CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

COMPARATIVO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO UTILIZANDO GLICEROL E SACAROSE COMO SUBSTRATO ORGÂNICO, EM REATORES OPERADOS DE FORMA DESCONTÍNUA ALIMENTADA

Indianara Cataneo

Lajeado, novembro de 2015

Indianara Cataneo

COMPARATIVO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO UTILIZANDO GLICEROL E SACAROSE COMO SUBSTRATO ORGÂNICO, EM REATORES OPERADOS DE FORMA DESCONTÍNUA ALIMENTADA

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Etapa II, do curso de Engenharia Ambiental, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientadora: Profa. Me. Maria Cristina de Almeida Silva

Lajeado, novembro de 2015

Indianara Cataneo

COMPARATIVO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE METANO UTILIZANDO GLICEROL E SACAROSE COMO SUBSTRATO ORGÂNICO, EM REATORES OPERADOS DE FORMA DESCONTÍNUA ALIMENTADA

A Banca examinadora abaixo aprova a Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Etapa II, na linha de formação específica em Engenharia Ambiental, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Profa. Me. Maria Cristina de Almeida Silva – orientadora
Centro Universitário UNIVATES

Prof. Dr. Odorico Konrad
Centro Universitário UNIVATES

Prof. Me. Cleide Borsoi
Centro Universitário UNIVATES

Lajeado, novembro de 2015

RESUMO

A crise energética que vem preocupando, não só o Brasil, mas todo o mundo, traz a necessidade da busca por fontes energéticas alternativas, como as energias renováveis que causam menos impacto ao meio ambiente. Outro problema enfrentado atualmente é a geração de resíduos e efluentes, que demandam tratamentos específicos e controles adequados. A utilização de biogás como fonte renovável de energia tem se mostrado cada vez mais atrativa, considerando o potencial de utilização de resíduos e efluentes como substrato orgânico, ou seja, através da digestão anaeróbia é possível utilizar o que seria material de descarte para produção de energia. O objetivo deste trabalho foi comparar o potencial de geração de biogás com potencial energético (CH_4 na sua composição), dos substratos glicerol e sacarose. O glicerol é subproduto oriundo de indústrias de fabricação de biodiesel, e possui cadeia orgânica complexa, comparada a sacarose, que se caracteriza por possuir fácil degradabilidade. Foram testados sistemas de digestão anaeróbia de operação descontínua (batelada) alimentada, em reatores (0,6 L de volume útil) e em reatores de bancada (19,2 L de volume útil). Três situações foram avaliadas, 3, 6 e 9% de glicerol em relação ao volume útil total de cada reator. Já a sacarose foi inserida nas mesmas concentrações de DQO resultantes das porcentagens de glicerol adicionadas. Nos experimentos com os reatores, a avaliação teve duração de 45 dias em cada situação proposta; e nos reatores de bancada, cada situação foi avaliada durante 15 dias. Finalizado os experimentos, percebeu-se que, das condições alimentadas com glicerol, a condição 6% foi a que mais produziu volumes de metano, e dos substratos utilizados, a sacarose, na condição 3%, foi a que mais produziu biogás com potencial energético. Verificou-se que o TDH e o pH apresentam grande influência no desenvolver do processo, podendo interferir nos resultados.

Palavras-chave: Biogás. Glicerol. Sacarose. Metano. Digestão Anaeróbia.

ABSTRACT

The energetic crisis that has been worrying, not only Brazil, but the whole world, brings the necessity to look for alternatives sources of energy, such as renewable energy which causes less impact to the environment. Another problem faced actually is the generation of waste and effluents, which demands specific treatment and appropriate control. The use of biogas as a renewable source of energy has been proving itself increasingly attractive, considering the potential of using of waste and effluents as organic substrate, in other words, by the anaerobic digestion it is possible to use what would be discarded to produce energy. The objective of this study was to compare the potential for biogas generation with energetic (CH_4 on its composition), from the substrates glycerol and sucrose. The glycerol is a byproduct derivative from industries of biodiesel and has an complex organic chain, compared to sucrose that is characterized by having an easy degradability. Anaerobic digestion systems of discontinuous operation (batch) were tested, feed on reactors (0.6L of useful volume) and in stand reactors (19,2L of useful volume). Three situations have been analyzed, 3, 6 and 9% of glycerol compared to the total of useful volume from each reactor, instead of it, the sucrose was inserted on the same concentrations of DQO resulted from the percentage of glycerol added. On the experiments with the reactors, analyzes lasted 45 days in each proposed situation; and in the reactors of stand, each situation was analyzed for 15 days. Finished the experiments, it was noticed that, the alimentary conditions with glycerol, the 6% condition was the one that produced more volume of methane, and from the used substracts, the saccharose, on the condition of 3%, was the one the produced more biogas with energetic potential. It was noticed that TDH and pH have shown big influence on the develop of the process, maybe having influence on the results.

Keywords: Biogas. Glycerol. Sucrose. Metano. Anaerobic Digestion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura geral das etapas do processo energético 17
Figura 2 – Consumo energético mundial *per capita* (2012).....18
Figura 3 – Consumo energético por região no Brasil – 2014 19
Figura 4 – Figura esquemática da decomposição anaeróbia.....25
Figura 5 – Divisão dos sólidos presentes nas amostras 30
Figura 6 – Fórmula estrutural do glicerol.....31
Figura 7 – Fórmula estrutural da sacarose.....32
Figura 8 – Reatores com inóculo e os substratos orgânicos adicionados: glicerol e sacarose.....35
Figura 9 – Reator de bancada utilizado no experimento realizado no Tecnovates ...36
Figura 10 – Glicerol utilizado no presente trabalho 37
Figura 11 – Sacarose utilizada no presente trabalho 37
Figura 12 – Medidor de vazão de gás – tubos em formato “U” 41
Figura 13 – Sensor específico para medição do percentual de metano presente no biogás.....42
Figura 14 – Bloco de aquecimento.....43
Figura 15 – Medidor de pH.....44
Figura 16 – Reatores em funcionamento 46

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Distribuição energética mundial 19
Gráfico 2 – Consumo energético brasileiro por setor – 2014 20
Gráfico 3 – Matriz de capacidade de geração elétrica brasileira – 2015 20
Gráfico 4 – Influência da temperatura na taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos 28
Gráfico 5 – Volume de metano produzido na condição 3% 49
Gráfico 6 – Volume de metano produzido na condição 6% 52
Gráfico 7 – Volume de metano produzido na condição 9% 54
Gráfico 8 – Produção total acumulada de metano – glicerol 55
Gráfico 9 – Produção total acumulada de metano – sacarose 56
Gráfico 10 – Quantificação de sólidos ao final do experimento – glicerol 58
Gráfico 11 – Quantificação de sólidos ao final do experimento – sacarose 58
Gráfico 12 – Volume de metano produzido na condição 3% 64
Gráfico 13 – Volume de metano produzido na condição 6% 66
Gráfico 14 – Volume de metano produzido na condição 9% 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de substrato para cada condição proposta – reatores 38
Tabela 2 – Quantidade de substrato para cada condição proposta – reatores de bancada 38
Tabela 3 – Periodicidade das análises a serem realizadas nos experimentos propostos.....40
Tabela 4 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 3% 47
Tabela 5 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 6% 50
Tabela 6 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 9% 53
Tabela 7 – Comparativo dos volumes de CH_4 acumulados – glicerol e sacarose.....57
Tabela 8 – Valores de pH ao final dos experimentos 59
Tabela 9 – Valores de alcalinidade ao final dos experimentos.....61
Tabela 10 – Valores de entrada e saída de DQO 62
Tabela 11 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 3%..63
Tabela 12 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 6%..65
Tabela 13 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 9%..67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
Ag_2SO_4	Sulfato de Prata
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
C	Carbono
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH_4	Metano
CO_2	Gás Carbônico
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
$FeNH_4 (SO_4)_{12}H_2O$	Sulfato Ferroso Amoniacal
H_2	Hidrogênio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
KH_2PO_4	Fosfato Motopotássio
$K_2Cr_2O_7$	Dicromato de Potássio
K_2HPO_4	Fosfato de Potássio Dibásico
MME	Ministério de Minas e Energia
N	Nitrogênio
NH_4Cl	Cloreto de Amônio
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
SF	Sólidos Fixos
SV	Sólidos Voláteis
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TDC	Tempo de Detenção Celular
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
Y	Coeficiente de Produção Celular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 15
2.1 Objetivo geral 15
2.2 Objetivos específicos 15

3 REFERENCIAL TEÓRICO 16
3.1 Cenário energético atual 16
3.1.1 Energia e meio ambiente 21
3.2 Energias renováveis 21
3.2.1 Biogás 22
3.2.1.1 Utilização de biogás como fonte energética 22
3.3 Formas de operação de reatores 23
3.3.1 Operação descontínua 23
3.3.2 Operação descontínua alimentada 23
3.4 Tratamento biológico de efluentes 23
3.4.1 Digestão aeróbia 24
3.4.2 Digestão anaeróbia 24
3.4.3 Etapas da digestão anaeróbia 25
3.4.3.1 Hidrólise 26
3.4.3.2 Acidogênese 26
3.4.3.3 Acetogênese 26
3.4.3.4 Metanogênese 27
3.4.4 Formação do metano 27
3.4.5 Fatores que interferem no processo de digestão anaeróbia 28
3.4.5.1 Temperatura 28
3.4.5.2 Alcalinidade e pH 29
3.4.5.3 Sólidos totais 29
3.5 Tempo de detenção hidráulica 30
3.6 Substrato 31
3.6.1 Glicerol 31
3.6.2 Sacarose 32

4 METODOLOGIA....34
4.1 Descrição dos experimentos....34
4.1.1 Reatores acondicionados em incubadora bacteriológica adaptada, operados de forma descontínua alimentada....34
4.1.2 Reatores de bancada de mistura completa, operado de forma descontínua alimentada....35
4.2 Temperatura....36
4.3 Substrato....37
4.4 Tempo de detenção hidráulico....39
4.5 Inóculo....39
4.6 Análises para monitoramento dos experimentos....40
4.6.1 Quantificação e qualificação de metano e biogás produzido....40
4.6.2 Análises físicas e químicas....42
4.6.2.1 Demanda química de oxigênio....42
4.6.2.2 pH....43
4.6.2.3 Alcalinidade....44
4.6.2.4 Determinação de sólidos....44

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES....46
5.1 *Start up* dos experimentos....46
5.2 Geração de biogás x produção de metano....47
5.2.1 Reatores....47
5.2.1.1 Condição 3%....47
5.2.1.2 Condição 6%....50
5.2.1.3 Condição 9%....52
5.2.1.4 Produção total de Metano....55
5.2.1.5 Sólidos....57
5.2.1.6 Alcalinidade e pH e a interferência na produção de metano....59
5.2.1.7 Remoção de DQO....61
5.2.2 Reatores de bancada....62
5.2.2.1 Condição 3%....63
5.2.2.2 Condição 6%....65
5.2.2.3 Condição 9%....67
5.2.3 Tempo de detenção hidráulica....69

CONCLUSÃO....70

REFERÊNCIAS....72

1 INTRODUÇÃO

A energia é um dos elementos fundamentais à vida da humanidade. Com o passar do tempo, o desenvolvimento fez com que a demanda energética aumentasse, tornando necessário encontrar fontes de energia que atendessem a necessidade da população. A Revolução Industrial foi um marco, a partir do qual o consumo energético apresentou grande aumento, tornando-se necessário ampliar a geração de energia para atender a demanda, passando-se a utilizar gás, carvão e petróleo para esta finalidade (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Ainda hoje, grande parte da energia consumida continua sendo produzida por fontes que não se sustentam a longo prazo, dentre estes, pode-se citar, o petróleo, o gás natural e o carvão mineral. Por serem fontes finitas para a geração de energia, cada vez a busca por fontes energéticas renováveis se torna necessária (SILVA, 2013). Como exemplos de energias renováveis, destacam-se: a energia solar, eólica, hidroelétrica e a utilização de biomassa, sendo estes, meios de gerar energia com menos impacto ao meio ambiente (LUCON; GOLDEMBERG, 2009).

A energia, gerada através de fontes renováveis possuí participação cada vez mais relevante na matriz energética mundial (KONRAD *et al.*, 2013). Isso por que a utilização de fontes renováveis viabiliza o acesso a novas tecnologias, assim como contribui com a redução dos impactos causados ao meio ambiente. Essas novas fontes vêm não para substituir, mas para somar forças frente à racionalização do potencial energético disponível (LINDEMEYER, 2008).

O biogás é uma das fontes renováveis de energia que vem ganhando destaque, pois pode ser gerado a partir de uma grande variedade de matérias-

primas orgânicas, também conhecidas como substrato. A matéria orgânica, quando degradada em ambiente anaeróbio, libera gases como o gás metano, o gás carbônico, entre outros; essa combinação de gases é conhecida como biogás. Este, quando gerado com elevados teores de CH_4 (metano), pode ser convertido em energia (KONRAD *et al.*, 2013).

O processo de degradação da matéria orgânica, para produção de biogás, é conhecido como digestão anaeróbia, ou seja, a técnica ocorre com total ausência de oxigênio. Durante o processo, quatro complexas etapas se desenvolvem: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, cada qual ocorre com a predominância de grupos específicos de microrganismos. Para o sucesso do tratamento, é necessário que no decorrer do processo, os microrganismos fermentativos e metanogênicos estejam coordenados entre si (KISPERGHER, 2013).

Alguns fatores são primordiais para que as etapas necessárias ocorram de forma correta, fornecendo a condição ótima para a geração de biogás ao final do processo. Estes fatores influenciam na atividade bacteriana, e devem ser observadas para o sucesso do procedimento. As mais relevantes são a concentração de nutrientes disponíveis, o pH, a temperatura do reator, o tempo de detenção hidráulica, a relação carbono/nitrogênio e a concentração de sólidos voláteis (KONRAD *et al.*, 2010).

O CH_4 é o principal constituinte do biogás, sendo responsável por determinar seu poder calorífico, ou seja, seu potencial energético (KONRAD *et al.*, 2010). Sendo este produzido a partir de fontes de matéria orgânica, salienta-se a importância em identificar estas fontes, para que possam ser convertidas em energia. Neste contexto, a participação de alguns rejeitos industriais é considerável (SILVA, 2013).

O glicerol é um dos exemplos de rejeito industrial, oriundo de indústrias que produzem biocombustíveis, se apresenta como um resíduo capaz de gerar biogás devido à sua alta carga de carbono de fácil degradação, tornando-se uma fonte propícia em processos que utilizam microbiologia anaeróbia (KONRAD *et al.*, 2010).

Com a produção de biocombustíveis em constante aumento, grandes quantidades de glicerol são geradas. Estima-se que, do total de biodiesel produzido,

10% é rejeito (glicerol) (YAZDANI; GONZALEZ, 2007), que exigem tratamentos adequados para posterior disposição no meio ambiente devido à sua elevada carga orgânica.

A sacarose, utilizada no presente trabalho como comparativo, é popularmente conhecida como açúcar, carboidrato indispensável para a dieta humana, por ser fonte energética para o organismo (CAVALCANTE, 2011). Sua fórmula química é $C_6H_{12}O_6$, sendo altamente solúvel em água (211,5 gramas em 100 mL de água) (SILVA; BONCZ, 2012; BOSCOLO, 2003).

Buscando o reaproveitamento do resíduo citado, juntamente com a necessidade de novas fontes de geração de energia, o presente trabalho buscou determinar as condições mais favoráveis para a produção de biogás com potencial energético, utilizando técnicas de digestão anaeróbia em reatores operados de forma descontínua alimentada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Comparar e avaliar a produção de CH_4 utilizando glicerol e sacarose como substrato orgânico, em sistema anaeróbio operado de forma descontínua (batelada) alimentada em diferentes escalas: escala laboratorial (0,6 L) e maior capacidade (19,2 L), denominados reatores e reatores de bancada, respectivamente.

2.2 Objetivos específicos

✓ Comparar o desempenho do glicerol e da sacarose com substrato orgânico em cada condição proposta (3, 6 e 9%);

✓ Avaliar qual das condições propostas, em cada substrato inserido, apresentou melhor potencial para geração de biogás e produção de metano;

✓ Identificar a interferência dos parâmetros sólidos (fixos e voláteis), pH e alcalinidade na geração de biogás com potencial energético;

✓ Analisar o potencial de redução da carga orgânica (DQO) inserida no experimento dos reatores;

✓ Comparar os resultados obtidos em cada escala proposta, considerando o tempo de detenção hidráulica adotado em cada experimento.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cenário energético atual

O acesso à energia elétrica é fundamental, um quesito básico de cidadania, o que torna a relação entre energia elétrica e inclusão social cada vez mais acentuada (REIS; CUNHA, 2006). A energia é responsável por diversas atividades, destacando-se, entre elas, a iluminação, comunicação, movimentação de máquinas e equipamentos, segurança, conforto, locomoção; sendo um bem de consumo fundamental para a qualidade de vida (SILVA, 2013).

Existem diferentes tecnologias envolvidas no processo de transmissão e distribuição de energia para os consumidores. Segundo Reis *et al*. (2005), o conhecimento de alguns conceitos básicos pode facilitar o entendimento da divisão do balanço energético, são eles:

Energia primária: fontes energéticas fornecidas pela natureza de forma direta e com possível utilização imediata. São exemplos: petróleo, carvão mineral, gás natural, energia hidráulica, lenha, resíduos vegetais e animais, energia solar e eólica (REIS, 2011). A maior parte da energia primária é consumida ou transformada nos centros de transformação, que são refinarias de petróleo, usinas hidroelétricas, plantas de gás natural, entre outras (REIS *et al*., 2005).

