BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

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

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NA GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE DEJETOS SUINOS E BOVINOS DE LEITE COM SUPLEMENTAÇÃO DE GLICERINA RESIDUAL BRUTA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gladis Maria Backes

Lajeado, RS
2011

Gladis Maria Backes

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NA GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE DEJETOS SUINOS E BOVINOS DE LEITE COM SUPLEMENTAÇÃO DE GLICERINA RESIDUAL BRUTA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento, área de concentração: Gestão Integrada de Resíduos e Energia.

Orientador: Prof. Dr. Odorico Konrad

Co-orientador: Prof. Dra. Simone Stülp

Lajeado, RS
2011

Gladis Maria Backes

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA NA GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE DEJETOS SUINOS E BOVINOS DE LEITE COM SUPLEMENTAÇÃO DE GLICERINA RESIDUAL BRUTA ORIUNDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

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 Gestão Integrada de Resíduos e Energia.

_____
Prof. Dr. Odorico Konrad

_____
Profa. Dra. Simone Stülp

_____
Prof. Dr. Edurado Miranda Ethur

_____
Prof. Dr. Enio Leandro Machado

Lajeado, RS
2011

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

AGRADECIMENTOS

À UNIVATES, em especial ao laboratório de Biorreatores, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Odorico Konrad, pela orientação, amizade e incentivo.

À Professora Dra. Simone Stülp, pela co-orientação.

Ao amigo Marcos A. Daí Pra pelo apoio e incentivo.

Aos bolsistas do laboratório de Biorreatores: Alan, Camila, Gustavo, Marluce e Micheli, pela ajuda na execução dos experimentos.

À FAPERGS e Brasilien Zentrum pela bolsa de estudos na Universidade de Hohenheim, em Stuttgart na Alemanha.

À empresa BSBIOS, pela doação da glicerina utilizada nos experimentos.

À amiga Raquel Zen, pela amizade e todo apoio prestado.

Á minha família, meus pais Leomar e Melita e irmãos Rafael e Felipe, pela ajuda, confiança e compreensão.

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

“Wenn wir wüssten was wir taten,
wäre es nicht Forschung, oder?”
Albert Einstein (1879-1955)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

RESUMO

O uso de dejetos de animais com materiais não-agrícolas é uma opção que está sendo explorada na digestão anaeróbia pelos benefícios do aumento da produção de biogás. A glicerina residual bruta possui perspectiva de crescimento de oferta, pois é um sub-produto de produção do biodiesel, com alto teor de carbono facilmente degradável, podendo assim, ser utilizado como suplemento na digestão anaeróbia para incremento na produção de biogás. A adição de diferentes quantidades de glicerina bruta (3, 6 e 9% v/v) foi utilizada como um suplemento na biodigestão anaeróbia em sistema de batelada, com dejetos de suínos e de bovinos de leite, e uso de 40% (v/v) de inóculo, realizado em escala de laboratório. Os reatores anaeróbios foram operados sob condições mesofílicas (35°C) num tempo de retenção hidráulica (TRH) de 38 dias para os dejetos suínos e 46 dias para os dejetos bovinos. Estes foram analisados para determinar como o processo de biodigestão, a produção de biogás e de metano (CH_4) foram afetados pela adição da glicerina. A adição de 6% de glicerina bruta adicionada aos dejetos suínos proporcionou um aumento significativo na produção de biogás e maior teor em metano (CH_4). A glicerina aumentou a produção de biogás associada aos dejetos de bovinos de leite, mas sem diferença significativa. Porém a digestão de nutrientes nos dejetos diminuiu. A adição de glicerina em todos os níveis resultaram em uma sobrecarga de demanda química de oxigênio (DQO), aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), e pouca redução dos sólidos voláteis (SV), revertendo em baixa degradação da matéria orgânica. O pH teve queda acentuada nos reatores com adição de 9% de glicerina. O uso da glicerina bruta foi reconhecida com potencial energético para ser usado na suplementação da digestão anaeróbia com dejetos de suínos e bovinos de leite, desde que observada a proporção máxima e o espaçamento entre as adições.

Palavras-chave: Biodigestão. Biogás. Metano. Dejetos suínos. Dejetos bovinos. Glicerina.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

ABSTRACT

The use of animal waste with non-agricultural products is one option being explored in anaerobic digestion by the benefits of increased biogas production. The residual crude glycerin has prospects for growth in supply, because it is a byproduct of biodiesel production, with high content of easily degradable carbon and can there for be used as a supplement to an increase in anaerobic digestion to produce biogas. The addition of different amounts of crude glycerin (3, 6 and 9% v/v) was used as a supplement in the anaerobic digestion in batch system, with swine manure and dairy cattle, and using 40% (v/v) inoculum, held laboratory scale. The anaerobic reactors were operated under mesophilic (35 ° C) in a hydraulic retention time (HRT) of 38 days for pig manure and 46 days for cattle manure. These were analyzed to determine how the process of digestion, biogas production and methane (CH_4) were affected by the addition of glycerin. The use of 6% crude glycerin added to swine manure provided an increase in biogas production and methane content (CH_4) and increased biogas production associated with dairy cattle manure. But the digestion of nutrients in the waste decreased. The addition of glycerol in all levels resulted in an overload of chemical oxygen demand (COD), the concentration of dissolved organic carbon (DOC), and little reduction of volatile solids (VS), reversing in low organic matter degradation. The pH fell sharply in the reactors with the addition of 9% glycerin. The use of crude glycerin was recognized with the potential energy to be used as supplement in the anaerobic digestion of swine manure and dairy cattle, since the observed maximum ratio and the spacing between the items.

Keywords: Digestion. Biogas. Methane. Pig manure. Cattle manure. Glycerin.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição média do biogás..... 33
Tabela 02 - Produção de metano a partir de esterco suíno, silagem de milho e farelo de colza e a influência da suplementação de glicerina..... 54
Tabela 03 - Gases de efeito estufa para energia, processos industriais, agricultura, mudanças de uso da terra e reflorestamento e resíduos no período de 1990-2005..65
Tabela 04 - Efetivo de rebanhos bovinos e suínos no Brasil e RS no ano de 2008...67
Tabela 05 - Laudo analítico da glicerina bruta.....77
Tabela 06 - Resultados das análises dos dejetos suínos e inóculo antes e após o processo de biodigestão..... 78
Tabela 07 - Resultados das análises dos dejetos de bovinos de leite e inóculo antes e após o processo de biodigestão.....78
Tabela 08 - Período da adição da glicerina nas triplicatas.....79
Tabela 09 - Análises estatística das médias de produção de biogás com dejetos bovinos.....87
Tabela 10 - Análises estatística das médias de produção de biogás com dejetos de suínos.....91

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 - Taxa de degradação dos substratos pelo tempo de retenção hidráulica 41
Gráfico 02 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas controle com dejetos bovinos.....83
Gráfico 03 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 3% glicerina com dejetos bovinos.....84
Gráfico 04 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 6% glicerina com dejetos bovinos.....85
Gráfico 05 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 9% glicerina com dejetos bovinos.....85
Gráfico 06 - Gráfico comparativo da produção de biogás com dejetos de bovinos....86
Gráfico 07 - Gráfico comparativo do teor de metano no biogás com dejetos de bovinos 88
Gráfico 08 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas controle com dejetos suínos.....89
Gráfico 09 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 3% glicerina nos dejetos suínos..... 90
Gráfico 10 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 6% glicerina com dejetos suínos..... 91
Gráfico 11 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 9% glicerina... 92

Gráfico 12- Gráfico comparativo da produção de biogás com dejetos suínos..... 93
Gráfico 13 - Gráfico comparativo do teor de metano no biogás.....93

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE QUADROS

Quadro 01 - Substratos para degradação em digestores.....21
Quadro 02 - Fases do processo de produção de biogás.....26
Quadro 03 - Limites de ácidos orgânicos no processo de geração de biogás.....43
Quadro 04 - Vantagens e desvantagens entre sistema em batelada e contínuo no processo de biodigestão.....57
Quadro 05 - Proporções de dejetos e de glicerina usados no experimento.....74

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Fluxograma do processo de produção de biogás..... 22
Figura 02 - Fluxograma do complexo da produção de biogás..... 24
Figura 03 - 4 fases da degradação anaeróbia na geração de biogás..... 34
Figura 04 - Bancada do laboratório de biorreatores, com os tubos em forma de U e sensores.....70
Figura 05 - Sistema de medição de biogás do laboartório de Biorreatores da UNIVATES.....71
Figura 06 - Tubos U conectados ao medidor de biogás, ou assim denominado de “caixa preta”.....71
Figura 07 - Medidor de metano utilizado no experimento.....73
Figura 08 - Estufa para acondicionamento dos reatores..... 75

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
1.1 Objetivos 17

2 REFERENCIAL TEÓRICO 19
2.1 O biogás 19
2.1.1 Processo de produção de biogás 24
2.1.1.1 Entrada na unidade produtora de biogás até introdução do substrato no digestor 25
2.1.1.2 Formação do biogás 25
2.1.1.3 Resíduos da fermentação 26
2.1.1.4 Processamento do biogás, armazenamento e utilização 27
2.1.2 Beneficiamento do biogás 27
2.1.3 Armazenamento do biogás 27
2.1.4 Utilização de biogás 28
2.1.4.1 Utilização combinada de calor e energia 28
2.1.4.2 Outras possibilidades 29
2.1.5 Restos de fermentação 30
2.2 Digestão anaeróbia 31
2.2.1 Fases da produção de biogás 33
2.2.2 Condições ambientais 38
2.2.2.1 Temperatura 38
2.2.2.2 pH 38
2.2.2.3 Relação C/N 39
2.2.2.4 Nutrientes 40
2.2.2.5 Inibição e toxicidade 42
2.2.2.6 Ácidos orgânicos 42
2.2.2.7 Amônio 44
2.2.2.8 Ácido sulfídrico 44
2.2.2.9 Inibidores 45
2.3 Biodiesel e glicerina bruta 46
2.4 Produção de biogás em sistema batelada 56
2.4.1 Cinética de degradação em sistema batelada 58
2.5 Emissões de gases de efeito estufa no mundo 61
2.5.1 Geração de metano antropogênico 62

2.5.2 Emissões de gases de efeito estufa provenientes da agropecuária no Brasil..64
2.6 Biogás no Brasil 65
2.6.1 Resíduos agropecuários e biogás 66

3 METODOLOGIA 69
3.1 Descrição do sistema de medição de biogás do laboratório de biorreatores 69
3.2 Caracterização e preparação dos substratos, inóculo e glicerina bruta 73

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 77
4.1 Produção de biogás e metano com dejetos de bovinos de leite.....83
4.1.1 Comparação da produção total de biogás e metano com dejetos de bovinos de leite.....86
4.2 Produção de biogás e metano com dejetos de suínos.....88
4.2.1 Comparação da produção total de biogás e metano com dejetos suínos 92

5 CONCLUSÃO 95
5.1 Sugestões para experimentos futuros.....96

REFERÊNCIAS.....97

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de energia suficiente é um dos fatores mais importantes no mundo moderno. A utilização de energia primária está baseada principalmente na disponibilidade de combustíveis fósseis. Desde milhões de anos a energia solar tem sido recolhida sob a forma de biomassa e durante um longo período transformado em carvão, petróleo e gás natural. Por algum tempo, durante um período de um ou dois séculos estamos consumindo esses recursos de energia acumulada sem pensar em sua finitude e em utilização sustentável. Até agora vários estudos mostram que os combustíveis fósseis em consumo constante se esgotarão em aproximadamente 40 anos. Além de que a combustão de uma grande quantidade de carbono proveniente dos combustíveis fósseis, leva a um acúmulo de gases de efeito estufa (GEE), ocasionando o aquecimento global com graves consequências para o clima mundial.

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a conseqüente redução da dependência aos combustíveis fósseis.

Em termos energéticos, biomassa é toda matéria orgânica de origem animal e vegetal, que pode ser utilizada para obtenção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis de energia, biomassa vegetal é uma forma

indireta de energia solar, sendo convertida em energia química através da fotossíntese, base da maioria dos processos biológicos existentes (Virmond, 2007).

A mudança do conceito da sociedade do que um “resíduo” realmente é, está levando a uma tendência de crescimento contínuo para a reciclagem e reutilização dos produtos agrícolas, resíduos urbanos e industriais. Um processo em especial, que segue este propósito e tem sido utilizado por muitos anos, é a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos.

A digestão anaeróbia é simplesmente o processo biológico de transformação de matéria orgânica em biogás, em condições anaeróbias, ou seja, na ausência de oxigênio através da atividade de microorganismos, as bactérias. A digestão anaeróbia pode, através da reutilização de resíduos de um produto ou processo produzir combustível renovável e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, bem como fornecer fertilizantes de alta qualidade no final do processo.

O governo brasileiro difundiu o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, que prevê o aumento gradual da mistura de biodiesel no diesel nacional a partir do ano de 2006, quando em 2013 o percentual da mistura deverá ser de 5%. Cerca de 10% de tudo que se produz de biodiesel resulta em glicerina bruta sendo esta um co-produto formado através do processo de reação de transesterificação. A oferta crescente de glicerina bruta requer alternativas econômicas e ambientalmente viáveis de destinação. Este resíduo industrial da produção de biodiesel, é de particular interesse na co-digestão. No Brasil, o biodiesel é produzido em grande escala, o que poderá levar à um excedente de glicerina bruta no mercado.

Abordar a questão das emissões de gases de efeito estufa também é importante quando se tenta desenvolver novas infra-estruturas energéticas, como a produção de biogás. O biogás é constituído principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), e é emitido quando substâncias orgânicas são degradadas. Estes gases, normalmente, seriam liberados para a atmosfera se dispostos a céu aberto, ou no momento da dispersão em um campo aberto, que é uma prática agrícola comum. O biogás é considerado uma forma limpa e renovável de energia, porque o carbono é proveniente de fontes vegetais e animais, ao invés

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

de fontes geológicas. O metano é capturado e usado como fonte energética, e não simplesmente emitido para a atmosfera, o que é importante, pois é um gás de efeito estufa muito mais potente que o dióxido de carbono.

Enquanto o dióxido de carbono é o gás de efeito estufa talvez mais conhecido, devido à sua produção pela queima de combustíveis fósseis, há outros gases com potencial de aquecimento global muito maior. Para comparar estes gases, a União Européia estimou que o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) possuem potencial de aquecimento de 1, 21 e 310 vezes, respectivamente (Cakir e Stenstrom, 2005). Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), estima-se que cerca de 14% da emissão global de gás metano tenha origem em atividades relacionadas à produção animal (USEPA, 1994). Atualmente, a concentração de criatórios de animais, leva à pesquisa utilizar o biogás gerado no local para substituir insumos de energia, economizar dinheiro e aumentar a eficiência energética nas áreas agricolas.

Para isso, estuda-se melhorar o processo de digestão anaeróbia pela co-digestão com outros resíduos de alta energia, como a glicerina bruta, com o objetivo de aumentar a produção de biogás.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi estudar como o processo de digestão anaeróbia, a produção de biogás e de metano são afetados pela adição da glicerina bruta em associação com dejetos de bovinos de leite e dejetos suínos.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar físico e quimicamente os dejetos de suínos e de bovinos de leite, antes e após o processo de digestão anaeróbia;

- Avaliar o potencial da glicerina bruta na produção de biogás e de metano, como suplemento na biodigestão dos dejetos de suínos e de bovinos de leite;

- Distinguir a quantidade de biogás e de metano gerado na biodigestão dos substratos utilizados.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O biogás

O biogás é em grande parte composto por metano, e este quando lançado na atmosfera tem potencial poluidor 21 vezes maior que o dióxido de carbono no que se refere ao efeito estufa, sendo que sua utilização na geração de energia leva a uma redução do potencial de poluição ambiental (Coelho *et al*., 2006). Comparado a outros combustíveis fósseis, a queima do metano gera menos poluentes atmosféricos por unidade de energia gerada, e portanto é considerado um combustível limpo e o seu uso tende a aumentar (Beux, 2005).

Além da energia hidroelétrica, energia solar, biomassa e energia eólica, as usinas de biogás também são importantes geradoras de eletricidade e calor a partir de fontes renováveis. Abaixo estão listados os principais benefícios e desvantagens da produção de energia por usinas de biogás (EPA, 2005; IPCC, 2007):

Benefícios:

- utilização de recursos renováveis localmente disponíveis;

- sem custos de fornecimento, no caso de utilização de resíduos agrícolas;

- geração energética quase neutra em carbono;

-fornecimento de energia local - sem linhas de transmissão necessária;

- desempenho controlável - ajustável pela demanda;

- capacidade de fornecer eletricidade de base;

- melhoramento da qualidade dos resíduos após processo de fermentação em comparação ao uso dos resíduos *in natura* (sem passar pelo processo de fermentação) para adubação.

Desvantagens:

- custos iniciais elevados;

- possibilidade de odor desagradável;

- unidades de geração de biogás não estão totalmente livres de emissões de metano;

- exigência de área disponível para armazenamento dos dejetos e colocação dos dejetos digeridos;

- cultivo exclusivo de plantas energéticas pode causar problemas ecológicos (monocultura);

- uso de terra agricultável para produção de biomassa para energia poderá competir com outros usos da terra e poderá ter implicações para os custos de produção de alimentos e segurança alimentar (não sendo válido no caso de utilização de resíduos agrícolas).

Segundo Sánchez *et al.* (2005) o tratamento de dejetos por digestão anaeróbia possui várias vantagens, como a capacidade de destruir organismos patogênicos e parasitas, o emprego do metano como fonte de energia, a produção de menor volume de dejetos a menores custos em decorrência da produção de baixa biomassa e a capacidade de estabilizar grandes volumes de dejetos orgânicos diluídos a baixo custo. A digestão anaeróbia pode diminuir as emissões de metano durante o armazenamento e a qualidade dos restos de fermentação dos digestores é alta.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Substratos que se adequam à digestão anaeróbia em propriedades agrícolas para produção de biogás são: culturas energéticas, resíduos orgânicos e estercos. Milho (*Zea mays*.), forragem (*Poacae*), capim-trevo (*Trifolium*), capim sudão (*Sorghum sudanense*), beterraba forrageira (*Betavulgaris*) entre outras, podem ser usadas como culturas energéticas (Weiland, 2003). O milho é a cultura dominante na produção de biogás, sendo a cultura energética com o maior rendimento potencial das culturas cultivadas na Europa Central. O Quadro 01 apresenta substratos que podem ser aproveitados na digestão anaeróbia.

Grupo do substrato	Substrato	Comentário
Estercos	Esterco líquido (chorume) e sólido, esterco misturado com cama sobreposta.	Menor custo de implantação
NaWaRo (recursos naturais renováveis)	Silagem de milho e de capim, silagem de plantas inteiras de cereais.	Na Alemanha há remuneração no âmbito de gases de efeito estufa.
Resíduos da indústria alimentar	Resíduos de cervejaria, polpa de beterraba, melaço, celulose, resíduos de destilação, bagaços, restos de cereais.	Há a possibilidade de ganho específico para usinas de biogás que degradam este tipo de material.
Resíduos municipais	Restos de cozinha, resíduos de jardim, restos de alimentos, alimentos vencidos.	Higienização pode ser necessária.
Resíduos de frigorífico	Miudezas, resíduos de rúmen bovino, gordura.	Higienização é necessária (Alemanha).

Quadro 01 - substratos para degradação em digestores aneróbios

Fonte: modificado de FNR (2005, p. 95) e Eder e Schulz (2007, p.68).

Estercos e chorumes (esterco líquido) são os materiais originais de partida para a produção de biogás. Os estercos podem ser usados como substrato de base para mistura com substratos com elevado teor de sólidos totais (ST). Também possuem um efeito benéfico sobre o pH no processo de geração do biogás. Biogás originado de esterco possui um teor relativamente elevado de metano, especialmente se tratando de dejetos suínos (Gubler, 2006).

Estudos de Amon *et al.* (2007) mostraram que a digestibilidade anaeróbia de esterco de animais é marcadamente influenciada pela dieta e desempenho animal.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Os autores obtiveram as maiores produções de metano a partir de esterco de vacas com produção média de leite e alimentadas com uma dieta bem equilibrada.

O emprego da digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos e a geração de biogás possui vários benefícios ambientais no que diz respeito ao tratamento de resíduos, redução da poluição, produção de CO_2 neutro derivado de energias renováveis, melhoria das práticas agrícolas e reciclagem de nutrientes para as plantas (Boe, 2006). Assim, a produção de biogás a partir de esterco é benéfica para o ambiente e para a economia, pois o biogás pode ser utilizado como combustível, e assim reduzir as emissões diretas provenientes do armazenamento do esterco.

Na Figura 01 o processo de produção de biogás é apresentado num fluxograma. Entrada inclui o material que pode ser introduzido em uma unidade de biogás, como por exemplo estercos e co-substratos. Estes são introduzidos na unidade de biogás e durante o processo de produção de biogás produzem saídas diferentes. Os materias digeridos são utilizados como fertilizante (subproduto), e do biogás são gerados eletricidade e calor como produtos principais.

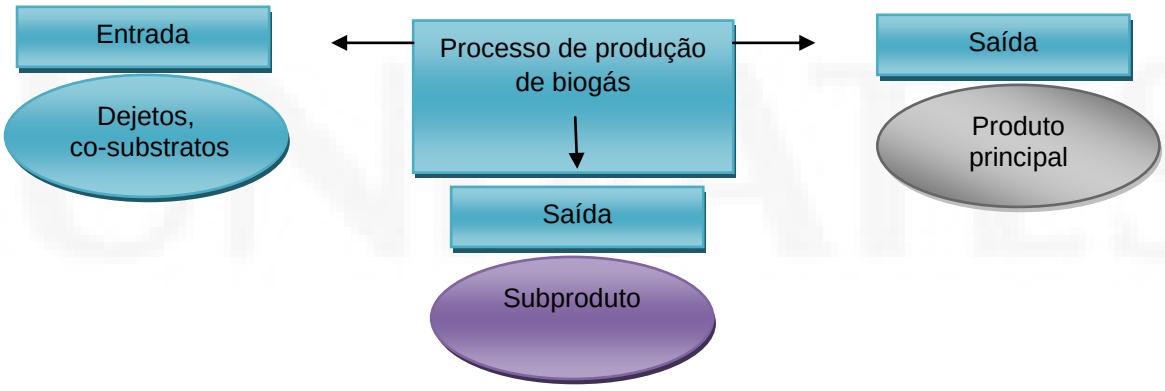

Figura 01 - Fluxograma do processo de produção de biogás
Fonte: Gubler (2006, p.8).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Dependendo do conceito da unidade produtora de biogás, a noção de produto principal ou de subproduto pode variar. Por exemplo, se o calor produzido é utilizado, é considerado produto principal no fluxograma, mas se for simplesmente descartado no ambiente ou apenas parcialmente usado, pode ser considerado como um subproduto.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.1.1 Processo de produção de biogás

O processo de produção de biogás pode ser dividido em 4 etapas, como visto a seguir na Figura 02.

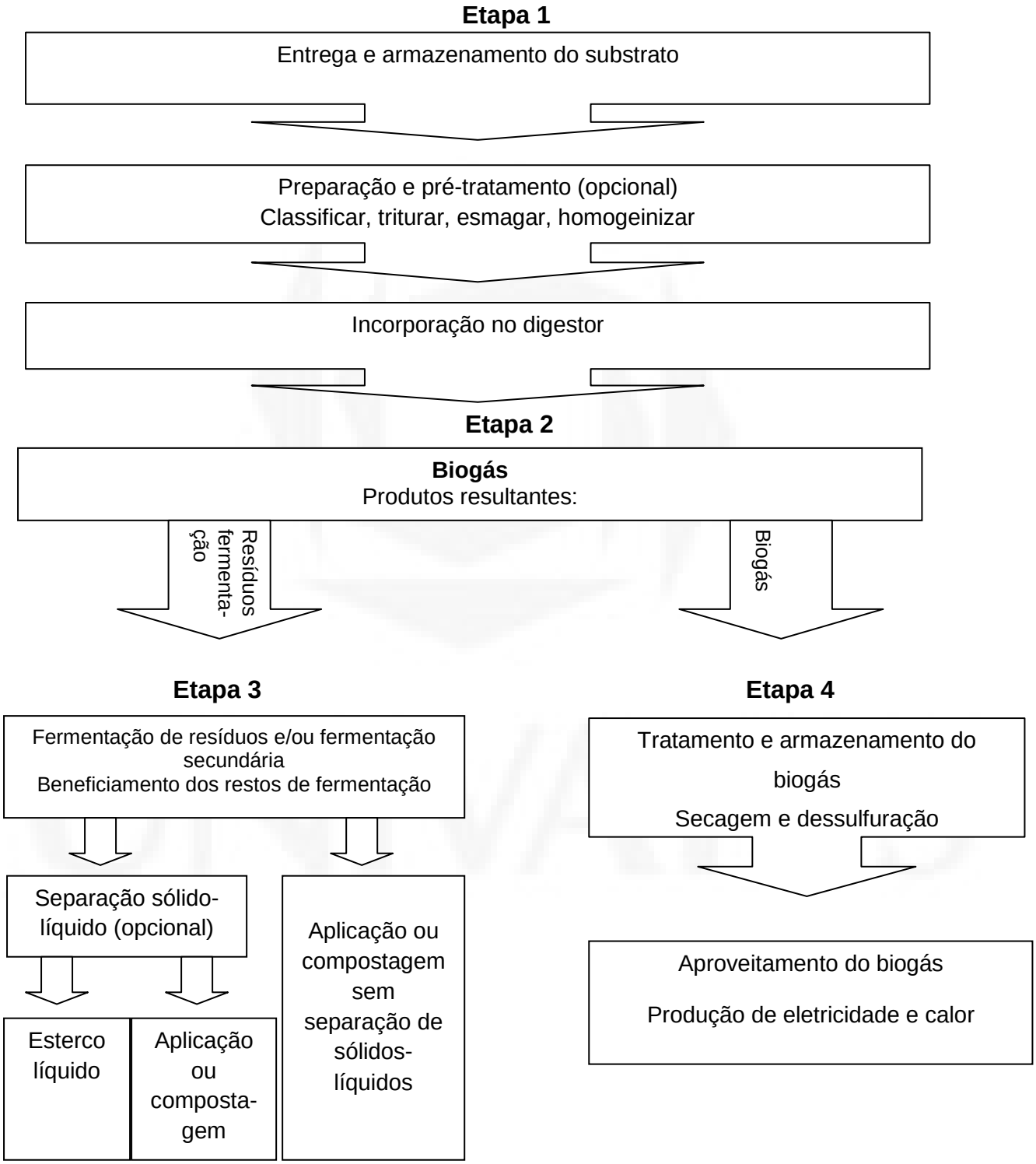

Figura 02 - Fluxograma do complexo da produção de biogás

Fonte: Modificado pelo autor de FNR (2005, p.44).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.1.1.1 Entrada na unidade produtora de biogás até introdução do substrato no digestor

A primeira etapa inclui respectivamente os processos de entrega e armazenamento para a introdução do substrato na unidade de produção de biogás. Dependendo do substrato um pré-tratamento é necessário, tais como classificação, trituração, esmagamento e homogeinização. A introdução do substrato no sistema depende do tipo de digestor (sistema digestor em batelada ou contínuo). O importante é a dosagem, de modo que a continuidade dos processos de degradação sejam garantidos. Se por exemplo, for adicionado no digestor grande quantidade de carboidratos facilmente degradáveis, o processo de produção de biogás pode ser interrompido. Um importante foco também deve-se dar ao sistema de alimentação do substrato. O mecanismo de transporte deve ser adaptado para o tipo e dimensão do sistema a ser ajustado com cuidado para evitar problemas (como por exemplo entupimento do caracol que alimenta o digestor, etc) podendo custar tempo e dinheiro (FNR, 2005).

