

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS DE BOVINOS E DOIS
TIPOS DE GLICERINA BRUTA**

FERNANDA BERTOZZO

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP - Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Dezembro – 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS DE BOVINOS E DOIS
TIPOS DE GLICERINA BRUTA**

FERNANDA BERTOZZO

Orientador: Prof. Dr. Jorge de Lucas Júnior

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP - Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU – SP

Dezembro – 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

B547c Bertozzo, Fernanda, 1981-
Co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinos e dois tipos de glicerina bruta / Fernanda Bertozzo. - Botucatu: [s.n.], 2013
xiv, 92 f. : ils., tabs., grafs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2013
Orientador: Jorge de Lucas Júnior
Inclui bibliografia

1. Biodigestor. 2. Biogás. 3. Biodigestão anaeróbia. 4. Resíduos de animais. I. Lucas Júnior, Jorge de. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS DE BOVINOS E DOIS
TIPOS DE GLICERINA BRUTA"

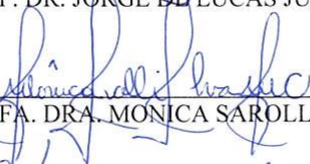
ALUNA: FERNANDA BERTOZZO

ORIENTADOR: PROF. DR. JORGE DE LUCAS JUNIOR

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. JORGE DE LUCAS JUNIOR



PROFA. DRA. MONICA SAROLLI S. M. COSTA



PROFA. DRA. ADRIANE DE ANDRADE SILVA



PROF. DR. MARCO ANTONIO M. BIAGGIONI



PROF. DR. SERGIO CAMPOS

Data da Realização: 17 de dezembro de 2013.

*“Ordena-se que a Luz dissipe as trevas,
que o Amor supere o ódio,
que a Fé se sobreponha ao medo
e o Bem triunfe sobre o mal.*

*Cada um de nós, segundo seu próprio discernimento,
está procurando avançar neste propósito destinado,
e é justo e apropriado que rejubilemo-nos com a realização de todos nós,
pois tal realização nada mais, nada menos é,
que o testemunho do trabalho de Deus no coração do homem”*

Manly Palmer Hall (1959)

*À minha mãe, SANDRA M. F. GRAGNANI
Ao meu noivo, RICARDO S. CUNHA
pelo amor, incentivo e confiança,*

DEDICO.

*Ao meu querido irmão
FELIPE GRAGNANI
pela alegria, carinho,
e por ser um verdadeiro
“ponto de luz” em minha vida,
OFEREÇO.*

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus pela oportunidade de estar aqui progredindo a cada dia.

Aos meus anjinhos da guarda por me guiarem e terem me dado forças para seguir em frente quando o caminho parecia nebuloso e longo demais.

À Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP – Campus Botucatu, por me receber como aluna.

Ao professor e orientador, Dr. Jorge de Lucas Júnior, pelos ensinamentos e apoio.

Aos professores Dr. Marco A. M. Biaggioni e Dr. Sérgio Campos pelas dicas apresentadas na qualificação.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Rural – FCAV, UNESP, campus de Jaboticabal: Luizinho, Tiãozinho e Primo, pela ajuda na implantação e condução dos experimentos.

Às funcionárias da Seção Técnica de Pós Graduação da UNESP, campus de Botucatu, pela simpatia, disposição e atenção dispensadas.

Aos companheiros de trabalho: Laura, Alex, Joseli, Maria Fernanda e Paulo (Portuga) pela ajuda técnica, acolhimento e momentos de descontração. Sentirei saudades!

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desse trabalho.

OBRIGADA!

SUMÁRIO

	Página
Lista de Tabelas	IX
Lista de Figuras	XI
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	XIII
RESUMO.....	01
SUMMARY.....	03
1 INTRODUÇÃO.....	05
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
2.1 Biodiesel e a glicerina bruta	08
2.2 O processo de biodigestão anaeróbia.....	12
2.2.1 Fatores que influenciam o processo de biodigestão anaeróbia.....	16
2.2.1.1 Temperatura.....	16
2.2.1.2 Composição do substrato e elementos tóxicos	17
2.2.1.3 Teor de sólidos	20
2.2.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH).....	20
2.2.1.5 Acidez volátil, alcalinidade e a relação entre elas.....	21
2.2.1.6 Relação carbono/nitrogênio (C/N).....	23
2.2.1.7 Tempo de retenção hidráulica (TRH).....	23
2.3 Biogás.....	24
2.3.1 Utilização do biogás	27
2.4 Biofertilizante	28
2.5 Co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos.....	29
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Condução do experimento	35

3.2 Análises laboratoriais	38
3.2.1 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)	38
3.2.2 Alcalinidade total e acidez volátil	38
3.2.3 Temperatura.....	40
3.2.4 Teores de sólidos totais e voláteis	40
3.2.5 Produção de biogás.....	42
3.2.5.1 Potenciais de produção de biogás.....	43
3.2.6 Composição do biogás.....	43
3.2.7 Análises químicas dos afluentes e efluentes.....	43
3.3 Análise estatística	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Potencial hidrogeniônico (pH), acidez volátil e alcalinidade total.....	45
4.2 Temperatura.....	53
4.3 Teores de sólidos totais e voláteis	54
4.4 Produção de biogás e teor de metano	59
4.4.1 Potenciais de produção de biogás.....	64
4.4.1.1 Potencial de produção de biogás por quilograma de substrato adicionado ...	65
4.4.1.2 Potenciais de produção de biogás por quilograma de sólidos totais adicionados.....	66
4.4.1.3 Potenciais de produção de biogás por quilograma de sólidos voláteis adicionados.....	67
4.4.1.4 Potenciais de produção de biogás por quilograma de dejetos de bovinos adicionados.....	69
4.4.1.5 Considerações sobre os potenciais de produção de biogás.....	69

4.5 Caracterização química dos afluentes e efluentes.....	70
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
6 CONCLUSÃO.....	78
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. Resumo das etapas da biodigestão anaeróbia	14
TABELA 2. Níveis de inibição do processo de biodigestão anaeróbia para os elementos: sódio, potássio, cálcio e magnésio, em g L ⁻¹ de substrato	18
TABELA 3. Porcentagens médias dos teores de metano (CH ₄), dióxido de carbono (CO ₂), hidrogênio (H ₂), nitrogênio (N ₂) e outros, encontradas no biogás obtido de processo de biodigestão anaeróbia.	24
TABELA 4. Equivalência energética do biogás comparada a outras fontes de energia	26
TABELA 5. Valores de produtividade de biogás (m ³) a partir de diferentes resíduos orgânicos (NOGUEIRA, 1992).....	26
TABELA 6. Consumo médio de biogás (m ³) por equipamento ou aplicação.....	28
TABELA 7. Composições da glicerina bruta (GB) e da glicerina bruta loira (GL) utilizadas na co-digestão anaeróbia juntamente com dejetos de bovinos leiteiros em sistema de fluxo semi-contínuo	34
TABELA 8. Composição das cargas diárias de abastecimento dos biodigestores anaeróbios semi-contínuos, de acordo com as porcentagens de glicerina bruta adicionadas.....	37
TABELA 9. Valores médios dos pHs dos afluentes e dos efluentes constatados na biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL)	46
TABELA 10. Teores médios de sólidos totais (ST) dos afluentes e efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL) e redução dos sólidos totais após o processo.....	55
TABELA 11. Teores médios de sólidos voláteis (SV) dos afluentes e efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL),	

dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL) e redução dos sólidos voláteis após o processo 57

TABELA 12. Produção média de biogás (m^3) com o respectivo teor de metano (CH_4), obtida da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL). 60

TABELA 13. Potenciais médios de produção de biogás, em metros cúbicos (m^3), resultante da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL), por quilograma (kg^{-1}) de substrato (subst.), de sólidos totais e voláteis adicionados (ST adic. e SV adic.) e de dejetos de bovinos (dej.) 65

TABELA 14. Teores ($g L^{-1}$ - umidade natural) de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), carbono (C), matéria orgânica (MO) e relação carbono/nitrogênio (C/N) dos afluentes utilizados na biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL)..... 71

TABELA 15. Teores ($g L^{-1}$ - umidade natural) de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), carbono (C), matéria orgânica (MO) e relação carbono/nitrogênio (C/N) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL)..... 71

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1. Fluxograma básico da reação química de transesterificação.....	9
FIGURA 2. Estrutura molecular do glicerol.....	11
FIGURA 3. Esquema para obtenção das alcalinidades parcial, intermediária e total a partir do pH inicial (pH i) do meio.....	39
FIGURA 4. Distribuição média dos valores de acidez volátil (mg CH ₃ COOH L ⁻¹) dos afluentes utilizados para a biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).....	48
FIGURA 5. Distribuição média dos valores de acidez volátil (mg CH ₃ COOH L ⁻¹) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).....	49
FIGURA 6. Distribuição média dos valores de alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹) dos afluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).....	51
FIGURA 7. Distribuição média dos valores de alcalinidade total (mg CaCO ₃ L ⁻¹) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).....	51
FIGURA 8. Variações da temperatura ambiente (°C) durante o período de condução do experimento de biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).....	54
FIGURA 9. Distribuição da produção diária de biogás (m ³) resultante da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de	

bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina
bruta loira (DBL+GL) 61

FIGURA 10. Variações dos teores de metano (CH_4) no biogás resultante da biodigestão
anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de
bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina
bruta loira (DBL+GL) 63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AT = Alcalinidade Total

atm = atmosfera

AV = Acidez Volátil

Aw = clima tropical com inverno seco

C = carbono

CEMPEQC = Centro de Monitoramento e Pesquisa de Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados

CH₄ = metano

CO₂ = dióxido de carbono

Cwa = clima subtropical de inverno seco e verão quente

°C = graus Celsius

DBL = Dejetos de Bovinos Leiteiros

EPA = Environmental Protection Agency

ETE = Estação de Tratamento de Esgoto

g = gramas

GB = Glicerina Bruta

GL = Glicerina Bruta Loira

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo

H₂ = hidrogênio

H₂O = água

H₂S = Sulfeto de Hidrogênio ou Ácido Sulfídrico

HP = Horse Power (medida de potência)

K = Kelvin

K₂O = óxido de potássio

kcal = quilocaloria

kg = quilogramas

kJ = quilojoule

kWh = quilowatt-hora

L = litro

m^2 = metro quadrado

m^3 = metro cúbico

mg = miligrama

mL = mililitro

MO = Matéria Orgânica

MONG = Matéria Orgânica Não Glicerol

N = nitrogênio

P_2O_5 = óxido de potássio

pH = Potencial Hidrogeniônico

PVP = Policloreto de Vinila

% = porcentagem

ST = Sólidos Totais

ST adic. = Sólidos Totais adicionados

SV = Sólidos Voláteis

SV adic. = Sólidos Voláteis adicionados

TRH = Tempo de Retenção Hidráulica

RESUMO

A glicerina bruta é um resíduo da produção de biodiesel de baixo valor agregado, no entanto, possui alto teor de carbono e potencial para produzir bons resultados se co-digerida de maneira anaeróbia com um material rico em nitrogênio como os dejetos de animais. Sendo assim, objetivou-se com este trabalho avaliar a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros e dois tipos de glicerina bruta: bruta e bruta loira, em biodigestores anaeróbios operados em sistema semi-contínuo, sob delineamento experimental inteiramente casualizado com cinco repetições por tratamento, sendo DBL – dejetos de bovinos leiteiros + água; DBL+GB – dejetos de bovinos leiteiros + glicerina bruta + água; DBL+GL – dejetos de bovinos leiteiros + glicerina bruta loira + água. As cargas diárias foram iniciadas tanto no DBL+GB como no DBL+GL com 1,25% de glicerina bruta passando em seguida para 2,5; 5; 7,5, 10, 15 e 20%; os aumentos nas porcentagens foram graduais e realizados a cada 30 dias, sendo este o TRH estabelecido. Os parâmetros avaliados foram: pH, acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT), relação AV/AT, temperatura, reduções dos teores de sólidos totais (ST) e de sólidos voláteis (SV), produção de biogás/dia, teor de metano (CH₄), potencial de produção de biogás por quilograma: de substrato (m³ kg⁻¹ subst.), de sólidos totais adicionados (m³ kg⁻¹ST adic.), de sólidos voláteis adicionados (m³ kg⁻¹ SV adic.) e de dejetos de bovinos leiteiros (m³ kg⁻¹ dej.), teores de

nitrogênio, fósforo, potássio, carbono, matéria orgânica e relação carbono/nitrogênio. Para a análise dos dados foi utilizado o teste de comparação de médias “Least Square Means” ($p < 0,05$). Os tratamentos DBL+GB e DBL+GL apresentaram maior produção de biogás/dia em relação ao DBL em todas as porcentagens de glicerina bruta testadas. Os teores de CH_4 foram satisfatórios e sempre superiores a 59%, em todos os tratamentos. As reduções de ST e SV do DBL foram menores que do DBL+GB e do DBL+GL, sendo que nestes acompanharam os aumentos nas quantidades de glicerina bruta. Os potenciais de produção de biogás variaram conforme o parâmetro analisado: por kg de substrato e por kg de dejetos foram superiores no DBL+GB e no DBL+GL; por kg de ST adic. e SV adic., com exceção do período com adição de 1,25% de glicerina bruta, o DBL+GB e o DBL+GL apresentaram resultados inferiores ao DBL. As análises de AV, AT e relação AV/AT dos efluentes mostraram resultados dentro dos esperados para o DBL; o DBL+GB apresentou aumentos concomitantes na AV e na AT, o que equilibrou a relação AV/AT, já o DBL+GL teve acréscimos na AV e queda na AT, o que desbalanceou a relação AV/AT ocasionando a acidificação do sistema com queda do pH para 6,0 com 20% de glicerina bruta. Conclui-se que a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros com até 20% de glicerina bruta acumulada de forma gradual acarreta aumento na produção de biogás, contudo, o acréscimo de até 2,5% proporcionou os melhores resultados, independente da glicerina bruta utilizada.

