050**. International Energy Agency. Paris, 2010. Disponível em: < http://www.iea.org/techno/etp/etp10/Portuguese_Executive_Summary.pdf>. Acesso em: 16 de dezembro de 2012.

IEE. **Report on standards for biomethane**. Centro de Inteligência Energética Europeu, 2011. Disponível em: <http://biomaster-project.eu/docs/113/D4_3_Final_version_2_2_.pdf>. Acesso em : 18 de abril de 2014.

IIASA. **Global energy assessment: toward a sustainable future**. Cambridge University. New York, 2012. Disponível em: < http://www.iasa.ac.at/publication/more_XB-12-001.php>. Acesso em 28 de outubro de 2012.

INPE. **Economia da mudança do clima no Brasil: custos e oportunidades**. Estudos econômicos das mudanças climáticas no Brasil. Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.scribd.com/full/34595160?access_key=key-o7i2sr431843t6irzyp>. Acesso em 03 de dezembro de 2012.

INSA. **Desertificação e mudanças climáticas no Semiárido brasileiro**. Instituto Nacional do Semiárido. Campina Grande, 2011. Disponível em: < http://www.insa.gov.br/wp-content/themes/insa_theme/acervo/desertificacao-e-mudancas-climaticas.pdf>. Acesso em 20 de novembro de 2012.

IPCC. **Climate Change 2007: Impacts, Adaption and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, Cambridge University Press, Cambridge, 2007. Disponível em: <

http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#UWI16ZOG3Z4>. Acesso em 03 de dezembro de 2012.

ITAIPU. **Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais**. Itaipu Binacional/FAO, Foz do Iguaçu, 2009.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. **Energie aus Biomasse**. Springer Verlag. Berlim: 2009.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1985. 492p.

KOCH, F. F. **Avaliação da viabilidade técnica e econômica da compostagem de dejetos de aves poedeiras**. Monografia. Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental. Universidade Luterana do Brasil. Canoas: 2010.

KONRAD, Odorico; BASTIANI, Fernanda; SCHMITZ, Michele; KÜNZEL, Gustavo. Quantificação da produção de biogás e determinação do percentual de metano a partir de dejetos suínos e lodo de estação de tratamento de efluentes. **Revista Destaques Acadêmicos**, ano 1, nº 4. CETEC/UNIVATES. Lajeado, 2009.

Disponível em: <

<http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/viewFile/493/350>>.

Acesso em 03 de janeiro de 2013.

LEFF, Enrique. **Saber ambiental: sustentabilidade, racionalidade, complexidade, poder**. Petrópolis (RJ): Editora Vozes, 2001.

LÜDKE, Menga; ANDRÉ, Marli E.D.A. **Pesquisa em educação: abordagens qualitativas**. São Paulo: EPU, 1986.

MAGALHÃES, E.A.; MELEGARI, S.N.; AFONSO, A.D.L.; SILVA, J.N.

Desenvolvimento e avaliação de um sistema de purificação de biogás: Influência da pressão e razão líquido/gás na absorção de co2. Engenharia na Agricultura, V.14, n.4, Viçosa: 2005.

MAINIER, F.B. **O sulfeto de hidrogênio e o meio ambiente**. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro: 2005.

MARTINS, C.R.; ANDRADE, J.B. **Química Atmosférica do Carbono: Emissões, Reações em fase Aquosa e Impacto Ambiental**. Química Nova, v. 25, p. 259-272, 2012.

MARX, Karl. **O Capital**. O processo de produção do capital. Livro 1. São Paulo: Civilização Brasileira, 1987.

NIPCC. **Painel internacional não-governamental sobre mudanças climáticas**. Center for the study of carbon dioxide and global change. Instituto Heartland, 2009. Disponível em: < <http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em 27 de agosto de 2012.

NOAA. **The NOAA annual greenhouse gas index.** NOAA Earth System Research Laboratory. Boulder, 2012. Disponível em: < <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/>>. Acesso em 20 de setembro de 2012.

NOZIC, Misarda. **Removal of carbon dioxide from biogas.** Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden, 2011.

OECD. **Environmental Outlook to 2050: the consequences of inaction.** Disponível em: < <http://www.oecd.org/environment/oecdenvironmentaloutlookto2050/theconsequencesofinaction.htm>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2013.

OEI. **PIB e consumo de energia, uma nova relação.** Organização dos Estados Ibero-americanos. 72º Conselho Diretor. Salamanca, 2012. Disponível em: < http://www.oei.es/divulgacioncientifica/reportajes_079.htm>. Acesso em: 22 de novembro de 2012.

ONU. **Global gas flaring reduction initiative.** Sustainable energy for all. Disponível em: <<http://sustainableenergyforall.org/actions-commitments/high-impact-opportunities>>. Acesso em: 22 de dezembro de 2012.

ONU. **Technical report task force 1, in support of the objective to achieve universal access to modern energy services by 2030.** Sustainable energy for all. Disponível em: <<http://www.sustainableenergyforall.org>>. Acesso em: 22 de dezembro de 2012.

ORNELLAS, Antônio J. **A energia dos tempos antigos aos dias atuais.** Universidade Federal de Alagoas. Maceió: EDUFAL, 2006.