As quatro etapas não são independentes. Entre a etapa 2 e 4, existe uma estreita conexão, uma vez que a etapa 4 fornece o calor necessário para o processo da etapa 2.

2.1.1.2 Formação do biogás

Como resultado tem-se o biogás e os resíduos da fermentação. No Quadro 02 encontram-se resumidamente os conceitos básicos de fermentação anaeróbia correspondente a segunda etapa.

O processo de produção de biogás ocorre ao longo de quatro fases, por diferentes bactérias. Aqui o biogás pode ser reciclado em diferentes formas e a energia armazenada no substrato poderá ser convertida em eletricidade e/ou calor.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Fases	Processo químico	Produtos intermediários	Tipo de bactéria
1	Hidrólise	açúcares simples aminoácidos ácidos graxos	Bactérias anaeróbias facultativas (bactérias hidrolíticas)
2	Acidogênese	ácidos graxos de cadeia curta CO_2 H_2 alcoois	Bactérias formadoras de ácido (bactérias fermentativas)
3	Acetogênese	ácido acético CO_2 H_2	Bactérias formadoras de acido acético (bactérias acetogênicas)
4	Metanogênse	CH_4 CO_2 H_2O H_2S N_2	Bactérias formadoras de metano (bactérias metanogênicas)

Quadro 02 - Fases do processo de produção de biogás

Fonte: modificado pelo autor de Eder e Schulz (2007, p.18-19).

2.1.1.3 Resíduos da fermentação

A terceira etapa atinge o substrato fermentado, ou seja, o substrato que foi digerido no processo de fermentação anaeróbia. Aqui é armazenado e resfriado. Os restos de fermentação podem ser depositados em um tanque fechado de fermentação ou em um fermentador aberto, onde há perda de gases para a atmosfera podendo provocar emissões de odor.

Em geral, o resíduo da fermentação é aplicado como esterco líquido no solo. A separação dos resíduos sólidos e líquidos pode ser econômica, e a água separada pode ser usada na trituração e esmagamento ou usada como fertilizante líquido. A fração sólida então, necessita de menor volume de armazenamento ou pode ser compostada (FNR, 2005). Segundo Eder e Schulz (2007) o substrato fermentado está mais disponível para as plantas do que o esterco *in natura*. Geralmente ocorrem menos emissões de gases amônia (NH_3), N_2O, CH_4 e menor perda de nutrientes por lixiviação.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.1.1.4 Processamento do biogás, armazenamento e utilização

Na quarta etapa o biogás é processado e armazenado. O uso direto do biogás geralmente não é possível por conter diversas substâncias, como o ácido sulfídrico (H_2S), que possue característica corrosiva. Por esta razão, o biogás necessita ser tratado antes de sua utilização.

2.1.2 Beneficiamento do biogás

O biogás quando formado é praticamente saturado com vapor de água a 100% de umidade. Em conjunto com o ácido sulfídrico existente na mistura gasosa forma-se o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que pode ter efeito corrosivo sobre os componentes utilizados nas instalações. Por estas razões, dessulfuração e secagem do biogás devem ser geralmente realizadas (FNR, 2005).

O sistema de cogeração é a associação da geração simultânea combinada de dois ou mais tipos de energia utilizando um único tipo de fonte energética, e segundo Avellar *et al*. (2000) utiliza requisitos mínimos de qualidade do biogás, que devem ser observados para evitar danos ao equipamento. Na dessulfuração podem ser utilizados processos químicos, processos físicos ou biológicos. Para aumentar o efeito fertilizante do resíduo de fermentação, o enxofre (S) resultante pode ser adicionado no resíduo de fermentação. A "secagem" do biogás é geralmente obtida por arrefecimento do biogás, pois devido à temperatura mais baixa do biogás, uma parte do vapor é condensado e coletado ao ponto mais baixo do gasoduto (FNR ,2005; Eder e Schulz, 2007).

2.1.3 Armazenamento do biogás

A produção de biogás é descontínua e ocorre parcialmente em picos de produção. Mas as quantidades de biogás utilizadas, no entanto, são constantes. Por estas razões, o biogás resultante deve ser armazenado em recepientes herméticos, resistente à pressão, aos raios ultravioletas, e resistentes à temperatura e as

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

condições adversas do clima. Para construção dos reservatórios para armazenamento do biogás, é recomendado que o volume corresponda ao armazenamento de biogás de um a dois dias de produção (FNR, 2005).

2.1.4 Utilização de biogás

Biogás é um combustível de alta qualidade, pois com teor de metano ao redor de 60% possui um valor calorífico de cerca de 6 kWh/m^3, segundo Gubler (2006) e Robra (2006). O biogás pode ser usado de várias maneiras e com alta eficiência, principalmente para geração de energia no cozimento, no aquecimento de água, secagem e arrefecimento (Gubler, 2006).

A seguir estão descritas as várias possibilidades para aproveitamento do biogás.

2.1.4.1 Utilização combinada de calor e energia

A produção combinada de calor e energia é entendida como a produção simultânea de eletricidade (energia) e de calor. Para isso é quase sempre usado um sistema de cogeração com motores de combustão interna, que são acoplados a um gerador. Os motores funcionam a uma velocidade constante de modo que o gerador acoplado possa fornecer energia elétrica compatível com a frequência (FNR, 2005).

O uso do calor gerado em uma central de cogeração pode ser um fator decisivo para a eficiência das usinas de biogás. Em uma produção combinada de calor e energia, o excesso de calor pode ser aproveitado no verão. Com este tipo de uso é obtida a refrigeração a partir do calor pelo processo de absorção (Gubler, 2006).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.1.4.2 Outras possibilidades

Há também a possibilidade de aproveitamento térmico do biogás, alimentação na rede de fornecimento de gás natural e a produção de combustível para veículos ou BTL (Biomass to Liquid). A alimentação em um sistema de redes de gás natural abre novas perspectivas para o futuro. Para isso seria necessário purificar o biogás a gás natural (ou seja, retirar todo ácido sulfídrico, dióxido de carbono e vapor de água, assim como um aumento na pressão do biogás a ser injetado. Na Suíça, Holanda e Suécia já existem estes sistemas. Na Suíça e na Suécia, o biogás é utilizado há algum tempo como combustível para ônibus e caminhões (FNR, 2005; Eder e Schulz, 2007).

Fazendo-se se uma equivalência em termos de produção de biogás com outros tipos de combustíveis, para $1m^3$ de biogás produzido tem-se aproximadamente: 0,613 L de gasolina; 0,579 L de querosene; 0,553 L de óleo diesel; 0,454 L de GLP (gás liquefeito de petróleo); 1,536 kg de lenha; 0,790 L de álcool hidratado; 1,428 kW de eletricidade (Oliver *et al*., 2008). Essa quantidade de gás corresponde a ¼ de um botijão de gás de 13 kg e pode ser obtida com a produção de esterco de 20 a 24 bovinos (Deganutti *et al*., 2002).

Segundo Deganutti *et al*. (2002), para uma família de 5 (cinco) pessoas em termos de uso caseiro tem-se:

Para cozinha ..... 2,10 m^3

Para iluminação ..... 0,63 m^3

Para geladeira..... 2,20 m^3

Para banho quente ..... 4,00 m^3

Total de biogás necessário por dia .....8,93 m^3

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.1.5 Restos de fermentação

Atualmente há uma grande preocupação com os efeitos negativos sobre o ambiente com as perdas de nutrientes dos estercos de animais no solo e na qualidade da água, principalmente com o adensamento de animais em pequenas superfícies.

Associada à produção do biogás ocorre a produção de biofertilizante, que é o resíduo produzido a partir da biodigestão anaeróbia de biomassa, que pode ser reconhecida como uma substância com aspecto de lodo que, quando diluída, pode ser utilizada como fertilizante agrícola por apresentar grande quantidade de nitrogênio (N) e fósforo (P), principais componentes dos adubos industriais. O tratamento de dejetos pela digestão anaeróbia, além de produzir o biogás e o biofertilizante, contribui para destruir organismos patogênicos e parasitas; há baixa produção de biomassa implicando em menor volume de dejetos e menor custo; sendo capaz de estabilizar grandes volumes de dejetos orgânicos diluídos a baixo custo (Eder e Schultz, 2007).

Os nutrientes do esterco e matéria orgânica em decomposição são componentes naturais do ambiente que, em última instância contribuem para a produção de vegetais e tecidos animais. Assim, apesar de serem chamados resíduos, estes componentes são recursos a serem reciclados no ecossistema natural. Os nutrientes presentes no esterco são potencialmente recicláveis através das plantas se dispostos em solos em equilíbrio com a captação pelas plantas (Van Horn *et al*., 1994). No entanto, quando estão em excesso são prejudiciais ao ambiente e podem então, de fato, serem verdadeiros resíduos. Em tais circunstâncias, a sociedade opta por pagar a sua gestão de custos mesmo se exceder o valor dos recursos recuperados (Van Horn *et al*., 1994).

Um digestor anaeróbio tem a capacidade de estabilizar mais resíduos por unidade de volume do que outras instalações de tratamento, como as lagoas. Neste caso, a lagoa é provavelmente necessária para armazenamento do efluente do digestor anaeróbio até que possa ser utilizado na irrigação ou destribuído nas lavouras. O volume líquido de resíduos a ser tratado não é sensivelmente reduzido

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

pela ação da biodigestão anaeróbia. O digestor reduz a quantidade de sólidos para serem manuseados e diminui o odor. Os efluentes, mesmo após passarem pelo processo de digestão anaeróbia não são adequados para descarga direta em córregos, pois ainda possuem uma quantidade relativamente alta em nutrientes (Van Horn *et al*., 1994).

Os dejetos de suínos, quando dipostos em biodigestores, pela digestão anaeróbia perdem exclusivamente carbono na forma de metano e dióxido de carbono, diminuindo a relação C/N (carbono/nitrogênio) da matéria orgânica, resultando num resíduo final mais apropriado para uso como adubo orgânico, por conta da mineralização do nitrogênio e da solubilização parcial de alguns nutrientes (Scherer *et al*., 1996). Com a reciclagem dos dejetos e uso de biofertilizantes advindos do tratamento anaeróbio em áreas agrícolas, existe a possibilidade de retorno econômico e redução dos impactos ambientais.

Um estudo de Hardoim *et al*. (2000) concluiu que em um confinamento com 100 vacas, o emprego de um biodigestor anaeróbio para o tratamento dos dejetos das vacas pode tratar os dejetos evitando problemas ambientais, produzindo um volume de 118 m^3 de biogás por dia. Este volume, segundo os autores, é suficiente para o funcionamento de um grupo gerador de 15kW, e este atender com energia elétrica a todos os equipamentos utilizados no sistema produtivo: a ordenhadeira, o resfriador de leite, o triturador, o desintegrador, o misturador de ração e as bombas d'água para lavagem e recalque. A demanda por biogás do grupo gerador para funcionar estes equipamentos foi estimada em 85,3m^3 de biogás, o que pode ser suprido com folga pelo biodigestor (Hardoim *et al*., 2000).

2.2 Digestão anaeróbia

A produção de metano em condições anaeróbias vem ocorrendo naturalmente a milhões de anos, em diversos habitats como depósitos bentônicos, fontes termais, fossas oceânicas profundas e no trato intestinal de bovinos, suínos,

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

cupins e seres humanos. A produção de metano também ocorre em plantações de arroz.

Até recentemente, os digestores anaeróbios eram utilizados principalmente para degradar lamas de águas residuais municipais e de processamento de alimentos. Este processo pode ser utilizado para degradar substâncias que contenham uma grande diversidade de produtos orgânicos facilmente degradáveis e um grande complemento de materiais inorgânicos que forneçam nutrientes e alcalinidade adequados, que são necessários no processo de digestão anaeróbia (Gerardi, 2003). O emprego da digestão anaeróbia para o tratamento de resíduos orgânicos é uma tecnologia ambientalmente atrativa, pois promove a geração do biogás como fonte de energia, e do biofertilizante.

O teor de matéria orgânica de resíduos solúveis pode ser reduzido pela atividade bacteriana. Se a atividade bacteriana é anaeróbia, a redução do teor de matéria orgânica é conseguida através da biodigestão do resíduo. Se a atividade bacteriana é aeróbia, a redução do teor de matéria orgânica é obtida através da estabilização do resíduo. Digestores anaeróbios representam processos catabólicos (destrutivos) que ocorrem na ausência de oxigênio molecular livre (O_2). As metas de digestores anaeróbios são destruir biologicamente uma parte significativa dos sólidos voláteis (SV) no resíduo e minimizar a putrefação destes (Gerardi, 2003).

Do processo de digestão anaeróbia o metano e dióxido de carbono emergem como principais produtos. O biogás contém, dependendo do tipo de substratos em torno de 50-75% em volume de CH_4 e 25-45% de CO_2. Além disso, são formados subprodutos como hidrogênio, amônia, ácido sulfídrico e outros vestígios de gases (TABELA 01) (Kaltschmitt e Hartmann, 2001; Schattner e Gronauer, 2000; FNR, 2005).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 01 - Composição média do biogás

Composição	Concentração
Metano	50-75 vol. %
Dióxido de carbono	25-45 vol. %
Água	2-7 vol. % (20-40ªC)
Ácido sulfídrico	20-20000 ppm
Nitrogênio	< 2 vol. %
Oxigênio	< 2 vol. %
Hidrogênio	< 1 vol. %

Fonte: FNR (2005, p. 31).

A taxa de eficiência da digestão anaeróbia é controlada pelo tipo de resíduo a ser digerido, concentração, temperatura, presença de materiais tóxicos, o pH e a alcalinidade, o tempo de retenção hidráulica (TRH), o tempo de retenção de sólidos (TRS), a proporção de alimento para os microorganismos, a taxa de carregamento e a taxa de digestão de substâncias tóxicas dos produtos finais da digestão (Burke, 2001).

A maior parte do material orgânico biodegradável, situado entre 70 e 90%, é consumido e convertido a biogás, um pequeno percentual de 5 a 15% é destinado ao anabolismo bacteriano, ou seja, utilizado para a produção de biomassa, compondo a massa acumulada. A parte não metabolizada, cerca de 10 a 30% , não convertida a biomassa ou biogás, deixa o reator como material inerte (Chernicharo, 1997).

2.2.1 Fases da produção de biogás

A digestão anaeróbia é realizada por diferentes microorganismos (bactérias hidrolíticas, fermentativas, acetogênicas e metanogênicas) e envolve um processo complexo, que naturalmente gera uma série de produtos. Estes produtos se acumulam apenas temporariamente por causa da relação sinérgica que estes organismos fermentativos têm uns com os outros numa relação em cadeia; onde os produtos de um grupo de organismos servem de substrato para o próximo grupo de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

organismos em um digestor anaeróbio, levando à produção de metano (Gottschalk, 1986).

O biogás é um metabólito de bactérias que degradam substância orgânicas em meio anaeróbio. Esta degradação acontece por meio de 4 fases, onde atuam diferentes grupos de bactérias. A Figura 03 apresenta o processo de geração de biogás em suas 4 fases de degradação e os produtos gerados:

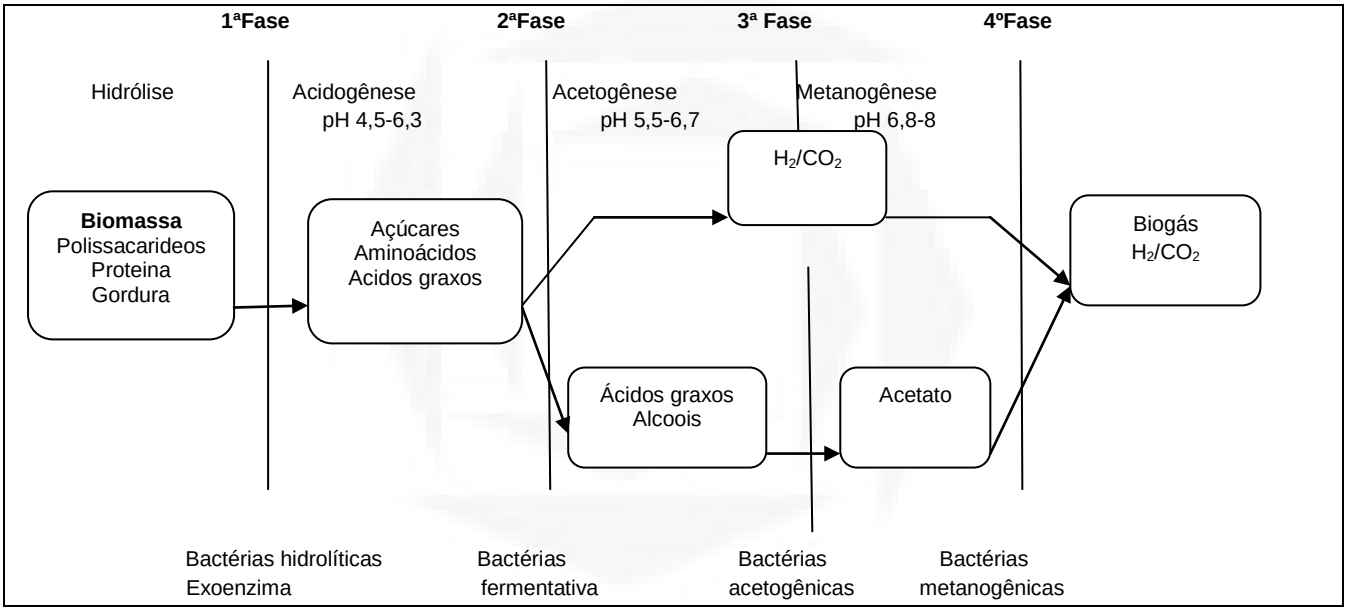

Figura 03 - 4 fases da degradação anaeróbia na geração de biogás
Fonte: Weiland (2003, p.3).

Na primeira fase da degradação, a hidrólise que é o substrato que contém proteínas, carboidratos e gordura é transformado em seus monômeros como aminoácidos, açúcares e ácidos graxos. Esta etapa pode ser potencialmente limitante se o material orgânico contiver alta concentração de sólidos ou grandes quantidades de celulose, fazendo com que a hidrólise ocorra lentamente (Bastam, 2008). O processo de hidrólise em si envolve várias etapas, incluindo a produção de enzimas, difusão, adsorção, reação e desativação de enzimas (Batstone *et al*., 2002a). A taxa de hidrólise global depende do material orgânico, tamanho, forma,

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

superfície, concentração de biomassa, produção de enzimas e adsorção (Batstone *et al*., 2000).

A hidrólise mostra-se como um passo limitante para a digestão de substrato altamente particulado (partículas finas), como dejetos de suínos, esterco bovino e lodo de esgoto, enquanto que para a metanogênese o passo limitante é o substrato facilmente degradável (Vavilin *et al*., 1997).

Na segunda fase do processo, a acidogênese (a fase da fermentação), os produtos formados na fase anterior são degradados por bactérias acidogênicas em ácidos graxos de cadeia curta como ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido propiônico ($C_3H_6O_2$) e ácido butírico ($C_4H_8O_2$); álcoois, ácido láctico ($C_3H_6O_3$), dióxido de carbono e hidrogênio. As bactérias usam uma via metabólica em que os metabólitos mais reduzidos são produzidos, como os ácidos graxos voláteis (AGV), lactato ($C_3H_5O_3$) e etanol (C_2H_6O). A via dominante depende de vários fatores como a concentração de substrato, pH e as concentrações de hidrogênio dissolvido (Rodriguez *et al*., 2006). Em pH <5 a produção de etanol é maior, enquanto a maior pH mais ácidos graxos voláteis são produzidos (Ren et al., 1997). Em pH < 4, todos os processos de fermentação podem cessar (Hwang *et al*., 2004).

Os açúcares obtidos a partir da etapa da hidrólise podem ser facilmente degradados pelo processo de fermentação, enquanto ácidos graxos de cadeia longa devem ser obrigatoriamente oxidados por um aceptor externo de elétrons (Batstone *et al*., 2002a).

Os produtos da fermentação consistem de aproximadamente 51% de acetato, 19% de hidrogênio, e o resto são produtos mais reduzidos como ácidos graxos voláteis, álcoois ou lactato (Angelidaki *et al*., 2003). Entre os produtos de fermentação, ácidos graxos voláteis são os intermediários mais comumente encontrados em uma cultura mista num digestor anaeróbio (Pind, 2003).

Acetogênese (formação de ácido acético) é a terceira fase do processo e incorpora os metabólitos anteriormente formados em acido acético. Em seguida, o metano é formado na metanogênese (última fase) a partir de produtos da

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

acetogênese, assim como a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Cerca de 70% do metano é formado a partir de acetato, 30% do dióxido de carbono e hidrogênio (Bastam, 2008).

A metanogênese envolve a divisão de acetato em metano e dióxido de carbono com a utilização do hidrogênio como doador de elétrons e de dióxido de carbono como o aceptor de elétrons para a produção de metano. Esta etapa final é realizada por um grupo de bactérias conhecidas como *Archaea methanogens*, que são bactérias estritamente anaeróbias obrigatórias (Ferry, 2003).

Metanogênese remove o hidrogênio (H_2) e acetato do sistema e, portanto, tem forte influência sobre a acetogênese e fermentação. O acúmulo de produtos reduzidos da fermentação em biodigestor anaeróbio deve-se principalmente à remoção inadequada de hidrogênio e acetato, por várias razões. Por exemplo, se a carga orgânica aumenta, eleva o hidrogênio e produção de ácidos graxos voláteis, além de modificar a capacidade de metanogênese resultando na acumulação de ácidos graxos voláteis, ou a diminuição da capacidade de metanogênese devido à inibição por compostos tóxicos ou queda do pH (<6) (Schink, 2002).

A chave para um reator estável e uma população bacteriana saudável é garantir que as reações permaneçam em equilíbrio. Em condições estáveis, a maioria do material hidrolisado é convertido em substratos para as bactérias metanogênicas (acido acético e fórmico (CH_2O_2), hidrogênio e dióxido de carbono) que podem ser utilizados de forma eficiente para a produção de metano, resultando em alto teor de CH_4 (65%) no biogás. No entanto, se o processo não está em equilíbrio e o hidrogênio não é consumido suficientemente rápido, álcoois e outros ácidos graxos podem acumular-se, criando condições desfavoráveis para a metanogênese (Poulsen, 2003).

Segundo Van Haandel e Letinga (1994), se por alguma razão a taxa de remoção de ácidos voláteis através da metanogênese não acompanha a taxa de produção dos mesmos, poderá surgir uma situação de instabilidade, com a produção de ácidos, resultando na diminuição do valor do pH. Isto pode ocasionar uma redução na atividade metanogênica e um aumento na produção líquida de ácido,

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

levando a uma acidificação do conteúdo do reator, sendo a causa mais comum defeito operacional em sistemas de tratamento anaeróbio, uma vez que a tolerância das bactérias metanogências é limitada em relação à acidez e pH baixo.

Alguns dos indicadores do desequilíbrio do sistema incluem mudanças em produção de biogás, sua composição (CH_4, CO_2, (H_2), pH, N, alcalinidade, AGV, redução de SV, redução da demanda química de oxigênio (DQO) e relação C/N). A produção de biogás e sua composição está intimamente ligado ao nível da carga orgânica. Muitas vezes quando o digestor é sobrecarregado, este irá responder com um aumento imediato na produção de biogás, entretanto em seguida, uma diminuição repentina poderá ocorrer pois os níveis de produtos inibidores (ácidos) são demasiado elevados e o pH tende a diminuir. Estes fortes desequilíbrios podem causar variações na composição do biogás, como mudança para níveis mais elevados de dióxido de carbono e hidrogênio, porque não são consumidos rápidos o suficiente pela metanogênese (Poulsen, 2003).