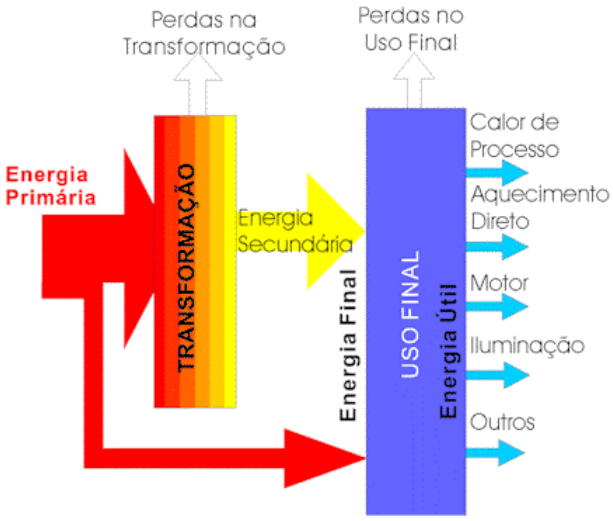
Energia secundária: são produtos energéticos resultantes de diferentes centros de transformação de recursos primários, sendo posteriormente destinados para diversos setores de consumo e, em alguns casos, para outro centro de transformação (REIS, 2011). São exemplos: óleo diesel, coque de carvão mineral,

gasolina, eletricidade. Nos centros de transformação, parte da energia primária é perdida, deixando de ser transformada em energia secundária (REIS *et al*., 2005).

Consumo energético final: se aplica a diversos setores da economia, sendo eles: o residencial, o público, o comercial, o agropecuário, o industrial, o de transportes e o próprio setor energético. É a parcela de energia primária consumida diretamente (REIS *et al*., 2005).

A FIGURA 1 representa os fluxos de energia primária, secundária, final e útil, indicando as perdas existentes nos centros de transformação e no consumo final. É importante ressaltar que parte da energia primária é de uso direto; sendo o processo composto por quatro partes principais: energia primária, transformação, energia secundária e consumo final.

Figura 1 – Estrutura geral das etapas do processo energético



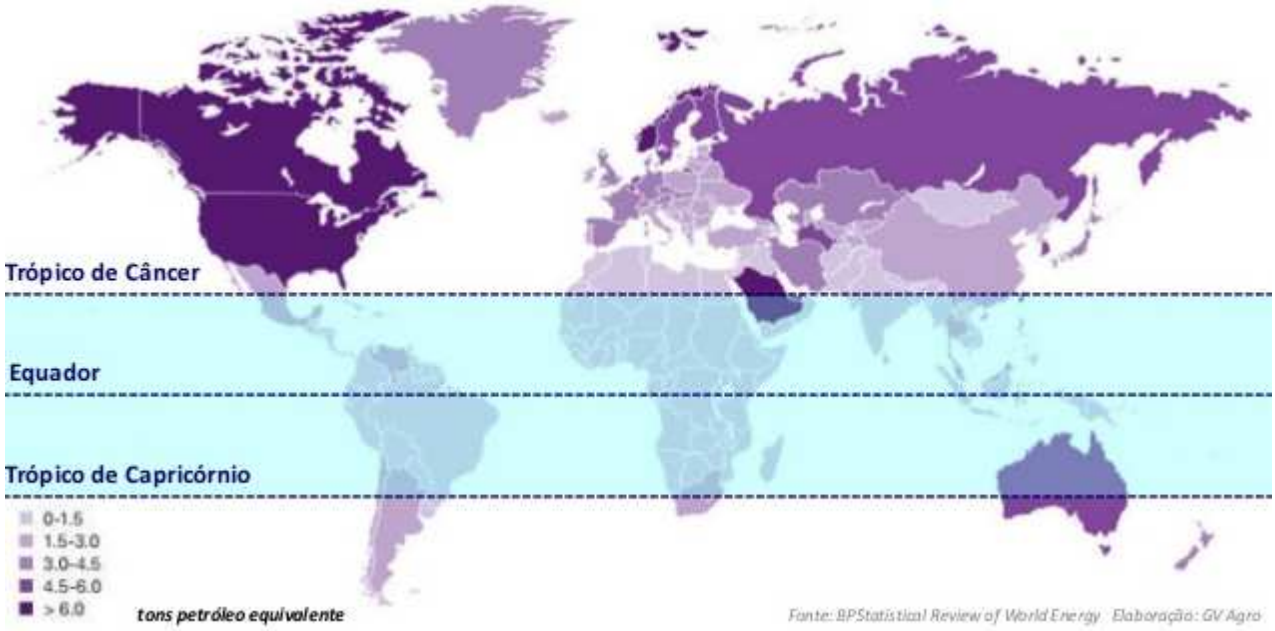
Fonte: Alvim *et al*., 2000.

Os países desenvolvidos são os maiores consumidores de energia. Contudo, o consumo energético mundial compreendido por esses recuou em detrimento aos países em desenvolvimento, que aumentaram sua participação nas últimas décadas, mesmo que de forma não muito expressiva (ANEEL, 2008).

A FIGURA 2 apresenta dados dos diferentes volumes de consumo energético, em toneladas equivalentes de petróleo, *per capita* mundial, de acordo com

Rodrigues (2014). Percebe-se que o maior valor de consumo se dá nos EUA e no Canadá, seguidos pelos países mais desenvolvidos. Já os menores valores são vistos nos países em desenvolvimento, conforme citado anteriormente.

Figura 2 – Consumo energético mundial *per capita* (2012)



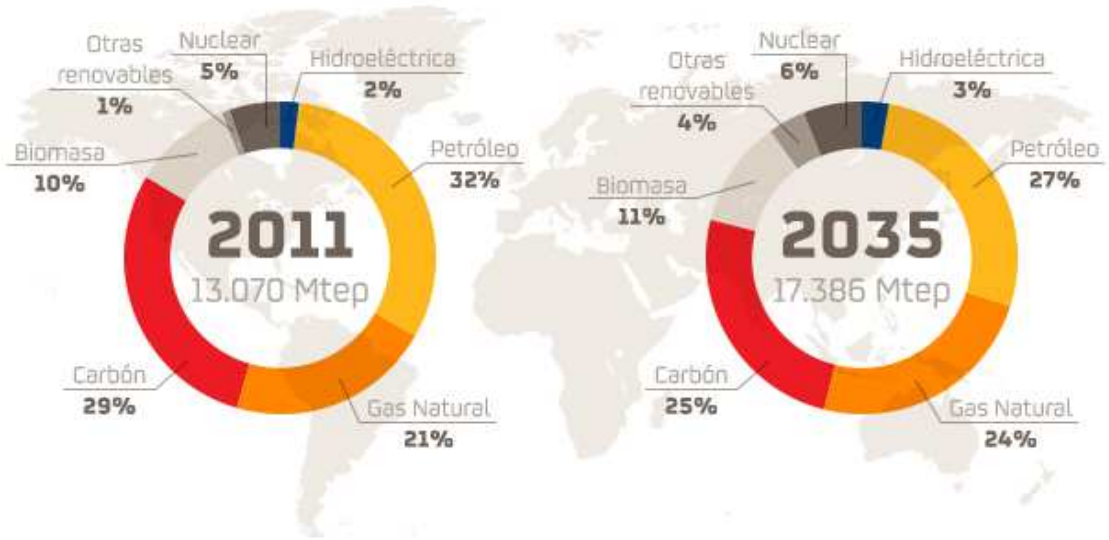
Fonte: RODRIGUES, 2014.

Cerca de 80% da energia gerada mundialmente provém de combustíveis fósseis, que são recursos escassos e prejudiciais aos seres humanos e ao meio ambiente (FERNANDES, 2008).

A oferta de energia mundial está distribuída por fontes energéticas, conforme ilustrado no GRÁFICO 1: petróleo (32%), carvão (29%), gás natural (21%), biomassa (10%), nuclear (5%), hidroelétrica (2%) e outras renováveis (1%), com perspectivas para 2035 de: petróleo (27%), carvão (25%), gás natural (24%), biomassa (11%), nuclear (6%), hidroelétrica (3%) e outras renováveis (4%) (REPSOL, 2015).

Nota-se que a previsão é de que haja um pequeno aumento na utilização de biomassa como fonte energética, além do aumento previsto na produção de energia a partir de outras fontes renováveis e gás natural. O consumo de petróleo para esse fim tem previsão de diminuir, assim como a utilização de carvão e de usina hidroelétricas (REPSOL, 2015).

Gráfico 1 – Distribuição energética mundial



Fonte: Agencia Intercional de la Energía (WEO 2013) y Secretaría Técnica de Repsol *apud* REPSOL, 2015.

A FIGURA 3 ilustra o consumo energético brasileiro por região, em GWh (giga *watts*-hora). Vale ressaltar que a maior concentração de pessoas sem acesso à rede elétrica está alocada nas regiões Nordeste, Centro-Oeste e Norte. A quantidade de habitantes com poder aquisitivo baixo é o principal motivo, aliada com a baixa densidade demográfica e a pequena geração de renda (ANEEL, 2008).

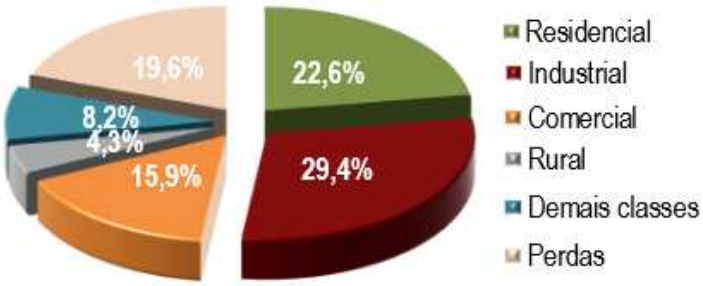
Figura 3 – Consumo energético por região no Brasil – 2014

Fonte: Do autor, adaptado de ONS, 2015.

A partir da figura é possível verificar que as regiões Sudeste e Centro-Oeste possuem maior consumo energético, seguida pela região Sul. Já o menor consumo é verificado na região Norte.

A GRÁFICO 2 mostra o percentual de energia elétrica consumida por cada setor no Brasil. É possível observar que o setor que mais consome energia é o industrial, seguido pelos setores residencial e comercial.

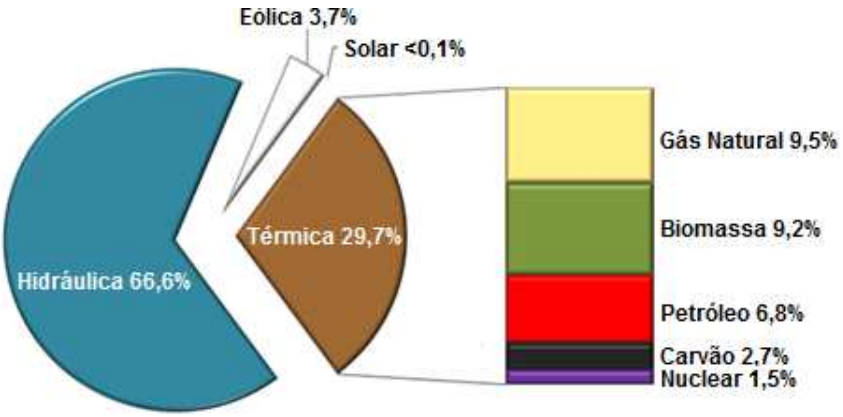
Gráfico 2 – Consumo energético brasileiro por setor – 2014



Fonte: MME, 2015.

A energia gerada no Brasil provém principalmente de usinas hidroelétricas, responsáveis por mais de 66% do total de energia elétrica gerada no país. A segunda maior fonte de energia brasileira é a energia térmica, que inclui o gás natural, petróleo, biomassa, carvão e energia nuclear. Pequenas quantidades de energia provém de usinas eólicas, seguida por uma parcela ainda menor de energia solar, conforme mostra a GRÁFICO 3 (MME, 2015).

Gráfico 3 – Matriz de capacidade de geração elétrica brasileira – 2015



Fonte: MME, 2015.

3.1.1 Energia e meio ambiente

A crise ambiental, ligada à gradual baixa das reservas de fontes fósseis de energia e ao constante aumento do valor do petróleo, devido à crescente demanda energética mundial, vem lançando preocupações com relação ao futuro da população (SILVA, 2013). Considerando que grande parte da energia mundial consumida é gerada a partir de fontes finitas e que não se sustentam a longo prazo, é necessário encontrar fontes energéticas renováveis, que causem menos impacto ao meio ambiente.

3.2 Energias renováveis

Energias renováveis provém de recursos naturais com capacidade de regeneração, considerados inesgotáveis e não prejudiciais ao meio ambiente, como energia eólica, solar, hídrica, células a combustível e os biocombustíveis (SANTOS; MOTHÉ, 2008 *apud* SILVA, 2013).

O etanol e o biodiesel são dois dos principais biocombustíveis produzidos no Brasil, originados de fontes renováveis que contribuem com a diminuição da poluição atmosférica (PETROBRÁS, 2015). Na região Norte do País, o biodiesel é produzido utilizando-se palma e babaçu. Nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, a matéria-prima utilizada é soja, amendoim e girassol. Na região semi-árida nordestina é utilizada a mamona (ANEEL, 2008).

O etanol é originado através da fermentação do amido e de açúcares de plantas agrícolas como a cana-de-açúcar, a mandioca, o milho, a batata e a beterraba (CARVALHO *et al.*, 2014). Outro biocombustível é o biogás, que tem sua origem a partir da ação de bactérias que degradam a matéria orgânica de forma anaeróbia, gerando CH_4, gás carbônico (CO_2) e demais gases.

3.2.1 Biogás

O processo de fermentação da biomassa gera uma mistura de gases denominada biogás, que tem seu principal constituinte energético o gás metano. Este é caracterizado como combustível do biogás e, quanto maior a pureza do seu teor, maior será seu poder calorífico (CASSINI, 2003), ou seja, maior será seu potencial energético.

Por ser fonte de energia renovável, o biogás é um biocombustível que pode ser gerado de forma artificial ou natural. Possui potencial energético semelhante a do gás natural, tendo sua forma gasosa composta por hidrocarbonetos, que são compostos químicos formados a partir de carbono e hidrogênio (ROYA *et al.*, 2011).

A produção do biogás é influenciada pelo substrato, sendo formado a partir de quatro etapas da digestão anaeróbia que precisam estar coordenadas entre si para o bom andamento do processo (GUIA PRÁTICO DO BIOGÁS, 2010).

3.2.1.1 Utilização de biogás como fonte energética

O biogás pode ser aproveitado de diversas maneiras: através da queima direta (fogões, caldeiras, aquecedores), através da conversão para eletricidade, permitindo a produção de energias térmicas e elétricas (CASSINI, 2003), e ainda como combustível veicular.

Muitas são as vantagens da geração de energia a partir do biogás, entre elas apontam-se duas principais: a utilização de resíduos como fonte geradora e a redução das emissões dos gases do efeito estufa (SALOMON; LORA, 2005).

Vários países já utilizam o biogás gerado por aterros, aplicando a energia gerada na demanda da própria instituição, e eventualmente, comercializando para o uso industrial. Pode-se produzir biogás a partir da decomposição de resíduos orgânicos, apresentando desta forma certa vantagem frente a outros combustíveis (CASSINI, 2003).

3.3 Formas de operação de reatores

Um processo biológico consiste no preparo de um meio de cultura adequado ao desenvolvimento de microrganismos. Este é colocado em um reator juntamente com o inóculo por um determinado período de tempo para que o processo ocorra (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

3.3.1 Operação descontínua

No processo descontínuo, a solução nutriente é inserida no fermentador com o inóculo e incubada durante determinado período de tempo (tempo de detenção hidráulica), sem mais adições. Desta forma, se não houver adição de substâncias, nem perdas de volume através de evaporação, o volume no decorrer do processo será o mesmo, sendo está uma das principais características deste sistema (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

3.3.2 Operação descontínua alimentada

Este processo é caracterizado como uma técnica microbiana onde os substratos são adicionados durante o processo, permanecendo no reator durante todo o procedimento. A adição de nutrientes pode ser realizada de forma única, ou gradual (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

3.4 Tratamento biológico de efluentes

Os processos utilizados em tratamentos biológicos possuem como base a capacidade que os microrganismos têm de utilizar a matéria orgânica biodegradável presente no meio como fonte de alimento, transformando-a em subprodutos que podem se apresentar na forma líquida (água), sólida (lodo) ou na forma gasosa (CO_2, CH_4) (CHERNICHARO, 1997).

Existem dois tipos de tratamentos: digestão aeróbia, onde os microrganismos decompõem a matéria orgânica na presença de oxigênio; e digestão anaeróbia, processo que se dá com ausência de oxigênio, gerando biogás no final do processo de decomposição (BNDES, 1997). Abaixo descrição dos processos de tratamento citados.

3.4.1 Digestão aeróbia

Este processo de tratamento se baseia na estabilização da matéria orgânica através de microrganismos aeróbios, onde as bactérias consomem oxigênio (O_2). Após a reação, verifica-se o aumento da quantidade de microrganismos e a decomposição da matéria orgânica presente no meio, formando CO_2 e água (ANDREOLI *et al.*, 2001).

3.4.2 Digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia engloba diversos sistemas de tratamentos biológicos com ausência de oxigênio nas etapas metabólicas. Tem como objetivo a conversão da matéria orgânica biodegradável, solúvel e particulada em CH_4 e CO_2 (KISPERGHER, 2013).