Palavras-chave: biodigestor anaeróbio, sistema de abastecimento semi-contínuo, produção de biogás, benefícios ambientais.

ANAEROBIC CO-DIGESTION OF CATTLE MANURES AND TWO DIFFERENT TYPES OF CRUDE GLYCERIN. Botucatu, 2013. 92 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: FERNANDA BERTOZZO

Adviser: JORGE DE LUCAS JÚNIOR

SUMMARY

Crude glycerin is a waste from biodiesel production with a low added value, however, it has a high carbon content and potential to produce good results if it is co-digested with a rich nitrogen material as animal manures. This way, the aim of this study was the co-digestion evaluation of dairy cattle manures and two types of crude glycerin: crude and blonde crude, in anaerobic digesters operated in semi-continuous system, under experimental design entirely randomized with 5 repetitions for each treatment, DBL – dairy cattle manures + water; DBL+GB - dairy cattle manures + crude glycerin + water; DBL+GL - dairy cattle manures + blonde crude glycerin + water. Daily loads were initiated both in DBL+GB and DBL+GL with 1,25% of crude glycerin and then rising to 2,5; 5; 7,5, 10, 15 and 20%; increases in percentages were made gradually and every 30 days. The parameters assessed were: pH, volatile fatty acids (VFA), total alkalinity (TA), VFA/TA ratio, temperature, removal of total solids (TS) and volatile solids (VS), biogas production, methane rate (CH_4), potential of biogas production per kilogram: of substrate ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ subst.), total solids added ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ TS add.), volatile solids added ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ VS add.) and dairy cattle manures ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ dej.), nitrogen, phosphorus, potassium, carbon and organic matter content and carbon/nitrogen ratio. Least Square Means statistics was used to analyze the data ($p < 0,05$). DBL+GB and DBL+GL treatments provided increments in biogas production in relation to DBL in all crude glycerin percentages tested. CH_4 contents have been satisfactory and always above 59%, in all treatments. The ST and VS removals from DBL were less than DBL+GB and DBL+GL, and in these, increases in crude glycerin quantities accompanied. Potentials of biogas production varied according to the analyzed parameter: per kg of substrate and per kg of manures were higher in DBL+GB and in DBL+GL; per kg of TS add. And VS add., exception in the period with 1,25% crude glycerin addition, DBL+GB and DBL+GL presented lower results than

DBL. VFA, TA and VFA/TA ratios analysis from the effluents showed DBL expected results; DBL+GB presented concurrent increases in VFA and TA, which balanced VFA/TA ratio, while DBL+GL increased in VFA and declined in TA, which unbalanced the VFA/TA ratio resulting in the system acidification with pH falling to 6,0 with 20% of crude glycerin. It is concluded that co-digestion of dairy cattle manures up to 20% of crude glycerin is possible and brings increases in biogas production, however, addition up to 2,5% provided better results, independent of the crude glycerin used.

Keywords: anaerobic digester, semi-continuous system, biogas production, environmental benefits.

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da repercussão de temas envolvendo responsabilidade ambiental e desenvolvimento sustentável, surgiram novas cobranças e incentivos para a criação e uso de tecnologias com menor poder de impacto sobre o meio ambiente. A partir de então foi intensificada a busca por fontes alternativas e renováveis de energia, fato que posicionou os biocombustíveis no centro das atenções, assim começou-se a falar em biodiesel.

O biodiesel é um combustível que pode ser chamado de ecológico por ser oriundo de fonte renovável, além de ser um produto biodegradável, não tóxico, sendo que sua queima, quando comparada a do diesel mineral, resulta em menor emissão de monóxido de carbono, óxido de enxofre, material particulado e hidrocarbonetos totais.

A produção do biodiesel pode ser realizada por diferentes processos, sendo bastante empregado o de transesterificação, que é caracterizado por uma série de reações químicas envolvendo como matéria-prima principal um óleo ou gordura de origem vegetal, animal ou mesmo residual, um álcool - sendo mais comum o metanol ou o etanol - e um catalisador que pode ser básico (mais utilizado), ácido, ou enzimático (pouco utilizado devido ao custo elevado e por ainda ser objeto de pesquisas). O produto resultante da reação, após decantação ou centrifugação, apresenta-se dividido em duas fases: na camada superior

encontra-se o biodiesel e na inferior a chamada glicerina bruta, a qual contém glicerol e diversos contaminantes, entre os quais se podem citar resíduos do álcool e do catalisador utilizados no processo, bem como produtos formados durante a reação química de transesterificação como sabões, água, biodiesel (éster) e outras impurezas.

A glicerina quando pura, neste caso mais conhecida como glicerol, é uma matéria-prima de alto valor agregado com aplicações em diversos setores. No entanto, a glicerina oriunda da produção de biodiesel, por conter inúmeras impurezas, por isso denominada bruta, não atende às exigências para que possa ser considerada um produto de alto valor comercial; para atender tais exigências necessita de purificação, sendo este um processo caro e complexo.

Levando-se em conta a grande quantidade de glicerina bruta disponível no mercado e também o preço em queda devido à grande oferta, a purificação torna-se economicamente inviável, principalmente para as indústrias de pequeno e médio porte, o que torna subproduto passível de causar prejuízos para a indústria produtora do biodiesel ou até mesmo para o meio ambiente no caso de ser depositada em lugar inadequado e sem o devido tratamento.

Dessa problemática surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias de baixo custo que visem tratamento e valorização deste subproduto que já pode ser considerado um resíduo. Uma tecnologia que apresenta grande potencial é a biodigestão anaeróbia por ser capaz de tratar o material e gerar produtos com valores agregados como, por exemplo, o biogás - gás rico em metano (altamente inflamável) que pode ser utilizado como fonte alternativa de energia, e o biofertilizante - produto que pode ser empregado na agricultura como adubo natural reduzindo a dependência do produtor em relação às indústrias de fertilizantes sintéticos e proporcionando a diminuição de custos e impactos ambientais.

Os biodigestores anaeróbios têm sido bastante empregados para o tratamento de resíduos, incluindo dejetos de animais, lodos de estações de tratamento de esgotos e até resíduos industriais. É uma maneira eficiente de tratar quantidades consideráveis de resíduos, reduzindo o poder poluente e os riscos sanitários advindos dos mesmos.

Como a glicerina bruta apresenta em sua composição alto teor de carbono facilmente degradável (devido ao glicerol) e poucos nutrientes, incluindo o nitrogênio, sua biodigestão só será possível se forem adicionados os nutrientes que faltam, o

que aumentará os gastos encarecendo o processo. Uma opção mais vantajosa é a inclusão de outro resíduo que contenha além de elevado teor de nitrogênio, outros elementos necessários ao desenvolvimento dos microrganismos e desta forma realizar uma co-digestão, que pode ser definida como a biodigestão anaeróbia simultânea de dois ou mais materiais diferentes, constitui-se numa técnica que vem sendo estudada em diversos países, inclusive para o tratamento e aproveitamento da glicerina bruta.

No Brasil, o desenvolvimento da bovinocultura leiteira proporciona a produção de grandes quantidades de dejetos, os quais constituem um fator de relevada importância devido ao potencial poluente que podem representar se dispostos de maneira inadequada no meio ambiente. O manejo adotado neste tipo de bovinocultura, o confinamento, facilita a manipulação dos dejetos gerados que podem ser tratados pelo processo de biodigestão anaeróbia. Os dejetos de bovinos apresentam grande potencial energético e não costumam apresentar problemas relacionados à deficiência de nutrientes, já os tendo normalmente em quantidades mais que suficientes para o desenvolvimento dos microrganismos (MARCHAIM, 1992). Ademais, são ricos em nitrogênio, elemento essencial para a biodigestão anaeróbia.

Com base nas informações apresentadas, e nos resultados constatados em pesquisas, pode-se afirmar que a co-digestão anaeróbia da glicerina bruta com dejetos de bovinos é passível de fornecer bons resultados, levando-se em conta que os resíduos têm aptidão para serem digeridos juntos. No entanto, o maior entrave é que bons resultados só foram obtidos quando adicionadas pequenas quantidades de glicerina bruta, sendo que maiores porcentagens inibiram os microrganismos responsáveis pela biodigestão anaeróbia. Como a intenção é reaproveitar grandes volumes do resíduo para geração de biogás, optou-se por testar a aclimação dos microrganismos ao resíduo adicionando-o inicialmente aos biodigestores em pequenas quantidades que foram aumentadas progressivamente até o máximo de 20%.

Sendo assim, objetivou-se com este trabalho avaliar a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros e dois diferentes tipos de glicerina bruta adicionados em proporções crescentes e graduais em biodigestores anaeróbios semi-contínuos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel e a glicerina bruta

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel instituído pelo Governo Federal Brasileiro, mediante a Lei número 11.097 de 13 de janeiro de 2005, adicionou a participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, assim foi estabelecido o uso de biodiesel misturado ao óleo diesel em proporções crescentes, sendo a indicação inicial de 2%.

A partir de 2008, a adição do biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a adição foi de 2%; entre julho do mesmo ano e junho de 2009 foi de 3%, e ainda em 2009, entre julho e dezembro, foi de 4%. Desde janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel (ANP, 2012), e está sendo discutida desde o início de 2013 a possibilidade da adição de 7% (BRASILAGRO, 2013).

O biodiesel é um combustível composto por alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (ANP, 2012). Sua produção comumente é realizada por meio de uma reação química denominada

transesterificação, que consiste na reação de um triglicerídeo (um tipo de éster) com um álcool de cadeia curta como agente de alcóolise (mais comumente metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido ou básico, formando outro éster (éster de ácido graxo de cadeia longa) como principal produto e glicerina bruta como subproduto (FELIZARDO et al., 2006; MENEGHETTI et al., 2013). Este processo fornece um sistema bifásico, sendo uma fase não polar de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e outra mais densa constituída de glicerol e outros componentes residuais do processo (Figura 1). Após decantação e separação, o biodiesel é purificado por um processo de lavagem com água para retirar resíduos de glicerina livre e outros contaminantes (NOUREDDINI, 2001).

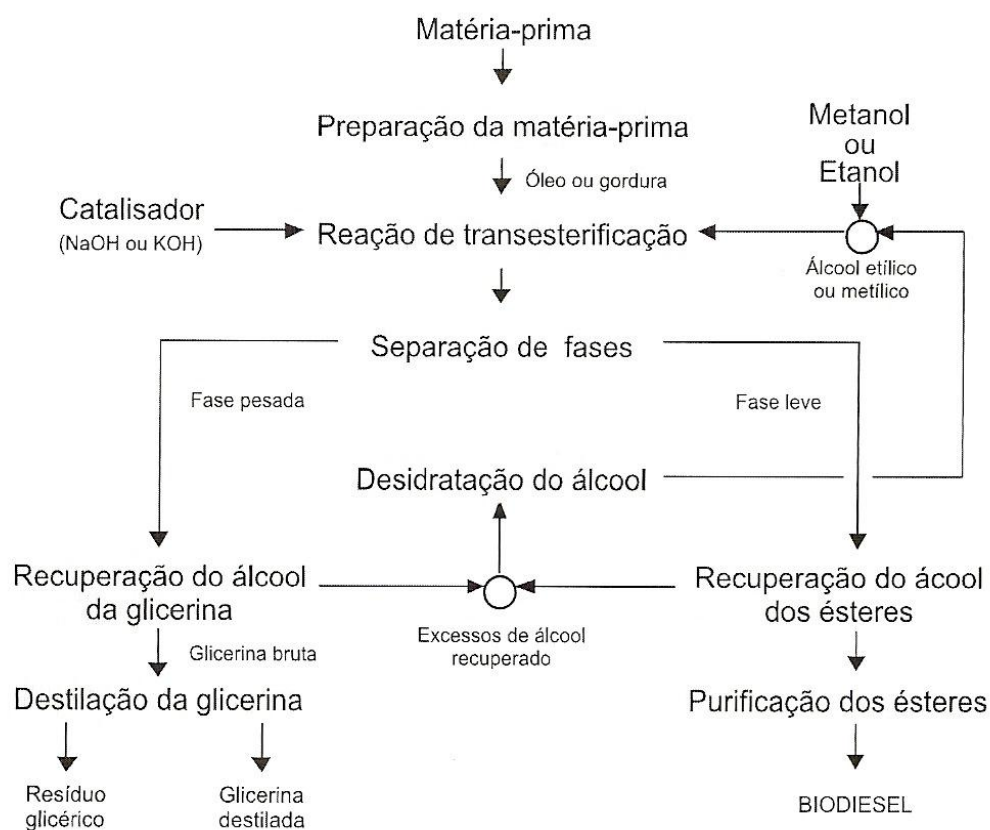


Figura 1. Fluxograma básico da reação química de transesterificação (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006).