Importante salientar que mudanças no processo podem ocorrer simplesmente devido a uma mudança no substrato utilizado, o que é comum. A verdadeira indicação de desequilíbrio ocorre quando há uma mudança na produção de biogás ou sua composição, sem qualquer alteração do substrato. Se houver um desequilíbrio no sistema, geralmente ele irá levar a um acúmulo de ácido graxos volateis, o que irá resultar em uma diminuição do pH. Esse acúmulo de ácidos orgânicos nem sempre resultará em uma queda imediata do pH se a capacidade de tamponamento dos materiais é elevada, o que frequentemente é o caso com uso de dejetos animais. Por isso geralmente o pH não é o melhor indicador, mas sua medição é relativamente fácil (Poulsen, 2003).

As bactérias necessitam de condições ótimas de temperatura e pH em cada fase. A execução destas quatro fases em um único fermentador é um processo de fermentação monofásico. Nesta fase as condições do processo são otimizadas para as bactérias metanogênicas, que são as mais sensíveis (Bastam, 2008). Em um processo bifásico, a hidrólise e a acidogênese são separadas da acetogênese e metanogênese. As condições ambientais são melhor adaptadas especificamente

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

para cada grupo de bactérias, resultando em uma maior taxa de degradação (Bastam, 2008).

2.2.2 Condições ambientais

2.2.2.1 Temperatura

Sobre a temperatura cada grupo de bactérias possui diferentes reinvindicações. Temperaturas não convenientes podem vir a inibir e até mesmo causar danos irreversíveis às bactérias. As bactérias envolvidas na degradação anaeróbia podem ser divididas em três grupos de acordo com sua temperatura ótima. As bactérias podem ser distinguidas quanto ao ideal de temperatura: 5-25°C para bactérias psicrofílicas, as mesofílicas com temperaturas ideais entre 32°C e 45°C, e a bactéria termofílicas com temperaturas acima de 50 °C. As bactérias envolvidas no processo são mais sensíveis a interferências com o aumento da temperatura (Kaltschmitt e Hartmann, 2001; Weiland, 2000; Schattner e Gronauer, 2000).

Estudos de Chae *et al*. (2008) concluíram que a temperatura da digestão tem uma influência sobre a produção de metano final, bem como o conteúdo de metano. Na faixa de temperatura de 25 a 35°C, quanto maior a temperatura, melhor o rendimento do metano. No entanto, o rendimento não aumenta linearmente com o aumento da temperatura. Os autores concluiram que, embora a metanogênese seja muito sensível à temperatura, esta possui grande capacidade de se adaptar à alterações de temperatura (Chae *et al.*, 2008).

2.2.2.2 pH

As bactérias que realizam as 4 fases do processo anaeróbio tem exigências individuais relativas ao pH. O pH ideal para bactérias hidrolíticas e fermentativas

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

está entre pH 4,5 a 6,3 (Wellinger *et al*., 1991). No entanto estas bactérias podem sobreviver mesmo a elevados valores de pH e suspensas apenas a baixo pH. Por outro lado estão as bactérias acidogênicas e as formadoras de metano com pH ideal entre 6,8 e 8,0. Em instalações monofásicas as condições do processo são alinhados com os mais sensíveis e exigentes microorganismos, ou seja, os metanogênicos (Kaltschmitt e Hartmann, 2001; Braun, 1982).

Estercos de animais nos digestores (principalmente uma mistura de esterco de vacas e suínos) possuem alta capacidade tampão e um teor elevado de amônia, o que torna o pH estável em torno de 7,5-8,0 (Pind *et al*., 2003a). O sistema pode tolerar elevada concentração de ácido graxos voláteis antes de queda do pH (Boe, 2006).

2.2.2.3 Relação C/N

O equilíbrio C/N é igualmente necessário para um processo de degradação estável. Se há muito carbono no substrato utilizado, o carbono não é degradado, a proporção C/N fica distante e o potencial para produção de metano não será aproveitado. Se há um excesso de nitrogênio há um aumento da concentração acima de 0,15 g L^{-1} de amônia tóxico para as bactérias. Amônio (NH_4) serve como fonte de nitrogênio para as bactérias e por conseguinte, deve ser considerado como nutriente. Em um pH 7,2 a concentração ideal de amônia e de amônio representa entre 1500 mg L^{-1} e 3000 mg L^{-1}(Kugelmann e Chin, 1971).

Para que o processo ocorra sem interrupção a relação C/N ideal do substrato se encontra no intervalo de 20 a 30 (Comastri Filho,1981; Yadvika *et al*., 2004). Gerardi (2003) comenta em seu livro que a relaço C/N ótima é de 25:1. Maior relação C/N pode levar a uma deficiência de nitrogênio, o que reduziria o crescimento da biomassa e reduziria a degradação (Angelidaki *et al*., 2003). Além da relação C/N, também desempenha um papel importante a relação C:N:P:S. A proporção deve apresentar uma oferta adequada de nutrientes para as bactérias em torno de 600:15:5:1 (Weiland, 2001).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.2.2.4 Nutrientes

O processo de fermentação é realizado por microorganismos. Várias bactérias transformam as substâncias contidas no substrato de fermentação em seu metabolismo. Os microorganismo possuem exigências individuais e necessitam de diferentes nutrientes (Braun, 1982). Estes podem ser discriminados em macro e micronutrientes. Os micronutrientes incluem elementos como o boro(B), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), níquel (Ni), manganês (Mn), molibdênio (Mo), selênio (Se) e tungstênio (W). O rendimento de metano é variável a partir do substrato utilizado e dependente das proporções de proteínas, gorduras e carboidratos, que são os macronutrientes. Estes representam a maior parte da biomassa degradável (Bischofsberger *et al*., 2005).

O tipo de substrato e composições determinam diretamente a produção de biogás. Entrada anaeróbia de substrato é frequentemente medida em termos de DQO, que é uma medida da concentração de material orgânico no efluente, ou sólidos voláteis. É importante distinguir entre a fração degradável disponível de fração inerte, pois uma fração considerável da entrada de DQO ou sólidos voláteis é inerte (Batstone *et al.*, 2002b).

Efluentes com alta concentração de matéria orgânica irão produzir uma quantidade maior de metano por volume de líquido tratado. Nas condições padrão, a quantidade de metano produzida por DQO convertida em condições anaeróbicas é igual a 0,35 L CH_4/g DQO. Os processos de tratamento anaeróbio podem apresentar elevada eficiência de conversão de demanda química de oxigênio em metano com uma mínima produção de biomassa (IPCC, 2006).

Os estercos, que contém alta quantidade de água e frações recalcitrantes tem menor rendimento em metano por sólidos voláteis ou DQO, do que substratos facilmente degradáveis, como outros resíduos orgânicos. A lignina é considerada como não degradável por via anaeróbia. Carboidratos são divididos em frações facilmente degradáveis e lentamente degradáveis, enquanto que as proteínas, lipídios e ácidos graxos voláteis são considerados como facilmente biodegradáveis (Möller *et al*., 2004). A taxa de degradação dos subtratos na digestão anaeróbia tem

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

influência direta no tempo necessário para a degração. O Gráfico 01 apresenta a taxa de degradação anaeróbia dos substratos utilizados em relação ao TRH.

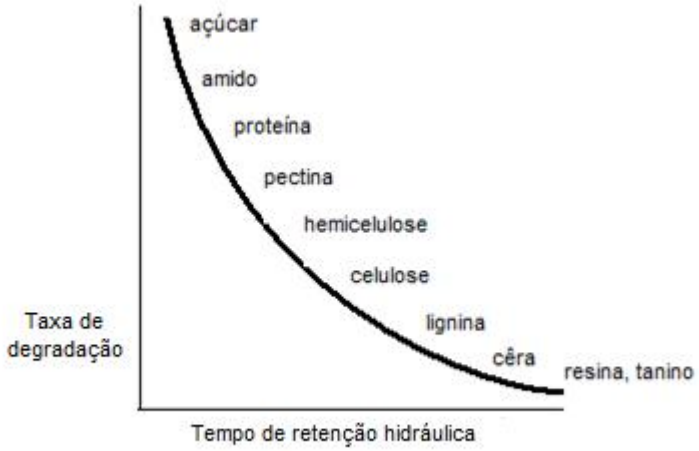

Gráfico 01 - Taxa de degradação dos substratos pelo tempo de retenção hidráulica
Fonte: modificado pelo autor de Eder e Schulz (2007 p.21)

A produção de metano oriundo de estercos está num intervalo de 100-400 L CH_4/kg SV onde dejetos de suínos tem maior produção de metano do que esterco de vacas, devido ao maior teor de proteínas e lípidos, menos lignina e mais carboidratos lentamente degradáveis. Este fator depende da origem da matéria-prima usada na alimentação (Moller *et al*., 2004). Segundo estes mesmos autores, também afetam o rendimento final de metano a espécie, raça e estágio de crescimento dos animais, dieta dos animais, quantidade e tipo de cama e processos de degradação durante o pré-armazenamento.

A maioria do carbono biodegradável nos alimentos para animais já é digerida no rúmen e no intestino dos bovinos. Assim, esterco bovino possui um menor potencial para produzir biogás comparado ao esterco de suínos ou de aves. Segundo Weiland (2001), a concentração de CH_4 no biogás de bovinos é menor.

O grau de diluição dos dejetos pode ser determinado pela observação da matéria seca (MS) ou sólidos totais presentes nos dejetos, sendo que os sólidos

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

voláteis, que são os substratos para as bactérias metanogênicas, representam entre 70% a 75% dos sólidos totais, para os dejetos suínos. Os sólidos voláteis são os responsáveis diretos pela produção de biogás (Lucas Junior, 1994). Quanto maior a concentração de sólidos totais voláteis na alimentação diária do biodigestor, maior será a produção de biogás e, conseqüentemente a produção de energia (Lima, 2007).

Logo, a qualidade e o volume de biogás produzido estão diretamente ligados à quantidade de matéria orgânica existente no dejeto, sendo por isto, importante o conhecimento da quantidade de sólidos totais voláteis existentes no substrato a ser utilizado.

2.2.2.5 Inibição e toxicidade

Na prática é importante a distinção entre inibição e toxicidade no processo de fermentação anaeróbio. Inibição é entendido como uma mudança reversível dos parametros cinéticos das bactérias envolvidas. Pode ser causado por substâncias contidas nos substratos ou por produtos intermediários e finais da degradação. Toxicidade, no entanto, é um evento irreversível. A degradação máxima decai devido a morte das bactérias, e só pode ser compensada pelo crescimento de novas bactérias (Bischofberger *et al*., 2005).

2.2.2.6 Ácidos orgânicos

Se a oferta de ácido e a degradação por bactérias metanogênicas está em equilíbrio, a concentração de ácidos orgânicos é baixa e o processo de degradação está em equilíbrio. Se a produção de ácido excede a máxima capacidade de degradação pela formação de metano ocorre aumento dos ácidos orgânicos, que podem inibir as bactérias metanogênicas.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Presume-se que a inibição dependa da concentração da parte indissociável dos ácidos. Entre a parte dissociável e indissociável dos ácidos há um equilíbrio dependente do valor do pH, conforme equação (1) (Bischofberger *et al*., 2005):

$$R-COOH \leftrightharpoons R-COO^{-}+H^{+} \qquad (1)$$

Esse equilíbrio se move no sentido aos ácidos dissociados com aumento do pH (Bischofberger *et al*., 2005).

O íon acetato (CH_3COO) é um dos mais simples ácidos carboxílicos, e é o substrato de base para a maior parte da produção de metano. Durante a acetogênese, ácidos graxos voláteis com maior quantidade de carbono, como propionato (CH_3CH_2COO), butirato ($CH_3CH_2CH_2COO$) e valerato ($CH_3CH_2CH_2CH_2COO$) através de várias vias, degradam diretamente para acetato, enquanto iso-valerato e iso-butirato degradam a ácidos graxos voláteis de baixo teor de carbono, com eventual quebra do acetato, mas que exigem mais etapas (Boe, 2006). Isto é importante porque o aumento da quantidade de acetato de um digestor anaeróbio pode aumentar a atividade metabólica e produção de metano, e a degradação de propionato é o mais lento de todos os AGV, onde o acúmulo dele pode ser um bom indicador da atividade metabólica baixa e indicar lenta estabilização (Pind *et al*., 2003b).

O Quadro 03 mostra os limites de concentrações para os ácidos, acima dos quais ocorre inibição (Weiland, 2003).

Ácido orgânico	em mgL^{-1}
Ácido acético	< 2000
Ácido propiônico	< 500
Ácido butírico	< 100
Ácidos totais	< 4000

Quadro 03 - Limites de ácidos orgânicos no processo de geração de biogás
Fonte: Weiland (2003, p.13).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.2.2.7 Amônio

Amônio é formado pela degradação anaeróbia de substratos ricos em proteína. Estima-se que cerca de 66% até 75% do total de nitrogênio disponível no substrato fermentado esta na forma de amônio. Isso é mostrado no equilíbrio de dissociação com amônia como na equação (2) (Eder e Schulz, 2007).

$$NH_4^+ \leftrightharpoons NH_3 + H^+ \quad (2)$$

Com aumento do pH e da temperatura a reação se desloca no sentido da amônia, isto significa que pH mais altos elevam a toxicidade da amônia (Kroiss, 1985).

O aumento da concentração total de 3000 mgL^{-1} pode inibir o processo de geração de biogás (Kugelman e Chin, 1971). No entanto esse valor não é absoluto, porque há uma adaptação biológica no fermentador, e portanto, altas concentrações podem ser toleradas pela bactérias (Eder e Schulz, 2007).

2.2.2.8 Ácido sulfídrico

Ácido sulfídrico é altamente tóxico para quase todos os seres vivos, e surge na redução de substratos de enxofre. O efeito tóxico do ácido sulfídrico ocorre a concentrações de 5 mg L^{-1} (Braun, 1982). O ácido sulfídrico também está relacionado ao pH. Enxofre pode estar presente sob a forma indissociável com HS^- e S^{2-} na fase líquida ou ácido sulfídrico na mistura gasosa e na fase líquida. Os aumentos da concentração de ácido sulfídrico dissolvido aumenta com a diminuição do pH dissolvido (Kroiss, 1985).

Sulfato (SO_4^{2-}), e compostos de enxofre, também estão presentes nas proteínas de resíduos. Em condições anaeróbias, os compostos oxidados de enxofre são utilizados como receptores de elétrons por bactérias redutoras de sulfato e reduzidas a S^{2-}. Ambos os organismos acetogênicos e metanogênicos, são afetados pela presença de sulfato. As bactérias redutoras de sulfato são metabolicamente

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

versáteis, e muitas delas podem oxidar todos os produtos da fermentação de dióxido de carbono com redução do sulfato como aceptor de elétrons (Schink, 1997).

Em baixas concentrações de sulfato, bactérias redutoras de sulfato competem com bactérias arquéias metanogênicas por hidrogênio e acetato, e em alta concentração, as bactérias redutoras de sulfato competem com as bactérias acetogênicas por propionato e butirato (Stams *et al*., 2005).

2.2.2.9 Inibidores

Basicamente o efeito prejudicial das substâncias depende da concentração, o que significa que não é a presença de uma substância que tem um efeito inibitório, mas sua concentração em relação a outras substâncias (Eder e Schulz, 2007).

Como substâncias inibitórias incluem-se os antibióticos, drogas quimioterápicas e desinfetantes. Estes podem inibir o processo de geração de biogás e até mesmo sucumbir o processo, especialmente em altas concentrações. Isto pode ocorrer, por exemplo, se todos os animais são tratados em uma única vez ou pela desinfecção dos estábulos. No entanto, existem substâncias que não são prejudiciais em concentrações altas, enquanto outras têm um impacto negativo já em pequenas concentrações (Eder e Schulz, 2007).

Compostos inibitórios também podem ser gerados durante a degradação anaeróbia. Os inibidores mais comuns são formados durante a degradação dos substratos, tais como ácidos graxos, ácido graxos de cadeia longa, amônia e sulfetos. Ácidos graxos voláteis são o principal intermediário acumulado na digestão anaeróbia, sob risco de ocorrer um desequilíbrio no processo. Em pH inferior os ácidos graxos voláteis tornam-se mais tóxico devido ao aumento de sua fração indissociável. O limiar de concentração de inibição dos ácidos graxos voláteis depende da capacidade tampão dentro do reator (Boe, 2006).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.3 Biodiesel e glicerina bruta

A demanda por energia mundial ocorre principalmente pelo uso de recursos energéticos convencionais, como o carvão, petróleo e gás natural. Combustíveis a base de petróleo são limitados pelas reservas concentradas em certas regiões do mundo. Essas fontes estão a beira de serem extintas e a escassez de conhecimento sobre as reservas de petróleo farão com que as fontes de energia renováveis sejam mais atraentes (Sheehan *et al*., 1998). A maneira mais viável para atender a essa crescente demanda é utilizando combustíveis alternativos. Um biocombustível, que apresenta grande potencial é o biodiesel (Fernando *et al.,* 2006).

A preocupação sobre o uso dos recursos fósseis, seu custo, disponibilidade e constante impacto no aquecimento global, nos remetem a fontes renováveis de energia. O biodiesel tem várias vantagens, tais como substituição em parte ou totalmente do diesel mineral, é renovável, possui balanço energético favorável e as emissões são menos nocivas que as emissões dos combustíveis fósseis (Ito *et al*., 2005).

Um combustível alternativo ao diesel oriundo do petróleo, segundo Meher *et al.* (2006) deve ser tecnicamente viável, economicamente competitivo e ambientalmente aceitável, e que esteja facilmente disponível. O uso do biodiesel pode melhorar níveis de emissões de alguns poluentes. No entanto, para quantificar o efeito do biodiesel é importante levar em conta vários outros fatores, tais como matéria-prima e tecnologia de ciclo de condução do veículo. O uso do biodiesel permite um equilíbrio a ser procurado entre a agricultura, o desenvolvimento econômico e ambiental (Meher *et al.*, 2006).

O biodiesel pode ser pensado como um coletor de energia solar que atua sob CO_2 e H_2O através do processo de fotossíntese ($6\ H_2O + 6\ CO_2 \rightarrow 6\ O_2 + C_6H_{12}O_6$). Neste processo captura a energia da luz solar para produzir, neste caso o óleo vegetal. O dióxido de carbono é usado pelas plantas para produção de biomassa e então liberado no processo de combustão quando o combustível é usado em um motor a diesel. Assim, através do processo de fotossíntese, a energia da luz solar

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

pode ser transformada em combustível líquido e depois de alguns processos pode ser utilizado para alimentar um motor movido a diesel (Knothe *et al*., 2006).

Os óleos vegetais tem potencial para servir como um substituto do combustível diesel do petróleo. As plantas oleaginosas que apresentam maior potencial de produção de biodiesel são o girassol, açafrão, soja, sementes de algodão, sementes de colza, canola, milho e amendoim (Knothe *et al*., 2006). Em geral, a matéria-prima do biodiesel pode ser categorizada em: óleos vegetais, gorduras de animais (sebo, banha, gordura de frango, gordura amarela) e reutilizados de óleos de cozinha.

Mas, além do preço, que é a principal força motriz para o sucesso de uma produção de óleos vegetais para o biodiesel, as especificidades de cada composição de ácidos graxos e substâncias oleosas também deve ser levado em conta (Bondioli, 2003).

Colza e girassol são largamente utilizados na União Européia; o óleo de palma predomina na produção de biodiesel em países tropicais e soja é a matéria-prima principal nos Estados Unidos (Trostle, 2008). Segundo Pahl (2008), o óleo de colza é a fonte de matéria-prima com 59% do total mundial da produção de biodiesel, seguido pela soja (25%), óleo de palma(10%), óleo de girassol (5%) e outros (1%).

Mais de 95% da produção global de biodiesel é originada de óleos vegetais (Gui *et al*., 2008). Os maiores produtores de biodiesel,segundo Trostle (2008) são em ordem decrescente, a Europa (64% colza e 16% soja), Estados Unidos (74% soja), Brasil (66% soja) e Argentina (100% soja).

No entanto, Dias *et al*. (2009) apresentam que no Brasil cerca de 92% do biodiesel nacional provém da soja, 5% da gordura animal e os outros 3% do caroço de algodão, girassol, amendoim e 0,05% da mamona.

Um dos processos para a produção de biodiesel é baseado na reação de transesterificação, que é a reação de óleo vegetal com um álcool simples, metanol ou etanol. A reação é catalisada por um ácido ou base, e as moléculas principais

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

dos óleos e gorduras, os triglicerói, são separados em ácidos graxos e glicerina. Os ácidos graxos são reagrupados e formam uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dependendo do álcool utilizado (Robra, 2006). Segundo Freitas e Penteado, (2006), a reação com metanol é economicamente e tecnicamente mais vantajosa que o uso do etanol.

A equação química (1) representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel, e o glicerol (glicerina) (Parente, 2003).

Óleo ou Gordura + Metanol = Ésteres Metílicos + Glicerol (1)

ou

Óleo ou Gordura + Etanol = Ésteres Etílicos + Glicerol (2)

Quando acontece pela reação (2), envolve o uso do etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel, ésteres etílicos, e a glicerina (Parente, 2003). O autor ressalta que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos tem propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados biodiesel. As duas reações acontecem na presença de um catalisador, que pode ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. No Brasil o hidróxido de sódio é mais barato que o hidróxido de potássio (Parente, 2003).

Entretanto, a glicerina resultante da reação de transesterificação vem misturada a água, aos ácidos graxos e sabões (Diniz, 2005). Após a reação, a massa reacional final é constituída de duas fases separáveis por decantação e ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, com excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos e também com excessos reacionais de álcool e de impurezas (Parente, 2003). A glicerina oriunda do processamento de biodiesel, com concentração acima de 88% é denominada comercialmente de glicerina loura (Freitas e Penteado, 2006).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Mundialmente a glicerina tem várias possíveis aplicações, tais como em produtos cosméticos e produtos farmacêuticos, resinas alquídicas, em alimentos e bebidas, além de outros usos (Bondioli, 2003).

No entanto, o processo de produção de biodiesel gera a glicerina como um subproduto, sendo gerada na proporção de 100 kg para 1 m^3 de biodisel, ou seja, da produção de biodiesel cerca de 10% é glicerina residual (Parente, 2003; Robra, 2006).

Para a glicerina atender as exigências das indústrias, necessita-se atingir um elevado grau de pureza. O grau de pureza da glicerina bruta proveniente do biodiesel só pode ser alcançado através de processos complexos e caros como a destilação, e especialmente no caso da glicerina oriunda da transesterificação de óleos e gorduras residuais, o processo é tecnicamente complexo e sua viabilidade econômica precisa ser muito bem avaliada (Robra, 2006).

Segundo Costa (2008), com a utilização do B2 (mistura de 2% ao diesel mineral), com a necessidade de 760 milhões de litros de biodiesel em 2008, a produção de glicerina correspondente a 10% desse volume totalizaria 76 mil toneladas. Em 2013, com a utilização do B5 (5% de mistura), a expectativa é da produção de 190 mil toneladas de glicerina anuais. Embora seja muito utilizada na indústria química, o imenso volume do material proveniente do biodiesel não tem como ser absorvido pelo mercado. O receio existente é que a glicerina, seja descartada no ambiente. Em contato com rios e lagos, a glicerina se transforma em espuma branca, como sabão, mas por ser insolúvel se precipita na água e dificulta a oxigenação (Costa, 2008).

Diante do exposto, justifica-se a busca por usos alternativos de aproveitamento da glicerina residual bruta, contanto que as alternativas para seu uso sejam economicamente e ecologicamente viáveis e ao mesmo tempo serem adaptadas à realidade regional.

Algumas das alternativas possíveis para o uso da glicerina são a compostagem junto a outros resíduos orgânicos, para a produção de adubo orgânico

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

com elevado teor de potássio (K), devido á recuperação do hidróxido de potássio usado como catalisador na transesterificação; ou o uso na biodigestão para produção de biogás (Robra, 2006).

Um destino que poderá ser promissor, é o da glicerina bruta no processo de biodigestão, pois a glicerina bruta é rica em energia e proteína. Devido à sua composição e propriedades físicas, seu uso energético em biodigestores é como um aditivo para melhorar o desempenho de produção de biogás a partir de matérias primas agrícolas (Amon *et al.*, 2004).

A utilização de co-substratos na digestão anaeróbia é crescente, pois muitos benefícios associados fizeram desta tecnologia uma opção atrativa para produção de energia. A biodigestão de esterco com suplementação de outras substâncias podem melhorar o processo de digestão anaeróbia, uma vez que estes co-substratos podem fornecer nutrientes que talvez estejam insuficientes no meio. A suplementação pode ter um efeito sinérgico positivo global na digestão, levando à uma digestão estável e aumento no rendimento do biogás.

Segundo Fountoulakis *et al.* (2010), a glicerina é orgânica, facilmente digerível e pode ser armazenada por um longo período. Essas vantagens fazem da glicerina um co-substrato ideal para suplementação no processo de digestão anaeróbia.