A completa decomposição da matéria orgânica complexa, para geração de CH_4 e CO_2, exige que diversos grupos de bactérias estejam envolvidos e coordenados (SEGATTO, 2002), são elas:

✓ Bactérias Hidrolíticas (fermentativas) – são as responsáveis pela hidrólise e pela fermentação da matéria orgânica; transformando os policarbohidratos, proteínas e lipídios em compostos orgânicos simples como ácidos e álcoois, a partir de reações bioquímicas;

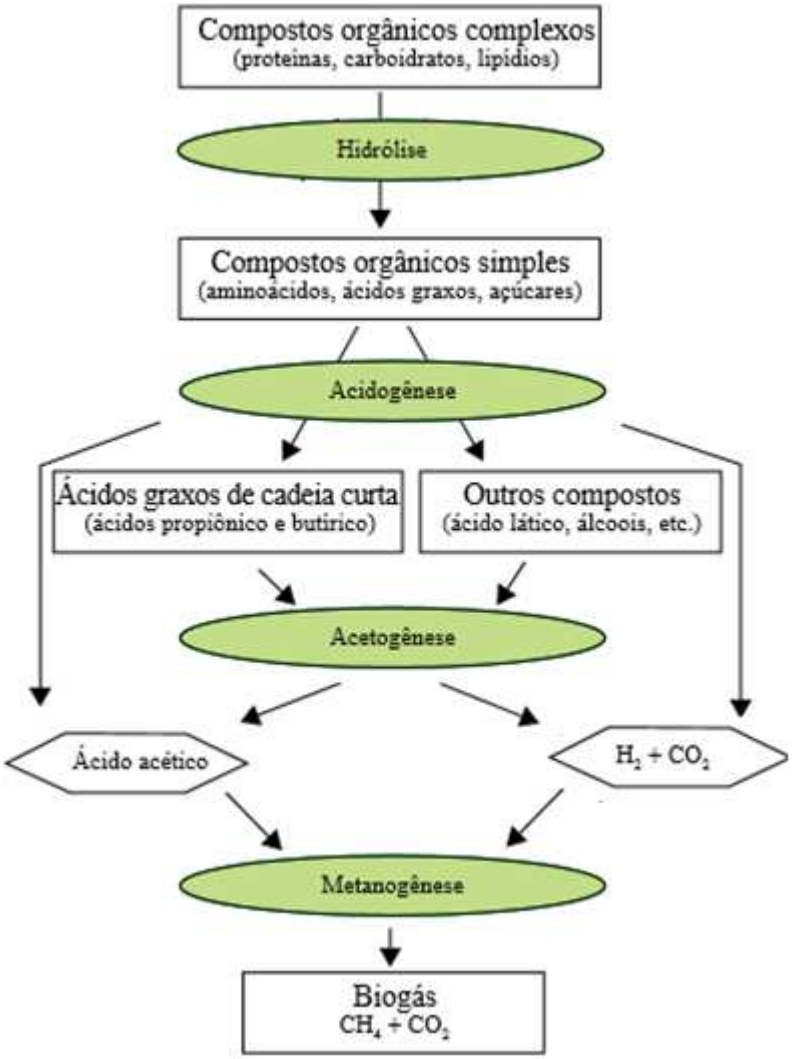
✓ Sintróficas acetogênicas – são responsáveis por converter ácidos e álcoois em acetato e hidrogênio;

✓ Metanogênicas – transformam as moléculas de acetato e hidrogênio em CH_4; no caso de degradação acética, há transformação em CO_2 (SEGATTO, 2002).

3.4.3 Etapas da digestão anaeróbia

O CH_4 é formado a partir de um complexo processo que obedece quatro etapas de degradação, que são: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (KISPERGHER, 2013), conforme ilustrado na FIGURA 4.

Figura 4 – Figura esquemática da decomposição anaeróbia



Fonte: GUIA PRÁTICO DO BIOGÁS, 2010.

3.4.3.1 Hidrólise

É o primeiro estágio, neste os compostos orgânicos complexos, como proteínas, policarbohidratos e lipídios são degradados e transformados em substâncias de cadeias curtas, como ácidos graxos, aminoácidos e açúcares (GUIA PRÁTICO DE BIOGÁS, 2010). As moléculas que resultam deste processo se transformam em fonte de carbono e energia para as bactérias responsáveis pela fermentação (SEGATTO, 2002).

3.4.3.2 Acidogênese

É o processo de conversão dos produtos gerados no processo de hidrólise em substâncias solúveis em água, como pequenas cadeias de ácidos graxos voláteis (AGV's), CO_2, álcoois e hidrogênio (SILVA, 2013). Esta conversão é realizada pelas bactérias acidogênicas, e os produtos gerados dependem da natureza da cultura e das condições ambientais em que se encontra o reator (SEGATTO, 2002).

3.4.3.3 Acetogênese

Nesta etapa, bactérias acetogênicas convertem os compostos gerados na etapa anterior em precursores de biogás, que são ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. Nesta fase é decisivo o controle da pressão parcial do hidrogênio, pois devido a razões energéticas, a concentração elevada de H_2 não permite a conversão dos compostos intermediários da acidogênese, resultando no acúmulo de ácidos orgânicos, inibindo a metanogênese (GUIA PRÁTICO DE BIOGÁS, 2010).

3.4.3.4 Metanogênese

É nesta fase que ocorre a formação de CH_4, aonde as bactérias arqueas metanogênicas, pertencentes ao mais antigo grupo de organismos e estritamente anaeróbias, fazem a conversão do ácido acético, do dióxido de carbono e do hidrogênio em CH_4 (GUIA PRÁTICO DE BIOGÁS, 2010). As bactérias metanogênicas crescem em ritmo lento e são sensíveis às alterações dos parâmetros ambientais como temperatura e pH. Por serem estritamente anaeróbias, qualquer indício de oxigênio limita seu crescimento (SILVA, 2013).

3.4.4 Formação do metano

São dois os principais mecanismos existentes no processo de formação de CH_4, conforme segue:

- A partir da decomposição do ácido acético, que sem a presença de hidrogênio, acarreta na formação de CO_2 e CH_4, conforme Equação 1. O ácido acético tem seu grupo metil convertido em CH_4 por meio da decomposição e seu grupo carboxílico se torna gás CO_2, através da oxidação. No processo há o envolvimento de microrganismos metanogênicos acetoclásticos (CHERNICHARO, 1997).

$$C^* H_3 COOH \rightarrow C^* H_4 + CO_2 \quad (1)$$

- Pela redução do CO_2, quando há disposição de H_2, conforme equação 2, a partir do envolvimento de metanogênicas hidrogenotróficas.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (2)$$

Os átomos de hidrogênio, retirados dos compostos orgânicos pelas enzimas, são recebidos pelo CO_2. A transformação do CO_2 em CH_4 não é decisivo, devido sua grande disponibilidade no processo (CHERNICHARO, 1997).

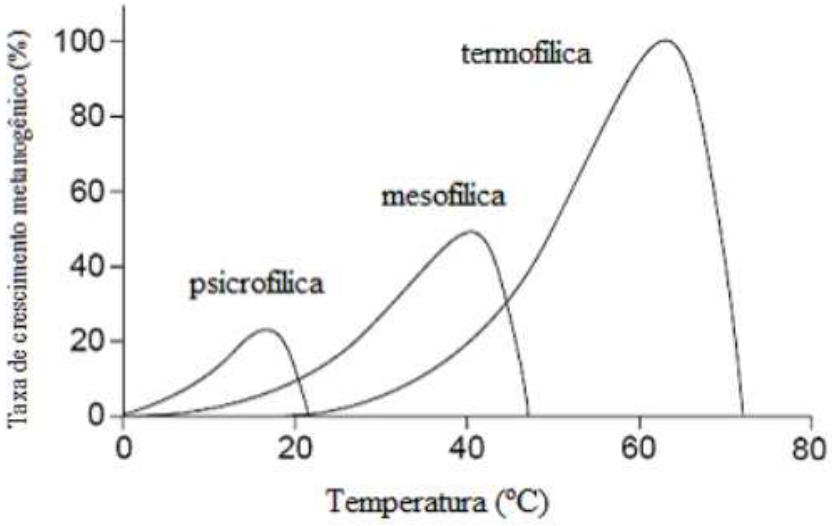
3.4.5 Fatores que interferem no processo de digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia é bastante sensível às características físicas e químicas do meio ambiente que são: nutrientes, temperatura, pH, ácidos voláteis e alcalinidade, pois interferem no crescimento microbiano. Já que o sucesso do processo dependente da interação dos microrganismos fermentativos e metanogênicos, esses parâmetros precisam ser controlados na operação dos sistemas (CHERNICHARO, 1997).

3.4.5.1 Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes para a seleção das espécies. A partir da faixa ótima de crescimento dos microrganismos, estes são agrupados em: psicotróficos (4 – 15°C); mesofílicos (20 – 40°C); e a termofílicos (45 – 70°C e acima) (CHERNICHARO, 1997). O GRÁFICO 4, apresenta de forma clara as faixas de temperaturas para a taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos.

Gráfico 4 – Influência da temperatura na taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos



Fonte: CAMPELLO, 2009.

Segundo Chernicharo (1997), os microrganismos metanogênicos têm sua atividade em faixas de temperaturas bastante amplas (0 – 97°C). Entretanto, destacam-se as faixas mesofílicas e termofílicas, pois são as mais associadas com a produção de CH_4.

3.4.5.2 Alcalinidade e pH

São os dois fatores ambientais, relacionados entre si, que mais possuem importância para o adequado controle e operação dos processos anaeróbios. O efeito do pH no processo tem sua manifestação em duas formas principais: direta, afetando a atividade das enzimas; e indireta, afetando a toxicidade de alguns compostos (CHERNICHARO, 1997).

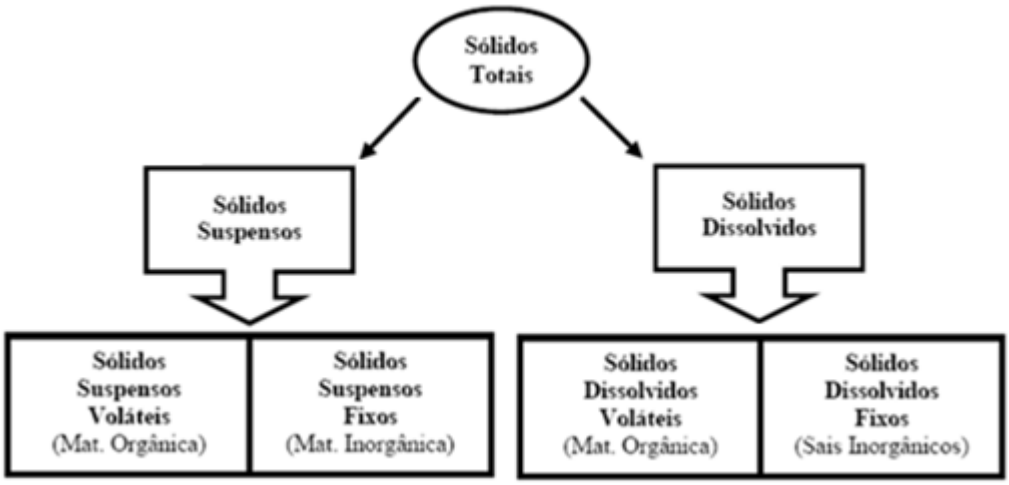
O crescimento ótimo das bactérias anaeróbias metanogênicas ocorre na faixa de 6,5 a 8,2, pois estas são muito sensíveis as alterações de pH (CAMPOS, 1999). Contudo, segundo Chernicharo (1997), a alcalinidade possui efeito de tamponamento, ou seja, a capacidade de manter o pH estável mesmo com a adição de ácidos ou bases.

É necessário considerar que a própria ação bacteriana pode alterar o pH do meio: AGV's de cadeias curtas, e compostos como CO_2 possuem a tendência de baixarem o pH. Já os íons de nitrogênio amoniacal oriundo da degradação de proteínas, acabam aumentando a alcalinidade do meio (CAMPOS, 1999).

3.4.5.3 Sólidos totais

A quantidade de sólidos totais (ST) refere-se à concentração de matéria orgânica e inorgânica presentes na amostra (LEITE; POVINELLI, 1999). São determinado após o processo de evaporação ou secagem a temperaturas pré-estabelecidas durante determinados períodos (CETESB, 2015).

Figura 5 – Divisão dos sólidos presentes nas amostras



Fonte: Do autor, adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAOt4AF/eta-tres-pocos.

O total de sólidos presentes na amostra são classificados a partir de suas características físicas, dividindo-os a partir do tamanho de suas partículas (sólidos dissolvidos e suspensos) e a partir de suas características químicas, dividindo-os entre fixos e voláteis (presença de matéria orgânica e inorgânica) (NOGUEIRA, 2014).

A análise de SV é um meio de quantificar, de forma indireta, a biomassa presente na amostra (SCHMIDELL *et al.*, 2001), enquanto a quantidade de SF representa a quantificação do material inorgânico presente, conforme ilustrado na FIGURA 5.

3.5 Tempo de detenção hidráulica

Tempo de detenção hidráulica (TDH) é o tempo médio em que as moléculas de água permanecem em unidades de tratamento (JÚNIOR, 2004). Aumentando o TDH, aumenta-se o tempo em que o efluente permanece em contato com o lodo presente no sistema de tratamento, que é o principal responsável pela remoção da matéria orgânica contida no efluente (LIMA *et al.*, 2012).

3.6 Substrato

Substrato é a matéria orgânica, que pode ser convertida em biogás através de processos de digestão anaeróbia. São classificados em substratos de primeira, segunda e terceira geração, de acordo com sua utilização e importância frente a sociedade (SILVA, 2013).

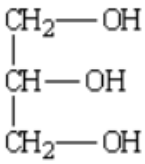
Substratos de primeira geração são aqueles produzidos a partir de meios ricos em carboidratos, sendo utilizados para consumo humano, tendo, por este motivo, seu custo elevado (batata, beterraba, entre outros) (SILVA, 2013). Os substratos de segunda geração não são comestíveis em sua forma *in natura*, porém seu valor ainda é alto por exigirem esforços de produção (milho, soja, entre outros).

Os substratos de terceira geração são os resíduos gerados em processos fabris de produtos variados, como efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica. Estes podem ser convertidos a outros produtos de interesse. O substrato é escolhido a partir de alguns critérios que são: a disponibilidade, biodegradabilidade, concentração de matéria orgânica e o baixo custo (SILVA, 2013).

3.6.1 Glicerol

O glicerol é um subproduto gerado em grandes quantidades no processo de produção de biodiesel, correspondendo a 10% do volume total produzido (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Por ser um subproduto com elevada carga orgânica, sua disposição inadequada pode causar danos ao meio ambiente, tornando necessária a utilização de tecnologias que possam aproveitar a quantidade excedente para outros fins (SILVA, 2013). Sua fórmula química é $C_3H_8O_3$, conforme Figura abaixo.

Figura 6 – Fórmula estrutural do glicerol



Fonte: *FAO-ONU, Food and Agriculture Organization of the United Nations*.

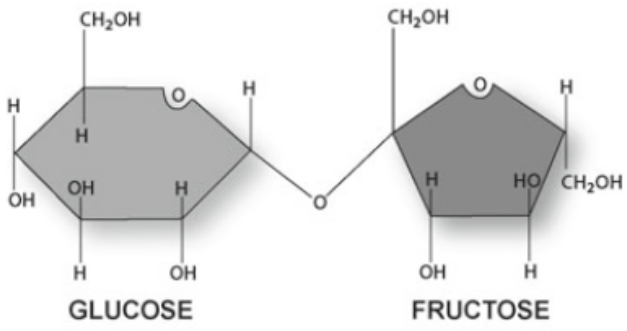
Devido à grande quantidade de carbono de fácil degradabilidade presente no glicerol, este se torna um subproduto com grande potencial para a geração de biogás. Desta forma, também contribui para solucionar o problema decorrente das grandes quantidades geradas no processo de produção de biodiesel (KONRAD *et al.*, 2010).

Segundo Rivaldi *et al*. (2007), o glicerol bruto apresenta coloração escura e aspecto líquido viscoso, devido ao percentual de sabão presente como impureza. Sua composição contém quantidades variadas álcool (etanol ou metanol), monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros, sabão e água.

3.6.2 Sacarose

Segundo Cavalcante (2011), a sacarose, conhecida popularmente como açúcar, constitui o principal carboidrato de reserva energética, sendo indispensável na alimentação humana. Pode ser obtida através de duas fontes naturais: através da cana-de-açúcar e através da beterraba. É um dissacarídeo, composto por dois monossacarídeos (glicose e frutose), que em meio ácido, o processo de hidrólise deste carboidrato produz o chamado açúcar invertido, que é a mistura equimolecular de glicose + frutose. Sua fórmula química $C_6H_{12}O_6$, e solubilidade em água de 211,5 gramas em 100 mL de água (SILVA; BONCZ, 2012).

Figura 7 – Fórmula estrutural da sacarose



Fonte: WHITE, 2014.

Os monossacarídeos que compõe a sacarose estão presentes em sua estrutura na proporção de 1:1, e por serem altamente solúveis em água, a separação destes componentes é difícil e trabalhosa, tornando inviável este processo (BOSCOLO, 2003).