Para as indústrias responsáveis pela produção de biodiesel, a glicerina bruta gerada durante a transesterificação trouxe como desafio o que fazer com o material que, segundo Yazdani e Gonzalez (2007), deixou de ser considerado um valioso co-produto para se

transformar em um resíduo de difícil e custosa disposição. É importante destacar que para cada cem litros de biodiesel produzidos são gerados, aproximadamente, dez litros de glicerina bruta (SANTIBÁÑEZ et al., 2011), a qual possui baixo teor de pureza.

De acordo com Hájek e Skopal (2010), a glicerina bruta é composta por glicerol e muitas outras substâncias químicas como água, sais orgânicos e inorgânicos, pequenas frações de ésteres e álcool, traços de glicerídeos e corantes vegetais. Os autores ainda afirmam que esta composição depende do processo de transesterificação e das condições de produção do biodiesel, mas a concentração do glicerol, usualmente, está entre 30 e 60%.

Segundo Kocsisová e Cvengos (2006), a glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação que utilizou metanol como álcool e um catalisador básico, apresenta em sua composição: de 50 a 60% de glicerol, de 12 a 16% de bases sob a forma de sabões, 15 a 18% de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel), de 8 a 12% de metanol, e 2 a 3% de água e outras impurezas. De acordo com Thompson e He (2006 apud SANTIBÁÑEZ et al., 2011) a glicerina bruta também pode conter uma variedade de elementos, tais como cálcio, magnésio, fósforo e enxofre. Vale ressaltar que existem variações dos teores apresentados por Kocsisová e Cvengos (2006), sendo apenas um exemplo dentre muitos.

A qualidade da glicerina bruta pode ser melhorada com o tratamento com ácidos fortes (hidrólise ácida) resultando em aumento no teor de glicerol, ficando entre 78 e 82% (KOCISOVÁ e CVENGOS, 2006).

Segundo Costa (2008) e Oliveira et al. (2011), na indústria de biodiesel podem ser obtidos basicamente quatro tipos de glicerina:

- glicerina bruta: obtida logo após a separação do biodiesel. Apresenta baixo teor de glicerol, entre 40 e 70%, grandes quantidades de impurezas como álcool, catalisadores, ácidos graxos, sabões e água; o pH normalmente é elevado, sendo superior a 12;

- glicerina bruta loira: é a glicerina bruta que teve removidos, por meio de tratamento, os ácidos graxos, os sabões e o excesso de álcool; apresenta o teor de glicerol entre 75 e 85%, sendo o restante constituído de água e sais; o valor do pH fica entre 5 e 6. É o principal tipo de glicerina obtido atualmente nas indústrias de biodiesel;

- glicerina grau farmacêutico (grau USP): trata-se da glicerina bruta loira após sofrer bidestilação a vácuo e tratamento com absorventes. O teor de glicerol é

superior a 99%. Pode ser aplicada nos setores de cosméticos, higiene pessoal, medicamentos e fumo;

- glicerina grau alimentício (*food grade*): completamente isenta de impurezas, contém 100% de glicerol.

A estrutura molecular da glicerina pura também denominada glicerol está na Figura 2.

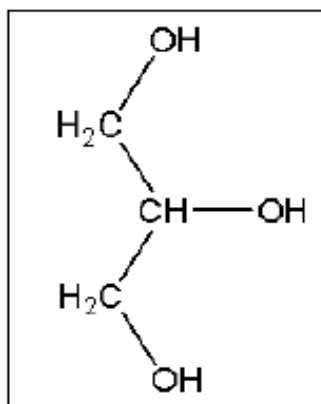


Figura 2. Estrutura molecular do glicerol (BAILEY e HUI, 1996).

Weber (1993 apud BENDER, 1999) relata que uma indústria de biodiesel construída em 1990 e localizada no município de Aschach, Áustria, investiu cerca de 30% de seu capital total na construção de uma planta para purificação da glicerina bruta. No Brasil, Costa (2008) calcula um custo de 20% do valor da instalação da usina.

Silveira (2007) afirma que empresários brasileiros estudam a possibilidade de instalar equipamentos a fim de purificar o resíduo com o objetivo de fornecê-lo ao mercado das indústrias farmacêutica, alimentícia ou cosmética. No entanto, a grande problemática é que o processo de purificação da glicerina bruta é oneroso e complexo.

Assim sendo, técnicas alternativas para o tratamento deste resíduo têm sido alvo de pesquisas, tendo em vista que, se não tiver um destino adequado, a glicerina bruta pode constituir um grande problema econômico e ambiental.

O maior temor segundo Costa (2008), é que a glicerina bruta seja descartada de maneira irresponsável no meio ambiente. Em contato com a água, o resíduo se transforma em um tipo de sabão que, por ser insolúvel, se precipita dificultando a oxigenação.

Pesquisadores estão analisando a viabilidade do uso da glicerina na sua forma bruta, sem necessitar purificação, pois se sabe que a purificação para os grandes volumes gerados é insustentável.

Existem estudos sugerindo os mais diversos usos e reaproveitamentos para o resíduo, entre eles está o tratamento por meio da biodigestão anaeróbia.

2.2 O processo de biodigestão anaeróbia

A biodigestão anaeróbia é um processo que ocorre naturalmente no meio ambiente e é realizado por microrganismos que, na ausência de oxigênio, convertem matéria orgânica em biogás. Esse fenômeno ocorre, por exemplo, em pântanos, aterros sanitários e nos intestinos dos animais (WOHLGEMUT, 2009).

Para Hills (1980), a biodigestão anaeróbia é um processo biológico natural e eficiente para o tratamento de grandes quantidades de resíduos orgânicos, sendo capaz de reduzir o poder poluente e os riscos sanitários destes.

Entre as inúmeras vantagens do processo de biodigestão anaeróbia está a possibilidade da utilização do gás liberado durante o processo, denominado biogás, o qual é composto principalmente por metano e pode ser utilizado como fonte alternativa de energia. Também se pode reaproveitar o biofertilizante, que é o substrato que já sofreu a biodigestão anaeróbia e que pode ser empregado como insumo agrícola (FORESTI, 1994).

Para que a biodigestão anaeróbia ocorra de forma controlada e que seja possível o aproveitamento dos benefícios dela resultantes como, por exemplo, a captação do biogás e do biofertilizante, foi projetado um equipamento denominado de digestor ou biodigestor que simula o que acontece naturalmente no meio ambiente. Trata-se de um recipiente hermeticamente fechado que possibilita que todo o processo ocorra na ausência de oxigênio (DIESEL et al., 2002), por isso a denominação biodigestor “anaeróbio”.

Os biodigestores anaeróbios podem ser divididos conforme o sistema de funcionamento, ou melhor, a regularidade das cargas e descargas do material orgânico, em: sistema batelada ou de fluxo não contínuo, de fluxo semi-contínuo e de fluxo contínuo.

No sistema batelada a matéria orgânica é depositada no biodigestor de uma só vez, e seu esvaziamento é realizado ao final do processo de decomposição anaeróbia,

ou seja, com o término da produção de biogás e consequente estabilização do substrato. A produção de biogás não é constante (OLIVEIRA, 2001) e para solucionar este problema, Marchaim (1992) aconselha que sejam instalados vários biodigestores e que estes sejam postos em operação em épocas diferentes, assim, enquanto uns estiverem produzindo o máximo de biogás, outros estarão ou na fase de aclimatação ou na de declínio.

De acordo com Costa (2009), o sistema batelada é indicado para o tratamento de materiais que são disponíveis somente em determinadas épocas do ano. Pode ser utilizado para o tratamento de resíduos com altas concentrações de sólidos sendo, neste caso, empregada a denominação “fermentação seca” (MARCHAIM, 1992).

Nos biodigestores que apresentam o sistema de fluxo semi-contínuo, a alimentação (carga) é realizada em intervalos regulares de tempo, sendo normalmente diária (a cada vinte e quatro horas) e em quantidades constantes.

No sistema de fluxo-contínuo, a alimentação e a retirada do material orgânico são feitos de forma contínua, ou seja, vinte e quatro horas por dia, sem interrupções. Esse tipo de sistema não é empregado no meio rural, sendo mais comum em indústrias.

Tanto os biodigestores que apresentam sistema de fluxo semi-contínuo como os de fluxo contínuo, possuem uma caixa de entrada ou de carga onde a matéria orgânica é depositada (afluente) e uma caixa de saída ou de descarga pela qual sai o efluente ou biofertilizante. Durante a alimentação diária ocorre a movimentação do substrato interno em biodigestão, o que permite maior contato das bactérias com o material a ser biodigerido, bem como evita que a formação de bolhas de gás envolva as bactérias, o que reduz a eficiência do processo.

O mercado apresenta diferentes modelos de biodigestores, sendo os mais conhecidos o chinês, o indiano e o tubular. Cada um deles apresenta sua peculiaridade, que será discutida a seguir, porém, todos objetivam a biodigestão de forma anaeróbia.

O modelo chinês é bastante rústico e, na maioria das vezes, é construído em alvenaria abaixo do nível do solo. A ideia básica é evitar o uso do gasômetro, o qual representa quase cinquenta por cento do preço do biodigestor. No entanto, este modelo apresenta algumas desvantagens, como a variação da pressão com o consumo, vazamentos de gás e possibilidade de pressão negativa (NOGUEIRA, 1992).

O modelo indiano, segundo Coldebella (2006), apresenta-se como um poço que tem a função de tanque digestor e uma campânula flutuante que armazena o biogás produzido pelo substrato em digestão. Antigamente a campânula era feita com ferro, o que ocasionava um aumento no custo de instalação; nos dias de hoje, o ferro pode ser substituído por fibra, plástico ou manta de PVC, reduzindo o investimento inicial.

O modelo de biodigestor mais empregado atualmente no meio rural é o de fluxo tubular. Trata-se de um modelo tipo horizontal, que apresenta a largura maior que a profundidade, o que possibilita maior exposição ao sol e grande produção de biogás (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008). Esse modelo é indicado para regiões onde o lençol freático é mais superficial. A cúpula é confeccionada em material plástico flexível que se infla conforme ocorre a produção de biogás.

De acordo com Nagamani e Ramasamy (1999) e Robra (2006), em um biodigestor anaeróbio a decomposição do substrato e a formação do biogás ocorrem em etapas que podem ser divididas didaticamente para maior entendimento. Na Tabela 1 é possível visualizar estas etapas de maneira resumida.

Tabela 1. Resumo das etapas da biodigestão anaeróbia (EDER e SCHULZ, 2007 apud BACKES, 2011).

Etapas	Processo químico	Produtos intermediários	Tipo de bactéria
1	Hidrólise	açúcares simples aminoácidos ácidos graxos	Bactérias anaeróbias facultativas (bactérias hidrolíticas)
2	Acidogênese	ácidos graxos de cadeia curta CO ₂ H ₂ álcoois	Bactérias formadoras de ácidos (bactérias fermentativas)
3	Acetogênese	ácido acético CO ₂ H ₂	Bactérias formadoras de ácido acético (bactérias acetogênicas)
4	Metanogênese	CH ₄ CO ₂ H ₂ O H ₂ S N ₂	Bactérias formadoras de metano (bactérias metanogênicas)

Na primeira etapa, a hidrólise, os polímeros complexos são convertidos em compostos solúveis mais simples que podem, ainda nesta fase, serem

hidrolisados em monômeros que serão utilizados na próxima etapa (METCALF e EDDY, 2003). As cadeias longas de biomoléculas são decompostas (quebradas) pelas reações com a água e com a influência de enzimas secretadas pelas bactérias fermentativas em produtos solúveis e monômeros de cadeia curta. Os lipídios, por exemplo, são transformados em ácidos graxos, as proteínas são convertidas em aminoácidos, os polissacarídeos em monossacarídeos, e os ácidos nucleicos em purinas e pirimidinas (PUCHAJDA, 2006). A hidrólise pode ter sua velocidade negativamente afetada se o material orgânico utilizado no processo de biodigestão anaeróbia apresentar alta concentração de sólidos. As bactérias responsáveis por essa etapa são encontradas em grande número no substrato, podendo ser encontradas até duzentos milhões em um (1) miligrama, têm como características principais o fato de não serem exigentes e se multiplicarem rapidamente, não necessitando muitos cuidados (SGANZERLA, 1983).

As etapas seguintes, a acidogênese e a acetogênese, são realizadas por diferentes tipos de bactérias que, como as da primeira etapa, se multiplicam rapidamente e são pouco exigentes (SGANZERLA, 1983). De acordo com Aquino e Chernicharo (2005) e Puchajda (2006), as bactérias acidogênicas convertem os ácidos graxos, açúcares e aminoácidos em ácidos orgânicos (principalmente acético, propiônico e butírico), álcoois, cetonas, dióxido de carbono e hidrogênio. Então, os ácidos orgânicos e os demais produtos formados são metabolizados pelas bactérias acetogênicas em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio (EPA, 2006).

Na metanogênese, última etapa da biodigestão anaeróbia, ocorre a formação do gás metano a partir da redução do acetato e do hidrogênio pela ação das bactérias metanogênicas, que são extremamente sensíveis e se reproduzem de maneira bastante lenta. Segundo Stams (1994 apud AUGUSTO, 2007), as bactérias metanogênicas podem ser divididas em decorrência da afinidade entre o substrato e a produção de metano em: metanogênicas acetoclásticas, que são aquelas que utilizam o acetato; e metanogênicas hidrogenotróficas, utilizadoras de hidrogênio.