PAPAEZ, Wladyslaw. **Biogas as vehicle fuel.** University of Zielona Góra, Faculty of Mechanical Engineering. Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 18, Nº 1. Polônia: 2011

PNUMA. **Rumo a uma economia verde. Caminhões para o desenvolvimento sustentável e a erradicação da pobreza.** Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.unep.org/greeneconomy>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2012.

RETONDAR, A.M. A reconstrução do indivíduo: a sociedade de consumo como contexto social de produção de subjetividades. **Sociedade e Estado.** Brasília, 2008.
SANTOS, Rafael J. **Antropologia para quem não vai ser antropólogo.** Porto Alegre: Tomo Editorial, 2005.

SÃO PAULO. **Economia verde: desenvolvimento, meio ambiente e qualidade de vida no Estado de São Paulo.** Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental. São Paulo, 2012.

SEADI, Teodorita A.; RUTZ, Dominik; PRASSL, Heinz; KOTTNER, Michael; FINSTERWALDER, Tobias; VOLK, Sike; JANSSEN, Rainer. **Biogas handbook.** University of Southern Denmark Esbjerg. Esbjerg, 2008.

SAUX, G.; HUGEN, P. **Perspectives for a european standard on biomethane: a Biogasmax proposal.** GDF SUEF, 2010.

SEN, Amartya. **Desenvolvimento como liberdade.** São Paulo: Companhia das Letras, 2000.

SIMIONI, Carlos A. **O uso de energia renovável sustentável na matriz energética brasileira: obstáculos para o planejamento e ampliação de políticas sustentáveis.** Tese (Doutorado) do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

STEIL, Lara. **Avaliação do uso de inóculos na biodigestão anaeróbia de resíduos de aves de postura, frangos de corte e suínos.** Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Journal Energy.** Vol. 35. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210002069>>. Acesso em: 19 de setembro de 2012.

TRIGOSO, Frederico B.M. **Demanda de energia elétrica e desenvolvimento socioeconômico: o caso das comunidades rurais eletrificadas com sistemas fotovoltaicos.** Programa Intercomunidades de Pós Graduação em Energia. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

UBABEF. **Anuário 2012.** Disponível em: <<http://www.uba.org.br>>. Acesso em: 27 de fevereiro 2013.

UNDP. **The energy access situation in developing countries: a review focusing on the least developed countries and Sub-Saharan Africa.** United Nations Development Programme. European Union. Genebra, 2009. Disponível em: <http://content.undp.org/go/cms-service/stream/asset/?asset_id=2205620>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

UNDP (A). **Adapting to climate change: initiatives financed by the developed countries fund special climate change fund and strategic priority on adaption.** United Nations Development Programme. Global Environment Facility. Genebra, 2011. Disponível em: <<http://www.preventionweb.net/english/professional/publications/v.php?id=19683>>. Acesso em: 12 de dezembro de 2012.

UNDP (B). **Low emission capacity building programme. A global initiative to support mitigation actions.** United Nations Development Programme. European Union. Genebra, 2011. Disponível em: <<http://www.undp.org/content/dam/undp/library/Environment%20and%20Energy/Clima%20Strategies/LECBP%20brochure%20Web.pdf>>. Acesso em 22 de novembro de 2012.

UNEP. **Global green new deal: policy brief**. Unite Nations Environmental Programme. Genebra, 2009. Disponível em: <<http://www.unep.ch/etb>>. Acesso em 22 de novembro de 2012.

UTTAMOTE, Therawat. **Removal of CO₂ and H₂S from biogas for later application in solid oxide fuel cell**. Sirindhorn International Institute of Technology, Thammasat University. Thailand, 2011.

VERGARA, Sylvia C. **Projetos e relatórios de pesquisa em administração**. 3 Ed. São Paulo: Atlas, 2000.

VIEGAS, D. **Consumo sustentável e cidadania: reflexões sobre a atuação de empresas, sociedade civil e Estado na comunicação para a mobilização socioambiental na realidade de Belo Horizonte**. Tese (Mestrado) do Programa de Pós-Graduação em Gestão Social, Educação e Desenvolvimento Social. Centro Universitário UMA. Belo Horizonte, 2010.

WRIGHT, Richard T. **Environmental Science**. 6. ed. A sustainable future. Londres: Prentice Hall, 2004.

WWF. **The energy report 100% renewable energy by 2050**. WWF International. Switzerland, 2011. Disponível em: <http://wwf.panda.org/what_we_do/footprint/climate_carbon_energy/energy_solutions/renewable_energy/sustainable_energy_report/>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

WWF. **Além das grandes hidrelétricas: políticas para fontes renováveis de energia elétrica no Brasil**. WWF International. Switzerland, 2012. Disponível em: <<http://www.wwf.org.br/?32143/Alm-de-grandes-hidretricas-politicas-para-fontes-renovveis-de-energia-eltrica-no-Brasil>>. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNELL, C.; FREAR, C. **Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion**. CSANR Research Report Compressed Biomethane, 2010. Disponível em: <<http://csanr.wsu.edu/publications/researchreports/CFF%20Report/CSANR2010-001.Ch09.pdf>> Acessado em: 03 de janeiro de 2013.