4 METODOLOGIA

4.1 Descrição dos experimentos

Para a realização de parte dos experimentos propostos pelo presente trabalho, foi utilizada a unidade experimental de batelada alimentada e mistura completa alocada no Parque Científico e Tecnológico do Vale do Taquari – TECNOVATES, descrito no decorrer do trabalho como reatores de bancada, devido a capacidade útil.

Outra parte dos experimentos foi realizada no laboratório de Biorreatores da Univates, em que foram utilizados reatores alocados em incubadora bacteriológica adaptada, localizado no prédio 11 do campus Lajeado. Este experimento está descrito como reatores.

As demais análises realizadas de caracterização física e química, durante os experimentos, também foram realizadas no laboratório de Biorreatores. A seguir, é mostrada a descrição detalhada das unidades experimentais utilizadas no presente trabalho.

4.1.1 Reatores acondicionados em incubadora bacteriológica adaptada, operados de forma descontínua alimentada

Neste experimento utilizou-se 8 (oito) reatores com volume total de 1 L, e volume útil de 0,6 L cada, sendo 3 (três) para as condições de glicerol propostas (3,

6 e 9% do volume útil), 3 (três) para o comparativo de sacarose para cada condição de glicerol e 2 (dois) para o branco (somente inóculo, sem a adição de matéria de orgânica).

Os reatores foram colocados em uma incubadora bacteriológica adaptada, mantidos a temperatura constante de 35°C, conectados aos medidores de biogás.

Figura 8 – Reatores com inóculo e os substratos orgânicos adicionados: glicerol e sacarose

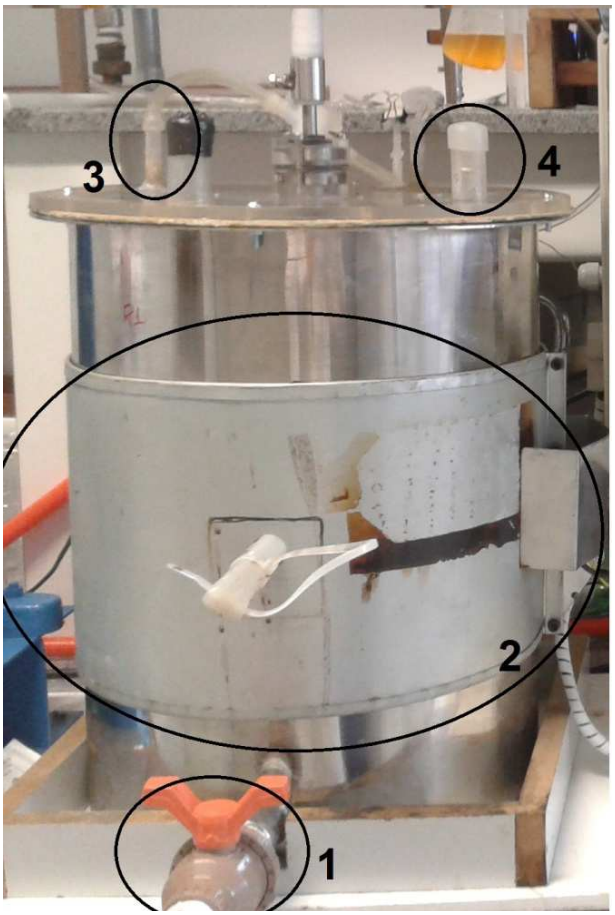
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Reatores de bancada de mistura completa, operado de forma descontínua alimentada

O reator utilizado no experimento é de aço inox e possui volume total de 28,3 litros e volume útil de 19,2 litros. A alimentação foi realizada através do septo

existente na tampa do reator e a retirada do efluente se deu através da conexão existente na parte inferior, conforme FIGURA 9. O sistema de agitação foi mantido na velocidade de 30 rpm e a temperatura em 37°C. O septo para medição de gás foi conectado ao tubo em “U” para medição da quantidade de gás gerada.

Figura 9 – Reator de bancada utilizado no experimento realizado no Tecnovates



Reator de bancada de mistura completa: 1) Saída do efluente; 2) Manta aquecedora; 3) Septo para coleta e medição de gás; 4) Septo utilizado nas alimentações.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Temperatura

Todos os testes foram operados na faixa de temperatura mesofílica (30 – 37°C), por esta ser considerada a ideal para o desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos.

4.3 Substrato

Para a realização deste trabalho, foram utilizados glicerol e sacarose como substratos orgânicos. O glicerol empregado foi proveniente da AFUBRA – Associação dos Fumicultores do Brasil, localizada no município de Santa Cruz do Sul/RS. O açúcar comercial foi utilizado como sacarose.

Figura 10 – Glicerol utilizado no presente trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar a concentração de matéria orgânica a ser inserida nos reatores, foi realizada a análise de DQO do glicerol, que resultou em 4.135.384,62 mg/L. A DQO da sacarose foi calculada a partir de estequiometria da reação, onde chegou-se ao resultado de 1,12 mg de DQO/mg de sacarose, considerando a fórmula molecular da sacarose como $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Figura 11 – Sacarose utilizada no presente trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

O glicerol foi inserido nas concentrações de 3, 6 e 9% do volume útil dos reatores, em ambos os experimentos. Já para a sacarose, foi definida a utilização das mesmas concentrações de DQO resultantes das porcentagens de glicerol a serem adicionadas nos testes. Para tanto, foi estabelecida a quantidade em volume e massa necessária a ser inserida em cada condição proposta (TABELA 1 e 2, para reatores e reatores de bancada, respectivamente). Desta forma, foi possível realizar a comparação da produção de biogás e metano dos respectivos substratos.

Tabela 1 – Quantidade de substrato para cada condição proposta – reatores

Condições	**Glicerol**		**Sacarose**	
	Volume	DQO corresp.	Quantidade	DQO corresp.
3%	18 mL	74.436,9 mg/L	66,42 g	74.436,9 mg/L
6%	36 mL	148.873,8 mg/L	132,84 g	148.873,8 mg/L
9%	54 mL	223.310,7 mg/L	199,35 g	223.310,7 mg/L

As quantidades descritas foram divididas em 9 aplicações (a cada 5 dias).
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores correspondentes aos percentuais de glicerol testados durante o experimento nos reatores foram divididos em 9 aplicações durante os 45 dias testados, sendo 9 alimentações de 2 mL de glicerol para a condição 3%, 4 mL para a condição de 6% e 6 mL por aplicação nos reatores referente aos 9%.

As alimentações com sacarose foram de 7,38 g para os 3%, 14,76 g para os 6% e 22,15 g para a condição de 9%.

Tabela 2 – Quantidade de substrato para cada condição proposta – reatores de bancada

Condições	**Glicerol**		**Sacarose**	
	Volume	DQO corresp.	Quantidade	DQO corresp.
3%	576 mL	2.381.981,5 mg/L	2126,7 g	2.381.981,5 mg/L
6%	1152 mL	4.763.963,0 mg/L	4253,4 g	4.763.963,0 mg/L
9%	1728 mL	7.145.944,6 mg/L	6380,1 g	7.145.944,6 mg/L

As quantidades descritas foram divididas em 3 aplicações (a cada 5 dias).
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de massa de sacarose e volume de glicerol a serem inseridos nos reatores de bancada, mostradas na tabela acima, foram divididos em 3 aplicações, devido ao menor tempo de detenção hidráulica (15 dias). Em relação à adição de glicerol, para a condição de 3%, foram realizadas 3 aplicações de 192 mL, 384 mL por aplicação na condição 6% e 576 mL nas aplicações referente aos 9%.

Para a alimentação com sacarose, foi inserido 3 alimentações de 708,9 g para a condição 3%, 1417,8 g nas aplicações referente ao 6% e 2126,7 g para o 9%.

Foi realizada duplicata do branco (somente inóculo), para comparação. Estes permaneceram no experimento durante todo o período, sem que fosse adicionado qualquer outra substância.

4.4 Tempo de detenção hidráulico

Foi adotado TDH de 45 dias para os experimentos realizados com os reatores, e TDH de 15 dias nos experimentos com os reatores de bancada, em cada uma das condições propostas (3, 6 e 9%). Em ambos os experimentos a alimentação foi realizada a cada 5 dias corridos.

Adotou-se TDH’s diferentes devido à disponibilidade de reatores e demanda de tempo. Conseguiu-se mais tempo no experimento com reatores por ser possível que as 3 condições seguissem paralelas, o que não foi possível no experimento com reatores de bancada.

4.5 Inóculo

Foi utilizado lodo proveniente do processo de digestão anaeróbia de resíduos gerados por agroindústrias, onde os principais constituintes são resíduos de aviários e restos de frutas cítricas.

4.6 Análises para monitoramento dos experimentos

Na TABELA 3 pode ser visualizada a periodicidade das coletas de amostras e a realização das análises.

Tabela 3 – Periodicidade das análises a serem realizadas nos experimentos propostos

Análise	Reatores	Reatores de bancada
Medição de metano **Medição vazão do biogás**	1 vez por dia*	1 vez por dia*
Sólidos (totais, fixos e voláteis) **DQO** **pH** **Alcalinidade**	--- Ao final do experimento	Ao final do experimento

*As medições de metano não foram realizadas durante os finais de semana.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6.1 Quantificação e qualificação de metano e biogás produzido

Para quantificação do volume de biogás gerado, utilizou-se um sistema automatizado composto por um tubo de vidro em formato U, sensor óptico, esfera de isopor e circuito eletrônico, que registra e armazena a quantidade de biogás que passa pelo sistema (MINHO *et al.*, 2012) conforme Figura 12.

O dispositivo funciona com base no deslocamento de fluídos, tendo a quantificação de biogás obtida quando o fluído, conforme enche o tubo em “U”, tem seu deslocamento para o lado oposto, aumentando o nível deste, fazendo com que a esfera de isopor passe pelo sensor óptico, que detectando o movimento envia a informação para um circuito eletrônico (MINHO *et al*. 2012).

O volume gerado de biogás é definido pela equação combinada dos gases ideiais. Esta equação descreve a relação entre temperatura, pressão e volume de um gás como constante (MINHO *et al*. 2012).

Figura 12 – Medidor de vazão de gás – tubos em formato “U”

Fonte: Elaborado pelo autor.

A porcentagem de CH_4 produzida foi verificada diariamente, com exceção dos finais de semana. A mesma foi determinada utilizando-se um sensor denominado *Advanced Gasmitter*, fabricado pela empresa *PRONOVA® Analysentechnik GmbH& Co*, onde foi injetado o biogás produzido, para o aparelho ler o percentual de CH_4 presente (FIGURA 13).

Figura 13 – Sensor específico para medição do percentual de metano presente no biogás

Fonte: KONRAD *et al.*, 2013.

4.6.2 Análises físicas e químicas

Para caracterização do efluente dos experimentos, foram realizadas análises físicas e químicas: demanda química de oxigênio (DQO), sólidos (totais, fixos e voláteis), pH e alcalinidade.

As análises descritas acima foram realizadas conforme o *Standard Methods for the Examination of Wastewater* (APHA, 2005). A periodicidade das análises está descrita na TABELA 3.

4.6.2.1 Demanda química de oxigênio

A análise de DQO foi realizada pelo *Método Titrimétrico de Refluxo Fechado 5220C* (APHA, 2005), onde foram adicionados em um tubo de ensaio: 1,5 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ (Dicromato de Potássio); 2,5 mL da amostra a ser analisada e 3,5 mL de H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico) e Ag_2SO_4 (Sulfato de Prata).

Os tubos preparados foram colocados no bloco de aquecimento (modelo *AT 525* da marca *Alfakit*) à temperatura de 150º C, em refluxo durante duas horas.

Figura 14 – Bloco de aquecimento

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim que os tubos esfriaram a temperatura ambiente, foram titulados, utilizando-se uma bureta, 3 gotas do indicador ferroína e $FeNH_4\ (SO_4)_{12}H_2O$ (Sulfato Ferroso Amoniacal). Quando a solução apresentou coloração marrom telha, chegou-se ao final do procedimento. Para calcular o valor deste parâmetro, foi utilizada a quantidade de volume de sulfato ferroso amoniacal utilizado no teste.

4.6.2.2 pH

Para a determinação do pH foi utilizado o *Método Potenciométrico 4500B*, utilizando-se o pHmetro *PH – 2000* da marca *Instrutherm (*FIGURA 15). A análise constituiu na inserção dos eletrodos do aparelho em um becker contendo amostra, onde aguardou-se a estabilização do valor lido pelo aparelho.

Figura 15 – Medidor de pH

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6.2.3 Alcalinidade

Para determinação da alcalinidade, foi utilizado o *Método Titulométrico 2320B* (APHA, 2005). Foram adicionados 100 mL da amostra homogeneizada em um béquer, em que foi realizada a sua titulação, utilizando-se uma bureta com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02N padronizado e pHmetro. O volume gasto de ácido até alcançar o pH final de 4,5 foi utilizado para o cálculo do valor correspondente.

4.6.2.4 Determinação de sólidos

A determinação de sólidos foi realizada através do *Método Gravimétrico 2540B* (APHA, 2005). O primeiro passo foi preparação prévia da cápsula de porcelana, sendo submetida à 550°C por 60 minutos. Transcorrido este período, a cápsula foi encaminhada a um dessecador, com sílica gel para alcançar a temperatura ambiente, em local livre de umidade.

A segunda etapa foi a identificação e pesagem da cápsula em balança analítica. A amostra a ser analisada, com volume de 25 mL, foi colocada na cápsula. O conjunto foi pesado novamente, e encaminhado à estufa, na qual permaneceu por um período de 24 horas a 105ºC. A cápsula com a amostra foi encaminhada novamente ao dessecador, e pesada no final do procedimento, quando alcançada a temperatura ambiente. Os sólidos totais foram medidos através da evaporação de um determinado volume da amostra.

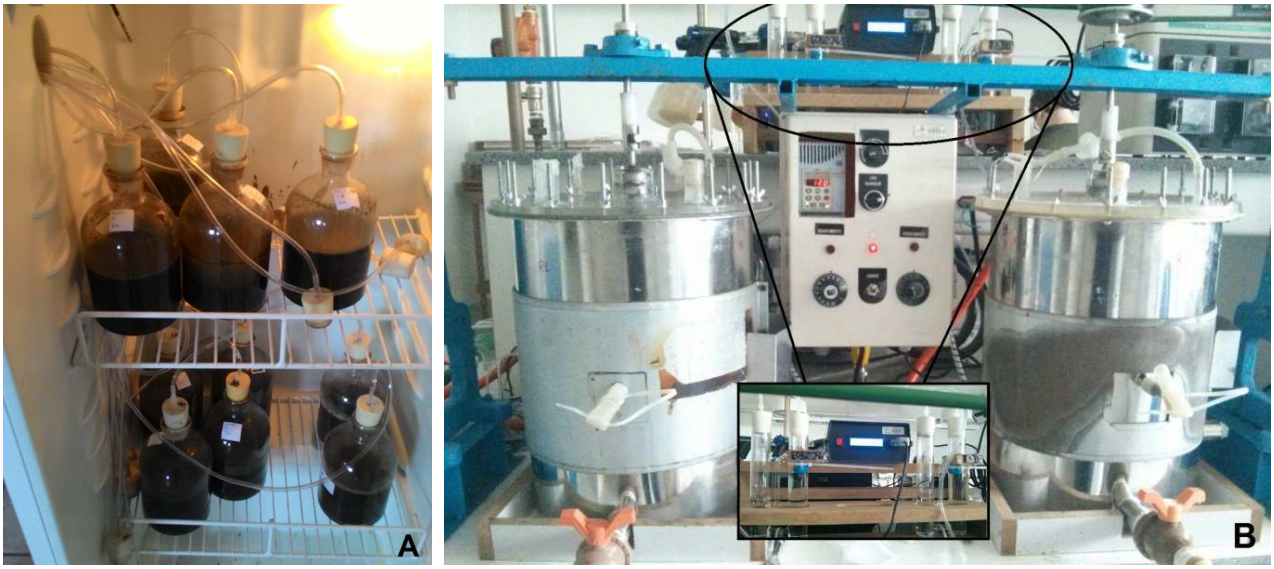
O conjunto cápsula e amostra foi encaminhado a um forno mufla por 4 horas à temperatura de 550˚C. Transcorrido este tempo, o conjunto foi retirado do forno e colocado em dessecador para novamente alcançar a temperatura ambiente. A pesagem final permitiu a obtenção dos valores de sólidos totais fixos e voláteis, correspondentes ao material que permaneceu retido (material inorgânico) e evaporou da capsula (material orgânico), respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 *Start up* dos experimentos

Após a inserção do inóculo e dos valores de glicerol e sacarose, conforme previsto na metodologia, os experimentos foram iniciados. Abaixo a Figura 16 ilustra os sistemas já em funcionamento.

Figura 16 – Reatores em funcionamento



A) Reatores com lodo e substrato conectados aos medidores de biogás, dentro do incubadora bacteriológica adaptada; B) Reatores de bancada conectados aos medidores de biogás (tubos em ”U”).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Geração de biogás x produção de metano

Abaixo estão relacionados os dados registrados em cada situação proposta, de ambos os experimentos, assim como o comparativo entre os substratos utilizados.

5.2.1 Reatores

O início destes experimentos se deu a partir da inserção de 600 mL do inóculo e dos substratos, nas suas respectivas quantidades pré-estabelecidas, em cada um dos 6 reatores utilizados. Outros 2 reatores, denominados branco, foram preenchidos somente com o inóculo.

Nesta situação foi utilizado o mesmo inóculo em todos os testes, sendo possível a realização do comparativo entre as condições testadas.