Gottschalk (1986) relata que as etapas da biodigestão anaeróbia são realizadas por diferentes microrganismos que produzem vários subprodutos. Os subprodutos liberados pelos microrganismos que atuam na primeira etapa são acumulados temporariamente no biodigestor servindo como substrato para o desenvolvimento do grupo de microrganismos que será responsável pela etapa seguinte, isso ocorre devido à relação sinérgica que esses

organismos têm uns com os outros, e assim, formam uma “cadeia alimentar anaeróbia”, que termina normalmente com a produção de gás metano.

O processo de biodigestão anaeróbia só funcionará de maneira satisfatória se todos os grupos de bactérias citados estiverem em equilíbrio e em condições favoráveis, sendo que qualquer alteração nesses fatores pode provocar inibição ou colapso no sistema. Como exemplo, a diminuição ou mesmo a ausência das atividades das bactérias acetogênicas e metanogênicas provocará o acúmulo das concentrações de ácidos orgânicos, pois são as bactérias acetogênicas que consomem esses ácidos e liberam compostos para que as metanogênicas produzam metano; se essa etapa ocorre de maneira ineficiente, a consequência é a acidificação do meio que pode ser seguida ou não da paralisação do sistema, dependendo da intensidade da acidificação e do emprego de medidas corretivas (POULSEN, 2003).

Wohlgemut (2009) relata que a chave para se ter um reator estável e uma população bacteriana saudável é a certeza de que as reações permanecem em equilíbrio. Em condições estáveis, a maior parte do material hidrolisado é convertida em substratos metanogênicos que podem ser utilizados de forma eficiente para a produção de gás metano, resultando no aumento de seu teor no biogás.

Vários fatores podem interferir no processo de biodigestão anaeróbia, dentre os quais se incluem: temperatura, composição do substrato, presença de elementos tóxicos, teor de sólidos, potencial hidrogeniônico (pH), relação carbono/nitrogênio (C/N), tempo de retenção hidráulica (TRH), entre outros.

2.2.1 Fatores que influenciam o processo de biodigestão anaeróbia

2.2.1.1 Temperatura

De acordo com Lucas Júnior (1987), a temperatura exerce influência sobre a velocidade do processo de biodigestão anaeróbia, sendo comum dividi-la em três faixas: termofílica (entre 50 e 70 °C), mesofílica (de 20 a 45 °C) e psicofílica (abaixo de 20 °C).

Poulsen (2003) relata que a maior parte das pesquisas envolvendo a biodigestão anaeróbia está relacionada a processos conduzidos na faixa mesofílica, mas nos últimos anos o uso de sistemas termofílicos tornou-se bastante comum. Em relação aos sistemas psicofílicos, o autor afirma que raramente são empregados.

O processo ocorre de maneira satisfatória quando as temperaturas estão na faixa mesofílica entre 35 e 37 °C. No entanto, a velocidade da biodigestão é maior em temperaturas termofílicas, além de que, nesta faixa a eliminação de microrganismos patogênicos e a degradação dos ácidos graxos de cadeia longa são mais eficientes e a quantidade de biomassa requerida para produção de metano é reduzida (POULSEN, 2003). Nogueira (1992) afirma que a taxa de produção de metano dobra a cada aumento de 10 a 15 °C na temperatura.

O maior entrave em se utilizar um processo de biodigestão na faixa termofílica são os custos com sistemas de aquecimento, a maior sensibilidade das bactérias termofílicas a alterações bruscas de temperatura e o aumento do risco de inibição pela amônia (SOUZA, 1984; POULSEN, 2003).

2.2.1.2 Composição do substrato e elementos tóxicos

Para que o biodigestor funcione corretamente e apresente características propícias para o desenvolvimento dos microrganismos, a presença no substrato de alguns nutrientes como nitrogênio, fósforo, carbono e enxofre, além dos micronutrientes, é de extrema importância. Existem também alguns elementos que até determinada concentração funcionam como estimulantes, mas em concentrações elevadas podem tornar-se inibitórios (Tabela 2) ou mesmo tóxicos, fato que reforça a importância em se trabalhar com substratos equilibrados em relação aos nutrientes (LUCAS JÚNIOR, 1987).

Tabela 2. Níveis de inibição do processo de biodigestão anaeróbia para os elementos: sódio, potássio, cálcio e magnésio, em g L⁻¹ de substrato (adaptada de MCCARTY, 1964).

Elementos	Concentração ideal	Inibição moderada	Inibição elevada
Sódio	0,1 – 0,2	3,5 – 5,5	8,0
Potássio	0,2 – 0,4	2,5 – 4,5	12,0
Cálcio	0,1 – 0,2	2,5 – 4,5	8,0
Magnésio	0,075 – 0,15	1,0 – 1,5	3,0

Apesar da grande importância do nitrogênio na forma de amônia para a manutenção da capacidade de tamponamento do processo de biodigestão anaeróbia, quando em excesso, este pode se tornar um fator inibidor. McCarty e McKinney (1961b) relatam que a presença de amônia em altas concentrações pode causar a paralisação do processo por ser tóxica às bactérias metanogênicas.

Segundo Marchaim (1992) e Mata-Alvarez et al. (2000), as concentrações da amônia ionizada ou íon de amônia (NH₄⁺) e amônia livre (NH₃) estão relacionadas ao pH, e em valores elevados de pH, a forma NH₃ prevalece, e é mais inibitória que a forma ionizada NH₄⁺. Para Wohlgemut (2009), a biodigestão anaeróbia pode ser inibida quando a concentração de NH₃/NH₄⁺ torna-se demasiada elevada no biodigestor.

Altas concentrações de NH₃/NH₄⁺ são comuns em dejetos de animais, especialmente devido à degradação de proteínas e ureia.

Existem vários produtos e compostos que podem causar problemas de inibição e toxicidade nos biodigestores, entre os quais se podem citar detergentes, antibióticos, sais de metais pesados, como cobre e zinco, clorofórmio, desinfetantes e pesticidas (NOGUEIRA, 1992).

É importante esclarecer a diferença entre inibição e toxicidade em um sistema de biodigestão anaeróbia. A inibição é uma alteração reversível dos parâmetros cinéticos das bactérias envolvidas no processo, pode ser provocada por substâncias presentes no substrato ou por produtos intermediários ou finais da degradação. Já a toxicidade é um processo irreversível onde a eficiência da degradação do substrato decai devido à morte das bactérias e só poderá ser compensada pelo crescimento de novas bactérias (BISCHOFBERGER et al., 2005 apud BACKES, 2011).

Ainda em relação aos problemas provocados relacionados à presença de elementos tóxicos em biodigestores, Nogueira (1992) descreve que os biodigestores com

menores capacidades são os mais susceptíveis; contudo, se houver uma prévia aclimatação adicionando-se os materiais tóxicos aos poucos, em proporções crescentes, maior tolerância pode ser obtida. O autor ainda relata que em diferentes experimentos, foi comprovado que as bactérias metanogênicas conseguiram metabolizar materiais bastante agressivos como acetona e fenol quando houve adição gradual destes produtos nos biodigestores. Em concordância, Souza (1984) afirma que grandes cargas de compostos tóxicos ocasionam maiores danos do que a mesma concentração acumulada de forma gradual, devido ao maior período para a aclimatação dos microrganismos.

Em relação ao substrato, o tipo e a composição do mesmo influenciam diretamente o rendimento de biogás. O potencial do material de abastecimento pode ser medido com base no teor de sólidos totais e voláteis. Dejetos de animais que possuem alta concentração de água e frações recalcitrantes, ou seja, que não podem ser biodegradadas, apresentam menor rendimento em metano em relação a materiais orgânicos facilmente degradáveis. A produção de metano a partir de dejetos de animais está na faixa de 0,1 a 0,4 m³ de CH₄ por kg⁻¹ de sólidos voláteis, sendo que os dejetos de suínos tem maior rendimento em metano do que os de bovinos devido ao fato de os primeiros possuírem mais proteínas e lipídios, menos lignina e carbono lentamente degradável (BOE, 2006).

A adição no biodigestor de compostos orgânicos facilmente degradáveis pode criar um desequilíbrio e dificultar a atividade microbiana. Por exemplo, moléculas orgânicas de cadeia longa, como os lipídios, em concentrações elevadas podem resultar em rápida reação de hidrólise seguida de excesso de produção e acumulação de ácidos orgânicos, uma vez que estes não poderão ser consumidos com velocidade suficiente nas reações subsequentes. Para McCarty (1964) esses compostos podem funcionar no início como um estímulo para os microrganismos, seguido de um ponto ótimo de desenvolvimento e, então, verifica-se um decréscimo na medida em que a concentração é aumentada. Esta situação pode inibir as bactérias metanogênicas. No entanto, um biodigestor que foi aclimatado, ou seja, adaptado para esse tipo de material de forma lenta e gradual poderá reagir com um aumento no teor de metano no biogás, devido à conversão da grande quantidade de energia presente nos lipídios (WOHLGEMUT, 2009).

2.2.1.3 Teor de sólidos

De acordo com Poulsen (2003), para que o processo de biodigestão anaeróbia seja otimizado, o material para abastecimento dos biodigestores deve apresentar o teor de sólidos, com base na matéria seca, na faixa entre 3 e 25%. No entanto, o autor ressalta que quando se trata de tratamento de resíduos orgânicos, como os dejetos de animais, o teor de sólidos deve ser menor e ficar entre 3 e 12%, para que não haja problemas de entupimento e ocorra boa mistura do material no biodigestor. Esclarece ainda que o teor de sólidos do material de abastecimento, uma vez determinado, deve ser mantido a fim de evitar problemas de instabilidade no processo de degradação; caso haja necessidade de alteração, esta deve ser feita de forma gradual durante longo período de tempo com o propósito de aclimatar as bactérias à nova condição.

Os teores de sólidos podem ser classificados em sólidos totais e sólidos voláteis. Os sólidos totais correspondem à matéria sólida após a retirada da umidade, já os sólidos voláteis referem-se à fração de material orgânico contida na amostra e, segundo Vieira e Souza (1981), fornecem uma estimativa da quantidade de matéria orgânica presente no substrato.

Os teores de sólidos voláteis do afluente e do efluente do biodigestor podem demonstrar a eficiência do processo, pois quando a eficiência da redução dos sólidos voláteis diminui do afluente para o efluente, pode ser um indicativo de que existe acumulação final de produtos orgânicos que não estão sendo convertidos em biogás (WOHLGEMUT, 2009).

2.2.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH do substrato em biodigestão podem afetar o metabolismo dos microrganismos alterando o equilíbrio químico das reações enzimáticas, chegando, algumas vezes, a destruir as enzimas. O grupo de microrganismos estritamente anaeróbios (bactérias metanogênicas) é o mais sensível em relação ao pH, sendo que a maioria se desenvolve melhor em condições de pH neutro (MARCHAIM, 1992). Speece (1996)

recomenda que a operação do biodigestor anaeróbio ocorra em uma faixa de pH entre 6,5 e 8,2, sem muitas variações, a fim de não prejudicar ou inibir a fase metanogênica.

Nogueira (1992) cita que nos sistemas de biodigestão anaeróbia, as bactérias formadoras de ácidos ou acidogênicas degradam a matéria orgânica produzindo ácidos orgânicos; dessa forma ocorre uma elevação da acidez do meio, ocasionando queda do pH. Então, as bactérias acetogênicas transformam esses ácidos em substratos que serão utilizados pelas metanogênicas para a produção de metano, esse processo eleva o pH e neutraliza o meio. O que também contribui para a elevação do pH é o teor de amônia, que aumenta conforme as proteínas são digeridas. A amônia quando está dissolvida em água apresenta-se bastante alcalina.

Os efluentes de biodigestores em equilíbrio apresentam como ácido principal o ácido acético e pequenas quantidades dos ácidos propiônico, valérico e isovalérico, no entanto, em condições de desequilíbrio ou mesmo colapso, os teores desses últimos apresentam-se aumentados ocorrendo acumulação (NASCIMENTO, 1995). O acúmulo desses ácidos orgânicos, também chamados de ácidos graxos voláteis resulta em queda do pH do meio e inibição ou paralização do processo de biodigestão anaeróbia.

Poulsen (2003) e Wohlgemut (2009) relatam que quando a capacidade de tamponamento, ou seja, quando a alcalinidade do material é elevada, o que é frequente nos dejetos de animais, a acumulação de ácidos orgânicos nem sempre resulta em queda imediata do pH, de modo que a medição do pH não é o melhor indicador de estabilidade.

Os melhores indicadores de que o processo de biodigestão anaeróbia está ou não em equilíbrio devido à quantidade de ácidos orgânicos e à capacidade de tamponamento do substrato, são as análises de acidez volátil, de alcalinidade total e a correlação entre os valores desses parâmetros. Kotzé et al. (1969) afirmam que os valores de pH são inúteis quando empregados individualmente, sendo necessário correlacioná-los com os teores de ácidos voláteis e de alcalinidade.

2.2.1.5 Acidez volátil, alcalinidade e suas correlações

As análises de acidez volátil e de alcalinidade são métodos confiáveis que indicam se a quantidade de ácidos voláteis ou orgânicos produzida está em equilíbrio com

a alcalinidade do sistema. É uma maneira segura de se ter certeza se está ou não ocorrendo a acumulação de ácidos orgânicos sem ter que aguardar variações nos valores de pH, uma vez que, quando o pH apresenta grandes alterações, é que os ácidos orgânicos acumulados já consumiram toda a alcalinidade do meio (BOE, 2006) e o sistema pode estar prestes a entrar em fase de inibição ou mesmo em colapso. Assim, podem-se aplicar medidas corretivas antes mesmo de chegar a um ponto extremo de instabilidade.