As vantagens da digestão anaeróbia incluem baixos níveis de resíduos biológicos, baixas necessidades de nutrientes, alta eficiência de produção de metano, podendo ser usado como uma fonte de energia. A estequiometria da digestão anaeróbia da glicerina pode ser resumida da seguinte forma: (McCarty, 1975)

$$C_3H_8O_3 + aNH_3 \longrightarrow bCH_4 + cCO_2 + dC_5H_7NO_2 + eNH_4HCO_3$$

Os produtos da reação são o CH_4, o CO_2 da biomassa e bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) onde *a, b, c, d, e*, são coeficientes estequiométricos. A fim de obter o valor desses coeficientes e determinar a produção de metano da digestão anaeróbia da glicerina, um balanço de massa foi feita por López *et al.* (2009) levando em consideração uma produção de biomassa de bactérias anaeróbias de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

0,05% (v/v). Os valores de *a, b, c, d, e*, que foram encontrados são 0,663, 1,648, 0,526, 0,041 e 0,622 mol, respectivamente. Em contraste, supondo que um elétron em equilíbrio utilizado na geração de metano *b* atingiu um valor de 1,750, um cálculo feito pelos mesmos autores, mostrou que a produção de metano teórica é de 94,2%, com poder calorífico de 35.793 kJ/m^3, o equivalente a 9,96 kW h/m^3 (López *et al*., 2009).

Portanto, a glicerina é de especial interesse, uma vez que ocorre maior redução de carbono com a vantagem do processo anaeróbio (López *et al.*, 2009).

Segundo dados apresentados pelo Sepura, 1.000 kg de glicerina pura em um biodigestor são degradados a 430 m³ de metano e 300 m³ de dióxido de carbono, totalizando uma produção de biogás de 730 m³, com um teor de metano de 58%. Teoricamente, são formados ainda cerca de 100 litros de água, mas a quantidade real seria de apenas cerca de 70 litros, pois com a temperatura do reator de 40°C, 30 litros de água em forma de vapor de água são descarregados junto com o biogás produzido (SEPURA, 2010).

A glicerina pode ser usada depois de um curto tempo de adaptação das bactérias no tanque de fermentação. Em biodigestores adaptados, a alimentação com glicerina leva diretamente ao aumento na produção de biogás. Conforme Sepura, a glicerina bruta muitas vezes apresenta um pH elevado, e em altas doses em biodigestores com baixa capacidade tampão, a proporção livre pode aumentar a toxicidade por amônia para as bactérias metanogênicas, e portanto, causar diminuição no desempenho. A adição de glicerina neste momento, poderia aumentar ainda mais o problema. Necessita-se ter o cuidado para que o biodigestor não seja “super alimentado”, e para tanto a adição de glicerina precisaria ser primeiramente estudada e o pH do biodigesor ser conhecido. É importante também o conhecimento da capacidade tampão do meio, e quando necessário o ajuste de pH ser preferivelmente realizado com ácidos orgânicos. A glicerina só deve ser adicionada novamente quando a capacidade tampão permitir (SEPURA, 2010).

Segundo Amon *et al*. (2006) para o processo de biodigestão a quantidade de glicerina adicionada deve ter um nível de concentração limitante. Estudos de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

(Fountoulakis *et al.*, 2010.) também demonstraram que a glicerina pode ser aplicada vantajosamente na biodigestão, mas uma estratégia de controle rigorosa é necessária para regular a quantidade acrescentada, evitando portanto, o risco de sobrecarga orgânica no biodigestor.

Um estudo de Robra (2006), utilizou glicerina bruta em biodigestão anaeróbia, onde a glicerina utilizada foi produto da transesterificação metílica alcalina de óleo de mamona, utilizando metóxido de sódio como catalizador. Foram utilizados como substrato dejetos de bovinos com adição de 0, 5, 10 e 15% (m/m)de glicerina. Nos tratamentos com 5%, 10% e 15% de glicerina adicionada, os teores de metano foram de 9,5%, 14,3% e 14,6% maiores do que o teor na amostra do tratamento controle. O tratamento com 15% de glicerina foi interrompido devido ao colapso do processo. Os resultados deste estudo indicaram que a glicerina pode ser usada como suplemento na biodigestão anaeróbica, proporcionando um aumento na produção de biogás e no seu teor em metano quando adicionada em proporções de até 10% do volume (Robra, 2006).

Chen *et al*. (2008), utilizaram a co-digestão da glicerina com dejetos bovinos em sistema de biodigestão em batelada e contínuo. Foram utilizados como substrato: 100% de glicerina, mistura 1 contendo 60% de glicerina e 40% de dejeto bovino, mistura 2 com 45% de glicerina e 55 % dejeto bovino, e uma amostra com 100% dejeto bovino, com base nos sólidos voláteis. As duas misturas tinham relaçã C/N de 19,9 e 15,1, respectivamente. Ambos os sistemas de digestão anaeróbia foram conduzidos a 35 ± 2ºC. Os procedimentos e resultados para o sistema em batelada, depois de 14 dias de biodigestão foram: a glicerina, esterco de bovinos, e misturas 1 e 2 apresentaram teores de biogás de 0,67, 0,19, 0,51 e 0,37 l/g SV, respectivamente, e a produção de metano correspondente a 0,35, 0,14, 0,31, e 0,22 l/g SV respectivamente.

Para o mesmo experimento de Chen *et al.* (2008), coerente com o rendimento de biogás, a redução dos sólidos voláteis foi maior para a glicerina e menor para o dejeto bovino. A mistura contendo 60% de glicerina teve maior redução de sólidos voláteis que a mistura contendo 40% glicerina. O processo teve ligeira inibição

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

ocorrida na metanogênse no arranque do sistema em batelada, devido à presença de glicerina, mas a inibição desapareceu ao longo do tempo. A conclusão dos autores é de que adicionando glicerina em dejetos de bovinos aumentou o rendimento de biogás e de metano e obteve redução de sólidos voláteis (Chen *et al*., 2008).

Experimentos de Wohlgemuth (2009) testaram a adição de diferentes quantidades de glicerina na digestão anaeróbia de esterco suíno em escala de laboratório, sob condições mesofílicas (35°C) com TRH de 17,5 dias e adição de 0 a 4% de glicerina. O uso de 2% de glicerina produziu a maior quantidade de biogás e de metano, porém o tempo de estabilização foi bastante elevado, e a remoção de nutrientes no esterco pareceu diminuir. A adição de glicerina de 4% resultou em uma sobrecarga de DQO e colapso no digestor. A adição de 1% de glicerina resultou em uma duplicação da produção de biogás e metano e o período de aclimatação foi curto. Pelos estudos realizados pelo autor, não pareceu haver efeitos prejudiciais do uso de glicerina bruta do biodiesel ao invés da glicerina purificada. Testes em batelada também confirmaram que a adição de pequenas quantidades de glicerina (0,5% e 1%) apresentaram o maior rendimento de biogás e metano, e foi recomendada como bom co-substrato para ser usado na digestão anaeróbia com esterco de suínos (Wohlgemuth, 2009).

Amon *et al*. (2006) estudaram a digestão anaeróbia em sistema de batelada de misturas de silagem de milho, farelo de colza e esterco de suínos com adição de 3, 6, 8 e 15% de glicerina. A suplementação de glicerina sempre resultou em um aumento na produção de metano. A produção de metano das misturas suplementadas com glicerina foi maior do que a soma das produções de metano dos substratos digeridos separadamente. O efeito de co-digestão foi especialmente elevado com adições de glicerina de 3 e 6%. Os autores concluíram que, para uma estabilização do processo de biodigestão, a quantidade de glicerina adicionada não pode ultrapassar 6%. Na Tabela 02 apresentam-se os resultados do experimento de Amon *et al*. (2006), para produção de metano de esterco suíno, silagem de milho e farelo de colza e a influência da suplementação com glicerina.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 02 - Produção de metano a partir de esterco suíno, silagem de milho e farelo de colza e a influência da suplementação de glicerina

Tratamento	Produção específica biogás [N L(kg SV)$^{-1}$]*	desvio padrão	Produção específica CH_4 [N L(kg SV)$^{-1}$]	desvio padrão
100% glicerina	1295	42.30	750	81,85
100% esterco	412	-	216	-
94% esterco, 6% glicerina	1114	27.82	617	37.04
Mistura Básica (MB)*	569	35.12	335	20.64
MB + 15% glicerina	615	71.72	400	44.8
MB + 8% glicerina	591	20.56	365	12.71
MB + 6% glicerina	679	28.20	439	18.22
MB + 3% glicerina	634	17.68	411	11.40
MB + 6% glicerina + 10% farelo colza.	701	8.19	432	5.05

* [N L(kg SV)$^{-1}$]= litros por kg de sólidos voláteis nas mesmas condições de temperatura e pressão
*Mistura básica (MB)= 31% silagem milho, 15% grãos de milho, 54% esterco suíno (baseado na matéria fresca)
Fonte: Amon *et al*. (2006, p. 219).

Um estudo de Holm-Nielsen *et al*. (2008) foi realizado com digestão anaeróbia em sistema semi-contínuo, em temperatura termofílica (53°C), com substrato contendo mistura de esterco, resíduos de indústrias alimenticias e glicerina. A biomassa contendo inóculo de esterco digerido, foi amostrado de biodigestor em processo termofílico. A glicerina utilizada no experimento continha 99,5% de pureza, sendo portanto, uma glicerina pura. O processo de digestão atuou inicialmente por 13 dias, com adição de substrato até produção estável de biogás. O julgamento do experimento iniciou a partir deste ponto (dia 1). A primeira adição de glicerina ocorreu no 20° dia. A glicerina foi adicionada de maneira gradual: 0% de 1 a 7 dias, 0 a 1% de 8 a 12 dias, 1 a 3,5% de 13 a 15 dias e 3,5 a 6,5% de 16 a 19 dias. No início da adição de glicerina, nenhum acúmulo foi observado, indicando que os microrganismos foram capazes de degradar a biogás. O aumento do nível de alimentação no dia 12 no entanto, resultou em uma lenta acumulação, que tornou-se

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

mais pronunciado quando o nível de alimentação aumentou ainda mais no 16° dia. O acúmulo total de glicerina a partir do dia 16 ao dia 19 do experimento, foi de cerca de 5 a mais de 30 g/L, indicando que uma sobrecarga orgânica grave poderia estar ocorrendo. A sobrecarga foi percorrida por um gargalo no sistema, onde o processo mais lento de degradação na cadeia, foi o determinante na velocidade global do processo, e consequêntemente, o substrato ficou acumulado no reator (Holm-Nielsen *et al*., 2008).

Para o mesmo experimento de Holm-Nielsen *et al*. (2008), as concentrações de ácidos graxos e voláteis nos reatores aumentaram simultaneamnete e mais rápido que o aumento na concentração de glicerina, indicando que a sobrecarga orgânica deu-se devido à inibição da etapa metanogênica. A acumulação lenta de ácido graxos voláteis foi observado já no dia 8. Após o dia 12 o conteúdo de ácidos graxos voláteis cresceu rapidamente até atingir o nível mais elevado de 36 g/L. A partir dos dias 12-16 ocorreu uma sobrecarga orgânica, e depois do dia 16 o ocorreu um desequilíbrio e não houve produção de biogás. A concentração de ácido acético, foi o contribuinte mais importante para o total de concentração de ácidos graxos voláteis. Os autores salientam que pelos resultado dos ácidos graxos voláteis e ácido acético, ambos aumentaram sua concentração, comparada à concentração de glicerina, dando um aviso prévio das instabilidades provenientes do processo. Por esta razão, os ácidos graxos voláteis podem ser aplicados no contexto de um processo de controle e monitoramento (Holm-Nielsen *et al*., 2008).

Holm-Nielsen *et al*. (2008) concluem que a glicerina é uma matéria-prima promissora para aumentar a produção de biogás desde que a concentração não exceda 5-7g/L dentro do digestor. Acima deste nível, a concentração orgânica é sobrecarregada e a taxa de produção de metano decai podendo até ser interrompida. A adaptação dos microrganismos em maior prazo, pode por vezes permitir uma maior taxa de alimentação de glicerina no processo de digestão anaeróbia.

A partir desses resultados, é evidente que a glicerina pode ser aplicada vantajosamente no processo de digestão anaeróbia; entretanto uma estratégia de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

controle da concentração intermediária dos ácido graxos e adição de glicerina no reator de biogás é necessária para evitar o risco de sobrecarga orgânica.

2.4 Produção de biogás em sistema batelada

Num sistema de biodigestão em batelada, ou sistema descontínuo, o substrato é introduzido de uma só vez no reator. Esse sistema não admite entrada nem saída de produtos durante o processamento da reação. O reator é fechado e o processo de fermentação ocorre sem novas adições de substrato. O processo pode levar de semanas a meses, e quando é concluído, o reator é aberto e o material degradado é descarregado de uma só vez. Nesse tipo de reator, as variáveis como temperatura e concentração não variam com a posição dentro do reator, mas variam com o tempo. A produção de biogás neste sistema não é constante (Kusch, 2007).

Sistemas de biodigestão em batelada são amplamente usados para testar a viabilidade e o grau de digestão anaeróbia de vários materiais orgânicos (Grady, 1985). Já um sistema de biodigestão contínuo é caracterizado pela alimentação contínua de substrato no reator. A produção de biogás é mais constante, comparado ao sistema em batelada (Kusch, 2007).

No Quadro 04 observam-se as principais vantagens e desvantagens entre os sistemas em batelada e contínuo no processo de biodigestão.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

	Sistema contínuo	Sistema em batelada
Vantagens	Maior rendimento por espaço e tempo. Produção equilibrada de biogás. Automação possível. Material misto no reator.	Sistema de equipamentos de baixo custo. Mesmo tempo de permanência para todas as partes do substrato. Permite que altas conversões possam ser obtidas, deixando o substrato no reator por longos períodos de tempo. O fermentador é reiniciado após o término, assim não há problema com desequilíbrio microbiológico. Processo robusto, uma vez que não possui um sistema complexo de mexedores de alta tecnologia. Gestão de qualidade adaptável a diferentes quantidades de subtratos e de outros requisitos operacionais De fácil construção modular.
Desvantagens	Dispositivo de alimentação para o reator, descarga de material e misturador são complexos. Correntes de curto-circuíto são possíveis. Perturbações na continuidade, qualidade e quantidade do substrato e sistema operacional podem comprometer o processo. Alto custo de investimento.	Dificuldade na produção em grande escala. Está associado a alto custo de mão-de-obra por batelada, por causa do tempo perdido durante a alimentação, o esvaziamento e a limpeza (o chamado “tempo morto”), que pode até inviabilizar o processo. A qualidade do produto é mais variável do que em reator de operação contínua. Podem ocorrer baixas taxas de degradação. Vários reatores são necessários para igualar o acúmulo de gás.

Quadro 04 - Vantagens e desvantagens entre sistema em batelada e contínuo no processo de biodigestão
Fonte: Kusch (2007).

Reatores em batelada são tecnologicamente mais simples, e portanto, possuem menor necessidade de reparação. As flutuações de qualidade e quantidade dos substratos, assim como as necessidades operacionais diárias são variáveis (Kusch, 2007).

Em reatores onde a mistura dos substratos é falha, podem ocorrer pontos, chamados “zonas mortas” causados pela má distribuição de umidade, nutrientes e

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

da população microbiana, podendo surgir acúmulos de substâncias inibidoras, o que em parte pode levar a baixas taxas de degradação do substrato (Kusch, 2007).

Para produção contínua de biogás em sistema de batelada, seriam necessários vários reatores funcionando em ciclos (em tempos diferentes).

2.4.1 Cinética de degradação em sistema batelada

Os nutrientes dos substratos não são necessariamente degradados simultaneamente; por exemplo, bactérias em uma solução nutritiva de glicose ($C_6H_{12}O$) e lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), primeiro degradam a glicose, porque as bactérias já tem as enzimas necessárias (Reuss, 1998). Depois do consumo da glicose, estagna o crescimento da população por um período, para a síntese de enzimas necessárias para degradação da lactose. Portanto, não estão disponíveis para começar imediatamente, mas somente quando um componente facilmente degradável está presente. Isto é, em uma mistura de materiais, primeiramente é degradada a parte fácil e somente depois, após seu consumo, são degradados os componentes mais difíceis de serem degradados (Bever *et al.*, 1995).

A transformação de biomassa em biogás acontece com diferentes grupos de organismos que interagem entre si. A cinética do processo é catalizada por enzimas numa reação em cadeia, onde a taxa máxima é limitada pela velocidade mais lenta da reação, ou seja, pelo fato da digestão anaeróbia ser um processo complexo e acompanhado de vários estágios, a cinética do estágio mais lento governará a cinética geral de conversão do substrato (Pinto, 2006).

Com relação as enzimas, estas apresentam a função de catalisadores bioquímicos, capazes de aumentar significativamente a velocidade das reações químicas. Durante o ciclo catalítico, as moléculas enzimáticas interagem com o seu substrato. As inúmeras reações químicas catalisadas por enzimas são envolvidas por uma sequência de reações consecutivas, possuindo intermediários comuns, de maneira que o produto da primeira reação se torna o substrato ou reagente da segunda, e assim sucessivamente (Silva, 2009).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A etapa da fermentação acidogênica assume um importante papel na conversão de matéria orgânica em energia na forma de metano, pois a conversão do substrato a acetato deve ser rápida para que a produção de energia venha ser economicamente viável, uma vez que o acetato vem a ser o principal precursor do metano (Ghosh, 1981). Não havendo essa conversão, também não haverá metanogênese, ocorrendo o acúmulo dos produtos da hidrólise e da fermentação ácida no reator.

Para neutralizar a acidificação, pode-se, num sistema em batelada, aumentar a densidade de bactérias dos substratos, ou seja, biomassa seletiva já adaptada ao processo, proveniente de digestores anaeróbios em funcionamento, chamado de inóculo. Em um sistema contínuo, sempre há um resto de biomassa fermentada no reator, contendo bactérias adaptadas ao meio e que servirão como inóculo para o próximo processo.

A adição de proporção adequada de inóculo é fundamental para o início do processo de biodigestão em sistema de batelada (Chen e Hashimoto, 1996), assim como a qualidade do inóculo influencia no sucesso do processo (Dirar e El Amin, 1988).

O início de operação de um biodigestor constitui um aspecto importante na digestão anaeróbia. O ponto de partida do processo está relacionado com a existência de uma população microbiana adaptada ao substrato, que pode ser suprida por microrganismos presentes no próprio substrato ou pode ser introduzida no biodigestor pelo uso de inóculo.

Uma mistura de biomassa como inóculo, seria interessante a partir de diferentes reatores anaeróbios, para assegurar a presença de uma grande diversidade microbiana (Vedrenne *et al*., 2008).

El-Mashad *et al*. (2006) trataram dejetos de vacas leiteiras em sistema de batelada, contendo 16% de sólidos totais, a 40 e 50 °C com diferentes doses de inóculo, por um período de 60 dias. A maior produção de biogás foi a 50°C e com 10% de inóculo distribuído uniformemente no reator, quando comparado com a

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

adição de 10% de inóculo no fundo do reator ou do tratamento sem inóculo. Dividindo o inóculo em doses iguais e misturando com os substratos de forma uniforme, afeta positivamente o comportamento do sistema em comparação com a adição da mesma quantidade de inóculo no fundo do reator (El-Mashad *et al*., 2006).

Para maiores produções de biogás de dejetos de vacas leiteiras (0,07 m^3/kg de dejeto) a adição de 40% de inóculo é recomendada, resultando em menor TRH (de até 45 dias); e se o objetivo for obter dejetos mais estabilizados, TRH maiores devem ser utilizados (Xavier e Lucas Júnior, 2010). No experimento de Xavier e Lucas Júnior (2010) observa-se a antecipação dos picos de produção de biogás de todos os tratamentos contendo inóculo em relação àqueles sem adição de inóculo. Entretanto, quanto mais inóculo é adicionado a um substrato, maior é a perda de volume útil do biodigestor para tratar dejetos frescos (El–Mashad *et al*., 2006).

De acordo com Zeeman (1991) a digestão estável de dejetos líquidos, em sistemas em batelada é viável, desde que inóculo suficiente esteja presente para impedir o acúmulo de ácidos graxos voláteis. Outros resultados de El-Mashad *et al*. (2003) obtidos a partir de estudos durante a digestão de esterco de bovinos com alta concentração de sólidos totais (com cerca de 25%), utilizando sistema em batelada com adição de 10% do volume de inóculo no fundo do reator, mostrou uma acentuada estratificação de dissolução de DQO e ácidos graxo voláteis sobre altura do reator. As menores concentrações de compostos intermediários foram encontrados nas camadas inferiores onde a metanogênese é mais elevada.

Para que ocorra a partida inicial de um digestor em batelada, uma certa quantidade de inóculo deve ser adicionado junto ao substrato para proporcionar os microorganismos necessário para iniciar as reações. A relação de alimentação de inóculo em um reator é expresso como a quantidade de matéria-prima de sólidos voláteis acrescentado pela quantidade de sólidos voláteis do inóculo ou por quantidade de inóculo volátil de sólidos em suspensão (Liu *et al*., 2009).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

2.5 Emissões de gases de efeito estufa no mundo

Desde a época pré-industrial, as emissões crescentes de gases de efeito estufa decorrentes das atividades humanas provocaram um aumento das concentrações atmosféricas destes gases. Entre 1970 e 2004, as emissões globais CO_2, CH_4, N_2O, hidrofluorcarbonetos (HFCs), perfluorcarbonetos (PFCs) e hexafluoreto (SF6), ponderados pelo seu potencial de aquecimento global, aumentaram em 70% (24% entre 1990 e 2004), passando de 28,7 para 49 $GtCO_2$-eq (gigatoneladas de equivalentes de CO_2). As emissões de dióxido de carbono aumentaram em cerca de 80% entre 1970 e 2004 (28% entre 1990 e 2004) e representaram 77% do total das emissões antrópicas de gases de efeito estufa em 2004. O maior aumento das emissões globais de gases de efeito estufa entre 1970 e 2004 se deu no setor de oferta de energia (um aumento de 145%). O aumento nesse período, das emissões diretas dos transportes foi de 120%, da indústria 65%, e do uso da terra, mudança no uso da terra e florestas 40% (aqui este termo quer dizer que as emissões agregadas de dióxido de carbono, metano e óxido nitroso são provenientes do desflorestamento, biomassa e queima, decomposição da biomassa decorrente da exploração madeireira e do desflorestamento, decomposição da turfa e queima de turfa) (IPCC, 2007).

Entre 1970 e 1990, as emissões diretas da agricultura aumentaram em 27% e as das edificações em 26%, estas se mantiveram aproximadamente nos níveis desde então (IPCC, 2007).

A agricultura mundial, representou uma emissão estimada de 5,1 para 6,1 $GtCO_2$-eq/ano em 2005 (10-12% do total global de emissões antropogênicas de gases com efeito estufa), metano contribuiu com 3,3 $GtCO_2$-eq/ano e óxido nitroso com 2,8 $GtCO_2$-eq/ano Das emissões antropogênicas globais em 2005, a agricultura representou emissões de cerca de 60% de óxido nitroso e cerca de 50% de metano (IPCC, 2007).

Há ampla concordância e muitas evidências de que com as atuais políticas de mitigação da mudança do clima e práticas de desenvolvimento sustentável, as emissões globais de gases de efeito estufa continuarão aumentando nas próximas

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

décadas. Os cenários (sem mitigação) do Relatório Especial sobre Cenários de Emissões (RECE) projetam um aumento das emissões globais de gases de efeito estufa em uma faixa de 9,7 $GtCO_2$-eq a 36,7 $GtCO_2$-eq (25-90%) entre 2000 e 2030. Assim, o IPCC (2007) projeta que os combustíveis fósseis manterão sua posição dominante na matriz energética global até 2030 e posteriormente. A mesma fonte também estima que as emissões de dióxido de carbono entre 2000 e 2030 provenientes do uso de energia aumentarão de 45 a 110% ao longo deste período (IPCC, 2007).

Como a maior contribuição para os gases de efeito estufa provêm do setor de fornecimento de energia, as inovações e melhorias neste campo tem efeitos importantes sobre esta questão e devem contribuir para mitigar a mudança do clima e seus efeitos (IPCC, 2007). Entre outras vantagens, a recuperação de energia a partir de energias renováveis pode ajudar a reduzir as emissões de gases de efeito estufa, pois diferentemente da combustão de gás natural liquefeito, gás natural, petróleo e carvão, a geração de energia pelo biogás é uma maneira de produzir energia quase neutra em carbono a partir de matérias primas regionais disponíveis. As emissões resultantes de dióxido de carbono do processo de combustão do biogás fazem parte do ciclo do carbono natural podendo ser absorvido e consumido pelas plantas (Schön, 2009).

2.5.1 Geração de metano antropogênico

O metano é produzido como parte do processo digestivo normal dos animais. Durante a digestão, microorganismos residentes no sistema digestivo do animal fermentam os alimentos consumidos. Este processo de fermentação microbiana, denominada fermentação entérica, produz metano como um subproduto, que é liberado pelo animal. A quantidade de metano produzido e emitido por um animal individual depende basicamente do seu sistema digestivo, da quantidade e do tipo de alimentos que consome (USEPA, 2010).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A gestão dos dejetos gerados pelos animais pode produzir metano antropogênico e óxido nitroso. O metano é produzido pela decomposição anaeróbia do esterco e as emissões diretas de óxido nitroso são produzidos como parte do ciclo de nitrogênio, através da nitrificação e desnitrificação do nitrogênio orgânico presente no esterco e urina. Emissões indiretas de óxido nitroso são produzidas como resultado da volatilização de amônia e nitrogênio como NO_x e do escoamento superficial e lixiviação de nitrogênio durante tratamento, armazenamento e transporte do esterco (USEPA, 2010).

Se as emissões de metano crescerem em proporção direta ao aumento do número de animais, então as emissões globais de metano advindos da pecuária deverão aumentar em 60% até 2030, segundo a FAO (2003). Entretanto, as mudanças nos hábitos alimentares e de gestão dos dejetos produzidos poderia amenizar estes efeitos.