5.2.1.1 Condição 3%

Abaixo a Tabela 4 apresenta os dados obtidos durante o experimento. No reator alimentado com sacarose se verificou volumes de biogás mais expressivos, comparado ao reator alimentado com glicerol. A maior geração de biogás pela degradação da sacarose já era esperada, considerando sua cadeia orgânica.

Em relação à produção de metano, durante todo o período do experimento o reator com sacarose também apresentou porcentagens expressivas, obtendo valores médios levemente abaixo dos verificados com glicerol.

Tabela 4 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 3%

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	46,60	338,07	45,37	471,77	157,04	214,04
2	59,68	1.208,04	62,11	3.349,3	720,96	2.080,25

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
3	63,40	956,86	65,28	1.739,96	606,65	1.135,85
4	67,52	860,47	68,32	1.102,88	580,99	753,49
5	71,30	766,37	71,36	722,25	546,42	515,40
6	75,35	432,79	74,48	1.881,36	326,11	1.401,24
7	64,70	529,23	45,50	1.367,06	342,11	622,01
8	63,71	678,78	45,62	1.161,57	432,45	529,91
9	43,01	876,91	62,33	950,31	377,16	592,33
10	67,88	481,5	73,41	896,53	326,84	658,14
11	74,00	474,14	77,80	2.568,39	350,86	1.998,21
12	67,05	760,43	61,23	716,22	509,87	438,54
13	60,09	761,15	44,65	930,39	457,38	415,42
14	67,96	859,31	65,21	1102	583,99	718,61
15	72,57	427,64	71,51	1.011,93	310,34	723,63
16	63,70	332,18	55,82	2.239,09	211,60	1.249,86
17	54,83	1.054,95	40,13	1.444,8	578,43	579,80
18	56,78	758,79	34,16	1.345,16	430,84	459,51
19	58,73	422,61	28,18	1.166,34	248,20	328,67
20	60,68	282,02	22,21	582,86	171,13	129,45
21	62,63	622,72	16,23	2.444,58	390,01	396,76
22	48,00	767,81	42,33	1.276,55	368,55	540,36
23	60,58	720,61	72,33	1.533,26	436,55	1.109,01
24	68,35	429,21	78,65	1.015,5	293,37	798,69
25	71,92	283,75	74,66	545,3	204,07	407,12
26	75,49	426,41	70,66	2.233,71	321,90	1.578,34
27	61,77	898,83	47,95	629,25	555,21	301,73
28	66,25	706,62	58,91	1.006,86	468,14	593,14
29	70,55	287,20	66,84	1.404,85	202,62	939,00
30	74,41	145,00	78,03	1.069,95	107,89	834,88
31	77,33	517,53	82,59	423,07	400,21	349,41
32	77,35	753,74	83,80	2.257,07	583,02	1.891,42
33	73,43	571,10	78,67	709,71	419,36	558,33
34	69,53	479,44	74,74	1.143,64	333,35	854,76
35	61,71	436,31	65,68	1.246,73	269,25	818,85
36	71,03	336,84	78,17	854,11	239,26	667,66
37	75,59	1.191,34	80,28	1.695,36	900,53	1.361,04
38	53,16	664,24	39,67	1.944,78	353,11	771,49
39	67,66	332,86	66,65	1.346,69	225,21	897,57
40	59,72	287,62	53,03	1.053,61	171,77	558,73

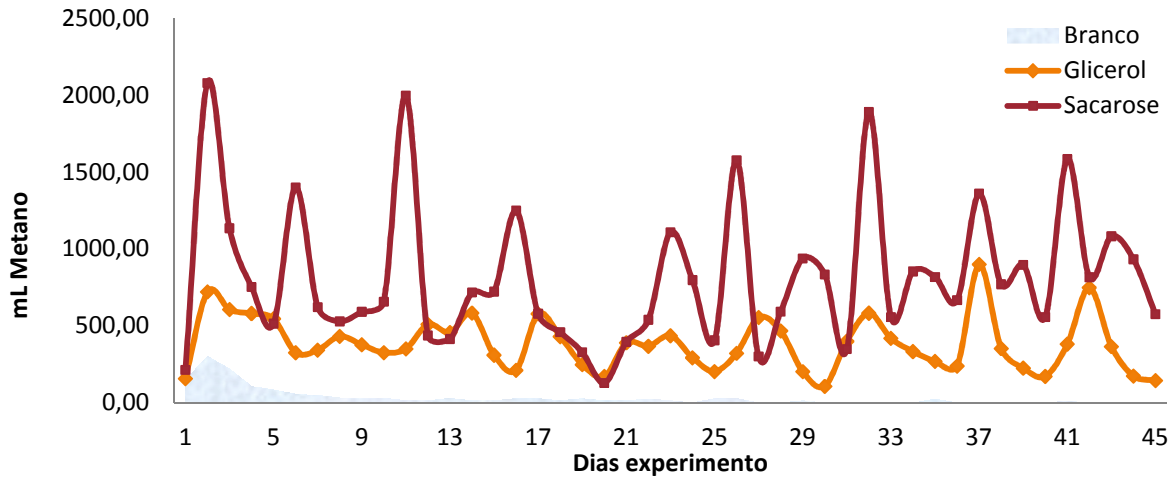
Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
41	66,28	576,40	66,38	2.388,50	382,04	1.585,49
42	67,94	1.102,62	68,67	1.189,80	749,12	817,04
43	69,60	525,97	70,97	1.526,60	366,08	1.083,43
44	72,91	239,99	75,55	1.236,21	174,98	933,96
45	74,83	193,19	79,30	726,64	144,56	576,23
Valores médios	65,72	594,66	61,90	1.325,61	385,12	817,08
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					17.330,29	36.768,78

Fonte: Elaborado pelo autor.
Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

Os valores de porcentagem média de CH_4 foram semelhantes nos dois substratos. Entretanto os valores médios de volume de biogás foram superiores no reator alimentado com sacarose.

O Gráfico abaixo apresenta os dados obtidos durante os 45 dias de experimento, onde constata-se a elevada produção de volume de CH_4 produzida pela sacarose, em comparação com os volumes produzidos pelo glicerol.

Gráfico 5 – Volume de metano produzido na condição 3%



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os elevados valores de metano verificados no primeiro dia de experimento, em todos os reatores, pode ser relacionado à degradação da matéria orgânica contida inicialmente no inóculo adicionado.

5.2.1.2 Condição 6%

De forma oposta à condição 3%, a condição 6% apresentou valores mais expressivos com o reator alimentado com glicerol, tanto no volume de biogás gerado, como no percentual de produção de CH_4. Após o 22° dia de experimento, o reator alimentado com sacarose não apresentou produção de biogás.

Comparado ao glicerol, a cadeia orgânica da sacarose é considerada simples, sendo facilmente degrada, a partir disso, acredita-se que o reator alimentado com sacarose parou de gerar biogás devido à alta carga orgânica de fácil degradação inserida, que acidificou o reator, inibindo a ocorrência da etapa metanogênica. Conforme Bruno (2007), isto ocorre pela elevada atividade das bactérias acidogênicas, que transformam a matéria orgânica inserida em ácidos voláteis (AGV's). Este fato este é corroborado pelo pH encontrado de 5,07 ao final do experimento (TABELA 8).

Tabela 5 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 6%

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	31,72	276,92	28,81	857,83	87,84	247,14
2	46,13	969,36	48,33	5.719,39	447,17	2.764,18
3	52,10	822,32	56,90	1.556,05	428,43	885,39
4	59,07	594,13	64,58	1.837,12	350,95	1.186,41
5	65,50	503,52	72,10	1.415,73	329,81	1.020,74
6	72,00	781,39	80,70	1.850,87	562,60	1.493,65
7	57,85	1.334,44	12,85	2.851,37	771,97	366,40
8	63,55	1.575,51	16,43	1.677,02	1.001,24	275,53
9	71,85	1.489,84	16,07	192,09	1.070,45	30,87
10	79,51	1.288,94	21,78	47,81	1.024,84	10,41
11	85,25	996,98	22,27	1.496,51	849,93	333,27
12	75,49	1.454,07	13,17	2.104,56	1.097,68	277,17
13	65,72	1.635,65	4,07	280,46	1.074,95	11,41
14	75,83	958,03	5,25	46,8	726,47	2,46
15	74,87	454,31	5,25	0	340,14	0
16	60,13	363,5	4,50	0	218,57	0
17	45,38	1.329,86	3,75	94,33	603,49	3,54

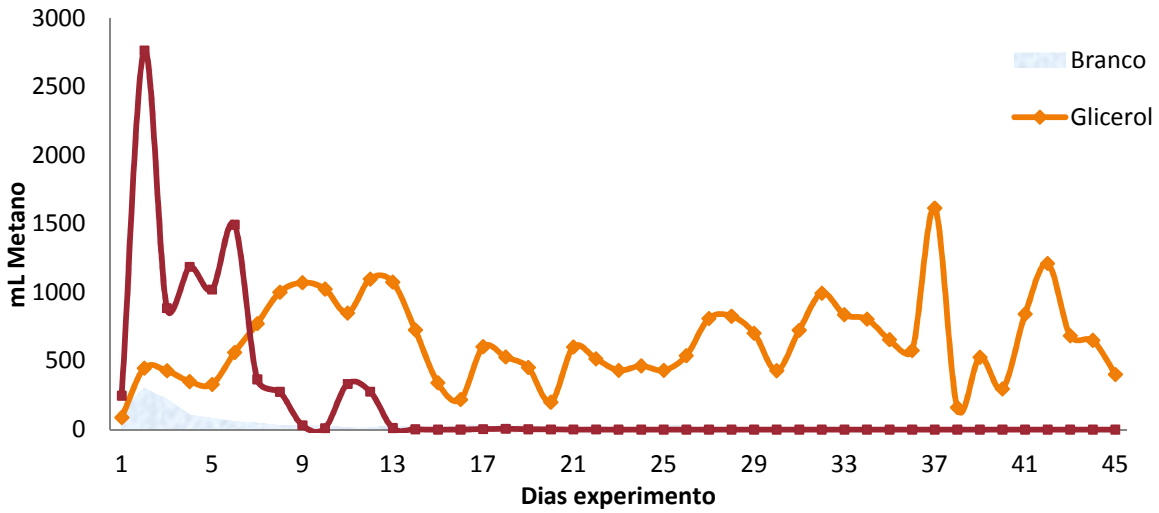
Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
18	46,70	1.132,57	3,13	186,54	528,91	5,84
19	48,02	941,98	2,50	92,56	452,34	2,31
20	49,33	404,52	1,88	45,9	199,55	0,86
21	50,65	1.189,94	1,25	46,69	602,70	0,58
22	46,88	1.100,93	1,31	47,28	516,12	0,62
23	58,88	734,16	2,45	0	432,27	0
24	67,96	683,95	1,15	0	464,81	0
25	73,62	587,56	1,50	0	432,56	0
26	79,28	679,32	1,85	0	538,56	0
27	51,18	1.581,93	1,38	0	809,63	0
28	63,28	1.306,74	1,06	0	826,91	0
29	73,01	962,69	0,31	0	702,86	0
30	77,73	553,39	0,56	0	430,15	0
31	83,38	868,60	0,66	0	724,24	0
32	85,01	1.169,32	0,75	0	994,04	0
33	80,62	1.038,95	2,37	0	837,60	0
34	77,86	1.034,95	4,08	0	805,81	0
35	70,70	926,77	7,41	0	655,23	0
36	78,20	736,50	0,23	0	575,94	0
37	88,60	1.822,13	0,07	0	1.614,41	0
38	12,62	1.270,10	0,12	0	160,29	0
39	64,44	817,82	0,14	0	527,00	0
40	40,27	736,50	0,22	0	296,59	0
41	67,92	1.239,80	0,31	0	842,07	0
42	69,57	1.741,18	0,26	0	1.211,34	0
43	71,21	959,32	0,21	0	683,13	0
44	74,50	872,91	0,10	0	650,32	0
45	79,43	506,48	0,13	0	402,30	0
Valores médios	64,73	987,33	11,43	498,82	642,31	198,19
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					28.904,21	8.918,78

Fonte: Elaborado pelo autor.
Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

Ressalta-se que, dos dias 17 a 22, houve um incremento da produção de biogás após serem registrados valores iguais a zero. Isto pode ser decorrente do volume necessário de biogás de 40 mL para o registro de um evento no tubo em “U”. Assim, foi verificada a presença de CH_4, mesmo sem o registro de biogás.

O Gráfico abaixo ilustra a maior geração de volume de CH_4 apresentada pelo reator alimentado com glicerol. O reator alimentado com sacarose apresentou valores mais elevados ao início dos testes, porém registrou seu último evento no 22° dia do experimento, encerrando as atividades sem geração de biogás.

Gráfico 6 – Volume de metano produzido na condição 6%



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1.3 Condição 9%

Assim como na condição 6%, o reator alimentado com sacarose não registrou mais eventos antes do término do experimento. O último foi registrado no 10° dia, um dia antes à terceira alimentação.

Acredita-se que assim como na condição 6%, o reator alimentado com sacarose não apresentou produção de biogás devido à quantidade de substrato inserido. Entretanto, o reator alimentado com glicerol apresentou produção de biogás durante quase todo o experimento, deixando de registrar apenas nos últimos dias.

Segundo Konrad *et al.* (2010), 61% de metano presente no biogás já pode ser considerado satisfatório para sua utilização para fins energéticos. O reator alimentado com glicerol apresentou média de percentual de CH_4 de 64,73%,

possuindo potencial energético. Entretanto, o reator alimentado com sacarose ficou com valores percentuais médios de CH_4 de 11,43%, valor bem abaixo do valor considerado satisfatório para fins energéticos.

Tabela 6 – Produção de biogás e metano – reatores – condição 9%

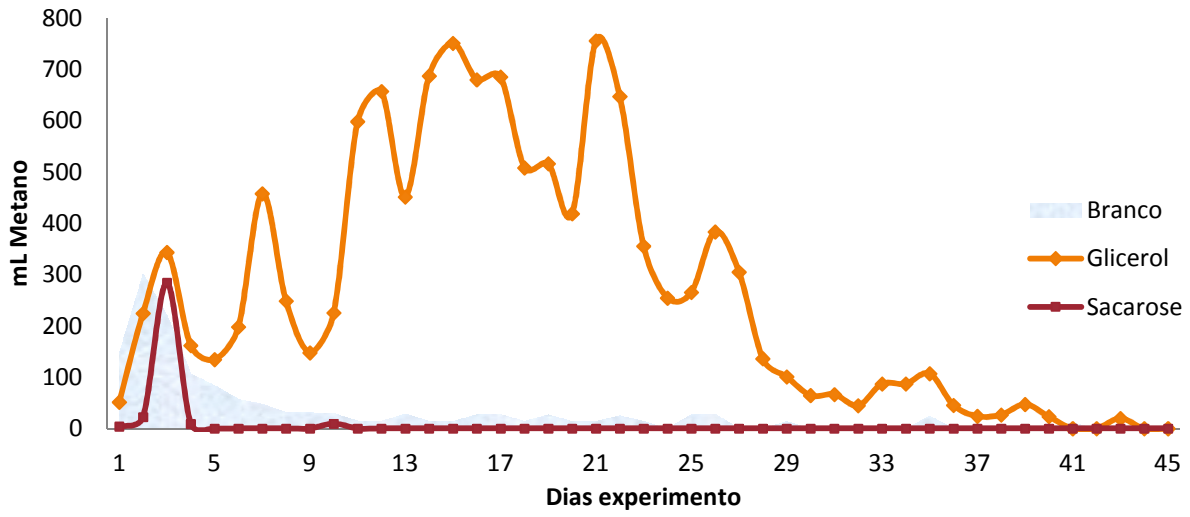
Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	21,11	243,93	8,92	44,88	51,49	4,00
2	32,67	687,6	4,17	540,87	224,64	22,55
3	37,20	923,16	12,90	2.203,59	343,42	284,26
4	41,70	388,21	20,12	45,02	161,88	9,06
5	46,10	291,56	28,10	0	134,41	0
6	50,72	390,58	36,75	0	198,10	0
7	46,85	977,7	15,40	0	458,05	0
8	38,89	639,56	11,87	0	248,72	0
9	42,74	345,86	11,44	0	147,82	0
10	51,31	439,54	10,22	90,86	225,53	9,29
11	65,47	914,24	8,27	0	598,55	0
12	61,97	1.060,73	7,23	0	657,33	0
13	58,46	772,41	6,18	0	451,55	0
14	70,88	970,03	5,77	0	687,56	0
15	74,15	1.013,32	4,65	0	751,38	0
16	64,17	1.059,92	4,02	0	680,15	0
17	54,18	1.265,09	3,38	0	685,43	0
18	55,61	914,41	2,88	0	508,50	0
19	57,05	905,04	2,39	0	516,33	0
20	58,48	716,32	1,89	0	418,90	0
21	59,91	1.262,31	1,39	0	756,25	0
22	53,16	1218	1,76	0	647,49	0
23	66,35	536,1	2,21	0	355,70	0
24	65,72	387,42	2,06	0	254,61	0
25	69,11	384,05	1,85	0	265,42	0
26	72,50	528,88	1,64	0	383,44	0
27	42,36	720,29	1,75	0	305,11	0
28	40,62	335,25	1,50	0	136,18	0
29	41,68	242,33	1,03	0	101,00	0
30	43,91	146,69	1,21	0	64,41	0
31	45,65	145,58	1,37	0	66,46	0

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
32	46,75	95,94	1,22	0	44,85	0
33	45,41	191,18	1,14	0	86,81	0
34	45,16	193,44	0,91	0	87,36	0
35	43,57	245,55	0,60	0	106,99	0
36	46,55	97,64	0,43	0	45,45	0
37	49,62	48,58	0,40	0	24,11	0
38	55,23	48,29	1,23	0	26,67	0
39	48,88	96,45	0,70	0	47,14	0
40	48,14	48,37	1,01	0	23,29	0
41	41,04	0	0,78	0	0	0
42	40,96	0	0,69	0	0	0
43	40,88	48,56	0,60	0	19,85	0
44	40,71	0	0,41	0	0	0
45	38,08	0	0,79	0	0	0
Valores médios	50,26	487,56	5,23	65,00	266,63	7,31
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					11.998,34	329,16

Fonte: Elaborado pelo autor.
Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

Os valores de CH_4 produzidos pelo glicerol, na condição 9%, são superiores aos produzidos pela sacarose na mesma condição. Entretanto a condição 9%, das 3 condições testadas, foi a que menos produziu CH_4.