A alcalinidade é a capacidade de neutralizar um meio ácido, é a medida da capacidade de tamponamento do meio (KOTZÉ et al., 1969). Segundo Jenkins et al. (1991) está relacionada a todos os componentes capazes de neutralizar ácidos incluindo íons CO_3 (carbonatos), HCO_3 (bicarbonatos) e ácidos orgânicos.

O teste de alcalinidade realizado individualmente não possibilita uma identificação confiável de que o processo está em equilíbrio, pois a alcalinidade pode variar devido a mudanças na composição do material de abastecimento. Por esse motivo, o teste deve ser combinado com medições das concentrações de ácidos orgânicos, já que estes devem estar em equilíbrio com a alcalinidade do sistema (POULSEN, 2003).

O teste de acidez volátil é relativamente simples e tem como finalidade medir a concentração total de ácidos orgânicos no sistema baseando-se na titulação com uma base. Essa análise tem como ponto negativo o fato de não fornecer informações sobre as concentrações dos ácidos de forma individual (POULSEN, 2003).

A relação entre os valores obtidos nas análises de acidez volátil e a de alcalinidade total durante o processo de biodigestão anaeróbia refere-se à capacidade de tamponamento. Quando a concentração de ácidos orgânicos supera a alcalinidade total, que é o potencial natural de neutralização do processo, a consequência é o decréscimo do pH devido ao acúmulo de ácidos orgânicos e, então, a biodigestão é inibida (POHLAND e BLOODWOOD, 1963).

Durante a biodigestão anaeróbia, vários fatores podem ocasionar aumento na concentração de ácidos orgânicos levando à instabilidade do sistema, Amon et al. (2006) citam as sobrecargas orgânicas, Silveira (2009) também relata as sobrecargas orgânicas além de variações de temperatura e presença de elementos tóxicos.

2.2.1.6 Relação Carbono/Nitrogênio (C/N)

O carbono e o nitrogênio são os principais elementos para o desenvolvimento das bactérias anaeróbias, sendo que o primeiro é responsável pelo fornecimento de energia e o segundo contribui para a formação celular. O carbono é consumido, em média, trinta vezes mais rapidamente que o nitrogênio (SGANZERLA, 1983).

Para que o processo de biodigestão ocorra satisfatoriamente, Lucas Júnior (1987) afirma que a relação C/N do material de abastecimento deve estar em torno de 16:1. Relata que biodigestores operados com substratos com baixa relação C/N produzem menores teores de biogás, porém, são altamente tamponados e estáveis. Já os com alta relação C/N, apesar de produzirem maior volume de biogás, tendem a ser instáveis, sendo bastante sensíveis a variações no meio.

Outros autores recomendam relações mais altas, como, por exemplo, Souza (1984) que diz que um substrato ideal deve possuir relação C/N de 30/1; Nogueira (1992) aconselha que não ultrapasse 35/1. Angelidaki et al. (2003) ressaltam que uma relação entre 25 e 32/1 poderá aumentar a produção de metano, a baixa relação tenderá a acumular amônia (NH_3) resultando na inibição de alguns grupos de microrganismos e a alta relação C/N pode ocasionar deficiência de nitrogênio o que, por consequência, reduzirá o crescimento dos microrganismos e a degradação do material.

2.2.1.7 Tempo de retenção hidráulica (TRH)

O tempo de retenção hidráulica ou TRH é o período que um substrato necessita permanecer no biodigestor anaeróbio para que seja degradado de maneira eficiente.

Para os biodigestores em sistema batelada, o TRH compreende o tempo entre o início da operação (abastecimento inicial) e a finalização do processo que se dá quando cessa a produção de biogás. Já para os sistemas semi-contínuos e contínuos, o TRH pode variar de acordo com o volume das cargas. Para Poulsen (2003), o TRH pode ser calculado pela média entre o volume do biodigestor e a taxa de fluxo volumétrico de abastecimento, ou seja, o volume da carga diária.

Se o TRH é muito curto, o material orgânico não será completamente degradado resultando em menores rendimentos de biogás e a possível inibição do processo; se ainda for inferior à taxa de multiplicação das bactérias metanogênicas, poderá ocasionar a lavagem ou o arraste das mesmas, prejudicando o sistema.

O TRH mais longo proporciona, segundo Costa (2009), maiores teores de metano no biogás, ademais, quanto maior o TRH melhor será a eficiência das reduções de coliformes totais e termotolerantes do substrato (ORRICO JÚNIOR et al., 2010).

2.3 Biogás

O biogás é uma mistura gasosa combustível que é produzida durante a biodigestão anaeróbia. De acordo com Nogueira (1992), La Farge (1995) e CETESB [entre 1996 e 2012], o biogás é composto por gás metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e traços de outros gases (Tabela 3).

Tabela 3. Porcentagens médias dos teores de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e outros, encontradas no biogás obtido de processo de biodigestão anaeróbia.

Gás (%)	Fonte *	Fonte **	Fonte ***
CH_4	55 – 75	50 – 80	50 – 70
CO_2	25 – 45	20 - 40	25 – 50
H_2	0 – 3	1 - 3	0 – 1
N_2	0 – 2	0,5 - 3	0 – 7
Outros	0 - 1	1 - 5	0 – 3

Fontes: * Nogueira (1992);

** La Farge (1995);

*** CETESB [entre 1996 e 2012].

O biogás é um gás leve e de baixa densidade que quando comparado ao butano e ao propano apresenta como vantagem menores riscos de explosão, tendo em vista que sua acumulação é bastante difícil. Em contrapartida, a baixa densidade implica em ocupação de volume significativo durante o tempo de armazenamento e, ademais, a liquefação do biogás é dificultada, o que lhe confere desvantagens em relação ao transporte e à utilização (CASSINI, 2003).

Segundo Tchobanoglous (1979), o metano, principal componente do biogás, apresenta elevado potencial energético, podendo atingir valores em torno de 12.000 kcal m³ ou 50.208 kJ m³. Para Cassini (2003), o gás metano é o combustível do biogás, portanto, o poder calorífico deste está estreitamente relacionado à quantidade de metano existente em sua composição.

Lucas Júnior (1987) relata que o gás natural (GLP) possui 88% de metano; essa informação comprova a viabilidade do uso do biogás como substituto do gás natural, já que, segundo o autor, a taxa de metano no biogás pode atingir 75%. Para La Farge (1995) esta taxa pode chegar a 80%.

Em condições normais de produção o biogás não é tóxico, pois apresenta em sua composição baixo teor de monóxido de carbono (inferior a 0,1%). Entretanto, em função das impurezas que contém, trata-se de um gás muito corrosivo, principalmente em virtude da presença do gás sulfídrico que reage com diversos materiais, entre eles o cobre, o latão e o aço (CASSINI, 2003).

A produção de biogás, na maioria das vezes, é expressa em volume de biogás produzido por biodigestor por dia, ou m³ de gás por kg de sólidos voláteis convertidos, ou ainda, em m³ de gás por DQO convertida (CAETANO, 1991; CHERNICHARO, 1997).

Cada metro cúbico de biogás equivale a uma determinada quantidade de outro combustível. Na Tabela 4, estão alguns valores de equivalência energética entre o biogás e outros combustíveis; nota-se que os valores encontrados, por vezes, diferem entre as três fontes pesquisadas, o que pode ser devido a variações na qualidade do biogás utilizado nos estudos.

Tabela 4. Equivalência energética do biogás comparada a outras fontes de energia.

Combustível	Valor equivalente a 1 m ³ de biogás		
	Fonte*	Fonte**	Fonte***
Carvão vegetal (kg ⁻¹)	-	0,80	-
Lenha (kg ⁻¹)	1,50	3,50	1,53
Óleo diesel (L ⁻¹)	0,36	0,55	0,55
Gasolina (L ⁻¹)	0,31	0,61	0,61
Álcool carburante (L ⁻¹)	-	0,80	0,79
Querosene (L ⁻¹)	0,34	0,62	0,58
GLP (kg ⁻¹)	0,40	1,43	0,45
Eletricidade (kWh)	-	0,74	1,43
Carvão mineral (kg ⁻¹)	-	0,74	-
Xisto (kg ⁻¹)	-	4,00	-

Fontes: * Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (1981);

** Nogueira (1992);

*** Lalowski (2004).

O volume de biogás produzido por unidade de peso de matéria orgânica é variável e dependente de diversos fatores. Na Tabela 5, são citados alguns resíduos orgânicos e suas respectivas produtividades.

Tabela 5. Valores de produtividade de biogás (m³) a partir de diferentes resíduos orgânicos (NOGUEIRA, 1992).

Material	Produtividade (m ³ kg ⁻¹)
Esterco bovino (fresco)	0,04
Esterco de galinha (seco)	0,43
Esterco suíno (seco)	0,35
Resíduo vegetal (seco)	0,30

A quantidade e a composição do biogás produzido estão intimamente ligadas à carga orgânica do afluente e podem demonstrar se o funcionamento do biodigestor está em equilíbrio. Caso o biodigestor sofra uma sobrecarga de material orgânico, inicialmente poderá responder com um aumento repentino da produção de biogás seguido de uma queda devido à acumulação de produtos de inibição como, por exemplo, os ácidos orgânicos. Se o desequilíbrio for de grande intensidade, ocorrerão também variações na composição do biogás como, por exemplo, o aumento do teor de CO₂ devido à ineficiência das bactérias metanogênicas. No entanto, é importante verificar se estas alterações não estão relacionadas à

mudança no material de abastecimento do biodigestor, pois, neste caso, não se trata de desequilíbrio e sim de um período de adaptação (POULSEN, 2003).

2.3.1 Utilização do biogás

De acordo com Nogueira (1992), normalmente não é necessário purificar o biogás para as aplicações comuns, contudo, algumas situações requerem o seu tratamento a fim de reduzir os teores dos gases indesejáveis. Wohlgemut (2009) afirma que a qualidade do biogás é muito importante para a economia das instalações de geração, as quais dependem da pureza do biogás para vender eletricidade ou para geração de calor.

Os gases que devem ser retirados na purificação do biogás são o carbônico e o sulfídrico, sendo que este último pode liberar odores além de ser altamente corrosivo para os metais. A remoção do gás sulfídrico é bastante simples devido à sua afinidade com o óxido de ferro, basta que o biogás atravesse uma esponja de ferro, a qual reage quimicamente com o gás sulfídrico retendo-o. A eficiência deste processo é ainda maior em altas temperaturas, o que facilita a absorção pela esponja; após o processo, o óxido de ferro pode ser recuperado sendo exposto ao sol (NOGUEIRA, 1992). O gás carbônico por ter caráter ácido, pode ser eliminado empregando-se soluções alcalinas como o hidróxido de sódio ou de cálcio (NOGUEIRA, 1992).

O biogás pode ser utilizado em diversas funções como: geração de energia elétrica, térmica ou mecânica. A Tabela 6 mostra os consumos para algumas aplicações.

Tabela 6. Consumo médio de biogás (m³) por equipamento ou aplicação.

Equipamento ou aplicação	Fonte*	Fonte**	Fonte***
Lampião (m ³ /hora)	0,12	0,13	0,13
Fogão (m ³ /dia)	0,33	0,32	0,23
Forno doméstico (m ³ /hora)	-	0,44	-
Geladeira (média) (m ³ /dia)	-	2,20	2,20
Chuveiro (m ³ /banho)	0,80	0,80	0,80
Incubadeira (m ³ /hora)	0,71	0,60	0,60
Campânula para pintos (m ³ /hora)	-	0,16	0,16
Motor de combustão interna (m ³ /HP/hora)	0,45	0,45	0,45
Geração de eletricidade (m ³ /kWh)	0,62	-	0,62

Fontes: * Aisse e Obladen (1982 apud DANIEL, 2005);

** Metalúrgica Jackwal LTDA (s/d apud SGANZERLA, 1983);

*** Nogueira (1992).

2.4 Biofertilizante

Além do biogás, o biofertilizante é outro produto formado no processo de biodigestão anaeróbia, é o que resta do substrato digerido. É produzido por meio da fermentação, ou seja, pela atividade dos microrganismos na decomposição da matéria orgânica (SANTOS, 1992; TIMM et al., 2004).

Tesseroli Neto (2006) relata que algumas propriedades rurais têm produzido biofertilizante a partir dos resíduos orgânicos gerados. Para Fernandes e Testezlaf (2002), a reciclagem de resíduos orgânicos com o objetivo de reaproveitá-los para a produção de biofertilizantes, é uma medida viável tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

O biofertilizante é rico em nitrogênio (principalmente na forma amoniacal), fósforo e potássio. Segundo Nogueira (1992), após a biodigestão anaeróbia, 50% do nitrogênio presente se transformam em amônia dissolvida, que é prontamente assimilada pelas plantas.

Na forma líquida, o biofertilizante pode ser utilizado de diferentes maneiras, entre as quais a aplicação por meio de pulverizações foliares, como solução nutritiva nos cultivos sem solo e na irrigação ou rega de canteiros antes da semeadura, pois quando aplicado puro possui efeito bacteriostático (SOUZA e REZENDE, 2003).