Animais ruminantes, como os bovinos, bubalinos, ovinos, caprinos e camelos são os principais emissores de metano devido ao sistema original do aparelho digestivo. Ruminantes possuem rúmen, onde a fermentação microbiana quebra o alimento em produtos que possam ser absorvidos e metabolizados. A fermentação microbiana que ocorre no rúmen permite que estes animais digiram material vegetal grosseiro que os animais não-ruminantes não conseguem. Portanto, os ruminantes emitem conseqüentemente as maiores quantidades de metano entre todos os tipos de animais. Os animais não-ruminantes (como suínos, cavalos e mulas), também produzem metano através da fermentação entérica, embora essa fermentação microbiana ocorra no intestino grosso. Estes animais emitem significativamente menos metano que animais ruminantes, pois a capacidade do intestino grosso para a produção de metano é menor. Em geral, a baixa qualidade de alimentos e/ou maior ingestão de alimentos leva a aumento das emissões de metano. O consumo de ração está positivamente correlacionada ao tamanho dos animais, a taxa de crescimento e produção (por exemplo, produção de leite, crescimento de lã, prenhez ou trabalho). Portanto, o consumo de ração varia entre as espécies animais, bem como entre diferentes sistemas de manejo para os tipos de animais, como animais em confinamento ou em pastagem (USEPA, 2010).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Estimativas da emissão global de metano proveniente da fermentação entérica de gado de corte em 2008, foram 100.48 Tg CO_2 Eq. (4,80 Gg); vacas leiteiras contribuiram em 33,1 Tg CO_2 Eq. (1,57 Gg) e suínos em 2,1 Tg CO2 Eq. (0,101 Gg). Produção de carne de gado continua sendo o maior contribuinte das emissões de metano proveniente da fermentação entérica, respondendo por 72% em 2008. Emissões de gado leiteiro em 2008 representaram 23%, e de suínos em 2% (USEPA, 2010).

Estima-se que a decomposição anaeróbia de dejetos de animais contribua com cerca de 4% das emissões globais de metano antropogênico, e que quase metade seja proveniente de dejetos suínos (USEPA, 2010).

2.5.2 Emissões de gases de efeito estufa provenientes da agropecuária no Brasil

Conforme Tabela 03, que aponta os setores e respectivas emissões de gases de efeito estufa, o setor agropecuário incrementou para os anos de 2000 e 2005 as emissões de CH_4 em 21%, e de N_2O em 24%. A maior contribuição para as emissões de metano foi o setor de fermentação entérica, responsáveis por mais de 73% da emissão de metano no Brasil para o ano de 2005, sendo portanto a fonte mais importante de emissão de metano para a atmosfera (Cerri *et al.*, 2009). Em termos de óxido nitroso os solos agrícolas representaram mais de 87% das emissões para a atmosfera no ano de 2005. Este setor incluiu emissões diretas de óxido nitroso, tais como animais em pastejo, fertilizantes sintéticos, dejetos de animais, fixação biológica, resíduos de colheita; e fontes de emissões indiretas como lixiviação, escoamento e deposição atmosférica (Cerri *et al*., 2009).

Maior demanda por alimentos pode resultar em maiores níveis de emissões de metano e óxido nitroso, pois há maior número de animais e maior uso de fertilizantes a base de nitrogênio. A intensificação da produção de carnes, como a de gado, suínos e frango aumenta o volume de excrementos, que por sua vez aumenta a emissão de gases de efeito estufa. A implantação de práticas de mitigação para sistemas de criações de animais, gestão de dejetos e aplicações de fertilizantes será essencial para evitar um aumento das emissões provenientes da agropecuária.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 03 - Gases de efeito estufa para energia, processos industriais, agricultura, mudanças de uso da terra e reflorestamento e resíduos no período de 1990-2005

	Gases de efeito estufa											
	CO_2				CH_4				N_2O			
	1990	1994	2000	2005	1990	1994	2000	2005	1990	1994	2000	2005
	----------Mt CO_2 eq----------											
Energia												
Combustiveis fósseis	198.0	231.4	316.2	336.6	7.0	6.2	5.6	7.4	2.5	2.8	3.0	3.0
Emissões fugitivas	5.4	5.1	5. 0	5.0	2.2	2.3	2.3	2.3				
Total	203.4	236.5	321.2	341.6	9.2	8.4	7.9	9.7	2.5	2.8	3.0	3.0
Processos industriais												
Produção cimento	10.2	9.3	19.2	14.2								
Outros	6.7	7.5	9.0	14.6								
Total	16.9	16.9	28.1	28.9	0.1	0.1	0.1	0.1	2.5	4.3	6.0	8.0
Agricultura												
Fermentação entérica					184.9	196.9	204.8	248.4				
Gestão de estrume					7.1	7.7	7.3	8.9	5.9	6.2	6.0	7.3
Cultivo de arroz					5.0	5.9	5.0	5.4				
Queima de resíduos agrícolas					2.5	2.8	2.3	2.6	1.9	2.2	1.7	2.0
Solo agrícola									132.1	147.6	155.4	192.9
Total					199.6	213.4	219.3	265.3	139.8	155.9	163.1	202.2
Mudança de uso da terra e reflorestamento												
Conversão de floresta em pastagem	882.5	951.9	1003.5	1026.1								
Emissões e remoção do solo	110.2	75.6	67.9	65.1								
Total	992.7	1027.5	1071.4	1091.2	33.9	37.9	43.9	43.8	3.4	3.7	4.4	4.4
Resíduos												
Total					15.5	16.9	18.9	20.7	3.7	3.7	3.7	3.7
TOTAL	1213.0	1280.9	1420.7	1461.7	258.3	276.6	290.2	339.5	151.9	170.5	180.2	221.2

Fonte: Global Warming Potential (GWP) para CH_4 e N_2O são 21 e 310, respectivamente, modificado pelo autor de Cerri *et al*. (2009 p.838).

2.6 Biogás no Brasil

O biogás gerado da digestão anaeróbia da matéria orgânica presente em efluentes e resíduos domésticos, industriais e agropecuários, representa uma fonte alternativa e renovável de energia cada vez mais utilizada em todo o mundo. O Brasil, com uma elevada população concentrada em grandes centros urbanos e com expressiva produção agropecuária e agroindustrial, indicam um potencial de geração de biogás.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A digestão anaeróbia vem sendo cada vez mais utilizada por permitir a recuperação de energia através do aproveitamento do biogás e nutrientes, bem como prevenir a poluição ambiental (IEA, 2005). Na Europa a capacidade instalada em plantas de aproveitamento do biogás é superior a 2000 MW (Megawatt), concentrada principalmente na Alemanha e Reino Unido, enquanto nos Estados Unidos essa capacidade é de cerca de 1000 MW (IEA, 2006).

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) o Brasil contava em 2009 com apenas 9 usinas de biogás instaladas, o que equivale a 48.522 KW, representando 0,04% da matriz de energia elétrica do país. (ANEEL, 2009) Considerando a concentração elevada da população brasileira e a expressiva produção agropecuária e agroindustrial, é possível supor que o atual aproveitamento do biogás no Brasil encontra-se bastante aquém do seu potencial (Zanette, 2009).

Segundo Zanette (2009), os resíduos agropecuários no Brasil resultariam em um potencial de produção de metano de 66,3 milhões de m^3/dia e os efluentes industriais em potencial de 12,7 milhões de m^3/dia.

2.6.1 Resíduos agropecuários e biogás

Os dejetos, excrementos sólidos e líquidos produzidos pelos animais, sofrem decomposição sob condições anaeróbias durante a estocagem e tratamento produzindo metano. Isto ocorre normalmente quando um grande número de animais é mantido em confinamento, como em fazendas produtoras de leite, criação intensiva de gado e criações de suínos e aves e onde os dejetos são dispostos em sistema de líquidos (IPCC, 2006). A temperatura e o tempo de retenção da unidade de estocagem influenciam consideravelmente a quantidade de metano produzida. Quando os dejetos são manejados na forma sólida ou quando eles são depositados em pastagens, tendem a se decompor sob condições mais aeróbias e menos metano é gerado (IPCC, 2006).

Analisando a Tabela 04, percebe-se que o Brasil possui um rebanho considerável de suínos e bovinos. Isto leva a perceber que dispõe-se de grandes

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

volumes de dejetos agrícolas no país. Na produção de suínos o Rio Grande do Sul foi o segundo maior criador do país em 2008, ficando atrás de Santa Catarina. Na bovinocultura de corte o Rio Grande do Sul estava em sexto colocado, e ocupava em 2008 a segunda posição em produção de leite (IBGE, 2008).

Tabela 04 - Efetivo de rebanhos bovinos e suínos no Brasil e RS no ano de 2008

	Brasil (quantidade de cabeças)	**Rio Grande do Sul (quantidade de cabeças)**
Bovinos de corte	202.287.191	14.115.643
Vacas para ordenha	21.599.910	1.418.922
Suínos	36.819.017	5.320.252

Fonte: IBGE (2008).

Estudos de Zanette (2009) concluíram que em propriedades de produção suinícola ou de pecuária leiteira, a escala mínima de produção que torna o aproveitamento energético do biogás economicamente viável no Brasil, corresponderia a 5000 e 1000 animais, respectivamente. No tratamento de efluentes industriais, os projetos de aproveitamento energético do biogás dependem das características específicas de cada indústria, mas de modo similar ao utilizado para o tratamento de efluentes domésticos, a utilização do biogás para a geração de eletricidade requer uma capacidade mínima de 0,5 MW (Zanette, 2009).

Conforme análise de Zanette (2009) a maior parte do potencial de produção de biogás concentra-se na pecuária bovina; entretanto, como uma parte do rebanho bovino corresponde à criação extensiva, este potencial deve ser visto com cautela, uma vez que a concentração dos dejetos para o aproveitamento do biogás pode ser inviável. A pecuária bovina intensiva e leiteira, e a criação de suínos e frangos, são mais apropriadas para o aproveitamento do biogás, o que permite a coleta e o tratamento dos dejetos em uma escala maior. Nessas situações, o potencial de produção de biogás no Brasil totalizaria 15,5 milhões de m^3/CH_4 por dia. Como termo de comparação, a produção nacional de gás natural disponibilizada para o consumo é de cerca de 35 milhões de m^3/dia (ANP, 2009). Embora expressivo, este potencial deve ser avaliado com atenção, pois representa apenas o potencial de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

produção de biogás, e não do seu aproveitamento como fonte de energia (Zanette, 2009).

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

3 METODOLOGIA

No Rio Grande do Sul encontram-se vários tipos de resíduos orgânicos com aptidão para a produção de biogás, caracterizados pelos seus altos teores de matéria orgânica. Destacam-se, na região do Vale do Taquari os resíduos das atividades agropecuárias, como dejetos de suínos e de bovinos de leite.

A execução do experimento de pesquisa foi realizada no Laboratório de Biorreatores do Centro Universitário UNIVATES de Lajeado-RS, com latitude 29°29'13"S, longitude 51°59'50"W e altitude de 85 m. O experimento ocorreu no período de outubro a novembro de 2010.

3.1 Descrição do sistema de medição de biogás do laboratório de biorreatores

O laboratório de biorreatores do departamento de Engenharia Ambiental da UNIVATES desenvolveu um aparelho de medição da produção de biogás em escala de laboratório em sistema de batelada. Este dispositivo tem a capacidade de monitoração simultânea de 32 sensores em paralelo, possui uma memória não volátil no medidor, que consegue armazenar de forma segura os dados obtidos na execução dos experimentos, dispensando a utilização de um computador conectado em tempo integral para coleta dos dados registrados pelo dispositivo. Possui sensores baseados no princípio óptico e foi projetado para medir simultaneamente as informações instantâneas de pressão atmosférica e temperatura para cada

determinação, o que permite a realização de compensações para redução de erros em valores afetados por variações ambientais externas.

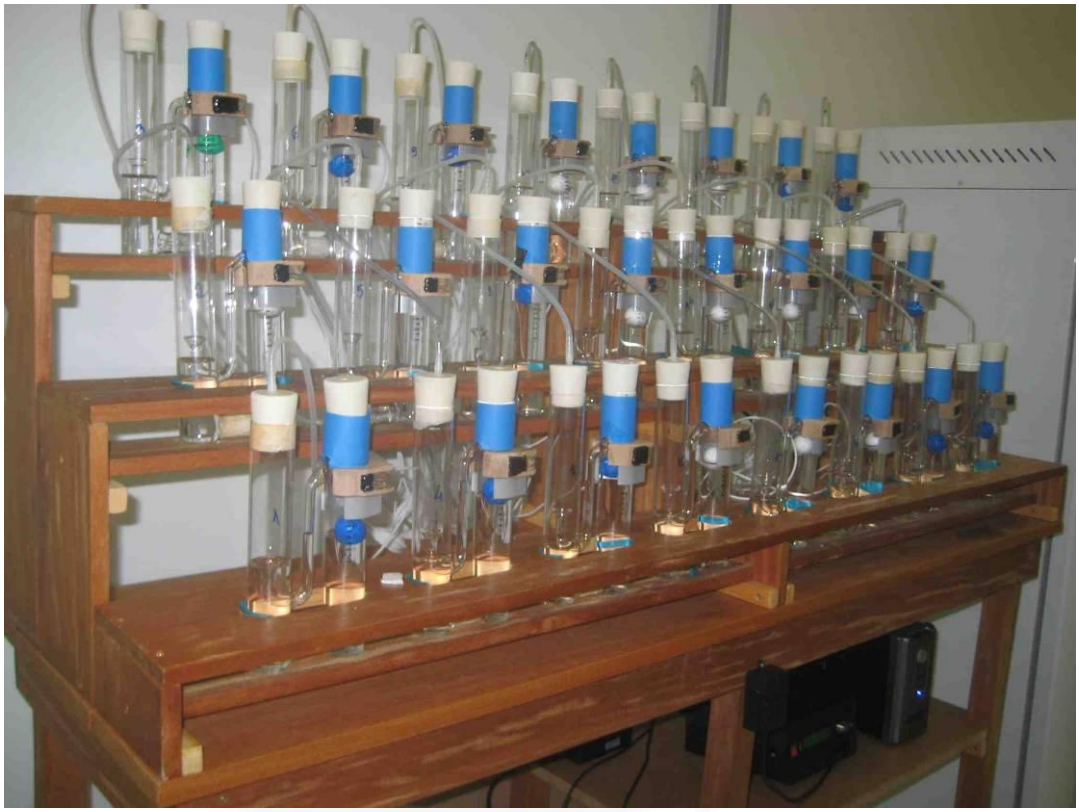

Figura 04 - Bancada do laboratório de biorreatores, com os tubos em forma de U e sensores

A medição de volume do biogás efetuada pelo sistema de medição se baseia no princípio de deslocamento de fluídos. Mais especificamente isto é feito através da monitoração de mudança de nível de líquido presente em diversos recipientes de vidro montados em forma de “U” (FIGURAS 04, 05 e 06) no qual foram acoplados sensores especialmente desenvolvidos para este fim.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

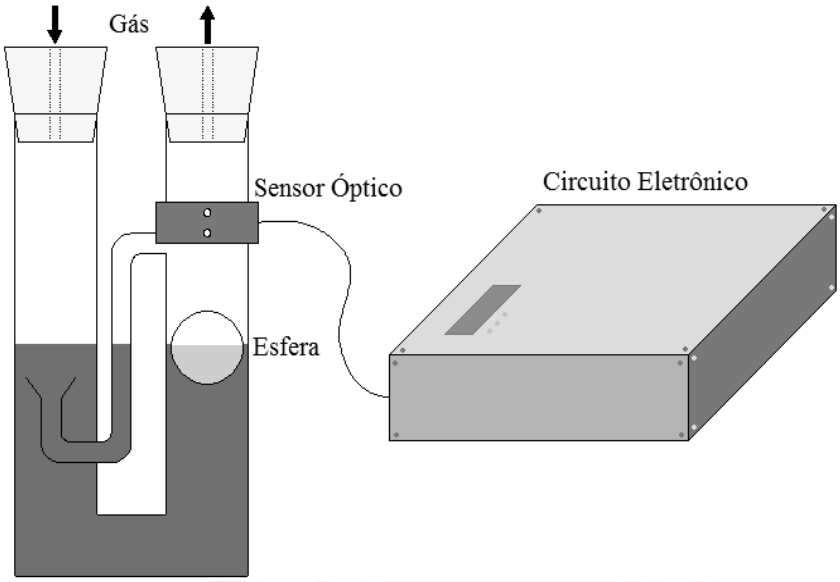

Figura 05 - Sistema de medição de biogás do laboratório de Biorreatores da UNIVATES

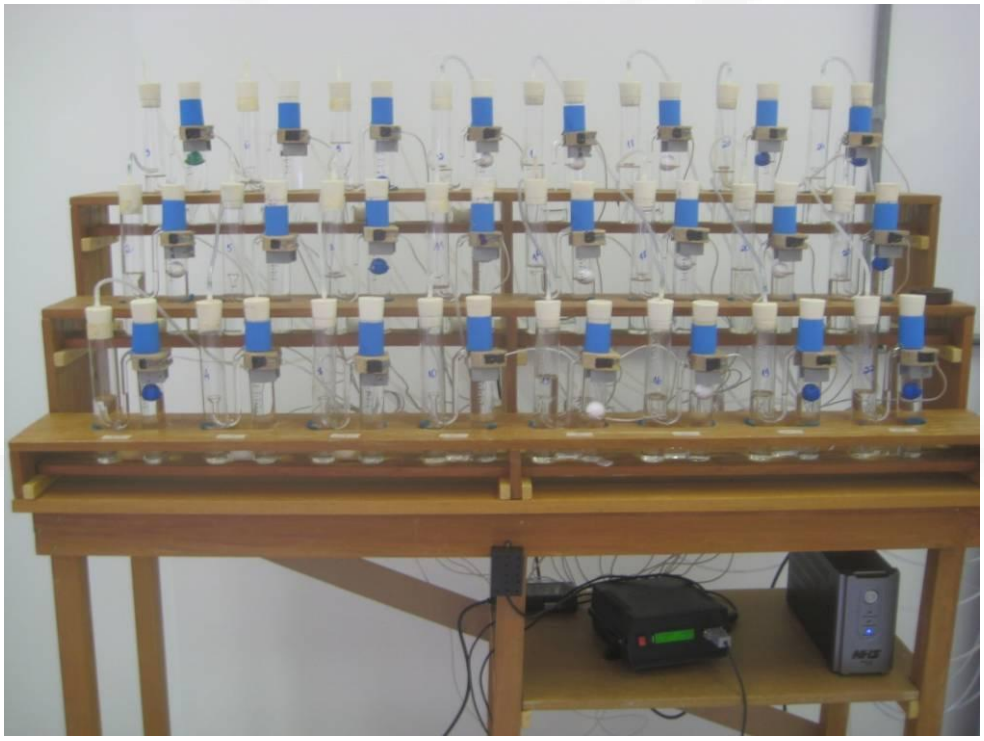

Figura 06 - Tubos em U conectados ao medidor de biogás, ou assim denominado de “caixa preta”

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Neste sistema uma esfera flutuante inerte instalada no interior do recipiente é utilizada para obstruir a passagem de luz. O uso da esfera se faz necessária para permitir o uso do sistema mesmo para líquidos transparentes. O volume de gás gerado em cada evento é determinado através da equação combinada dos gases ideais, que descreve que a relação entre a temperatura, a pressão e o volume de um gás é constante (Halliday *et al*. 2009).

Através de um software específico recebe-se informações referentes à calibração de cada recipiente, configura data e hora do medidor, exibe informações sobre a memória e número de eventos armazenados, e por fim, descarrega os dados adquiridos, gerando uma planilha para cada biorreator analisado. O volume de biogás já é corrigido pela temperatura e pressão atmosférica.

Para obtenção da quantidade de metano em cada reator, realizaram-se leituras da concentração do metano presente no biogás, a partir da injeção diária de 20 mL de biogás, retirado através de uma seringa diretamente de cada reator, e a leitura da concentração de metano no biogás realizada pelo sensor denominado Advanced Gasmitter, desenvolvido pela PRONOVA Analysentcchnik GmbH & Co, Berlim, Alemanha (FIGURA 07)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

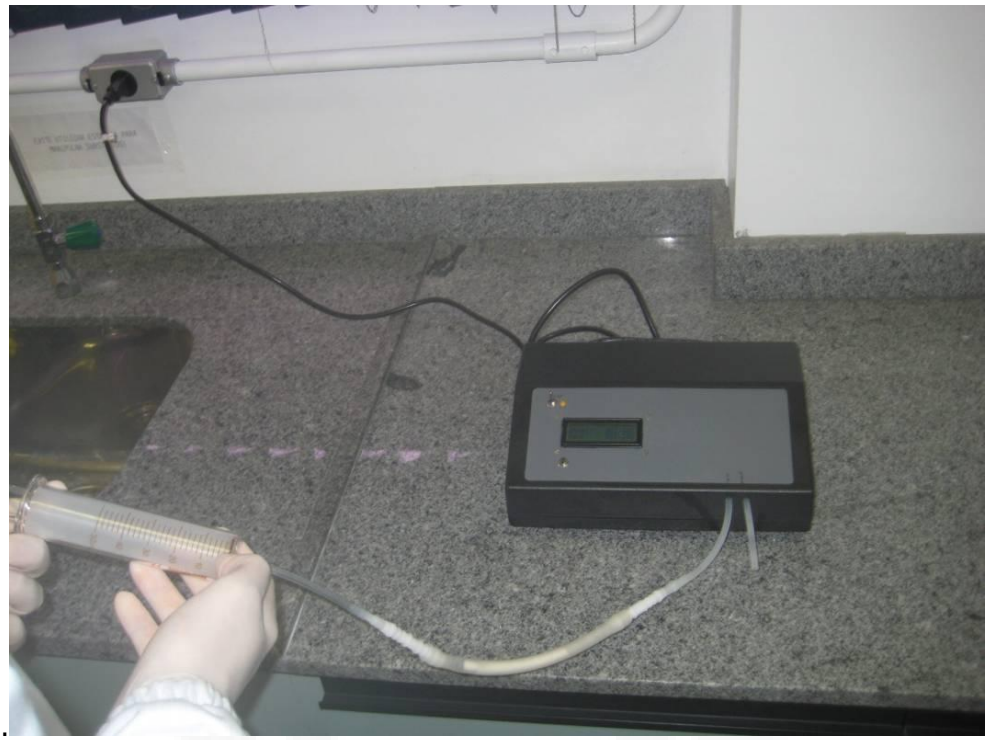

Figura 07 - Medidor de metano utilizado no experimento

No laboratório são 32 reatores funcionando concomitantemente, sendo que cada reator tem capacidade para um litro de substrato com uma margem de erro abaixo de 1% no cálculo do volume de biogás gerado em cada reator. Para se ter uma confiabilidade maior nos resultados, todos os tratamentos foram feitos em triplicata.

3.2 Caracterização e preparação dos substratos, inóculo e glicerina bruta

Os dejetos suínos e de bovinos de leite foram coletados de criatórios da região do Vale do Taquari, RS. Os dejetos de suínos utilizados como substrato são do sistema de terminação em uma propriedade com 1.300 suínos na fase de engorda dos suínos; e os dejetos de bovinos de leite de uma propriedade com 80 vacas leiteiras, em sistema *free stall*, que consiste num sistema de criação intensivo

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

de vacas de leite. O inóculo utilizado é um lodo de uma estação de tratamento de efluentes.

Anteriormente ao início do experimento foram realizados experimentos probatórios com substratos retirados dos mesmos locais, para adequação do sistema e verificação da funcionalidade do inóculo. O inóculo consiste em material que já passou pelo processo de digestão anaeróbia e que contém uma população de microorganismos importantes para o processo, principalmente para um sistema em batelada.

O experimento utilizando substrato de bovinos de leite foi iniciado em 04 de outubro, com a utilização de 12 reatores, com triplicatas para adição de 3, 6 e 9% (v/v) e uma triplicata controle, sem adição de glicerina. No dia 19 de outubro foi iniciado o experimento com dejetos de suínos, com mais 12 reatores, com triplicatas para adição de 3, 6 e 9% (v/v) e uma triplicata controle sem adição de glicerina.

O desenho do experimento está indicado no Quadro 05. A glicerina foi adicionada gradualmente em cinco vezes. As concentrações de glicerina bruta foram estimadas a partir dos resultados de Amon *et al*. (2006) e de Robra (2006).

Substrato	**Controle**	**Gli 3% (mL)**	**Gli 6% (mL)**	**Gli 9% (mL)**
suínos + inóculo	0	18	36	54
bovinos + inóculo	0	18	36	54

Quadro 05 - Proporções de dejetos e de glicerina usadas no experimento

A decisão do momento da adição da glicerina nos reatores foi definido pelo início da queda da produção de biogás nas triplicatas. Esta metodologia foi determinada por experimentos prévios realizados no laboratório.

Para a preparação das amostras foram adicionados nos reatores de vidro com capacidade de um litro, contendo 600 mL de substrato misturados e homogeneizados. Este volume foi estipulado a partir de experimentos anteriores realizados no laboratório.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Estes recipientes foram acondicionados em estufa a uma temperatura controlada e constante de 35ºC, que foi determinada em função de resultados apresentados por Chae *et al*. (2008) e Chernicharo (1997). A estufa para acondicionamento dos reatores pode ser vista na Figura 08.