Gráfico 7 – Volume de metano produzido na condição 9%



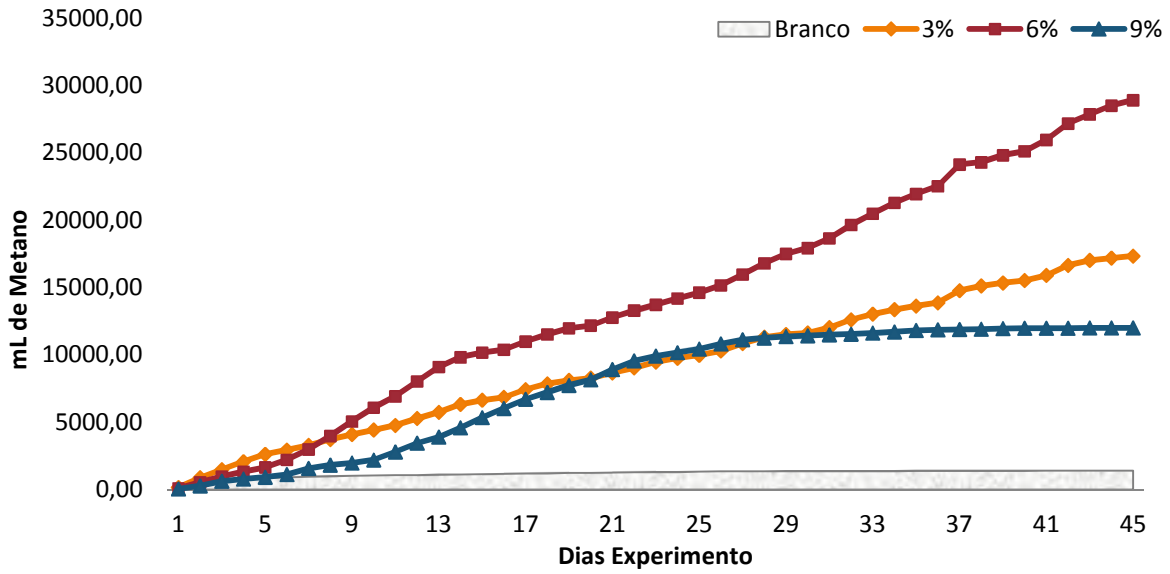
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1.4 Produção total de Metano

O gráfico abaixo apresenta os valores acumulados de produção de CH_4 nas 3 condições alimentadas com glicerol. Observa-se que a condição 6% foi a que mais gerou biogás com potencial energético. Entretanto, a condição 9% foi a que menos gerou, apresentando valores bem abaixo às demais condições.

As 3 condições alimentadas com glicerol apresentaram volumes de produção de CH_4 superiores quando comparadas ao teste do branco. Ressalta-se que este verificou o potencial de produção de biogás e CH_4 relacionado apenas ao inóculo inserido. A condição 6% foi a que mais produziu volumes de CH_4, seguida pela condição 3 e 9%, que apresentaram valores percentuais superiores ao branco de, 2.056,65, 1.233,33 e 853,73%, respectivamente.

Gráfico 8 – Produção total acumulada de metano – glicerol



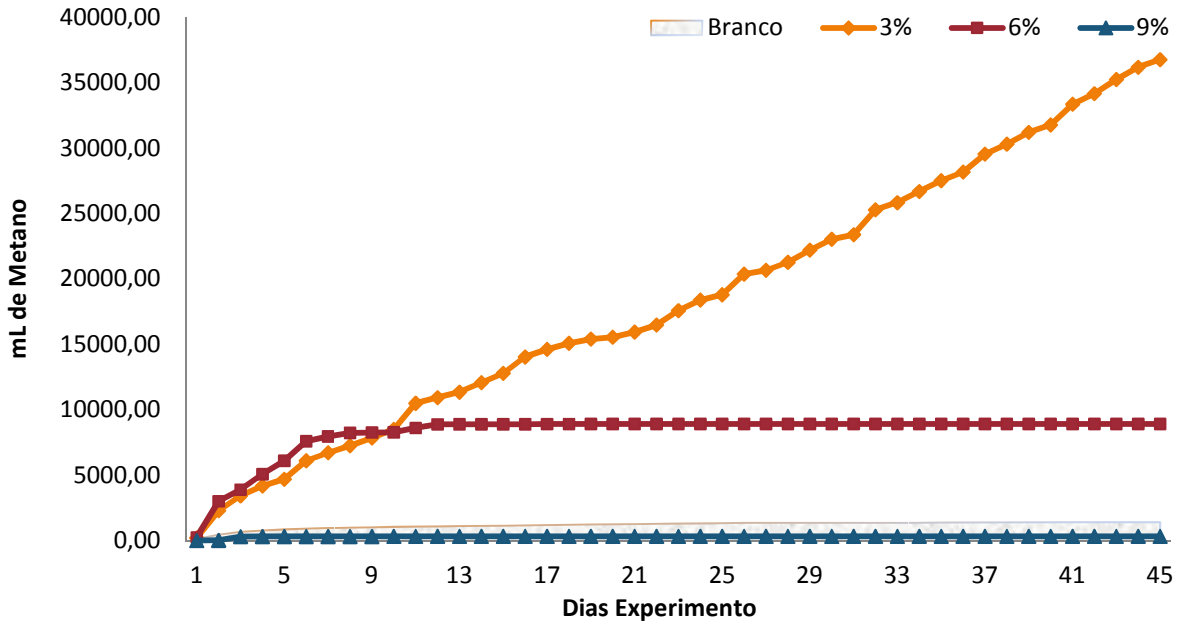
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já a sacarose apresentou os melhores valores de produção de CH_4 na condição 3%. A condição 6% gerou volumes de CH_4 superiores à condição 9%, porém deixou de produzir gás antes do término dos experimentos.

Das condições alimentadas com sacarose, a condição 3% foi a que apresentou maior produção de CH_4, quando comparada ao branco, tendo produzido

2.616,25% a mais de volume de CH_4. A condição 6% também teve sua produção de metano superior ao branco (634,61%) porém a condição 9% produziu valores de CH_4 inferiores ao branco, ficando 76,59% abaixo.

Gráfico 9 – Produção total acumulada de metano – sacarose



Fonte: Elaborado pelo autor.

As condições 6 e 9% de sacarose não apresentaram geração de biogás após o 22˚ e 10˚ dia de experimento, respectivamente, porém, as alimentações foram realizadas até o final do experimento, seguindo a proposta do trabalho. As curvas mostradas representam o valor acumulado máximo obtido em cada teste.

A Tabela 7 mostra o comparativo dos valores acumulados em cada condição testada para ambos os substratos - glicerol e sacarose. A partir desta, pode-se verificar qual das condições e substratos testados apresentou maior produção de CH_4.

A condição 3% de sacarose foi a que mais produziu CH_4, seguida pela condição 6% alimentada com glicerol. As condições 9%, alimentadas com ambos os substratos, apresentaram a menor produção de metano, ressaltando-se a alimentada com sacarose, em que se verificou valores muito menores do que a alimentação com glicerol.

Acredita-se que a menor produção de volume de CH_4 pelas condições 9% se deu devido a grande quantidade de matéria orgânica inserida, em ambos os substratos. As quantidades inseridas foram superiores às quantidades que as bactérias poderiam assimilar, considerando o TDH proposto.

Tabela 7 – Comparativo dos volumes de CH_4 acumulados – glicerol e sacarose

	Glicerol (mL)		Sacarose (mL)		Branco (mL)	
Condição	Vol. acumulado	Vol. médio diário	Vol. acumulado	Vol. médio diário	Vol. acumulado	Vol. médio diário
3%	17.330,29	385,12	36.768,78	817,08		
6%	28.904,21	642,31	8.918,78	198,19	1.405,40	31,23
9%	11.998,34	266,63	329,16	7,31		

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1.5 Sólidos

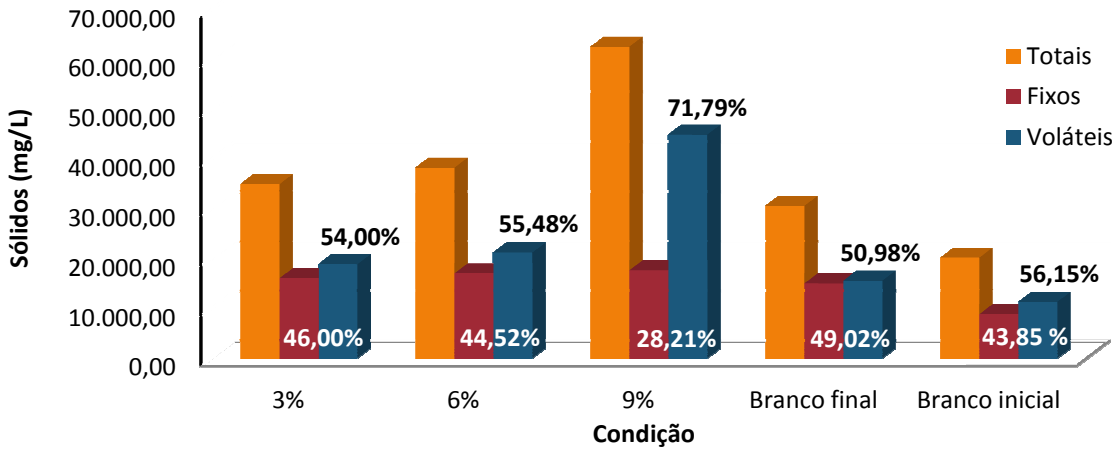
A matéria biodegradável presente na amostra é determinada através da análise de SV, que determina o potencial de produção de biogás. Quanto maior o valor de SV, maior será a produção de metano (PESSUTI *et al.*, 2015).

A partir disso, pode-se avaliar a produção de CH_4 obtida pelos reatores alimentados com glicerol, através dos valores de sólidos apresentados no Gráfico 10. A condição alimentada com glicerol que menos apresentou produção de biogás e CH_4 foi a 9%, isso por que grande parte da matéria orgânica inserida no reator não foi degradada, ou seja, não havendo a degradação da matéria orgânica, não houve produção de gás. A quantidade elevada de matéria orgânica presente no reator também pode ser verificada pelos altos valores de SV, comparado aos SF.

A condição 6% glicerol, no acumulado, apresentou valores totais de produção de CH_4 minimamente superiores à condição 3% do mesmo substrato, o que pode ser afirmado pelos valores ilustrados abaixo, em que ambas as condições apresentaram valores de SV superiores aos valores de SF.

Ao início dos experimentos, os valores de sólidos obtidos foram de 20.220,00 mg/L de ST, 8.865,67 mg/L de SF (43,85%) e 11.354,33 mg/L de SV (56,15%).

Gráfico 10 – Quantificação de sólidos ao final do experimento – glicerol

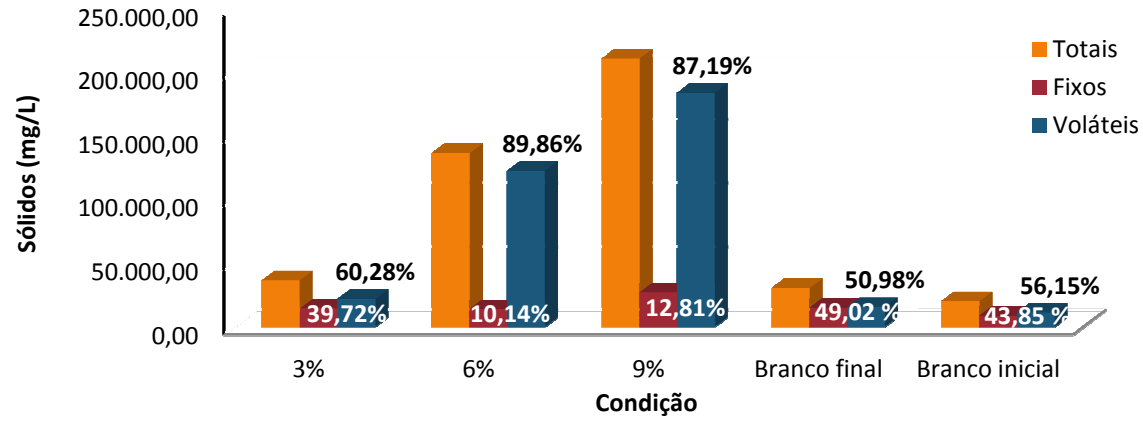


Fonte: Elaborado pelo autor.

*Os valores do branco foram apresentados para comparativo.

Assim como a condição 9% de glicerol, as condições 6 e 9% de sacarose apresentaram elevados valores de SV devido à grande quantidade de matéria orgânica não degradada presente no reator. Os valores de pH apresentados abaixo afirmam a teoria, ou seja, o valores de SV presentes nestas condições podem ser relacionados com as quantidades de AGV's formados durante o processo.

Gráfico 11 – Quantificação de sólidos ao final do experimento – sacarose



Fonte: Elaborado pelo autor.

*Os valores do branco foram apresentados para comparativo.

Acredita-se que a maior quantidade de sólidos apresentada pelo branco ao final do experimento, quando comparado aos resultados iniciais, esteja vinculada a matéria orgânica presente no inóculo, mesmo que em pouca quantidade, favoreceu o crescimento microbiano.

O TDH elevado também pode ter contribuído, onde por não ter ocorrido inserção de matéria orgânica, os microrganismos presentes entraram na fase de respiração endógena, que é onde ocorre a busca por outras fontes de alimentação. Essa fonte é encontrada no protoplasma do próprio microrganismo, fazendo com os mais desenvolvidos degradem os menos desenvolvidos (CAMPOS, 2012).

5.2.1.6 Alcalinidade e pH e a interferência na produção de metano

Conforme descrito no item 3.4.5.2 referente à importância do pH para a produção de metano, os microrganismos metanogênicos têm seu crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,5 a 8,2 (CAMPOS, 1999). Os reatores alimentados com sacarose, nas condições 6 e 9%, apresentaram volumes médios de produção de metano bem baixos, o que pode ser explicado pelos valores de pH registrados ao final dos experimentos.

Na Tabela 8 visualiza-se os valores de pH apresentados ao fim dos experimentos realizados com os reatores, estes corroboram a produção de metano ilustrada nos gráficos acima apresentados.

Tabela 8 – Valores de pH ao final dos experimentos

Condição	**Reatores**	
	Glicerol	**Sacarose**
3%	8,03	7,84
6%	8,12	5,07
9%	6,00	4,78
Branco	7,85	

Fonte: Elaborado pelo autor.

*pH ao início dos experimentos estava em 7,77.

Os baixos valores de pH registrados nos reatores de 6 e 9% de sacarose podem ser explicados pela fácil degradabilidade da cadeia orgânica deste substrato. Segundo Silva; Boncz (2012), o processo contínuo de hidrólise, ou seja, o processo simples de conversão microbiana dos compostos orgânicos resulta na produção excessiva de AGV, que em grandes quantidades afetam de forma direta o pH do meio, inibindo os microrganismos metanogênicos.

Os microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica em ácidos são mais resistentes as variações de pH, fazendo com que os AGV continuem sendo produzidos, enquanto as metanogênicas são inibidas, acidificando o reator (BRUNO, 2007).

Os reatores alimentados com glicerol, nas condições 3 e 6%, apresentaram valores de pH elevados, para tanto vale ressaltar que o glicerol, inserido como substrato orgânico, não é livre de impurezas. Por se tratar de rejeito, o glicerol contém subprodutos que são igualmente descartados, e que podem ter elevado o pH do meio. Segundo Beatriz (2011), o glicerol apresenta cerca de 20% de impurezas, que são decorrentes do processo utilizado na fabricação do biodiesel, sendo as principais: catalisador, álcool, ácidos graxos, sais e água.

A alcalinidade é o parâmetro que indica a capacidade do meio em manter o pH estável, neutralizando os ácidos (CHERNICHARO, 1997). O mesmo é relacionado ao processo de digestão anaeróbia, principalmente com a produção de metano (SILVA; BONCZ, 2012).

A Tabela 9 apresenta os valores de alcalinidade obtidos ao final de cada etapa do experimento, estes estão relacionados aos valores de pH descritos acima. As condições 6 e 9% de sacarose foram as que apresentaram menores valores de pH, e por consequência, foram as que apresentaram menores valores de alcalinidade.