Em relação à parte sólida do biofertilizante, ou seja, o material que fica retido na peneira após a separação da fração líquida, Santos (1992), Bettioli et al. (1998 apud TESSEROLI NETO, 2006) e Souza e Rezende (2003), relatam que pode ser aplicada ao solo como fonte de matéria orgânica e de nutrientes.

Quando aplicado ao solo, o biofertilizante exerce várias funções benéficas como o aumento da capacidade de retenção da umidade devido à presença de matéria orgânica, melhoria na estrutura física, permitindo maior aeração, em especial, nos solos mais argilosos, além da introdução de protozoários e bactérias, o que auxilia e acelera o processo de decomposição tornando os nutrientes mais disponíveis para as plantas (CAEEB, 1981 apud AMORIM, 2005).

2.5 Co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos

A co-digestão é uma opção muito interessante para aumentar o rendimento do processo de biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos (SANTIBÁÑEZ et al., 2011). O processo consiste na utilização de dois ou mais substratos em um mesmo biodigestor, os quais podem ser oriundos de resíduos sólidos orgânicos urbanos, industriais ou agroindustriais, lodos municipais, resíduos de origem animal e outros (VAN LIER et al., 2001). A situação mais comum é quando um substrato principal de base (por exemplo, dejetos de animais) é misturado e co-digerido em conjunto com pequenas quantidades de um único substrato adicional (BRAUN, 2002 apud WU, 2007).

Se comparada à biodigestão anaeróbia de materiais de forma isolada, a co-digestão anaeróbia pode apresentar diversas vantagens como: melhor custo-benefício das unidades geradoras devido ao tratamento conjunto de diferentes resíduos, aumento na eficiência da degradação do substrato em virtude da ocorrência de efeitos sinérgicos e também da maior possibilidade dos teores de nutrientes estarem mais próximos dos ideais devido à união de diferentes materiais, incremento na produção de biogás, além de que, o processo de biodigestão torna-se mais estável quando substratos diferentes são digeridos concomitantemente (MATA-ALVAREZ et al., 2000; WU, 2007).

A co-digestão aumenta a possibilidade de tratamento de alguns resíduos orgânicos que, de maneira isolada, são inviáveis tanto técnica quanto

economicamente, como, por exemplo, resíduos gordurosos ou com elevado teor de proteínas (AHRING et al., 1992, 1995 apud VAN LIER et al., 2001).

Vários pesquisadores têm obtido bons resultados utilizando a co-digestão para tratar e valorizar diferentes tipos de resíduos orgânicos. Exemplos são os trabalhos de Campos et al. (1999) com lodo e resíduos orgânicos da indústria de alimentos mais dejetos de suínos, Edelman et al. (2000) com resíduos sólidos orgânicos e lodo de ETE, Flor et al. (2003) com resíduos sólidos orgânicos urbanos e lodo de esgoto secundário, Fernández et al. (2005) com gorduras da indústria alimentícia (gordura animal e vegetal) juntamente com resíduos sólidos orgânicos urbanos, Hong-Wei e Brune (2007) com lodo de algas e resíduos de papel com alto teor de carbono, Shin et al. (2008) com resíduos de alimentos de restaurante e dejetos de suínos, Monou et al. (2008) com água residual do processamento de batatas e dejetos de suínos, Sagula (2012) com cama de frango e caldo de cana-de-açúcar e Nogueira (2013) com dejetos de bovinos e cana-de-açúcar triturada.

Também existem publicações com experimentos baseados na co-digestão de glicerina bruta com os mais diversos resíduos orgânicos: biomassa verde + silagem de milho + dejetos de suínos (KRYVORUCHKO et al., 2004); dejetos de bovinos (ROBRA, 2006; BACKES, 2011); dejetos de suínos (WOHLGEMUT, 2009; BACKES, 2011); lodo de estação de tratamento de esgoto - resíduos de unidade produtora de leitões + sangue in natura + resíduos flotados de frigorífico e abatedouro (KONRAD et al., 2010); lodo de esgoto oriundo de estação de águas residuais (FOUNTOULAKIS et al., 2010); efluente de fecularia - manipueira (LARSEN et al., 2013) e muitos outros.

A grande maioria dos pesquisadores que estudou a co-digestão da glicerina bruta com outros materiais sugere atenção à quantidade adicionada. Amon et al. (2006) aconselha que não ultrapasse 6% a fim de manter a estabilidade do sistema, pois quando adicionou 15% de glicerina bruta a dejetos de suínos observou grande aumento na concentração de ácido acético e diminuição da produção de metano. Entretanto, Mackay e Rowlands (2008) consideram que se os aumentos nas quantidades forem graduais, acompanhando a aclimação das bactérias, é possível a obtenção de grandes ganhos na produção de biogás.

A co-digestão anaeróbia da glicerina bruta com outros resíduos que complementem sua deficiência nutricional pode possibilitar o seu tratamento, além de agregar

valor. Sendo a glicerina bruta um composto rico em carbono e oxigênio, mas pobre em nitrogênio e outros nutrientes, é aconselhada sua co-digestão com materiais que contenham elevado teor de nitrogênio (ROBRA, 2006), além de outros elementos necessários ao desenvolvimento satisfatório dos microrganismos responsáveis pela biodegradação.

Um dos pontos a favor da utilização da glicerina bruta para a co-digestão anaeróbia é a grande disponibilidade aliada a baixo valor comercial, além do fato de poder ser armazenada por longos períodos sem serem necessários muitos cuidados (FOUNTOULAKIS et al., 2010; SANTIBÁÑEZ et al., 2011). Em contrapartida, a presença de diversos tipos de impurezas são os principais entraves do processo de biodegradação deste resíduo.

Dentre as impurezas presentes na glicerina bruta existem algumas que afetam de maneira significativa o metabolismo microbiano por serem consideradas componentes tóxicos e recalcitrantes, dentre elas pode-se citar os ácidos graxos de cadeia longa (ANGELIDAKI e AHRING, 1992) e os sais (CARMONA et al., 2009 e SANTIBÁÑEZ et al., 2011).

Os ácidos graxos de cadeia longa surgem durante a transesterificação dos triglicerídeos para produção do biodiesel e, apesar de serem biodegradáveis, são prejudiciais ao processo de biodigestão anaeróbia por inibirem as bactérias metanogênicas (LALMAN e BAGLEY, 2000 apud VIANA, 2011).

Segundo Koster e Cramer (1987), os ácidos graxos de cadeia longa podem ser inibitórios para muitas das bactérias envolvidas no processo de biodigestão anaeróbia mesmo em baixas concentrações, tanto que são empregados como suplemento na dieta alimentar de ruminantes com o intuito de reduzir a produção de metano (BLAXTER e CZERKAWSKI, 1966).

Entre os sais que podem estar presentes na glicerina bruta, podem-se citar como exemplos, o sódio, o potássio e o cloreto, sendo os dois primeiros oriundos do catalisador utilizado no processo (SANTIBÁÑEZ, 2011) e o cloreto gerado durante a acidificação quando é adicionado ácido clorídrico para evitar a formação de sabões durante a produção do biodiesel (VIANA, 2011).

Altos níveis de sais na biodigestão anaeróbia provocam a desidratação das células bacterianas devido à pressão osmótica. De acordo com Marchaim (1992), pequenas

concentrações de sódio podem proporcionar efeito estimulante aos microrganismos, no entanto, a quantidade de 3,5 a 5,5 g L⁻¹ pode inibir moderadamente o processo de biodigestão e acima de 8 g L⁻¹ a inibição é intensa. Kugelman e McCarty (1965 apud LEFEBVRE e MOLETTA, 2006) relatam que concentrações de sódio excedendo 10 g L⁻¹ podem inibir severamente a metanogênese. No entanto, a adaptação das bactérias metanogênicas à salinidade é possível desde que sejam observados alguns fatores como o tipo de substrato, os efeitos antagônicos de outros íons e o aumento progressivo no teor de sódio adicionado (MARCHAIM, 1992).

Carmona et al. (2009) relatam que teores entre 5 a 9 g L⁻¹ de cloreto são passíveis de provocar inibição da fase metanogênica. Os autores ainda consideram que o fato de a glicerina oriunda da produção de biodiesel conter, em média, 35 g L⁻¹ de cloreto em sua composição, aumenta o risco de inibição caso o substrato não esteja suficientemente diluído. Uma possível solução para o problema, além da diluição do substrato, é a aclimação dos microrganismos do meio às condições adversas com adições graduais do produto (VIANA, 2011).

Outro problema é a utilização de catalisadores compostos de alcóxidos de metais alcalinos, em especial, os metóxidos de sódio ou de potássio. Estes catalisadores são bastante empregados por serem muito ativos e apresentarem rendimentos elevados (superiores a 98% em, aproximadamente, 30 minutos de reação) mesmo em baixas concentrações, produzindo quantidades reduzidas de sabões (VICENTE et al., 2004), entretanto, são considerados tóxicos, o que pode prejudicar a biodigestão anaeróbia.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A fase experimental foi desenvolvida em 2013 entre os meses de fevereiro e outubro, no Laboratório de Biodigestão Anaeróbia do Departamento de Engenharia Rural pertencente à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – campus de Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

O município de Jaboticabal está geograficamente localizado entre as coordenadas geográficas: latitude de 21°14'05” S, longitude de 48°17'09” W. O clima da região, segundo a classificação de Köppen (1948), é Aw com transição para Cwa, caracterizado como subtropical úmido, com estiagem no inverno e chuvas no verão, apresentando precipitação e temperatura média anual de, respectivamente, 1.424,6 milímetros e 22,2 °C. A umidade relativa média é de 70,8%.

Os materiais utilizados para a condução do experimento foram dejetos de bovinos leiteiros e dois tipos de glicerina bruta.

Os dejetos foram coletados por meio de raspagem, realizada uma vez por semana nas instalações do setor de Bovinocultura de Leite do Departamento de Zootecnia da UNESP, campus de Jaboticabal - SP, sendo provenientes de vacas leiteiras que tiveram como base alimentar ração e pastagem até o mês de abril de 2013 e, a partir de então, silagem

de milho. Os dejetos eram isentos de água de lavagem e de chuva e continham quantidades desprezíveis de sobras de alimentos.

Após a coleta, no laboratório, os dejetos foram homogeneizados manualmente com o auxílio de uma pá e, então, retiradas pequenas porções para a determinação do teor de sólidos, sendo o restante armazenado em sacos plásticos e mantido em refrigeração.

Os dois tipos de glicerina bruta utilizados no experimento: glicerina bruta e glicerina bruta loira, denominados GB e GL, foram obtidos de diferentes usinas de biodiesel, nas quais a produção do biocombustível se dá por reação química de transesterificação utilizando rota metílica (metanol como álcool). Para aceleração da reação foi empregado por ambas as usinas o catalisador metilato de sódio também conhecido como metóxido de sódio. A GL passou por um tratamento para aumento do teor de glicerol e redução de metanol e ésteres de ácidos graxos de cadeia longa residuais (biodiesel).

A usina da qual se obteve a GB tem como matéria-prima principal para produção de biodiesel o óleo de soja, já a usina fornecedora da GL utiliza óleo de soja, de algodão e sebo bovino.

Em relação à composição, a GB e a GL diferem em alguns aspectos que foram analisados pelo CEMPEQC, estando os resultados demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Composições da glicerina bruta (GB) e da glicerina bruta loira (GL) utilizadas na co-digestão anaeróbia juntamente com dejetos de bovinos leiteiros em sistema de fluxo semi-contínuo.

Parâmetro	GB	GL
Glicerol (%)	53,52	86,27
Umidade (%)	11,60	9,47
Cinzas (%)	4,69	7,12
Sódio (g 100 g ⁻¹)	1,30	2,35
Cloreto (g 100 g ⁻¹)	0,32	5,39
Metanol (%)	10,28	0,52
MONG (%)*	19,90	0,00
pH	9,46	6,42
Densidade (g mL ⁻¹)	1,10	1,28

*MONG: matéria orgânica não glicerol.

3.1 Condução do experimento

Para a condução do experimento foram utilizados 15 biodigestores de bancada com capacidade para 60 litros, construídos com tubos de PVC com diâmetro de 300 milímetros e 1 metro de comprimento, tendo suas extremidades vedadas por “cap” de fibra de vidro. Em uma das extremidades foi acoplado um cano de 60 milímetros para entrada do afluente e, na extremidade oposta, um cano de 60 milímetros com registro de 75 milímetros para saída do efluente.

O biogás gerado durante o processo foi armazenado em gasômetros ligados aos biodigestores por meio de mangueiras plásticas. Os gasômetros foram construídos com dois cilindros de 250 e 300 milímetros de diâmetro e 60 centímetros de altura e inseridos, um no interior do outro, de forma que o espaço existente entre a parede externa do cilindro interior e a parede interna do cilindro exterior comportasse um volume de água (“selo d’água”). O cilindro de 300 milímetros de diâmetro foi fixado sobre uma placa de PVC com 2,5 centímetros de espessura, e foi instalado em seu interior o cilindro de 250 milímetros de diâmetro com uma extremidade vedada com um “cap” e a outra emborcada no “selo d’água” para armazenar o biogás produzido.

Para menor influência da temperatura no processo de biodigestão anaeróbia, os biodigestores foram instalados na parte interna do laboratório evitando-se assim variações bruscas.