Figura 08 - Estufa para acondicionamento dos reatores

Os teores de sólidos totais e voláteis dos substratos e inóculo, foram analisados antes e após os experimentos conforme metodologia do DEV (2004) (*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlamm-Untersuchung*). Para determinação do teor de sólidos totais as amostras foram secas em estufa a 105°C até que seu peso se mantivesse constante (~ 24 horas). Para os sólidos voláteis os materiais previamente secos em estufa foram submetidos à combustão em mufla à temperatura de 550°C, sendo que o teor de sólidos voláteis foi calculado pela diferença entre o teor de sólidos totais e o teor de cinzas obtido após combustão.

Também foram analisados antes e após os experimentos a demanda quimica de oxigênio (DQO) pelo método de refluxo aberto, realizada pelo laboratório de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

análises da UNIVATES (Unianálises); o carbono orgânico dissolvido (COD) e o nitrogênio total das amostras foram obtidos pelo Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu). O pH foi verificado utilizando-se de peagômetro digital, da marca Digimed.

Quanto ao inóculo, optou-se por usar 40% (v/v) de inóculo do volume total da amostra, sendo este percentual estipulado por experimentos anteriormente realizados no laboratório, e baseado num estudo realizado por Xavier e Lucas Júnior (2010).

A glicerina bruta foi fornecida por empresa de produção de biodiesel que utiliza como matéria-prima óleo degomado de soja.

Os dados da produção de biogás foram descarregados em um computador ao longo do experimento, gerando planilhas em excel e onde foram acrescentados os percentuais de metano contidos no biogás. Os potenciais de produção de biogás e de metano foram apresentados pela média das triplicatas. Então, os dados obtidos foram analisados pelo teste estatístico ANOVA de Bonferroni, com significância de 0,05 para verificar se houve diferença significativa na produção de biogás entre os diferentes percentuais de adição de glicerina para os dejetos de bovinos de leite e de suínos.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da glicerina utilizada foi realizada pela empresa fornecedora e pode ser visualizada na Tabela 05.

Tabela 05 - Laudo analítico da glicerina bruta

Análises	Resultado	Método
Glicerol (%)	82,14	Official Monographs USP XXI
Cinzas (%)	6,42	Official Monographs USP XXI
Cloreto de sódio (%)	6,09	Mohr
Umidade (%)	11,09	Karl Fisher
MONG (%)	0,35	Cálculo
pH	5,52	-

Conforme análises realizadas, nas Tabelas 06 e 07 são apresentadas as características analisadas dos substratos e do inóculo utilizados antes e depois do processo de biodigestão.

Tabela 06 - Resultados das análises dos dejetos suínos e inóculo antes e após o processo de biodigestão

Análises	Inicial	Após processo de biodigestão				
	Inóculo	suíno	suíno+inóculo controle	gli3%	gli6%	gli9%
pH	6,80	7,00	6,92	7,87	7,58	6,10	5,86
Sólidos totais (%)	6,64	5,60	6,02	3,83	5,34	6,21	9,08
Sólidos voláteis (%)	58,91	73,75	67,81	56,86	59,78	86,87	71,38
DQO (mg $L^{-1}O_2$)	52.146	83.834	71.159	44.123	72.202	92.258	158.442
COD (mg L^{-1})	16.760	26.680	22.712	39.470	22.420	38.800	55.850
Nitrogênio (mg L^{-1})	3.730	6.000	5.092	6.353	5.745	5.654	5.213
Relação C/N	4,49	4,45	4,46	6,21	3,90	6,86	10,71

O resultado do carbono orgânico total (COT) da glicerina utilizada foi de 773.200 mg L^{-1}.

Tabela 07 - Resultados das análises dos dejetos de bovinos de leite e inóculo antes e após o processo de biodigestão

Análises	Inicial	Após processo de biodigestão				
	inóculo	bovino	bovino+inóc. controle	gli3%	gli6%	gli9%
pH	6,80	7,00	6,92	7,96	5,95	6,10	5,60
Sólidos totais (%)	6,64	5,60	10,56	7,64	9,24	9,87	12,13
Sólidos voláteis (%)	58,91	73,75	70,00	67,70	69,20	70,67	75,18
DQO (mg $L^{-1}O_2$)	52.146	83.834	88.247	44.123	120.336	401.120	136.381
COD (mg L^{-1})	16.760	26.680	22.466	29.100	50.260	71.820	110.300
Nitrogênio (mg L^{-1})	3.730	6.000	3.502	4.114	3.510	3.173	3.372
Relação C/N	4,49	4,45	6,42	7,07	14,32	22,63	32,71

Santos (2004) comenta em seu trabalho que sólidos voláteis entre 79 - 80% caracterizam o substrato como de alta biodegradabilidade. Os dejetos de suínos e bovinos misturados ao inóculo utilizados como substrato neste experimento estiveram próximos do que cita a literatura.

Os sólidos totais dos dejetos de bovinos de leite mais inóculo do experimento estavam próximos do recomendado por Xavier e Lucas Júnior (2010), que utilizaram

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

dejetos que variaram de 7,14 a 9,09%, valores estes parecidos com o recomendado para o tipo de dejeto e para biodigestor em batelada.

Quanto ao inóculo, Xavier e Lucas Júnior (2010) utilizaram inóculos que variaram de 4,20 a 8,83% de ST e de 69,33 a 85,29% de SV, caracterizando o inóculo utilizado neste experimento como de menor teor de sólidos voláteis.

As medições de biogás já iniciaram logo após a partida do experimento. A produção de biogás foi monitorada diariamente, pois assim definiu-se o início da adição de glicerina nas triplicatas e as adições seguintes, num total de 5 adições, conforme a Tabela 08, sempre observando o início da queda da produção de biogás.

Tabela 08 – Período de adição da glicerina nas triplicatas durante o experimento

Adições	Substrato suínos	Dias do experimento	Substrato bovinos	Dias do experimento
Início do experimento	19/10	-	04/10	-
Primeira adição glicerina	22/10	4º	13/10	10º
Segunda adição glicerina	26/10	8º	18/10	15º
Terceira adição glicerina	03/11	16 º	22/10	19º
Quarta adição glicerina	12/11	25º	27/10	24º
Quinta adição glicerina	19/11	32º	03/10	31º
Final do experimento	25/11	38º	18/11	-
TRH	38 dias		46 dias	

A duração dos experimentos estendeu-se por todo tempo em que houve produção de biogás, o que equivaleu a um TRH de 38 dias para os dejetos suínos e de 46 dias para os dejetos de bovinos de leite.

As reduções dos sólidos totais dos substratos após o processo de biodigestão reduziram para quase todos os tratamentos com dejetos de bovinos, sendo a maior redução no tratamento controle, chegando a 28%; e com aumento nos sólidos totais de 15% no tratamento com glicerina 9%. Nos reatores com dejetos de suínos houve redução de 36% dos sólidos totais no tratamento controle e aumento de 51% no tratamento com adição de 9% de glicerina.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A redução dos sólidos voláteis nos dejetos de bovinos foi muito baixa, de aproximadamente 3% para o tratamento controle e 1% para o tratamento de glicerina 3%, e aumento nos demais tratamentos com adição de glicerina.

Vedrenne *et al*. (2008) concluíram em experimento com esterco de animais e uso de inóculo em sistema batelada, que o processo de biodigestão precisa ocorrer durante 80 dias para que se conclua o processo. Deve-se lembrar que a duração dos testes foi menor que o tempo de retenção recomendado para a remoção de resíduos, o que pode ter tido influência nos resultados, pois um tempo de retenção maior poderia resultar numa maior taxa de degradação orgânica.

Teixeira (1985) cita autores que concluíram que a porcentagem de degradação de material volátil biodegradável em resíduo bovino sob condições mesofílicas encontra-se na faixa de 30,1 a 48,22%, evidenciando a baixa redução dos sólidos voláteis nos tratamentos.

Para os dejetos de suínos houve redução de 16% dos sólidos voláteis para o tratamento controle e aumento em 28% para o tratamento com 6% de glicerina. Pagilla *et al*. (2000), encontraram redução de sólidos voláteis de 46, 54 e 61% nos tempos de retenção hidráulica de 6,10 e 15 dias, respectivamente, para digestão anaeróbia de dejetos suínos em temperatura de 37ºC.

Experimentos de Miranda *et al*. (2006) mostraram redução de sólidos voláteis de 75,9% para dejetos de bovinos e de 81,41% para dejetos de suínos, em sistema de batelada.

Para Chernicharo (1997) a concentração de sólidos voláteis no substrato deve ser em torno de 70% dos sólidos totais, e após a biodigestão anaeróbia há a tendência desta proporção em cair a 50%, sendo esta explicada pela existência de material não biodegradado pelo sistema, condições estas que implicam numa boa eficiência do processo quanto à remoção de matéria orgânica pelo processo de biodigestão.

Portanto, os resultados deste experimento implicaram em baixa eficiência do processo quanto à remoção de matéria orgânica, evidenciado nos tratamentos com

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

adição de glicerina, tanto com dejetos bovinos quanto com suínos. Nos processos de tratamentos anaeróbios a eficiência de transformação de material orgânico está associada à presença de uma equilibrada massa bacteriana, que seja capaz de suportar as variações de cargas orgânicas aplicadas; portanto, as adições de glicerina com alto teor de carbono desiquilibraram a massa bacteriana, não sendo assim constatada uma boa eficiência de transformação de material orgânico do substrato, sendo principalmente medida pela quantidade de sólidos totais voláteis degradados.

Outro fator relevante é o decréscimo do pH que ocorreu após o processo de biodigestão, até 5,6 nos tratamentos com adição de glicerina. Isto provavelmente ocorreu devido a uma maior produção de ácidos graxos voláteis, que se acumularam nos reatores provocando uma queda do pH. Portanto, a metanogênese somente se desenvolverá quando o pH tiver um valor próximo ao ponto neutro (pH 6,8 a 8,0). Entretanto, se por algum motivo a taxa de remoção de AGV através da metanogênese não acompanhar a taxa de produção dos mesmos, poderá surgir uma situação de instabilidade, pois as bactérias metanogênicas são bastante sensíveis, e quando há um acréscimo na concentração de AGV é porque algo está inibindo estas bactérias

A produção de biogás e sua composição está intimamente ligado ao nível de carga orgânica. A adição de glicerina aumenta a carga orgânica no meio, e quando o reator é sobrecarregado, este irá responder com um aumento imediato na produção de biogás, mas, em seguida, uma diminuição repentina pode ocorrer. Num incremento orgânico as diferenças cinéticas entre microorganismos acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos causará um desequilíbrio entre produção e consumo de produtos intermediários, podendo levar a um acúmlo de dióxido de carbono, hidrogênio e acetato, e dependendo da intensidade do choque de carga orgânica poderá resultar na acumulação de outros ácidos graxos voláteis.

O decréscimo do pH afeta principalmente o crescimento de microorganismos metanogênicos, ocasionando o acúmulo de AGV, podendo levar à falha no processo. Também a ausência de nutrientes ou a presença de compostos tóxicos

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

afeta principalmente os microrganismos de crescimento mais lento, ou seja acetogênicos e metanogênicos, resultando também em acumulação de ácidos graxos voláteis e decréscimo na produção de metano.

As análises de carbono orgânico dissolvido para os dejetos de bovinos tiveram aumento em todos os tratamentos após a biodigestão, chegando a um aumento considerável nos tratamentos com adição de glicerina. Nos tratamentos com dejetos suínos, houve leve redução do COD no tratamento com glicerina 3%, havendo um aumento nos outros tratamentos. Este aumento do COD deve-se pela solubilização ocorrida pelo aumento da temperatura, pois com o aumento de temperatura a solubilidade tende a ser maior, ou seja, maior quantidade de matéria orgânica passou da fase sólida para a líquida, e por isso o aparente aumento, não significando que o total aumentou, pois parte do carbono foi degradado para gerar CO_2 e CH_4. Por este motivo, explica-se o aumento da relação C/N das análises pós biodigestão.

A relação C/N é um importante parâmetro relacionado às condições em que se desenvolve o processo biológico da fermentação. Para uma digestão ideal é necessário que esta relação se situe entre 20 e 30:1. Entretanto estes substratos utilizados neste experimento apresentaram uma relação C/N muito abaixo do recomendado pela literatura, sendo interessante o ajustamento da relação C/N no início da biodigestão. Quando a relação C/N é muito baixa, pode haver excesso de nitrogênio, e segundo Kugelmann e Chin (1971) este acumula-se na forma de amônia, que em concentrações elevadas é tóxica às bactérias metanogênicas.

Quanto à demanda química de oxigênio, houve redução de 50% no tratamento controle para os dejetos de bovinos e 38% nos dejetos de suínos, e aumento em todos os tratamentos com adição de glicerina. O acréscimo de DQO após o processo de biodigestão nos reatores com glicerina deve-se provavelmente ao aumento da carga orgânica pela entrada da glicerina.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

4.1 Produção de biogás e metano com dejetos de bovinos de leite

A produção de biogás das triplicatas controle, sem adição de glicerina (Gráfico 02), apresentou maior produção média nos seis primeiros dias após o início do experimento, com tendência declinante da produção até cessamento aos 46 dias, quando foi então finalizado o experimento.

O conteúdo de metano no biogás manteve comportamento estável em todo período avaliado, com teor médio de 58,6% de metano. A literatura aponta teores de metano em torno de 60% no biogás de dejetos de bovinos FNR (2005), de 50 a 65% segundo Reinhold (2005), e Lucas Júnior (1987) encontrou valores de 58% de metano.

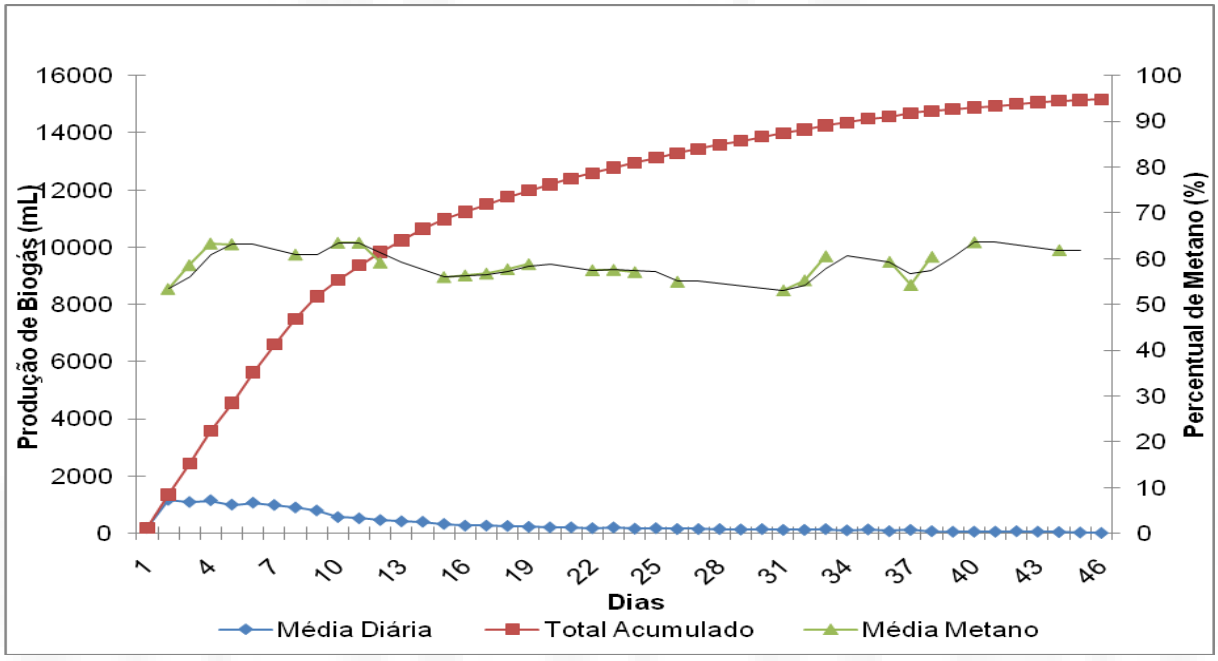

Gráfico 02 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas controle com dejetos bovinos

Observou-se maior teor de metano nos reatores controle. Após adição de glicerina houve diminuição do teor de metano em todos os reatores, conforme observado nos Gráficos 02, 03, 04 e 05; provavelmente por uma sobrecarga orgânica no meio, e pelo curto período de aclimatação das bactérias. Segundo Holm-Nielsen *et al*. (2008) a adaptação dos microrganismos em maior prazo, pode por vezes permitir uma maior taxa de alimentação de glicerina no processo de

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

digestão anaeróbia. Por isso, observou-se ser necessário um espaçamento maior entre as adições de glicerina, para que haja tempo de aclimatação para as bactérias.

O conteúdo de metano em todos os tratamentos com adição de glicerina, foi maior e mais estável nos primeiros 10 dias do experimento. Após a primeira adição no 10º dia, passou a apresentar comportamento irregular, principalmente após as adições de glicerina. Porém, foram observados picos de produção de metano acima de 50% após as adições (GRÁFICOS 03, 04 e 05).

Os reatores com adição de 3% de glicerina também tiveram maior produção média de biogás no início do experimento, com tendência de declínio na produção após o 7º dia. Após todas as adições de glicerina houve um rápido acréscimo na produção média de biogás, como pode ser visto no Gráfico 03.

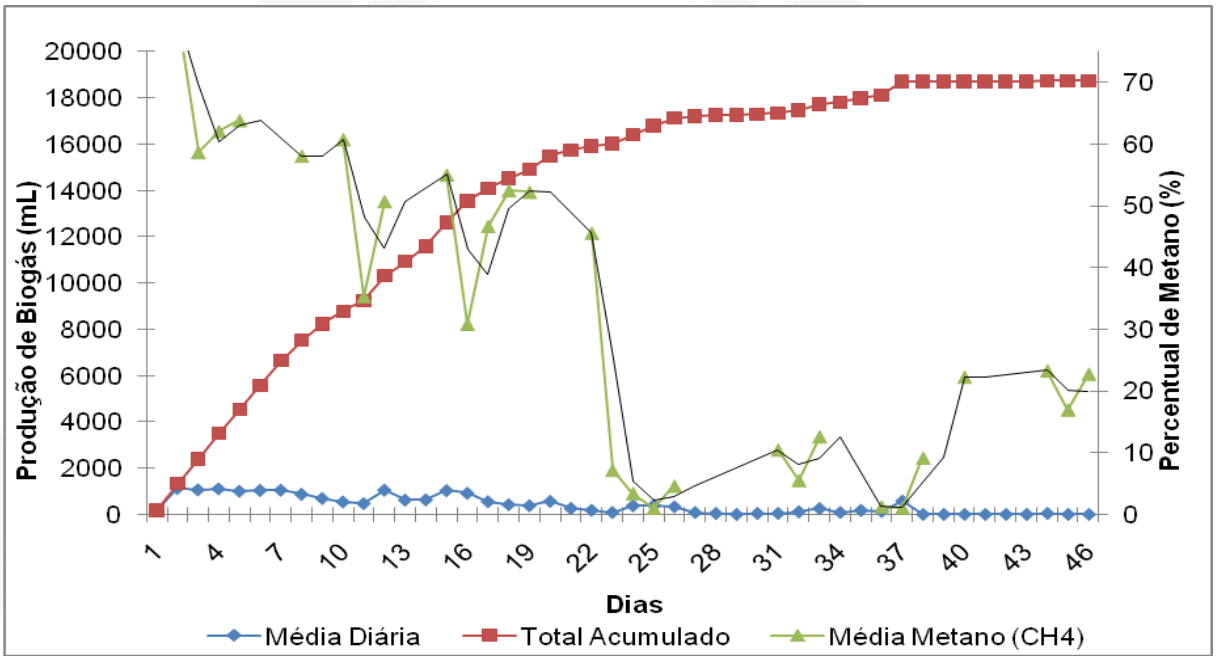

Gráfico 03 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 3% glicerina com dejetos bovinos

Nas triplicatas com adição de 6% de glicerina (Gráfico 04) também houve aumento na produção média de biogás após cada alimentação. Após primeira adição de glicerina, a produção de biogás chegou ao ápice no 12º dia.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

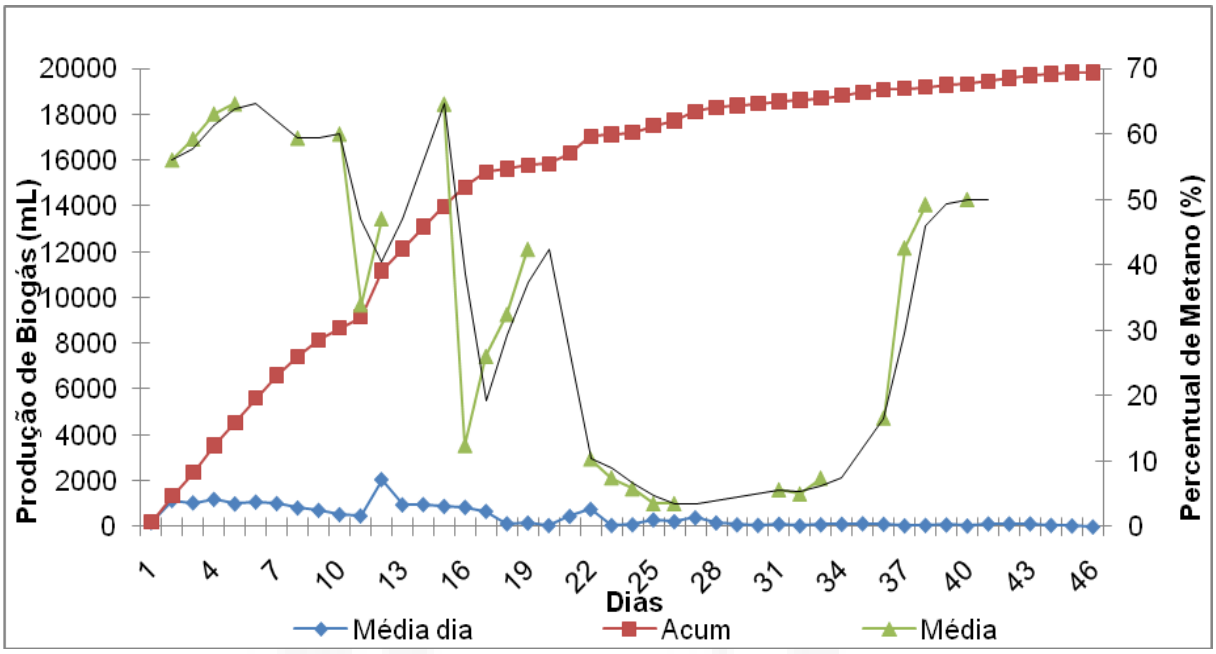

Gráfico 04 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 6% glicerina com dejetos bovinos

Nos reatores com adição de 9% de glicerina (Gráfico 05) o ápice de produção de biogás também ocorreu no 12º dia. O pH teve um decréscimo acentuado, indicando uma falha no processo de biodigestão.

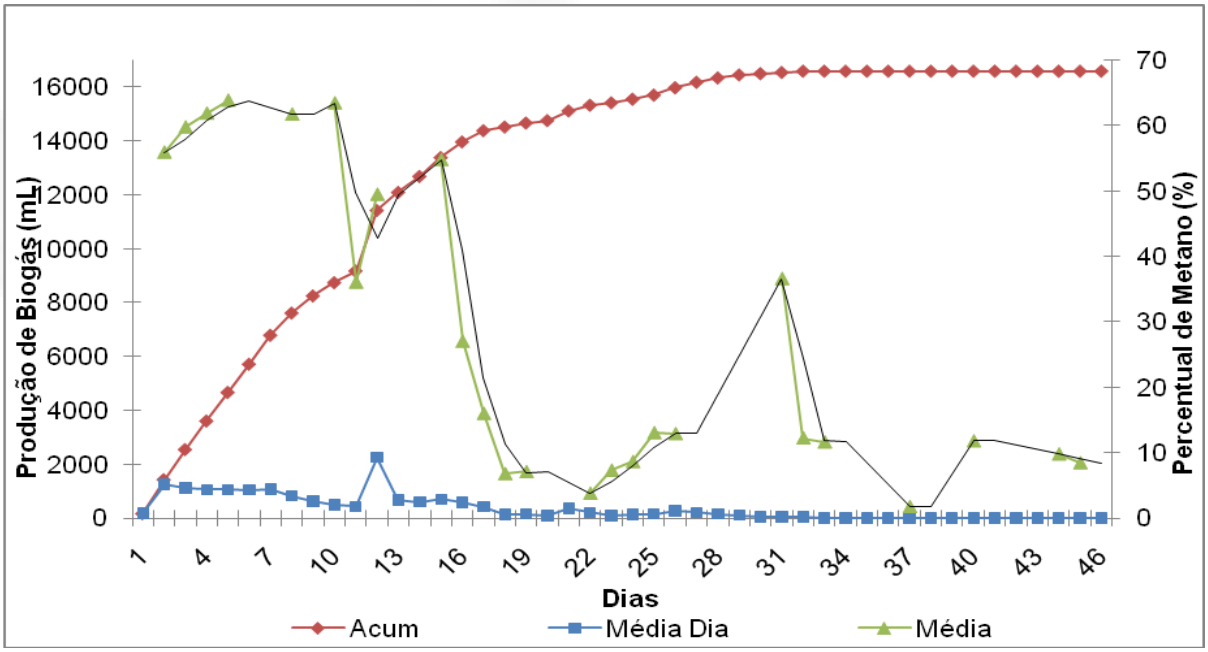

Gráfico 05 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 9% glicerina com dejetos bovinos

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

4.1.1 Comparação da produção total de biogás e metano com dejetos de bovinos de leite

As produções totais de biogás de todos os tratamentos podem ser visualizados no Gráfico 06, onde observa-se a maior produção de biogás no tratamento com adição de 6% de glicerina. Isto se deve a uma melhor adaptação da biocenose, resultando numa maior produção média de biogás.