Tabela 9 – Valores de alcalinidade ao final dos experimentos

Condição	Reatores	
	Glicerol (mg/L)	Sacarose (mg/L)
3%	24.025,00	19.875,00
6%	21.100,00	11.150,00
9%	18.025,00	9.900,00
Branco	20.270,00	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores acima complementam os resultados de valores de metano apresentados pelas condições propostas. Conforme descrito, o efeito tamponamento (alcalinidade) está diretamente ligada a geração de biogás com potencial energético.

Os reatores alimentados com 3 e 6% de glicerol foram os que apresentaram valores de pH mais elevados, e relacionado a isto, apresentaram os maiores valores de alcalinidade.

5.2.1.7 Remoção de DQO

O parâmetro DQO permite avaliar a quantidade de matéria orgânica propensa a ser oxidada por meios químicos existentes em uma amostra líquida ou sólida (RABELO, 2010).

A Tabela 10 mostra os valores inciais e finais da quantidade total de matéria orgânica (DQO) inserida durante o experimento. Os reatores alimentados com glicerol, nas 3 condições testadas, assim como a condição 3% de sacarose, apresentaram valores de redução no total de DQO.

Conforme Rabelo (2010), a elevada remoção se deu devido à produção de gás, ou seja, grande parte da matéria orgânica presente nestes reatores foram consumidos.

Entretanto, os reatores alimentados com 6 e 9% de sacarose apresentaram aumento no valor final de DQO, o que pode ser explicado pela grande quantidade de

substrato inserida. Elevando a concentração de matéria orgânica, o teor de compostos orgânicos não-fermentáveis também é aumentado, contribuindo para o aumento da DQO (WILKIE *et al*., 2000 *apud* SANTOS, 2010).

Tabela 10 – Valores de entrada e saída de DQO

Condição	Entrada Glicerol (mg/L)	Saída	% de redução	Entrada Sacarose (mg/L)	Saída	% de redução
3%	108.556,60	26.400,00	75,68	108.556,60	38.400,00	64,62
6%	182.993,50	30.400,00	93,38	182.993,50	211.200,00	-15,41
9%	257.430,40	182.400,00	29,14	257.430,40	390.400,00	-51,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Reatores de bancada

O início do experimento se deu a partir da inserção do inóculo e os substratos orgânicos, glicerol e sacarose, cada um em suas concentrações propostas. Os reatores foram preenchidos em sua totalidade de volume útil com o inóculo, ou seja, 19,2 L, cada.

Como não foi possível armazenar de grande quantidade de inóculo, aproximadamente 120 L (sem considerar volume extra de segurança caso houvesse perda), suficiente para a realização das demais condições propostas (6 e 9%, bem como o branco), optou-se por realizar a sua coleta ao início de cada condição. Desta forma, ressalta-se que os resultados apresentados, tanto de volumes de biogás como de metano, podem ter sido influenciados pela concentração de matéria orgânica incialmente presente no inóculo utilizado.

Desta forma, considera-se que não é possível realizar a comparação entre as diferentes condições propostas, já que o inóculo inicial em cada um foi diferente. Porém, foi avaliado o potencial de produção de biogás e metano em cada condição, com os substratos propostos.

5.2.2.1 Condição 3%

A tabela abaixo apresenta os dados obtidos na condição 3%. Conforme esperado, o reator de bancada alimentado com sacarose teve grande geração de biogás no início do experimento, devido à sua fácil degradabilidade, porém, mesmo com grandes volumes de biogás, pouco CH_4 foi produzido, o que pode ser explicado pelo baixo valor de pH (5,41) apresentado ao final do experimento.

No decorrer do experimento, com as alimentações subsequentes, verificou-se queda na produção de biogás, assim como no percentual de CH_4.

Já o reator alimentado com glicerol não apresentou geração imediata de biogás, provavelmente devido à sua cadeia orgânica ser um pouco mais complexa comparada à da sacarose. Para o substrato glicerol, verifica-se grandes volumes de biogás produzido no dia seguinte à alimentação, e durante todo o tempo do experimento, observou-se altos valores de porcentagem de CH_4, comparado aos obtidos com sacarose.

Tabela 11 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 3%

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	23,60	771,63	20,6	9.836,37	182,10	2.026,29
2	40,00	21.735,09	3,40	72.989,90	8.694,04	2.481,66
3	57,32	4.563,54	16,55	4.995,90	2.615,82	826,82
4	66,72	5.684,34	21,22	2.999,23	3.792,59	636,44
5	71,42	3.568,48	23,56	688,60	2.548,61	162,23
6	76,12	3.229,74	25,90	441,54	2.458,48	114,36
7	55,61	31.099,23	19,66	2.738,40	17.294,28	538,37
8	64,93	3.145,79	13,05	1.702,24	2.042,56	222,14
9	73,64	1.944,64	4,86	1.624,70	1.432,03	78,96
10	78,61	2.215,62	2,35	1.702,99	1.741,70	40,02
11	78,40	3.482,75	1,95	976,24	2.730,48	19,04
12	72,60	27.512,08	1,99	41,19	19.973,77	0,82
13	66,78	2.298,51	2,05	0	1.534,94	0
14	76,20	2.317,73	1,45	0	1.766,11	0
15	80,61	3.048,65	2,32	0	2.457,52	0

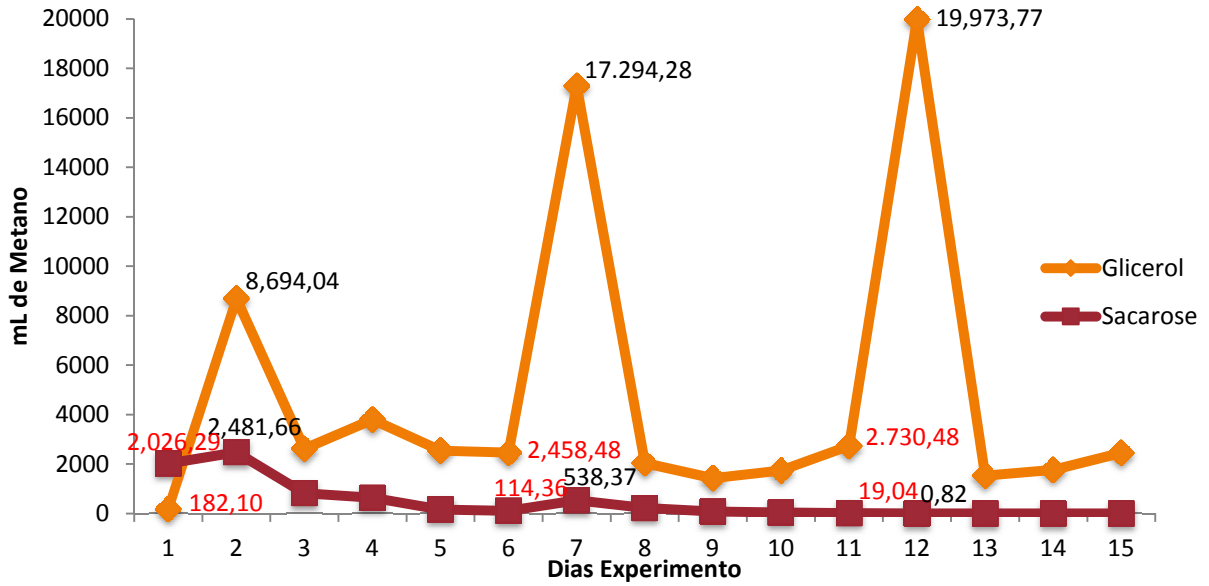
Valores médios	65,50	7.774,52	10,73	6.715,82	4.751,00	476,48
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					71.265,03	7.147,15

Fonte: Elaborado pelo autor.
Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

Somente ao final do experimento foi identificado que o reator de bancada alimentado com sacarose apresentava vazamento de gás. Acredita-se que isto ocasionou o pouco ou nenhum registro de produção de volume de biogás. Desta forma, o total de biogás gerado pela sacarose ficou comprometido. O experimento não foi refeito pois não havia tempo hábil suficiente.

O gráfico abaixo apresenta mais uma vez o volume de CH_4 produzido, com as duas fontes de carbono utilizadas.

Gráfico 12 – Volume de metano produzido na condição 3%



*Os valores em vermelho correspondem aos dias em que ocorreu a alimentação e, em preto, os dias após a alimentação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de pH apresentado pelo reator de bancada alimentado com sacarose ao final do experimento foi de 5,41, visto que no início do experimento o pH era de 7,44. Estima-se que a redução do valor de pH foi devido a fácil degradabilidade da sacarose, que por ter o processo de hidrólise facilitado, resulta na acidificação do reator, inibindo a atividade metanogênica (SILVA; BONCZ, 2012).

O parâmetro alcalinidade é de extrema importância em processos anaeróbios, já que é responsável por indicar a capacidade do meio em manter o pH estável, a partir da neutralização dos ácidos (CHERNICHARO, 1997). O valor encontrado de 17.575,00 mg/L, complementa o valor de pH apresentado pelo reator de bancada alimentado com sacarose, acima.

Já o reator de bancada alimentado com glicerol apresentou valor de pH final de 8,5 e alcalinidade de 23.037,50 mg/L, valores que se relacionam com os valores de CH_4 registrados.

5.2.2.2 Condição 6%

A tabela abaixo apresenta os dados obtidos durante os 15 dias de experimento. A condição 6% apresentou maiores volumes de metano no reator de bancada alimentado com glicerol. O reator de bancada alimentado com sacarose gerou biogás, porém baixos valores percentuais de metano.

Tabela 12 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 6%

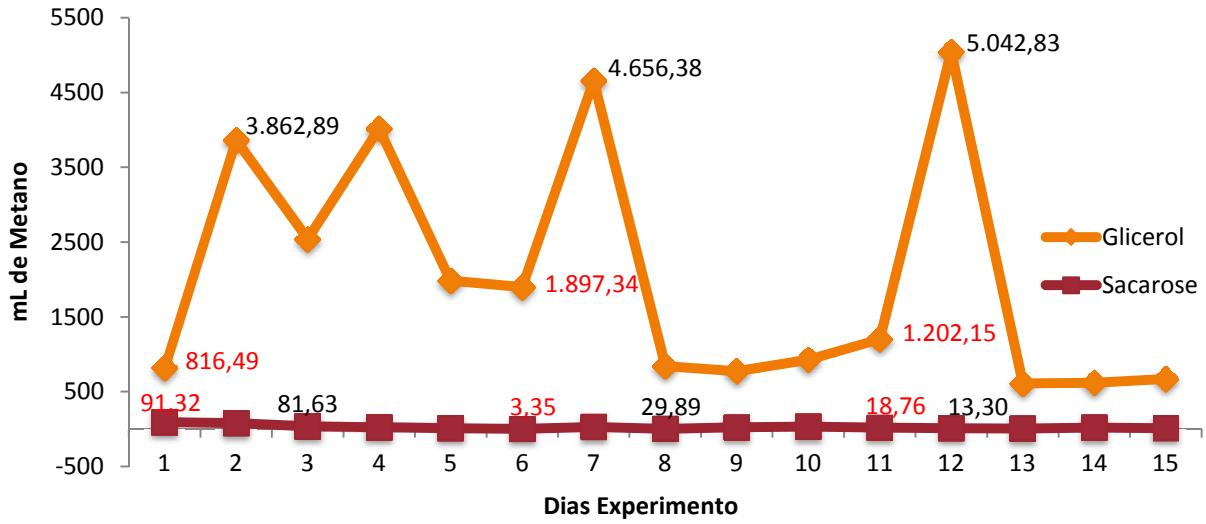
Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	12,85	6.353,99	0,14	65.232,09	816,49	91,32
2	15,66	24.667,26	0,16	51.016,54	3.862,89	81,63
3	25,00	10.153,78	0,12	30.809,78	2.538,44	36,97
4	34,30	11.705,00	0,10	23.833,41	4.014,82	25,03
5	43,60	4.546,49	0,07	19.055,62	1.982,27	13,34
6	52,95	3.583,26	0,05	6.695,77	1.897,34	3,35
7	49,61	9.385,97	0,57	5.244,55	4.656,38	29,89
8	24,36	3.461,45	0,10	5.105,84	843,21	5,11
9	32,81	2.363,08	0,46	5.018,37	775,33	23,08
10	44,00	2.109,89	0,66	5.149,90	928,35	33,99
11	49,18	2.444,38	0,40	4.691,19	1.202,15	18,76
12	37,24	13.541,44	0,31	4.360,16	5.042,83	13,30
13	25,30	2.408,67	0,21	4.042,89	609,39	8,49
14	36,36	1.707,27	0,58	3.727,52	620,76	21,62

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
15	40,36	1.658,24	0,32	4.248,06	669,27	13,59
Valores médios	34,91	6.672,68	0,28	15.882,11	2.030,66	27,90
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					30.459,91	418,50

Fonte: Elaborado pelo autor.
Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

O gráfico abaixo ilustra a quantidade de metano produzido pelo glicerol, comparado à sacarose. Como mostra a Tabela 12, o reator de bancada alimentado com sacarose produziu biogás com valores mínimos de metano. Neste caso, o glicerol produziu volumes de biogás com potencial energético mais elevados durante o processo de digestão anaeróbia.

Gráfico 13 – Volume de metano produzido na condição 6%



*Os valores em vermelho correspondem aos dias em que ocorreu a alimentação e, em preto, os dias após a alimentação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como na condição 3%, os valores de pH e alcalinidade registrados ao final do experimento na condição 6%, confirmam os dados de geração de biogás e CH_4 descritos acima. O reator alimentado com sacarose apresentou valor final de pH de 4,92 e alcalinidade de 11.990,00 mg/L, sendo o pH inicial do inóculo de 7,75. O baixo valor de pH encontrado justifica os baixos valores percentuais de CH_4 registrados.

O reator alimentado com glicerol finalizou o experimento com pH de 5,85 e alcalinidade de 13.215,00 mg/L, tendo registrado valores superiores de CH_4 ao longo do experimento, comparado à sacarose.

Segundo Machado *et al.* (2011), o limite de pH para produção de CH_4 fica na faixa entre 5,5 a 6,5, onde neste intervalo, o processo metanogênico é parcialmente inibido, havendo diminuição da população das bactérias responsáveis por esta etapa, ou a diminuição de suas atividades. Desta forma, pode-se considerar que a produção de volumes de CH_4 produzidos pelo reator de bancada alimentado com glicerol se deu por que este, mesmo apresentando baixos valores de pH, não estava totalmente ácido, a ponto de inibir por completo a atividade metanogênica.

5.2.2.3 Condição 9%

Nesta condição, o reator de bancada alimentado com glicerol apresentou volumes de CH_4 superiores ao volumes apresentados pelo reator alimentado com sacarose, conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Produção de biogás e metano – reatores de bancada – condição 9%

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
1	31,43	5.341,57	16,37	56.357,61	1.678,86	9.225,74
2	32,99	14.885,58	12,30	37.678,05	4.910,38	4.634,40
3	34,55	13.556,50	8,23	72.616,65	4.683,09	5.976,35
4	36,10	1.719,43	4,16	15.346,38	620,76	638,41
5	37,66	3.512,41	0,09	6.128,52	1.322,77	5,52
6	33,87	2.266,46	0,03	3.905,23	767,65	1,17
7	34,42	11.466,60	0,45	3.099,62	3.946,80	13,95
8	45,65	669,98	0,38	2.794,73	305,85	10,62
9	40,04	701,84	0,42	3.213,74	280,98	13,34
10	45,33	819,84	0,28	3.136,66	371,65	8,86
11	50,63	1.250,26	0,15	2.484,17	633,01	3,73

Dias	Glicerol		Sacarose		Glicerol	Sacarose
Experimento	Metano (%)	Biogás (mL)	Metano (%)	Biogás (mL)	mL de Metano	
12	53,68	1.251,32	0,14	1.957,78	671,65	2,74
13	56,72	1.197,23	0,16	1.491,98	679,07	2,39
14	50,96	2.162,63	0,22	1.707,8	1.102,08	3,76
15	52,10	975,17	0,13	1.914,49	508,06	2,49
Valores médios	42,41	4.118,45	2,90	14.255,56	1.498,92	1.369,57
Valores totais produzidos de CH_4 (mL)					22.483,74	20.543,54

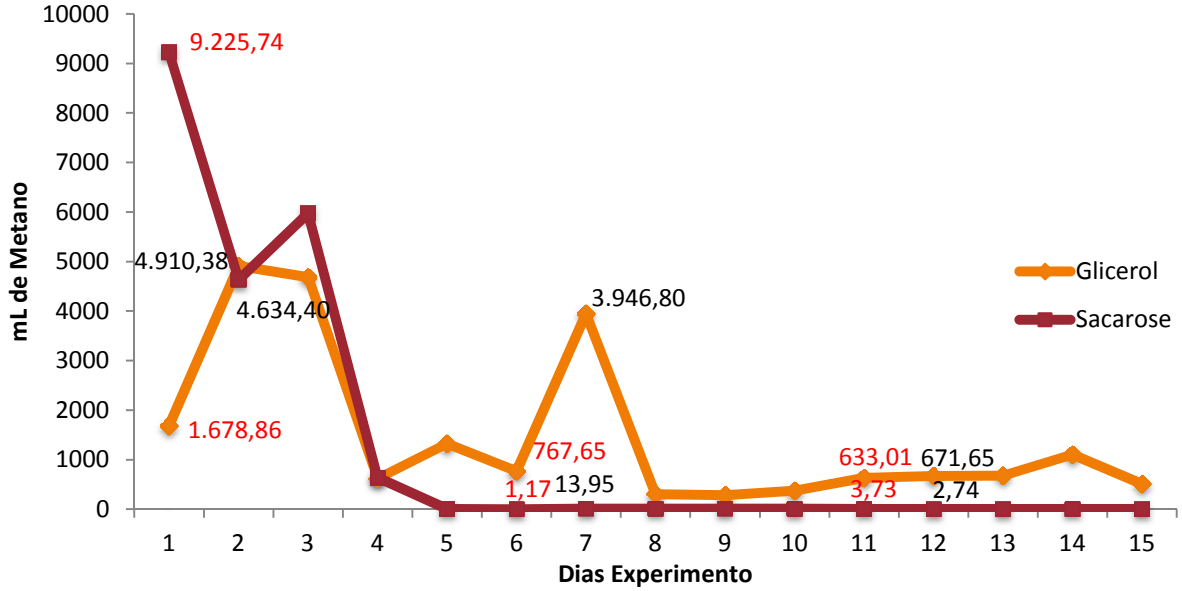
Fonte: Elaborado pelo autor.