Inicialmente, cada biodigestor foi abastecido com 60 litros de uma mistura de 50% de biofertilizante oriundo de biodigestores já estabilizados e alimentados com dejetos de bovinos leiteiros, 25% de dejetos de bovinos leiteiros e 25% de água. A mistura foi homogeneizada manualmente com auxílio de uma pá e então inserida nos biodigestores.

Após a estabilização dos 15 biodigestores confirmada após 20 dias do abastecimento inicial por meio de testes de queima de biogás, foram iniciadas as cargas diárias. O sistema de alimentação adotado foi o de fluxo semi-contínuo com cargas diárias, em média, a cada 24 horas. Os tratamentos foram: DBL (testemunha) – somente dejetos de bovinos leiteiros + água; DBL+GB – dejetos de bovinos leiteiros + glicerina bruta + água e DBL+GL – dejetos de bovinos leiteiros + glicerina bruta loira + água. O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado com 5 repetições por tratamento. O

experimento foi dividido em etapas onde foram realizados aumentos gradativos na quantidade de glicerina bruta adicionada às cargas diárias dos diferentes tratamentos, estes aumentos ocorreram a cada 30 dias, sendo esse o TRH estabelecido. A porcentagem inicial de glicerina bruta adicionada foi de 1,25%, seguida de 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15 e 20%, sendo o cálculo da porcentagem com base no volume total de água presente na carga diária.

Para o cálculo do volume das cargas diárias adicionadas aos biodigestores foi considerado o TRH de acordo com a equação:

$$\text{TRH} = \frac{\text{Volume do biodigestor}}{\text{Carga diária}}$$

Onde:

TRH = Tempo de Retenção Hidráulica

Sendo assim, o volume das cargas diárias foi fixado em 2 litros de substrato em cada biodigestor.

Na Tabela 8, encontram-se as composições das cargas diárias de acordo com as porcentagens de glicerina bruta. Para os cálculos da composição das cargas diárias, considerou-se que um litro de substrato é equivalente a um quilograma de substrato.

A quantidade de dejetos de bovinos leiteiros presente nas cargas diárias foi calculada com base no teor de sólidos da matéria seca do dejetos que foi, em média, de 18,04%.

Após o abastecimento de cada biodigestor foi retirada a mesma quantidade da carga diária (2 litros) de efluente.

Tabela 8. Composição das cargas diárias de abastecimento dos biodigestores anaeróbios semi-contínuos, de acordo com as porcentagens de glicerina bruta adicionadas.

Glicerina bruta (%)	Dejetos de bovinos (kg)	Glicerina bruta (kg)	Água (kg)
0	0,33	0,000	1,67
1,25	0,33	0,025	1,65
2,5	0,33	0,050	1,62
5	0,33	0,100	1,57
7,5	0,33	0,150	1,52
10	0,33	0,200	1,47
15	0,33	0,300	1,37
20	0,33	0,400	1,27

O objetivo dos aumentos graduais na quantidade de glicerina bruta foi verificar a ocorrência de melhor adaptação dos microrganismos ao material adicionado, levando-se em conta que foram realizados ensaios preliminares nos mesmos biodigestores empregados neste experimento, sendo abastecidos com dejetos de bovinos leiteiros e recebendo após o período de aclimatação, o mesmo volume de cargas diárias (2 litros), com a diferença de que nas cargas diárias houve a adição direta não gradual de 5; 10 e 15% (com base no volume de água presente na carga diária) da GB, ou seja, foram realizadas “cargas de choque” e o resultado foi um pico de produção de biogás nos primeiros dias seguido de acidificação do meio, queda do pH de 6,7 para 5,4 e paralização do sistema com o encerramento da produção de biogás. Foram realizadas tentativas de recuperação interrompendo-se as cargas diárias temporariamente, mas não houve resposta.

De acordo com Souza (1984), a ocorrência de “cargas de choque” de compostos potencialmente tóxicos pode provocar maiores danos ao processo de biodigestão anaeróbia que as mesmas concentrações acumuladas gradualmente. O autor diz que a adição gradual destes compostos permite certa aclimatação das bactérias.

Como a GB, de acordo com a Tabela 7, apresenta inúmeras impurezas das quais algumas são passíveis de causar inibição ou mesmo toxicidade em alguns grupos de microrganismos responsáveis pelo processo de biodigestão anaeróbia e, com base na experiência negativa relatada acima, optou-se em adicionar pequenas quantidades do produto, sendo estas aumentadas gradualmente com o objetivo de promover a adaptação dos microrganismos.

Para avaliação dos tratamentos foram verificados:

- diariamente: pH e temperatura do afluente e do efluente, produção quantitativa de biogás e temperatura do laboratório onde foram instalados os biodigestores;

- semanalmente: qualidade do biogás (porcentagens de metano – CH₄ e dióxido de carbono - CO₂), acidez volátil e alcalinidade bem como teores de sólidos totais e voláteis do afluente e do efluente;

- ao final dos períodos de 30 dias de adição de 10, 15 e 20% de glicerina bruta: quantificação dos teores de nitrogênio (N), fósforo (P₂O₅) e potássio (K₂O), carbono total (C), matéria orgânica (MO) e relação C/N do afluente e do efluente de amostras do DBL, DBL+GB e DBL+GL.

A opção em quantificar os teores de N, P₂O₅, K₂O, C, MO e relação C/N somente das amostras dos afluentes e efluentes com adição de 0, 10, 15 e 20% de GB e GL foi em função de pré-determinações de valores pontuais estabelecidos em 0, 5, 10, 15 e 20%, no entanto, devido a problemas no sistema de refrigeração do laboratório, houve perda do material referente à adição de 5% de glicerina bruta.

3.2 Análises laboratoriais

3.2.1 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

Para a determinação diária do pH do afluente e do efluente foi utilizado medidor de pH digital da marca Digimed, modelo DMPH-2[®]. A medição foi realizada no material recentemente coletado e com sua umidade natural preservada.

3.2.2 Alcalinidade total e acidez volátil

A alcalinidade dos afluentes e dos efluentes foi determinada com base na metodologia descrita por Jenkins et al. (1983) e American Public Health Association (1998). As amostras foram tituladas utilizando o ácido H₂SO₄ até o valor do pH baixar para 5,75, o volume utilizado de ácido determinou a alcalinidade parcial. Então, foi continuada a adição do ácido até o pH chegar em 4,30, o volume consumido mostrou a alcalinidade intermediária.

A alcalinidade parcial também conhecida como alcalinidade real está relacionada à presença de bicarbonatos no meio, já a alcalinidade intermediária ou alcalinidade falsa refere-se à alcalinidade originada dos ácidos orgânicos gerados durante a degradação anaeróbia.

A alcalinidade total foi calculada pela soma dos valores obtidos das alcalinidades parcial e intermediária (Figura 3).

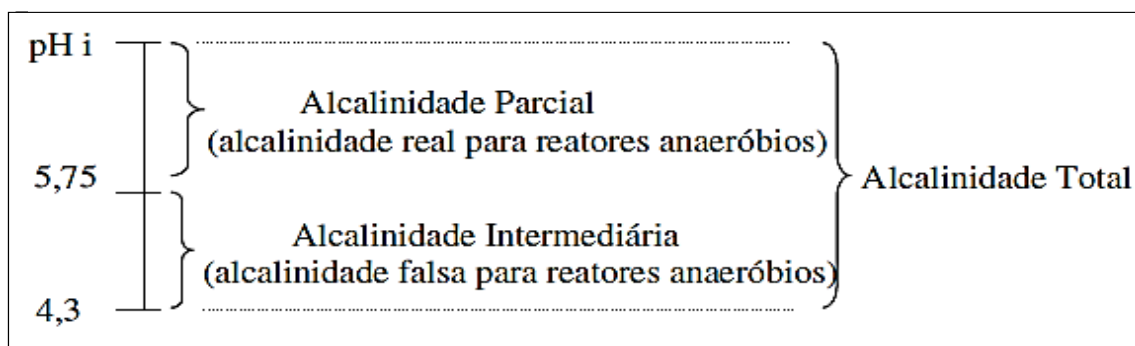


Figura 3. Esquema para obtenção das alcalinidades parcial, intermediária e total a partir do pH inicial (pH i) do meio.

A equação empregada para encontrar os valores de alcalinidade (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) foi:

$$\frac{\text{Volume H}_2\text{SO}_4 \times N \times 50.000}{\text{Volume da amostra}}$$

Sendo N = normalidade do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

A determinação da acidez volátil dos afluentes e efluentes foi realizada por titulação baseada no volume de hidróxido de sódio (NaOH) consumido para elevar o pH da amostra de 4,0 para 7,0. O sistema carbônico da amostra foi extraído reduzindo-se o pH para 3,4 e mantendo-a em aquecedor durante 3 minutos, conforme descrito por Dilallo e Albertson (1961).

A equação empregada para encontrar os valores de acidez volátil ($\text{CH}_3\text{COOH L}^{-1}$) foi:

$$\frac{\text{Volume NaOH} \times N \times 60.000}{\text{Volume da amostra}}$$

Sendo N = normalidade do hidróxido de sódio (NaOH).

3.2.3 Temperatura

A temperatura do laboratório onde foram instalados os biodigestores anaeróbios foi verificada diariamente antes de cada leitura da produção de biogás por meio de termômetro digital de máxima e mínima (em °C). Considerou-se que a temperatura do biogás estava em equilíbrio com o ambiente.

3.2.4 Teores de sólidos totais e voláteis

Para as análises dos teores de sólidos totais e voláteis do afluente e do efluente foram utilizadas as metodologias descritas em American Public Health Association (1998).

Para a determinação dos teores de sólidos totais foram coletadas amostras em triplicata de cada biodigestor, colocadas em recipientes de alumínio com tara previamente conhecida e pesadas para obtenção do peso úmido (Pu) em balança com resolução de 0,001 g. Depois o material foi seco em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de 65 °C até atingir peso constante.

Após atingir temperatura ambiente em dessecador, as amostras foram pesadas na mesma balança para a determinação do peso seco (Ps). Os teores de sólidos totais em porcentagem foram determinados por meio das seguintes equações:

$$U = \frac{(P_u - P_s)}{P_u} \times 100$$

$$ST = (100 - U)$$

Onde:

U = teor de umidade da amostra, em %;

P_u = peso úmido da amostra, em g;

P_s = peso seco da amostra, em g;

ST = teor de sólidos totais, em %.

Os teores de sólidos voláteis foram determinados a partir dos materiais secos na estufa que serviram inicialmente para determinação dos teores de sólidos totais.

As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana, com tara (T) previamente conhecida, e pesadas para determinação do peso inicial (P_i) em balança de resolução de 0,0001 g. A seguir foram levadas à mufla e mantidas à temperatura de 575 °C por duas horas. Após o período de queima, esperou-se o resfriamento do material até atingir a temperatura ambiente e, então, as amostras foram pesadas para determinação do peso final (P_f). Desta forma, foi obtido o peso das cinzas ou matéria mineral por meio das equações:

$$\text{Cinzas} = \frac{(1 - P_u - P_m)}{P_u} \times 100$$

$$SV = (ST - \text{cinzas})$$

Onde:

P_u = peso úmido da amostra, em g;

P_m = peso obtido após queima na mufla, em g;

SV = teor de sólidos voláteis, em %;

ST = teor de sólidos totais, em %.

3.2.5 Produção de biogás

Para a determinação dos volumes de biogás produzidos diariamente, foi medido o deslocamento vertical dos gasômetros; o valor obtido foi multiplicado pela área da secção transversal interna dos gasômetros, ou seja, 0,04906 m². Após cada leitura, os gasômetros foram zerados utilizando-se o registro de descarga do biogás. A correção do volume de biogás para as condições de 1 atm e 20 °C foi efetuada com base no trabalho de Caetano (1985), no qual verificou-se que pelo fator de compressibilidade (Z), o biogás apresentou comportamento próximo ao ideal. Conforme descrito por Santos (2001), para a correção do volume de biogás, utilizou-se a equação resultante da combinação das leis de Boyle e Gay-Lussac, onde:

$$\frac{V_0 \times P_0}{T_0} = \frac{V_1 \times P_1}{T_1}$$

Sendo que:

V₀ = volume do biogás corrigido, m³;

P₀ = pressão corrigida do biogás, 10.322,72 mm de água;

T₀ = temperatura corrigida do biogás: 293,15 K;

V₁ = volume do gás no gasômetro;

P₁ = pressão do biogás no instante da leitura, 9.652,10 mm de água;

T₁ = temperatura do biogás, em K, no instante da leitura.

Considerando-se a pressão atmosférica do município de Jaboticabal, SP, igual a 9.641,77 mm de água e a pressão conferida pelos gasômetros de 10,33 mm de água, é obtida como resultado, para correção do volume de biogás, a seguinte expressão:

$$V_0 = \frac{V_1}{T_1} \times 273,84575$$

3.2.5.1 Potenciais de produção de biogás

Os potenciais de produção de biogás foram calculados utilizando-se os dados de produção diária de biogás em m³ e as quantidades, em kg de substrato, de sólidos totais e voláteis adicionados e de dejetos adicionados aos biodigestores.

3.2.6 Composição do biogás

As análises da composição do biogás produzido nos biodigestores foram realizadas semanalmente para determinação dos teores de metano - CH₄ e dióxido de carbono - CO₂. Foi utilizado o cromatógrafo de fase gasosa Finnigan GC- 2001, equipado com colunas Porapak Q e Peneira Molecular 5A, e detector de condutividade térmica, empregando hidrogênio como gás de arraste. A calibração do cromatógrafo foi realizada com gás padrão contendo 55,4% de metano, 35,1% de dióxido de carbono, 2,1% de oxigênio e 7,7% de nitrogênio.