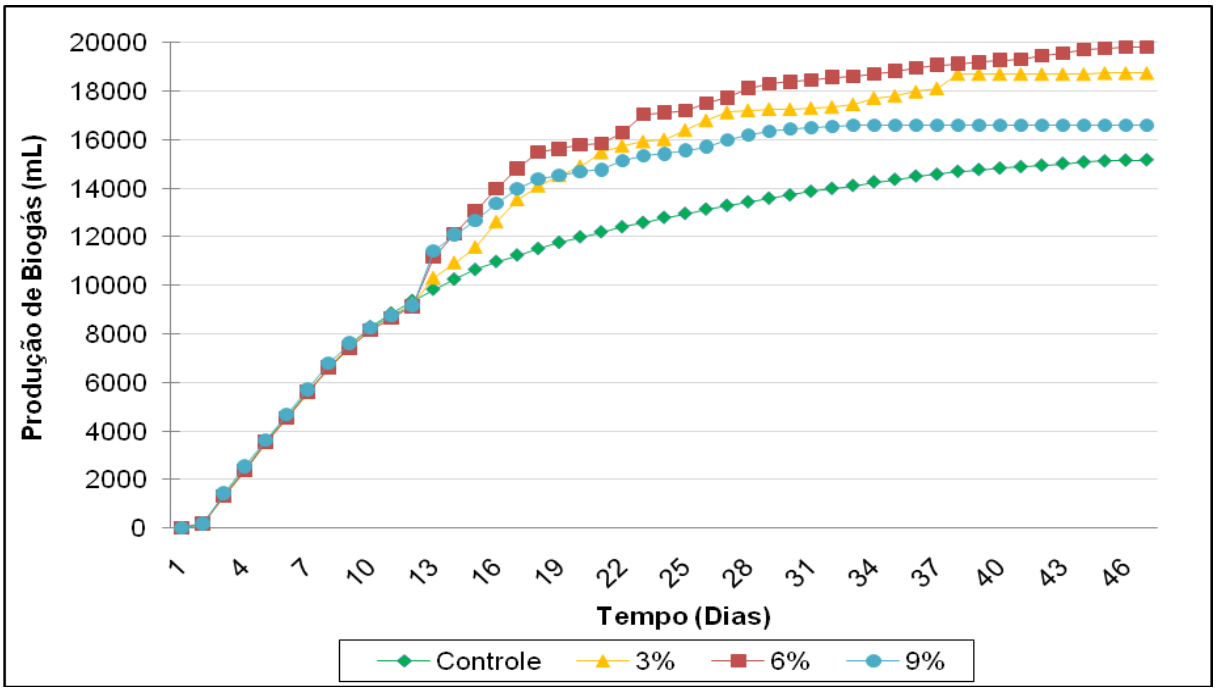

Gráfico 06 - Gráfico comparativo da produção de biogás com dejetos de bovinos

Entretanto, não houve diferença significativa entre os tratamentos, conforme pode ser observado na Tabela 09.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 09: Análise estatística das médias de produção de biogás com dejetos bovinos

	Tratamentos	Diferença média	Valor P
Controle	gli 3%	-77,87833	1,000
	gli 6%	-110,75046	1,000
	gli 9%	-31,23419	1,000
Glicerina 3%	Controle	77,87833	1,000
	gli 6%	-32,87213	1,000
	gli 9%	46,64414	1,000
Glicerina 6%	controle	110,75046	1,000
	gli 3%	32,87213	1,000
	gli 9%	79,51627	1,000
Glicerina 9%	controle	31,23419	1,000
	gli 3%	-46,64414	1,000
	gli 6%	-79,51627	1,000

Nota: Tratamentos com valores P< 0,05 possuem diferença significativa pelo teste estatístico ANOVA de Bonferroni.

Robra (2006) encontrou maiores produções de biogás e metano para adição de glicerina em biodigestão de dejetos de bovinos e concluiu que esta pode ser usada como suplemento na biodigestão anaeróbia, proporcionando um aumento na produção de biogás e no seu teor em metano quando adicionada em proporções de até 10% do volume.

Chen *et al*. (2008) concluíram que a glicerina foi digerida com sucesso sozinha e em mistura com esterco bovino em sistema de batelada. Somando a glicerina ao esterco aumentou a produção de biogás e de metano e obteve maior redução de SV do que no tratamento com apenas dejetos de bovinos. O conteúdo médio de metano no biogás e a redução de sólidos voláteis foi de 63-70% e de 58-67%, respectivamente.

Experimentos de Holm-Nielsen *et al*. (2008) com esterco e resíduos de indústria alimentícia e glicerina de 0 a 6,5%, apontaram que no final da adição da glicerina observou-se uma sobrecarga orgânica severa e afirmaram que acima deste nível, a concentração orgânica é sobrecarregada e a taxa de produção de metano decai podendo até ser interrompida.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

A quantidade de metano contido no biogás produzido encontra-se no Gráfico 07, onde observa-se que o metano do controle, apresentou comportamento mais estável.

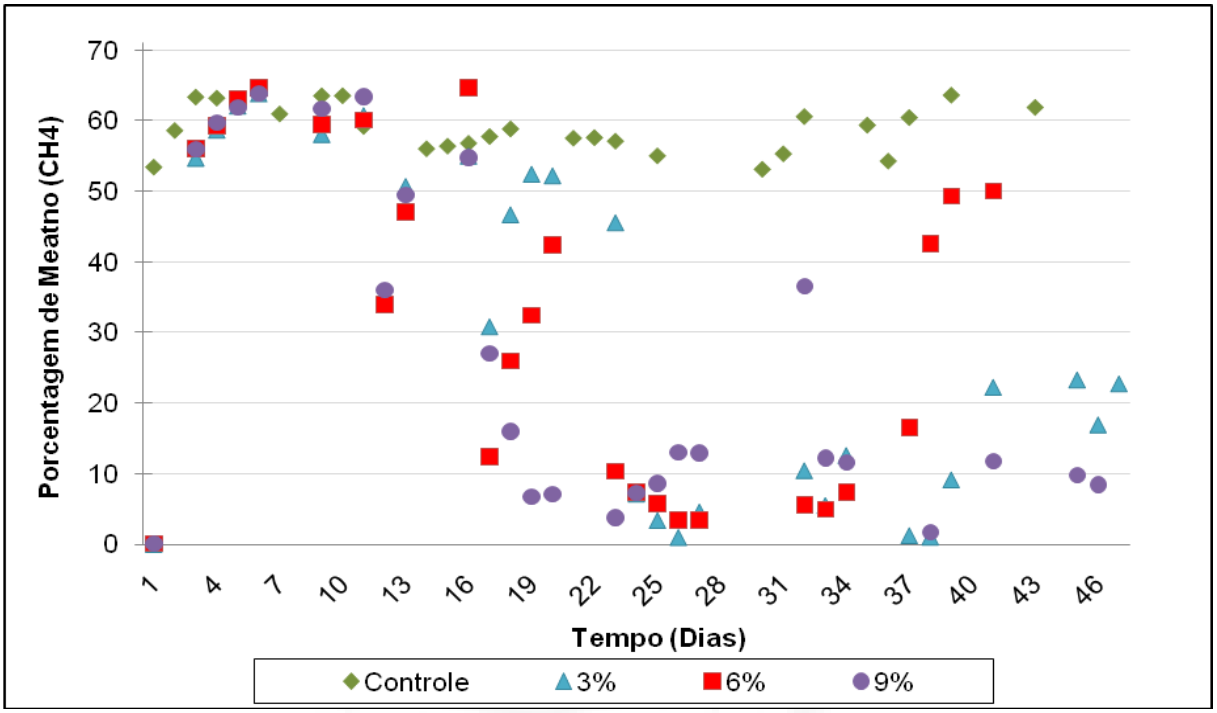

Gráfico 07 - Gráfico comparativo do teor de metano no biogás com dejetos de bovinos

Percebe-se que há uma tendência para variação mais ampla dos valores mínimos e máximos, com vários picos durante o processo, tanto para a produção de biogás como na quantidade de metano nos tratamentos com adição de glicerina, comparado ao tratamento controle.

4.2 Produção de biogás e metano com dejetos de suínos

A produção média de biogás das triplicatas controle (Gráfico 08) manteve comportamento estável até o 20º dia, com tendência de declínio da produção até cessamento no 38º dia. O biogás apresentou baixos teores de metano, que pode ter ocorrido pela baixa concentração de nutrientes nos dejetos (como a baixa relação C/N), ou presença de compostos inibitórios.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Teixeira (1985) apresenta vários autores que colocam que a composição média, em volume do biogás varia entre 54 a 80% de metano para os dejetos de animais. Para FNR (2005) os teores médios de metano nos dejetos de suínos estão entre 60 e 70%, e Oliveira e Higarashi (2006) citam de 50 a 70% metano.

Os resultados deste experimento mostraram menor produção de biogás nos dejetos suínos, sendo contraditórios ao que apresenta a literatura, que aponta os dejetos de suínos com maior potencial de produção de biogás em relação aos dejetos de bovinos (Gubler, 2006; Møller *et al*., 2004; Weiland, 2001).

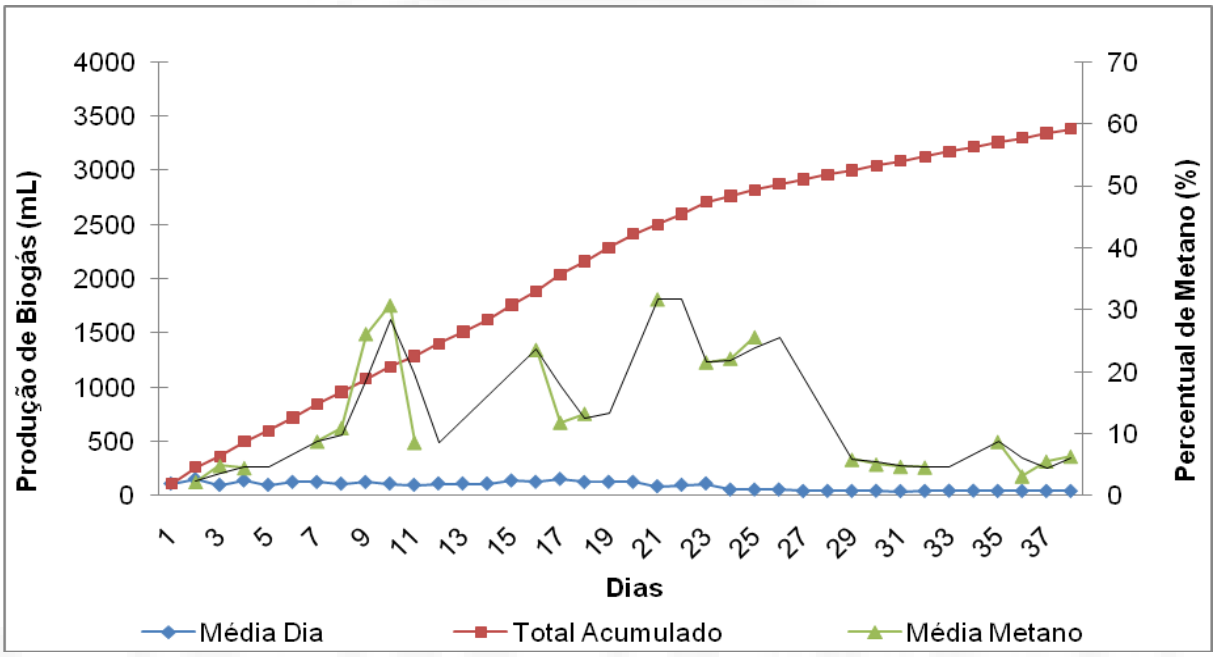

Gráfico 08 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas controle com dejetos suínos

Nas triplicatas com adição de 3% de glicerina (Gráfico 09) ocorreu acréscimo da produção média de biogás em relação ao controle, tendo um incremento na produção após todas as adições de glicerina. Quanto ao metano, este manteve-se em níveis baixos, ocorrendo alguns picos após a adição de glicerina.

Wohlgemuth (2009) testou glicerina de 0 a 4% (v/v) em dejetos suínos e concluiu que adição de 2% de glicerina obteve maior quantidade de biogás e metano, e que 4% de glicerina resultou em sobrecarga de DQO e colapso no digestor. Na situação do experimento realizado, não se encontrou resultados

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

compatíveis com o citado por Wohlgemuth (2009), podendo ser explicado pelas características diferenciadas entre os substratos.

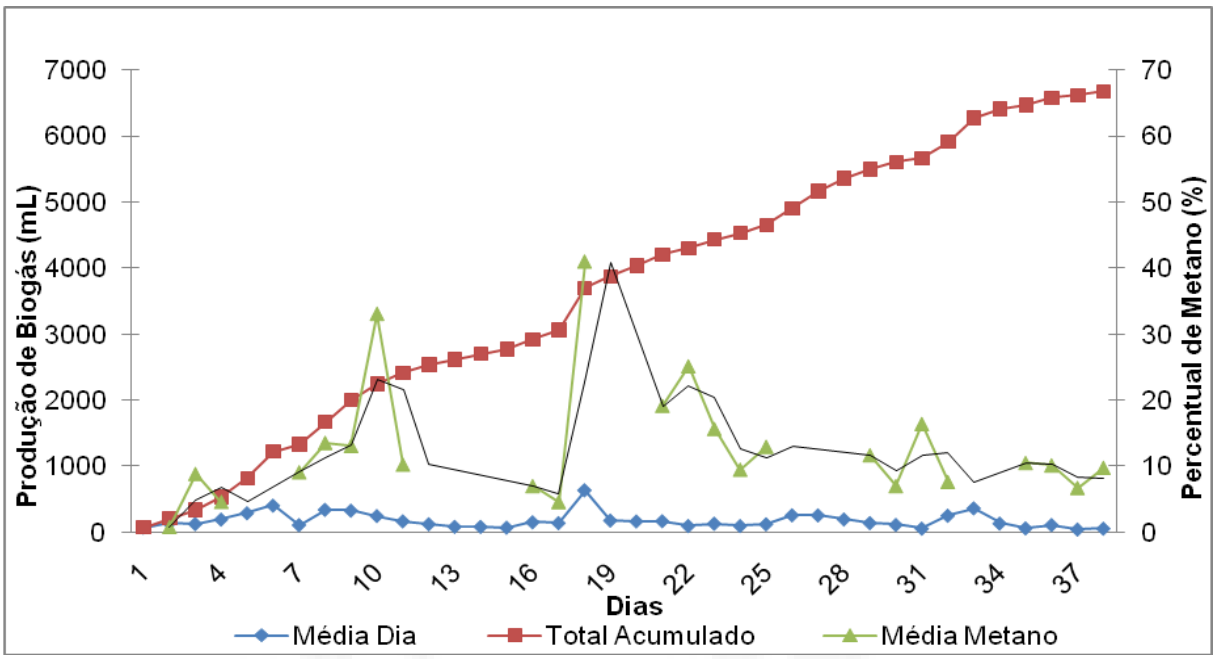

Gráfico 09 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 3% glicerina nos dejetos suínos

A adição de 6% de glicerina obteve maior produção média significativa de biogás, como pode ser visto na Tabela 10 e Gráfico 10. O tratamento com adição de 6% de glicerina obteve maior produção média de biogás, sendo significativamente maior quando comparada ao controle e tratamento com 3 % de glicerina. Em relação ao tratamento com 9% de glicerina, não foi observada diferença significativa.

Os reatores com adição de 6% obtiveram os maiores teores de metano, entretanto, durante o experimento ocorreram vários picos de produção de metano, que ocorreram normalmente 3 a 4 dias após a adição da glicerina.

Este resultado está próximo aos resultados encontrados de Amon *et al*. (2006), onde o efeito da co-digestão de glicerina de 3 a 6% com dejetos de suínos foi mais elevado, concluindo que a quantidade de glicerina adicionada não deve ultrapassar 6%, para que haja estabilização do processo de biodigestão

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Tabela 10: Análise estatística das médias de produção de biogás nos dejetos suínos

	Tratamentos	Diferença média	Valor P
Controle	gli 3%	-86,61852	0,603
	gli 6%	-229,90621	0,000*
	gli 9%	-109,32758	0,240
Glicerina 3%	controle	86, 61852	0,603
	gli 6%	-143,28769	0,042*
	gli 9%	-22,70906	1,000
Glicerina 6%	controle	229,90621	0,000*
	gli 3%	143,28769	0,042*
	gli 9%	120,57863	0,142
Glicerina 9%	controle	109,32758	0,240
	gli 3%	22,70906	1,000
	gli 6%	-120,57863	0,142

Nota: * Tratamentos com valores P< 0,05 possuem diferença significativa pelo teste estatístico ANOVA de Bonferroni.

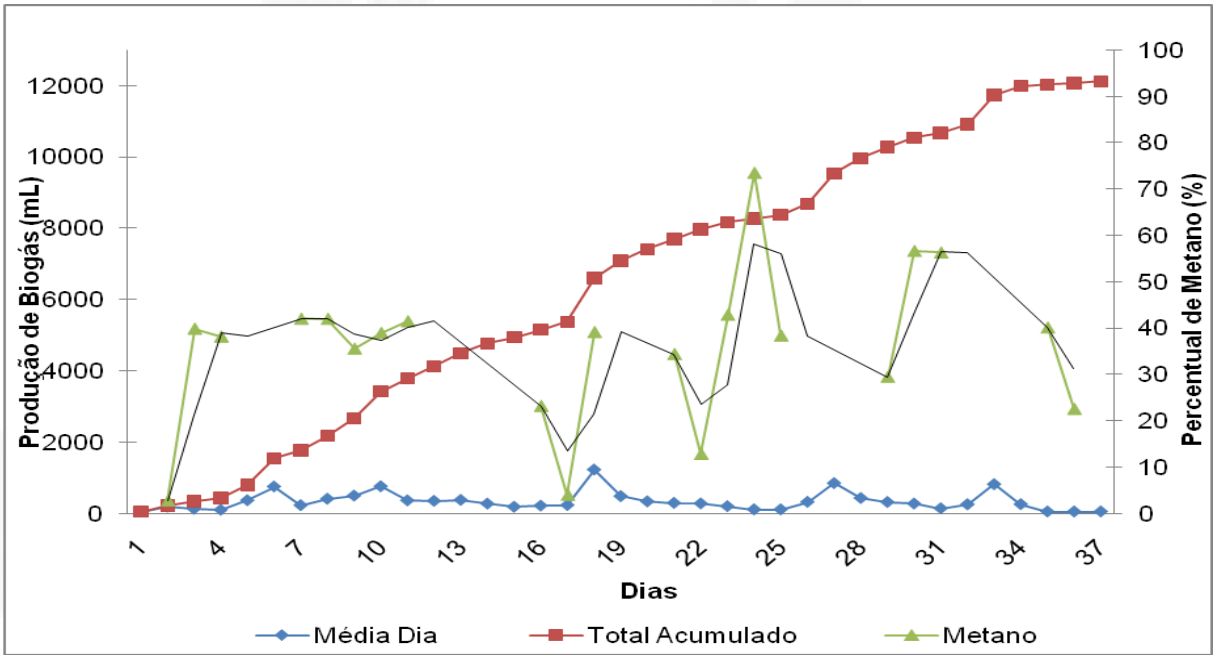

Gráfico 10 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 6% glicerina com dejetos suínos

Nos reatores com adições de 9% de glicerina ocorreram picos de produção de biogás após adição da glicerina, mas com rápido declínio (GRÁFICO 11). O metano manteve-se em níveis baixos. Devido a sobrecarga orgânica pela entrada da glicerina num volume de 9%, provavelmente a biocenose tenha entrado em colapso, pois houve um decréscimo acentuado do pH no substrato analisado ao final do experimento.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

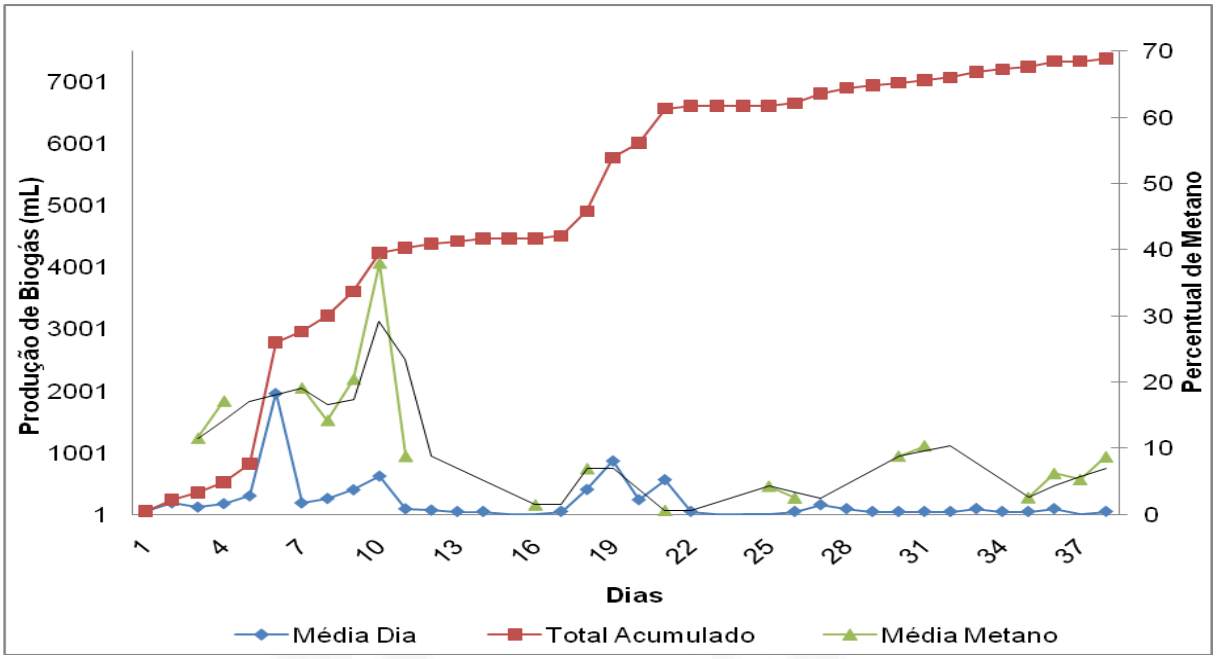

Gráfico 11 - Média da produção de biogás e metano das triplicatas com adição de 9% glicerina com dejetos suínos

Assim como ocorrido no experimento com dejetos de bovinos, observa-se também uma variação na produção com picos na produção de biogás e metano, que é visualmente mais acentuado nos tratamentos com adição de glicerina.

4.2.1 Comparação da produção total de biogás e metano com dejetos suínos

Os totais de produção de biogás de todos os tratamentos podem ser visualizados no Gráfico 12, onde observa-se que a maior produção média de biogás encontra-se no tratamento com adição de 6% de glicerina. A produção total de biogás neste tratamento foi de 12.119 mL.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

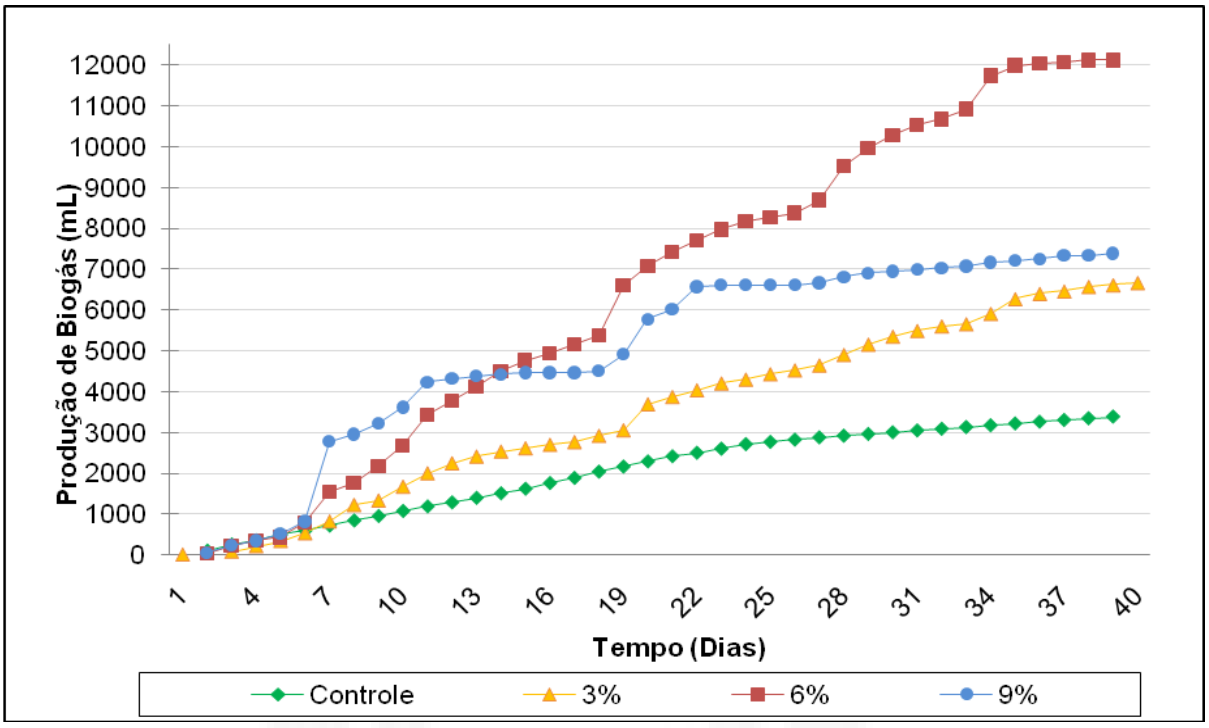

Gráfico 12 - Gráfico comparativo da produção de biogás com dejetos suínos

O Gráfico 13 apresenta um comparativo dos percentuais de metano dos tratamentos, onde percebe-se que o tratamento com adição de 6% de glicerina apresenta maior teor de metano.