Valores em vermelho representam os dias em que ocorreram as alimentações.

A sacarose apresentou valores mais elevados de geração de biogás nos primeiros dias de experimento devido a sua fácil degradabilidade. Entretanto, logo a produção de CH_4 diminuiu, assim como a geração de biogás, encerrando o experimento com valores mínimos.

O glicerol por sua vez manteve a geração de biogás durante todo o experimento, assim como os valores de produção de CH_4.

Gráfico 14 – Volume de metano produzido na condição 9%



*Os valores em vermelho correspondem aos dias em que ocorreu a alimentação e, em preto, os dias após a alimentação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como nas demais condições, nesta a sacarose também apresentou valor de pH ácido, 4,96, e alcalinidade de 3.525,00 mg/L. O pH, ao início dos experimentos, estava em 7,63. Já o reator alimentado com glicerol registrou pH final de 5,72 e alcalinidade de 8.000,00 mg/L.

Conforme citado anteriomente, a condição 9% apresentou volumes de CH_4 mesmo com o pH abaixo da faixa considerada ótima. Isto por que o pH apresentado pelo reator ainda estava dentro do limite para produção de metano (5,5 a 6,5), o que causa a diminuição da atividade metanogênica, não sua completa inibição (MACHADO *et al.*, 2011)

Segundo Konrad *et al.* (2014), a adição do substrato glicerol resulta no aumento da carga orgânica do meio, ocasionando imediata elevação na produção de biogás, porém em seguida pode ocorrer queda súbita desta produção. No presente experimento, a condição alimentada com 9% de glicerol apresentou melhor produtividade no início, comparada as condições 3 e 6% de glicerol, porém sua produção sofreu seguida queda, finalizando o experimento com volumes de CH_4 abaixo das demais condições já citadas.

5.2.3 Tempo de detenção hidráulica

O TDH também pode ter sido um dos fatores determinantes para a diferença apresentada entre os valores registrados nos reatores, comparados à mesma condição nos reatores de bancada. Mesmo que a alimentação tenha ocorrido a cada 5 dias corridos em ambos experimentos, e nos mesmos percentuais e quantidades totais condizentes com os seus volumes úteis, o maior TDH nos reatores fez com que a quantidade de substrato inserida em cada alimentação fosse menor que a quantidade inserida nos reatores de bancada, propiciando um tempo maior para a adaptação dos microrganismos.

CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados, conclui-se que o glicerol possui potencial para a geração de biogás com potencial energético, sendo esta uma forma de reutilizar este rejeito e gerar energia. Das três condições testadas com os reatores, a condição alimentada com 6% de glicerol foi a que mais apresentou volumes de CH_4. A comparação entre as condições no experimento com os reatores de bancada não foi realizada por estes não terem sido iniciados com o mesmo inóculo.

Nos experimentos com os reatores de bancada, nas 3 condições testadas, o glicerol apresentou maiores volumes de CH_4 produzidos, comparado as mesmas condições de sacarose. Porém, foi verificado vazamento de gás ao término do experimento na condição 3% do reator alimentado com sacarose, comprometendo os dados registrados.

Apesar do glicerol ter apresentado potencial para geração de biogás com potencial energético, a condição alimentada com 3% de sacarose foi a que mais produziu volumes de metano, no experimento realizado com os reatores.

A tendência, conforme comprovado pelas condições 6 e 9% de sacarose, é que esta, por possuir fácil degradabilidade, resulte na acidificação do meio. Entretanto, a condição 3% foi a única que produziu volumes de CH_4 superiores ao glicerol. Acredita-se que essa ocorrência possa ter sido registrada pela quantidade de matéria orgânica inserida. Por ser em menor quantidade, mesmo sendo rapidamente hidrolisada, não chegou a acidificar o reator, permitindo a ocorrência das demais etapas do processo.

A condição alimentada com 9% de glicerol nos reatores de bancada apresentou volumes de CH_4 mais elevados que a condição 3%. Entretanto, nos reatores, a condição 3% de glicerol produziu maiores volumes de CH_4 que a condição 9%. A diferença pode ser explicada pelas diferenças existentes entre os sistemas, como o a agitação contínua presente nos reatores de bancada e inexistente nos reatores.

Verificou-se que o TDH possui grande influência no processo de produção de biogás. No presente trabalho, este parâmetro foi determinante para os resultados apresentados pelos substratos testados.

REFERÊNCIAS

ALVIM, C. F.; FERREIRA, O. C.; EIDELMAN, F.; GOLDEMBERG, J. **Energia final e equivalente – procedimento simplificado de conversão.** Economia e Energia, n. 18, jan – fev, 2000. Disponível em: <http://ecen.com/eee18/enerequi.htm>. Acesso em: 20 abr. 2015.

ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001.

ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil.** 3ª ed. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1689>. Acesso em: 24 mar. 2015.

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATHION. **Standard methods for the examination of wastewater.** 20th ed. New York, USA: APHA, 2005.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis Pires de. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas.** Campo Grande, MS: Quim. Nova, Vol. 34, No. 2, 306-319, 2011

BNDES. **Tratamento de esgoto: tecnologias acessíveis.** Informe Infra-estrutura – área de projetos de infra-estrutura, Novembro 1997, n.16. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/infra/g7416.pdf>. Acesso em: 25 out. 2015.

BOSCOLO, Maurício. **Sucroquímica: síntese e potencialidades de aplicações de alguns derivados químicos de sacarose.** São José do Rio Preto, SP: Quim. Nova, Vol. 26, No. 6, 906-912, 2003.

BRUNO, Marcelo. **Desempenho de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) em dois estágios tratando águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida.** Jaboticabal, SP: UEP, 2007. Disponível em: <http://www.fcav.unesp.br/download/pgtrabs/micro/m/2244.pdf>. Acesso em: 25 out. 2015.

CAMPELLO, R. P. **Desempenho de reatores anaeróbios de manto de lodo (UASB) operando sob condições de temperaturas típicas de regiões de clima temperado.** Porto Alegre, RS: UFGRS, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/19122/000713228.pdf?sequence=1> . Acesso em: 25 abr. 2015.

CAMPOS, Fábio. **Uso da respirometria na obtenção de parâmetros cinéticos e monitoramento de ETE's.** Tratamento de efluentes: revista TAE, 2012.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo.** Cap. 2 e 5, 1º ed., Rio de Janeiro, RJ: ABES, 1999, 464p.: il. Projeto PROSAB.

CARVALHO, N. L.; BORTOLINI, J. G.; BARCELLOS, A. L. **Biocombustíveis: uma opção para o desenvolvimento sustentável.** Cruz Alta, RS**:** Revista Gestão e Desenvolvimento em Contexto- Gedecon Edição Especial – IV Fórum de Sustentabilidade, 2014. Disponível em: <http://revistaeletronica.unicruz.edu.br/index.php/GEDECON/issue/view/25>. Acesso em: 25 abr. 2015.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás.** Cap. 2 e 4, 1º ed., Rio de Janeiro, RJ: ABES, RiMa, 2003, 210p.: il. Projeto PROSAB.

CAVALCANTE, Flávia Souza da Silveira. **Monitoramento tecnológico de ésteres de sacarose.** Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2011.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 08 mai. 2015.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Reatores anaeróbios.** 2ª edição. Belo Horizonte, MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.

FAO-ONU. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/Monograph1/Additive-211.pdf>. Acesso em 25 nov. 2015.

FERNANDES, Bruna Soares. **Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo.** São Carlos, SP: Tese de doutorado 2008.

FIA, Ronaldo. **Desempenho de sistemas alagados construídos no tratamento de águas residuárias de lavagem e descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro**. Viçosa, MG: UFV, 2008. Disponível em: <http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/12/TDE-2008-09-26T090226Z-1416/Publico/texto%20completo.pdf#page=45>. Acesso em: 25 abr. 2015.

GUIA PRÁTICO DO BIOGÁS – GERAÇÃO E UTILIZAÇÃO. 5ª edição, totalmente revista e atualizada, Gülzow, 2010. Publicado pela Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), com o apoio do Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, em virtude de uma decisão do Parlamento Federal

Alemão. Disponível em: <http://www.resol.com.br/cartilhas/giz_-_guia_pratico_do_biogas_final.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2015.

GOLDEMBERG, José; LUCON, Oswaldo. **Energia e meio ambiente no Brasil.** São Paulo, SP: Estudos avançados, 2007. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/proclima/files/2014/04/3_energia_meio_ambiente.pdf>. Acesso em: 24 mar. 2015.

JÚNIOR, Emerson Marçal. **Curso de tratamento de esgoto.** São Paulo, SP: EEA, Empresa de Engenharia Ambiental – iniciativa da Câmara Técnica de Saneamento (CT-SA) dos Comitês PCJ, 2004. Disponível em: <http://www.eea.eng.br/novosite/downloads/Apostila%20de%20Tratamento%20de%20Esgoto.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2015.

KISPERGHER, E. M. **Digestão anaeróbia de efluentes da indústria de alimentos.** Curitiba, PR: UFPR, 2013. Disponível em: <http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta%20EDUARDO%20KISPERGHER.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2015.

KONRAD, Odorico; HEBERLE, A. N. A.; CASARIL, C. E.; KAUFMANN, G. V.; LUMI, Marluce; DALL'OGLIO, Michel; SCHIMITZ, Michele. **Avaliação da produção de biogás e geração de metano a partir de lodo de estação de tratamento de efluentes e glicerina residual.** Revista destaques acadêmicos, ano 2 , n. 4 , 2010 - CETEC/UNIVATES.

KONRAD, Odorico; KOCH, Fábio F.; LUMI, Marluce; TONETTO, Jaqueline F.; BEZAMA, Alberto. **Potential of biogas production from swine manure supplemented with glycerine waste.** Eng. Agríc., Jaboticabal, v.34, n.5, p. 844-853, set./out. 2014

KONRAD, Odorico; LUMI, Marluce; HEBERLE, A. N. A.; TONETTO, J. F.; CASARIL, C. E. **A influência da codigestão de óleo vegetal residual na geração de biogás por lodo de estação de tratamento de efluentes.** Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 2, p. 1-20, 2013.

LEITE, V. D.; POVINELLI, J. **Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais.** Campina Grande, PB: DEAg/UFPB, 1999. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.

LIMA, B. G. de; PEIXOTO, F. S.; SANTOS, E. V. M. dos; FILHO, H. A. S. **Determinação do melhor TDH em reator UASB.** Palmas, TO: VII CONNEPI, 2012.

LINDEMEYER, R. M. **Análise da viabilidade econômica-financeira do uso do biogás como fonte de energia elétrica.** Florianópolis, SC: 2008.

LUCON, Oswaldo; GOLDEMBERG, José. **Crise financeira, energia e sustentabilidade no Brasil.** São Paulo, SP: Estudos avançados, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ea/v23n65/a09v2365.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2015.

MACHADO, F. S.; PEREIRA, L. G. R.; JÚNIOR, R. G.; LOPES, F. C. F.; CHAVES, A. V.; CAMPOS, M. M.; MORENZ, M. J. F. **Emissão de metano na pecuária: conceitos, métodos de avaliação e estratégias de mitigação.** Juiz de Fora, MG: Embrapa Gado de Leite, 2011.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse.** 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MINHO, C. V.; KONRAD, Odorico; KOCH, F. F.; KLEINSCHIMITT, A. B.; CASARIL, Camila; LUMI, Marluce. **Uso da glicerina residual na geração de biogás a partir do lodo de estação de tratamento de efluentes e dejetos de aves poederas.** Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, v. 9, n. 3 p. 041 – 050, 2012.

MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro – Janeiro/2015.** Brasília, 2015. Disponível em <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 05 mai. 2015.

MONTEGGIA, L. **Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro Atividade Metanogênica Específica.** In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, ABES, Foz do Iguaçu, PR: 1997.

NOGUEIRA, A. C de C. **Avaliação de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio para tratamento de vinhaça.** Lavras, MG: 2014.

ONS, Operador Nacional do Sistema Elétrico. Disponível em: <http://www.ons.org.br/historico/carga_propria_de_energia.aspx>. Acesso em: 31 out. 2015.

PESSUTI, C. A. A.; HERMES, E.; ZENATTI, D. C.; SILVA, R. P. da. **Remoção de sólidos e produção de metanona digestão anaeróbia de efluente de processamento de mandioca.** Revista Brasileira de Energias Renováveis, v.4, p. 110- 116, 2015.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S/A. **Biocombustíveis.** Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/producao-de-biocombustiveis/>. Acesso em: 25 mar. 2015.

RABELO, Sarita Cândida. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** Campinas, SP: UNICAMP, 2010.

REIS, Lineu Belico dos. **Matrizes energéticas: conceitos e usos em gestão e planejamento.** Barueri, SP: Manole, 2011 – (Série sustentabilidade / coordenador Arlindo Philippi Jr.). E-book. Disponível em: <https://www.univates.br/biblioteca>. Acesso em: 10 mar. 2015.

REIS, L. B. dos; CUNHA, E. C. N. da. **Energia elétrica e sustentabilidade: aspectos tecnológicos, socioambientais e legais.** Barueri, SP: Manole, 2006 – (Coleção Ambiental). E-book. Disponível em: <https://www.univates.br/biblioteca>. Acesso em: 04 mar. 2015.

REIS, L. B. dos; FADIGAS, E. A. A.; CARVALHO, C. E. **Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável.** Barueri, SP: Manole, 2005. E-book. Disponível em: <https://www.univates.br/biblioteca>. Acesso em: 09 mar. 2015.

REPSOL, Companhia Petroleira Espanhola. Disponível em: <http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/>. Acesso em: 15 nov. 2015.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. da. **Glicerol de biodiesel – Estretégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento – n° 37, 2007.

RODRIGUES, Roberto. **Rumos do agronegócio brasileiro.** Centro do Agronegócio da FGV, Fundação Getúlio Vargas, 2014, p. 22. Disponível em: <http://pt.slideshare.net/cafeicultura/agrocaf-runos-do-agronegcio-brasileiro-palestra-roberto-rodrigues>. Acesso em: 20 abr. 2015.

ROYA, B.; FREITAS, E.; BARROS, E.; ANDRADE, F.; PRAGANA, M.; SILVA, D. J. A. da. **Biogás – uma energia limpa.** Rio de Janeiro, RJ: PUC, 2011. Disponível em: <http://www.castelobranco.br/sistema/novoenfoque/files/13/artigos/12_BunoRoya_Biogas_Prof_Djalma_VF.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2015.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. **Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil.** Biomassa & Energia, v. 2, n. 1, p.57-67, 2005. Disponível em: <http://www.renabio.org.br/06-B%26E-v2-n1-2005-p557-67.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2015.

SANTOS, L. da S. **Digestão anaeróbia da vinhaça e determinação de parâmetros para gerenciamento do processo em tempo real.** Campo Grande, MS: UFMS, 2010.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. de A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial volume 2 Engenharia Bioquímica.** Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.

SEGATTO, Evelise. **Tratamento de efluente de curtume por contactores biológicos rotatórios com opção de pré-tratamento por reator acidogênico.** Porto Alegre, RS: UFRGS, 2002. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6214/000438767.pdf?sequence=1>. Acesso em: 26 mar. 2015.

SILVA, Maria Cristina de Almeida. **Avaliação do regime operacional e da estabilidade microbiana no processo de fermentação anaeróbia para a produção de hidrogênio e ácidos graxos voláteis.** Porto Alegre, RS: Qualificação de doutorado, UFRGS, 2013. Não publicado.

SILVA, R. A. P. da; BONCZ, M. A. **Aplicação do calcário no tamponamento da acidez em processos de digestão anaeróbia: análise inicial.** Campo Grande, MS: UFMS, 2012. Disponível em: <http://cpan.sites.ufms.br/wp-

content/blogs.dir/63/files/2012/12/TCC_Rodrigo_Antonio.pdf>. Acesso em: 23 out. 2015.

WHITE, John S. **Sucrose, HFCS, and Fructose: History, Manufacture, Composition, Applications, and Production.** J.M. Rippe (ed.), Fructose, High Fructose Corn Syrup, Sucrose and Health, Nutrition and Health, DOI 10.1007/978-1-4899-8077-9_2, © Springer Science+Business Media New York, 2014.

www.ebah.com.br/content/ABAAAAOt4AF/eta-tres-pocos

YAZDANI, Syed Shams; GONZALEZ, Ramon. **Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry**. Current Opinion in Biotechnology, 2007, 18:213 – 219. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/6303965_Anaerobic_fermentation_of_glycerol_a_path_to_economic_viability_for_the_biofuels_industry>. Acesso em: 10 abr. 2015.