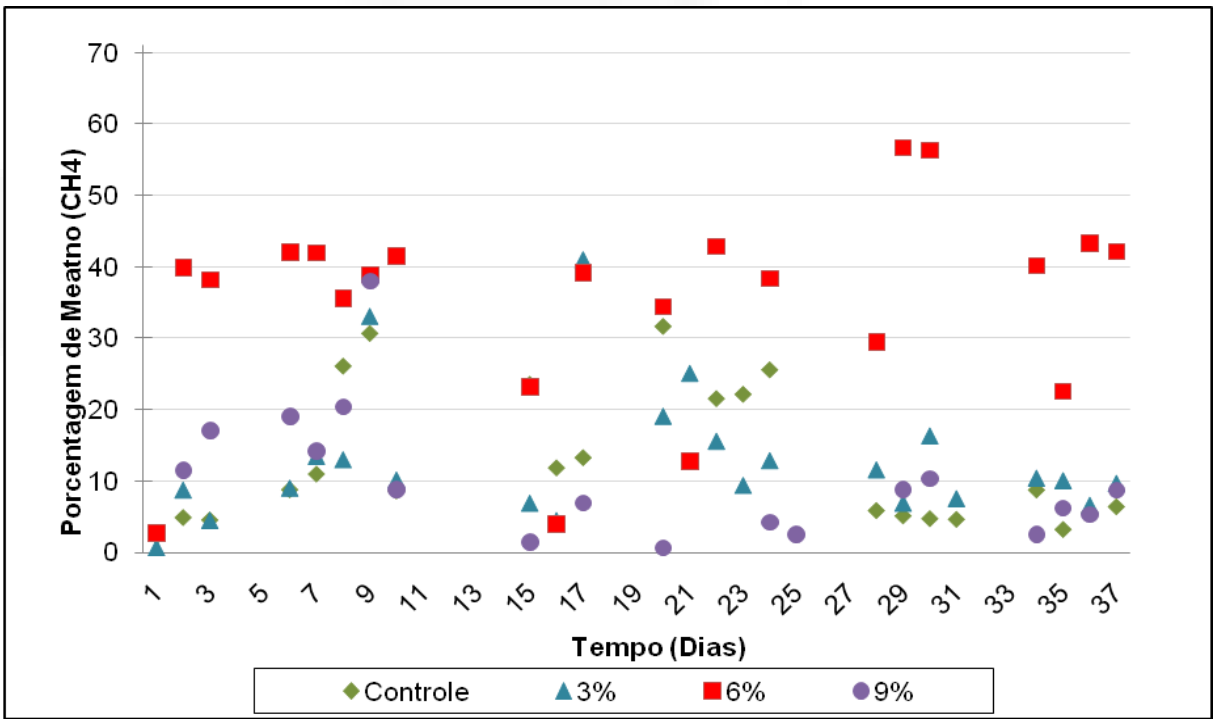

Gráfico 13 - Gráfico comparativo do teor de metano no biogás

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

Pelos dados apresentados, observou-se maior efeito da glicerina como suplemento no processo de biodigestão nos tratamentos com adição de 6% de glicerina, principalmente quando adicionada aos dejetos suínos.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

5 CONCLUSÃO

Para as condições de condução do experimento e com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir que glicerina bruta pode ser usada como suplemento na biodigestão anaeróbia. Associada aos dejetos suínos numa proporção de 6%, proporcionou um aumento significativo na produção de biogás, e observou-se maior teor de metano nestas triplicatas.

Nos dejetos de bovinos de leite, houve maior acréscimo na produção de biogás quando adicionada na proporção de 6%, entretanto não ocorrendo diferença significativa entre os tratamentos.

A glicerina associada aos dejetos de suínos e bovinos de leite possui potencial energético quando adicionada numa proporção de até 6%; contanto que seja observado o limite máximo de glicerina a ser adicionada no meio e que seja identificado o momento ideal para alimentação no reator, para que haja um espaçamento de tempo suficiente para adaptação da biocenose, evitando uma sobrecarga orgânica no meio.

Os resultados do experimento implicaram em baixa eficiência do processo quanto à remoção de matéria orgânica, tanto dos dejetos bovinos quanto dos suínos, em função do alto conteúdo orgânico presente na glicerina.

5.1 Sugestões para experimentos futuros

- Avaliação do espaçamento entre as adições da glicerina.

- Verificação durante o experimento, dos níveis de pH e dos ácidos graxos voláteis, principalmente o propionato, pois seu acúmulo pode ser um bom indicador da atividade metabólica baixa e indicar lenta estabilização.

- Corrigir relação C/N dos substratos até o nível recomendado no início do experimento.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

REFERÊNCIAS

AMON, T.; AMON, B.;KRYVORUCHKO, V.; ZOLLITSCH, W.; MAYER, K.; GRUBER,L. **Biogas production from maize and dairy cattle manure —** Influence of biomass composition on the methane yield. Agriculture, Ecosystems and Environment 118, 173–182. 2007.

AMON, T.; KRYVORUCHKO, V.; AMON, B.; SCHREINER, M. **Untersuchungen zur Wirkung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomais, Kornermais, Rapspresskuchen und Schweinegülle**. University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Department of Sustainable Agricultural Systems, Vienna, Austria. Mureck (Austria): Sudsteirische Energie- und Eiweißerzeugung Reg.Gen.m.b.H. (SEEG). Final Report. 2004

AMON, T.; AMON, B.; KRYVORUCHKO, V.; BODIROZA, V.; PÖTSCH, E.; ZOLLITSCH, W. **Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure**: effects of dairy systems and of glycerine supplementation. Int. Congr. Ser. 1293, 217–220. 2006.

ANEEL, Agência nacional de energia elétrica. **Banco de Informações de Geração.** 2009. Disponível em: <http://www.aneel.org.br> Acesso em: set. 2009.

ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K. **Applications of the anaerobic digestion process**. Advances in Biochemical Engineering Biotechnology 82: 1-33. 2003.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=8240&m=anuário2009&t1=&t2=anuário 2009&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1293455487941> Acesso em: nov. 2010.

AVELLAR, L.H.N.; CARROCI, L. R., SILVEIRA, J.L. **Biogás na co-geração**.Biotecnologiaciencia e desenvolvimento. Ano 2,n13, março/abril, 2000.

BASTAM, C.: **Einfluss der Nährstoffkonzentrationen im Gärsubstrat landwirtschaftlicher Biogasanlagen auf die Prozessstabilität und den maximal realisierbaren Gasertrag**. Master-Thesis.Universidade Hohenheim, Agrartechnik. 2008.

BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; NEWELL, R. B.; NEWLAND, M. **Modelling anaerobic degradation of complex wastewater**. I: Model development. *Bioresource Technology*, 75, 67-74, 2000.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. **Anaerobic Digestion Model No.1** (ADM1). IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, IWA Publishing, London, UK. 2002a.

BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A. **The IWA Anaerobic digestion model No 1**. (ADM1). Water Science and Technology, 45, (10), 65-73. 2002b.

BEUX, S. **Avaliação do tratamento efluentes de abatedouro em digestores anaeróbios de duas fases**. 2005. 99p. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos –UEPG/PR, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

BEVER, J.; STEIN, A.; TEICHMANN, H. **Weitergehende Abwasserreinigung**. 3. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München, 1995.

BISCHOFSBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K.H.; SEYFRIED, C. F.;BÖHNKE, B. **Anaerobtechnik**. Verlag Springer: Berlin Heidelberg. S. 65-84. 2005.

BOE, K. **Online monitoring and control of the biogas process.** PHD Thesis. Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark. 2006.

BONDIOLI, P.: **From Oilseeds to Industrial Products:** Present and Near Future of Oleochemistry. Stazione Sperimentale Oli e Grassi, Milano, Italy. Ital. J. Agron., 7, 2, 129-135. 2003.

BRAUN, R. **Biogas –** Methangärung organischer Abfallstoffe. Springer Verlag: Wien/ New York, 1982.

BURKE, D.A. **Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook**. Environmental Energy Company, 6007 Hill Street Olympia, WA 98516, pp: 17-27. 2001.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

CAKIR, F.Y.; STENSTROM, M. K. **Greenhouse gas production**: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. Water Research 39: 4197-4203. 2005.

CERRI, C.C.; MAIA, S. M.F.; GALDOS, M. V.; CERRI, C. E.P.; FEIGL, B. J.; BERNOUX, M. **Brazilian greenhouse gas emissions**: the importance of agriculture and livestock. Sci. agric. (Piracicaba, Braz.), Piracicaba, v. 66, n. 6, dez. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162009000600017&lng=pt&nrm=iso> Acesso em: ago. 2010.

CHAE, K. J.; JANG, A.; YIM, S. K.; KIM, I. S. **The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure**: Bioresource Technology 99, 1-6, 2008.

CHEN, T. H.; HASHIMOTO, A. G. **Effects of pH and substrate:** inoculum ratio on batch methane fermentation, Bioresource Technology. 56, pp. 179–186. 1996.

CHEN, X.; ROMANO, R. T.; ZHANG, R.; KIM, H. S. **Anaerobic co-digestion of dairy manure and glycerin**. In:2008 ASABE ANNUAL MEETING, 2008, Previdence, Rhode Island.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias:** Biodigestores Anaeróbios. Belo Horizonte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. v. 5. 246 p.

COELHO, S.T.; VELÁZQUES, S. M. S. G.; SILVA, O. C.; ABREU, F. C. **Geração de energia elétrica a partir de biogás proveniente do tratamento de esgoto utilizando um grupo gerador de 18 KW.** V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 31 de maio a 2 de julho de 2006, Brasília-DF.

COMASTRI FILHO, J.A. **Biogás, independência energética do Pantanal Mato-grossense**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Unidade de Execução de Pesquisa de Âmbito Estadual de Corumbá. Corumbá, 1981.

COSTA, R. **A bela ou a fera**? In: Biodieselbr, Ano 1. N.3. Fevereiro/Março, 2008. p.16.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C.J.P., ROSSI, M**. Biodigestores rurais:** modelo indiano, chinês e batelada. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100031&lng=pt&nrm=abn>. Acesso em: ago. 2010.

DEV. **Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung**, loose-leaf edition, Wasserchemische Gesellschaft (Ed.), Wiley-VCH. 2004.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

DIAS, L. A.S.; MISSIO, R. F.; RIBEIRO, R. M.; FREITAS, R. G.; DIAS, P. F.S. **Agrocombustíveis:** perspectivas futuras. BAHIA Análise & Dados, Salvador, v.18, n.4, p.539-547, jan./mar. 2009.

DINIZ, G. **De coadjuvante a protagonista**: glicerina obtida na produção de biodiesel pode ter muitas aplicações. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/noticias/quimica/de-coadjuvante-a-protagonista> Acesso em: ago. 2010.

DIRAR, H. A. ;EL AMIN,H.B. **Methane fermentation of water hyacinth:** effect of solids concentration and inoculum source. *Mircen Journal.* 4, pp. 299–312. 1988.

EDER, B.; SCHULZ, H. **Biogas Praxis.** Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit. Verlag Ökobuch: Staufen bei Freiburg, 2007.

EL-MASHAD, H. M.; ZEEMAN, G.; VAN LOON, W.K P. ; BOT Gerard .P A; LETTINGA Gatze (2003). **Anaerobic digestion of solid animal waste in an accumulation system at mesophilic and thermophilic conditions, start up**. Water Science and Technology, 48(4), 217–220.

EL-MASHAD, H. M.; VAN LOON, W. K.P.; ZEEMAN, G.; BOT, G. P.A.; LETTINGA, G. **Effect of inoculum addition modes and leachate recirculation on anaerobic digestion of solid cattle manure in an accumulation system**. Biosystems Engineering, London, v.95, n.2, p.245-254, 2006.

EPA, Environmental Protection Agency. **Anaerobic Digestion**: Benefits for Waste Management, Agriculture, Energy, and the Environment. Discussion Paper. Environmental Protection Agency of Ireland, Wexford, Ireland. 2005 Disponível em: <http://www.dcenr.gov.ie/NR/rdonlyres/287C17F6-13D2-48B9-882C-2060512A573E/0/EPAappendix.pdf> Acesso em: ago. 2010.

FAO. **World Agriculture:** Towards 2015/2030: An FAO Perspective. FAO, Rome, 97 pp. 2003.

FERNANDO, S.; HALL, C.; JHA, S. **NOx reduction from biodiesel fuels**. Energy Fuels, Vol 20, n 1, 376–382.2006.

FERRY, J.G. **One-carbon metabolism in methanogenic anaerobes.** In Biochemistry and Physiology of Anaerobic Bacteria. eds. Ljungdahl, L.G., Adams, M.W., Barton, L.L., Ferry, J.G., and M.K. Johnson, 143-156. New York, N.Y.: Springer-Verlag. 2003.

FNR, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. **Handreichung, Biogasgewinnung und –nutzung**. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow. 2005.

FOUNTOULAKIS, M. S.; PETOUSI, I.; MANIOS, T. **Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production**. Waste Management Vol 30, n 10, 1849-1853. 2010.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

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

GERARDI, M .H.; **The microbiology of anaerobic digesters**. Editora Wiley Interscience, Nova Jersey. EUA, 2003. 177p.

GHOSH, S. **Kinetics of acid-phase fermentation anaerobic digestion**. Biotechnology Bioengineering., 2:301, 1981.

GOTTSCHALK, G. **Bacterial fermentations**. In Bacterial Metabolism, p.208-282. New York, NY: Springer-Verlag, 1986.

GRADY Jr., C.P.L. **Biodegradation:** its measurement and microbiological basis- Biotechnology and Bioengineering, Vol.XXVII, 660-674. 1985.

GUBLER, N. **Erfolgsfaktoren für Biogasanlagen -** ein europäischer Vergleich. Diplomarbeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. Institut für Agrarwirtschaft. Zürich, 2006.

GUI, M. M; LEE, K. T; BHATIA S. **Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock.** Energy Vol 33:1646–53. 2008.

HALLIDAY, D.; RESNICK R.; WALKER J..:**Fundamentos de Física 2.** 8.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2009. 310 p.

HARDOIM, P. C.; GONÇALVES, A. M. A. **Avaliação do potencial do emprego do biogás nos equipamentos utilizados em sistemas de produção de leite**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, 2000, Campinas.

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

HWANG, M. H.; JANG, N.J.; HYUM, S. H.; KIM, I. S. **Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH.** Journal of Biotechnology, 111, (3), 297- 309. 2004.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Pecuária Municipal. 2004. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br> Acesso em: ago. 2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística **Produção da Pecuária Municipal.** 2008. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/home/estatistica/economia/ppm/2008/ppm2008.pdf> Acesso em: ago. 2010.

IEA International Energy Agency, **Biogas production and utilisation**. 2005 Disponível em: <http://www.novaenergie.ch> Acesso em: mai. 2008.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

IEA, International Energy Agency. **Renewables Information.** 2006. Paris, IEA. 256 p. 2006. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/fulltext/6106151e.pdf?expires=1288344811&id=0000&accname=ocid57016178&checksum=FAAE1EE01CC3FB618FFEAEB218A5D1E2> Acesso em: ago. 2010.

IPCC, International Panel on Climate Change. Summary for Policymakers. In: **Climate Change 2007:** Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. **Guidelines for national greenhouse gasinventories,** 2006. Volume 4: Agriculture Forestry ande ther land use (Afolu). Disponivel em: <http://www.ipcc.ch/> Acesso em: jun. 2009.

ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHION, N. **Hydrogen and Ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process**. Journal of Bioscience and Bioenergineering. Vol. 100. N. 3, 2005. 260–265.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. **Energie aus Biomasse** – Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag: Berlin/ Heidelberg/ New York. 2001
.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** São Paulo: 1ª ed. Edgar Blücher, 2006. 352 p.

KROISS, H. **Anaerobe Abwasserreinigung**. In: Wiener Mitteilungen Band 62. Technische Universität Wien. 1985.

KUGELMAN, I. J.; CHIN, K.K. **Toxicity, synergism and antagonism in anaerobe waste treatment processes in anaerobe biological treatment processes** (R.F. Gould, ed.), Advances in Chemistry Series 105, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1971.

KUSCH, S. **Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierlich betrieben Feststofffermentationsanlagen**. Universidade Hohenheim, Stuttgart, Alemanha. 2007. Tese de doutorado. 226p.

LIMA, P. C. R. **Biogás da suinocultura:** Uma importante fonte de geração de energia. Biblioteca digital da câmara dos deputados. 2007. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/handle/bdcamara/1724?show=full> Acesso em: out. 2010.

LIU, G.; ZHANG, R.; EL-MASHAD, H. M.; DONG, R. **Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes**. Bioresource Technology, 100 : 5103– 5108, 2009.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

LÓPEZ, J. A. S.; MARTIN SANTOS, M. G.; PÈREZ, A. F.C.; MARTÍN, A. M. **Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing**. Bioresource Technology Vol .100, N 23, 5609–5615, 2009.

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

LUCAS JUNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios**. 1994. 113p. Tese (Livre Docência) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

MCCARTY, P.L. **Stoichiometry of biological reactions**. Progress in Water Technology 7, 1975. 157–172.

MEHER, L. C.; VIDYA, S. D.; NAIK, S. N.: **Technical aspects of biodiesel production by transesterification —** a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 10,n 3, 248–268. 2006.

MIRANDA, A. P.; AMARAL, L. A.; LUCAS JÚNIOR, J. **Influência da temperatura na biodigestão anaerobia de dejetos de bovinos e suínos**. X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 2928-2931 , 2006. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/epg/01/EPG00000338_ok.pdf> Acesso em: nov. 2010.

MME, ‘‘Balanço Energético Nacional 2009’’, Secretaria de Energia, Ministério de Minas e Energia, 2007. Disponível em: <http://www.mme.gov.br> Acesso em: ago. 2010.

MOLLER, H. B.; SOMMER, S. G.; AHRINHG, B. K.:**Methane productivity of manure, straw and solid fraction of manure**. Biomass and Bioenergy, 26, 485-495. 2004.

OLIVEIRA, P. A. V.; HIGARASHI, M. M. **Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 42p. 2006.

OLIVER, A. P. M.; NETO, A. A. S.; QUADROS, D .G.; VALLADARES, R. E. **Training manual on biodigestion. USAID, Winrokinternational Brasil e Energia e desenvolvimento**. Brasil. Versão 2.0. Fevereiro, 2008. Disponível em: <http://www.winrock.org.br/media/biodigestionmanualv2.pdf> Acesso em: set. 2010.

PAGILLA, K. R.; KIM H**.**; CHEUNBARN T. **Aerobic thermophilic and anaerobic mesophilic treatment of swine waste.** Water Research, Vol. 34, nº 10, p 2747-2753, 2000.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

PAHL, G. **Biodiesel: growing a new energy economy**. Vermont (USA): Chelsea Green Publishing Company; 2008.

PARENTE, E. J.S. **Biodiesel:** uma aventura tecnológica num país engraçado. 1 ed. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68p.

PIND, P.F.; ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. **Dynamics of the anaerobic process:** Effects of volatile fatty acids. Biotechnology and Bioengineering 82(7): 791-801, 2003b.

PIND, P. F., ANGELIDAKI, I; AHRING, B K.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. **Monitoring and control of anaerobic reactors**. p.135-182, In: Ahring, Brigitte K. (ed.) Biomethanation II. Springer, Berlin, 2003a.

PINTO, R. O. **Avaliação da digestão anaeróbia na bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e lixiviado**. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFSC, 2006. Tese de doutorado, 173p.

POULSEN, T. G. **Anaerobic digestion**. In Solid Waste Management. Aalborg University, Denmark. 2003.

REINHOLD, G. **Masse- und Trockensubstanzbilanz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen**, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft. Disponível em: <http://www.tll.de/ainfo/pdf/biog1205.pdf > Acesso em: nov. 2010.

REN, N.; WANG, B.; HUANG, J.C. **Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor**. Biotechnology and Bioengineering, 54, (5), 428-433. 1997.

REUSS, M. **Einführung in die Bioreaktionntechnik**. Skriptum zur Vorlesung, Universität Stuttgart, Institut für Bioverfahrenstechnik, Stand, 1998.

ROBRA, S. **Uso da glicerina bruta em biodigestão anaeróbica:** aspectos tecnológicos, ambientais e ecológicos. Dissertação de mestrado. UESC, Ilhéus, 2006.

RODRIGUEZ, J.; KLEEREBEZEM, R.; LEMA, J. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **Modeling product formatin in anaerobic mixed culture fermentations**. Biotechnology and Bioengineering, 93, (3), 592-606. 2006.

SANCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTIN, A.; COLMENAREJO, M. F. **Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste**. Bioresource Technology, Oxford, n. 96, p. 335-344, 2005.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

SANTOS, J.H. T. **Avaliação de um sistema de aquecimento do substrato na biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos**. Tese. VIÇOSA MINAS GERAIS – BRASIL. 2004.

SCHATTNER, S.; GRONAUER, A. **Methangärung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen,** Gülzower Fachgespräche, Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: "Stand der Technik und Optimierungspotenzial", S. 28-38, Weimar, 2000.

SCHERER, E. E.; AITA, C.; BALDISSERA, I. T. **Avaliação da qualidade do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense para fins de utilização como fertilizante**. Florianópolis: EPAGRI, 1996, 46 p. (EPAGRI. Boletim Técnico, 79).

SCHINK, B. **Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation**. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 61, (2), 262-280. 1997.

SCHINK, B. **Synergistic interactions in the microbial world**. Antonie van Leeuwenhoek, 81, 257-261. 2002.

SCHÖN, M. **Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants**. Fakultät für Bauingenieurwissenschaften. Universität Innsbruck. 2009.

SEPURA GmbH.: **Informationen zum Einsatz von Glycerin in Biogasanlagen**. Disponível em: <http://www.sepura.de/PDF/biogas.pdf> Acesso em: ago. 2010.

SHEEHAN, J.; CAMBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GARBOSKU, M.; SHAPOURI, H. **An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles.** A report by US Department of Agriculture and Energy, pp. 1–35. 1998.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaróbia de resíduos sólidos vegetais**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em química, UFPB, 2009. Tese de doutorado, 175p.

STAMS, A. J. M.; PLUGGE, C. M.; DE BOK, A. F. M.; VAN HOUTEN, B. H. G. W.; LENS, P.; DIJKMAN, H.; WEIJMA, J. **Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors**. *Water Science and Technology*, 52, (1), 13-20. 2005.
TEIXEIRA, E. N. **Adaptação de estruturas existentes (esterqueiras) em biodigestores.** 1985. 285f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos e Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TROSTLE, R. **Global agricultural supply and demand: factors contributing to the recent increase in food commodity prices**. USDA economic research service, report WRS-0801, Washington (DC); July 2008.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **International Anthropogenic Methane Emissions: Estimates for 1990.** Edited by M. J. Adler.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

United States Environmental Protection Agency, Office of Policy Planning and Evaluation, 1994.

USEPA, United States Environmental Protection Agency**. Greenhouse Gas Inventory Report.** 2010. Disponivel em: <http://epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html> Acesso em: ago. 2010.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Methane**. 2007. Disponivel em:<http://www.epa.gov/methane/sources.html> Acesso em: ago. 2010.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Anaerobic Sewage Treatment.** A Practical Guide for Regions with a Hot Climate. John Wiley and Sons, New York. 226 p. 1994.

VAN HORN, H.H., WILKIE, A C., POWERS, W.J., NORDSTEDT, R.A. **Components of dairy manure management systems**. Journal Dairy Science, v.77(7) p.2008-30, 1994.

VAVILIN, V. A.; LOKSHINA, L. Y.; RYTOV, S. V.; KOTSYURBENKO, O. R.; NOZHEVNIKOVA, A. N.; PARSHINA, S. N. **Modelling methanogenisis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures**. Water Science and Technology, 36, (6-7), 531-538. 1997.

VEDRENNE, F.; BÉLINE, F.; DABERT, P.; BERNET, N. **The effect of incubation conditions on the laboratory measurement of the methane producing capacity of livestock wastes**. *Bioresource Technology*, Essex, v.99, n.1, p.146-155, 2008.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. Dissertação. UFSC. Florianópolis. SC. 2007.

WEILAND, P. **Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und –** erzeugung in Deutschland. In: Gülzower Fachgespräche, Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotential, S. 8-27. 2000.

WEILAND, P. **Grundlagen der Methangärung –** Biologie und Substrate. VDI-Tagung VDI- Gesellschaft Energietechnik, Hannover, VDI-Berichte Nr. 1620, S. 19-32. 2001.

WEILAND, P. **Biologie der Biogaserzeugung.** ZNR Biogastagung, Bad Sassendorf-Ostinghausen, Institut für Technologie and Biosystemtechnik Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL). 2003.

WEILAND, P. **Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany**. Applied Biochemistry and Biotechnology 109: 263-274.2003.

WELLINGER, A.; BASERGA, U.; EDELMANN, W.; EGGER, K.;SEILER, B. **Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen**. Verlag Wirz: Aarau. 1991.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)

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

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

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

ZANETTE, A. L. **Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil.** Dissertação de mestrado**.** UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, Rio de Janeiro/RJ, 2009.

ZEEMAN, G. **Mesophilic and psychrophilic digestion of liquid manure**. PhD Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands. 1991.

BDU – Biblioteca Digital da UNIVATES (http://www.univates.br/bdu)