3.2.7 Análises químicas dos afluentes e efluentes

As análises químicas dos afluentes e efluentes foram realizadas pelo Laboratório de Fertilizantes e Corretivos da Faculdade de Ciências Agrônomicas – UNESP, campus de Botucatu, SP. Foram determinados os teores de nitrogênio (N), de fósforo (P₂O₅), de potássio (K₂O), de carbono (C) e de matéria orgânica (MO) além da relação carbono/nitrogênio (C/N) de amostras líquidas com adição de 0, 10, 15 e 20% de glicerina bruta (GB e GL).

3.3 Análise estatística

Foi realizada a análise estatística para os parâmetros: redução de sólidos totais e de sólidos voláteis, produção de biogás e potenciais de produção de biogás do substrato, dos sólidos totais e voláteis adicionados, dos sólidos voláteis reduzidos e dos dejetos

adicionados. Para análise dos tratamentos foi utilizado o teste de comparação de médias “Least Square Means” ($p < 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Potencial hidrogeniônico (pH), acidez volátil e alcalinidade total

Os parâmetros pH, acidez volátil e alcalinidade total estão intimamente correlacionados, sendo igualmente importantes para o monitoramento do processo de biodigestão anaeróbia (AQUINO e CHERNICHARO, 2005).

Durante a condução do experimento, os pHs dos afluentes dos tratamentos DBL e DBL+GL foram bastante semelhantes, variando de 6,2 a 6,6 e 6,3 a 6,5, respectivamente, sendo considerados levemente ácidos. Já o tratamento DBL+GB apresentou no início do experimento valores próximos ao neutro tornando-se mais alcalinos com o aumento das quantidades de glicerina bruta (Tabela 9).

Tabela 9. Valores médios dos pHs dos afluentes e dos efluentes constatados na biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	pH médio do afluente	pH médio do efluente
30	DBL→0	6,5	6,7
	DBL+GB→1,25	7,2	6,7
	DBL+GL→1,25	6,4	6,5
60	DBL→0	6,4	6,8
	DBL+GB→2,5	7,3	6,8
	DBL+GL→2,5	6,3	6,3
90	DBL→0	6,5	7,1
	DBL+GB→5	7,4	6,8
	DBL+GL→5	6,4	6,3
120	DBL→0	6,5	6,9
	DBL+GB→7,5	7,4	6,8
	DBL+GL→7,5	6,4	6,3
150	DBL→0	6,3	7,0
	DBL+GB→10	7,8	7,0
	DBL+GL→10	6,3	6,3
180	DBL→0	6,4	7,2
	DBL+GB→15	7,9	7,5
	DBL+GL→15	6,4	6,3
210	DBL→0	6,4	7,2
	DBL+GB→20	8,0	7,7
	DBL+GL→20	6,4	6,3

Na Tabela 7 (p. 33), apresentada no item Material e Métodos, é possível observar que os pHs das GB e GL são bastante diferentes, sendo que a primeira apresenta pH alcalino de 9,46, enquanto que a segunda pH ácido de 6,42. Isso pode explicar o aumento dos valores de pH dos afluentes do DBL+GB em relação aos demais tratamentos.

Em relação aos pHs dos efluentes, se comparados aos valores encontrados nos afluentes, pode-se notar que para o DBL houve aumento dos valores sinalizando boa capacidade de tamponamento do processo devido ao equilíbrio entre a produção de ácidos e a alcalinidade do sistema; o DBL+GB apresentou pequenas quedas, ainda assim permanecendo na faixa considerada ótima para o processo de biodigestão anaeróbia; o DBL+GL inicialmente comportou-se como o DBL+GB, no entanto, com os

aumentos das inclusões de glicerina bruta, o pH foi acidificando cada vez mais chegando ao mínimo de 6,0 ao final do período com 20% de GL.

A queda dos valores de pH do efluente em relação ao afluente pode ser explicada pelo acúmulo de ácidos orgânicos no biodigestor, mostrando relativa incapacidade do sistema em utilizar todo o material oriundo das etapas de hidrólise e acidogênese

Segundo McCarty (1964), quando os valores de pH são inferiores a 6,2, a eficiência do processo de biodigestão anaeróbia diminui rapidamente e a condição ácida pode tornar-se tóxica para as bactérias metanogênicas.

No tratamento DBL+GL foi constatada influência negativa na composição do biogás, havendo redução do teor de metano quando maiores quantidades de glicerina bruta foram adicionadas, como será visto mais adiante no item 4.4.

Robra (2006), ao analisar o pH de efluentes da biodigestão anaeróbia envolvendo dejetos de bovinos e 0, 5, 10 e 15% (m/m) de glicerina bruta obteve valores médios mais alcalinos que os obtidos neste trabalho sendo, respectivamente, 8,0; 8,0; 8,0 e 7,0. Backes (2011) quando biodigeriu dejetos de bovinos leiteiros com 0, 3, 6 e 9% (v/v) de glicerina bruta obteve 8,0; 6,0; 6,1 e 5,6, respectivamente. As duas autoras citadas observaram problemas quando foram incluídas as maiores porcentagens de glicerina bruta, o que Backes (2011) atribuiu ao excesso de ácidos orgânicos. Robra (2006), provavelmente, não constatou queda de pH porque houve um colapso no sistema e, com a paralização da produção de biogás, a autora interrompeu o experimento, e como a alteração do pH não é instantânea, pois primeiramente ocorre o consumo de toda a alcalinidade do sistema pelos ácidos orgânicos presentes no meio, talvez não tenha dado tempo do valor do pH ser alterado.

As análises de acidez volátil dos afluentes mostraram que a quantidade de ácidos orgânicos nos tratamentos DBL e DBL+GB foi relativamente estável durante todo o período do experimento, sendo os valores mínimos e máximos de ambos os tratamentos de 1.218 e 1.406 mg L⁻¹ e 1.848 e 1.874 mg L⁻¹, respectivamente. Os afluentes do tratamento DBL+GL apresentaram maiores concentrações de ácidos orgânicos sendo observados aumentos no decorrer do experimento e de acordo com as porcentagens mais altas de glicerina bruta, ficando entre 1.474 e 2.005 mg L⁻¹. As variações dos valores médios de acidez volátil dos afluentes de todos os tratamentos, de acordo com o período de experimento e as quantidades de glicerina bruta, podem ser visualizadas na Figura 4.

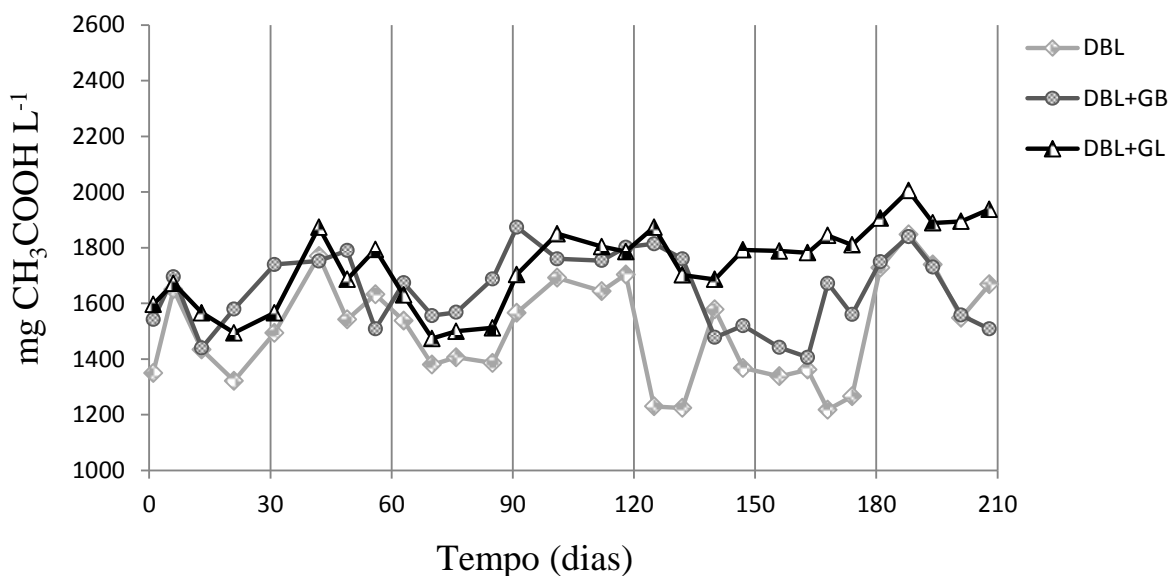


Figura 4. Distribuição média dos valores de acidez volátil ($\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$) dos afluentes utilizados para a biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Na Figura 5, é possível visualizar os valores obtidos das análises de acidez volátil dos efluentes dos tratamentos. O tratamento DBL apresentou valores médios relativamente estáveis durante o período de experimento (de 246 a 384 mg L^{-1}), sem nenhum sinal de acúmulo de ácidos orgânicos; já nos tratamentos com adição de glicerina bruta houveram incrementos nos valores de ácidos orgânicos, sendo menos intensos no tratamento DBL+GB (de 417 a 1.560 mg L^{-1}) que no DBL+GL (de 432 a 2.487 mg L^{-1}), mas seguindo a mesma tendência.

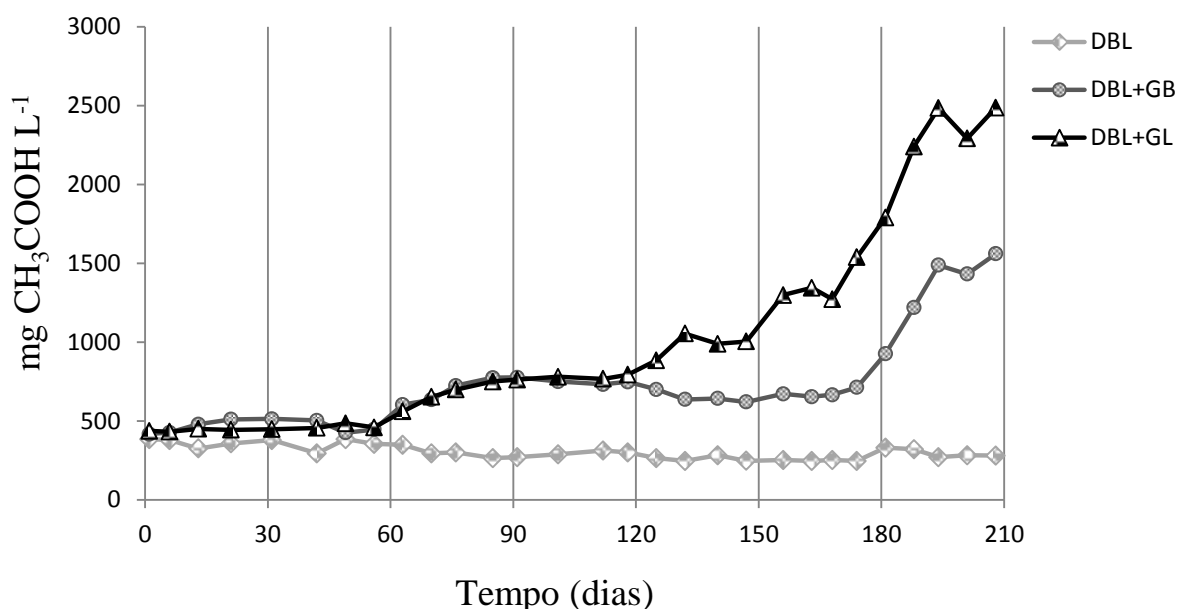


Figura 5. Distribuição média dos valores de acidez volátil ($\text{mg CH}_3\text{COOH L}^{-1}$) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Com base na análise de acidez volátil que mede a quantidade de ácidos orgânicos por litro de substrato pode-se explicar a razão para o valor do pH do efluente do tratamento DBL+GL ter chegado a 6,0. No entanto, apesar do grande aumento do teor de ácidos orgânicos, não fora observada queda muito intensa no pH, isto porque, segundo McCarty (1964) e Vieira e Souza (1981) um acréscimo nos teores de ácidos orgânicos é um dos primeiros indicadores de que existem condições adversas à biodigestão e este fato ocorre antes que outros parâmetros como, por exemplo, o pH, sejam afetados.

O acúmulo de ácidos orgânicos indica desequilíbrio na velocidade de consumo do material orgânico pelos diferentes grupos de bactérias responsáveis pelo processo de biodigestão anaeróbia (AQUINO e CHERNICHARO, 2005). Por serem os ácidos orgânicos substratos para as bactérias acetogênicas, um aumento nos teores dos mesmos demonstra que algum fator está inibindo esta fase o que acabará por influenciar negativamente a metanogênese (MCCARTY, 1964).

De acordo com Anderson e Duarte (1980), teores de ácidos orgânicos acima 2.000 mg L^{-1} podem indicar instabilidade no processo; McCarty e McKinney (1961a)

afirmam que independente do pH do meio, esta concentração é suficientemente tóxica para as bactérias metanogênicas, ocasionando desestabilização do sistema com quedas nos valores de pH, além de alterações na produção e composição do biogás.

Barford (1988) recomenda que os biodigestores operem em concentrações de ácidos orgânicos abaixo de 3.000 mg L^{-1} , sendo desejável teores inferiores a 500 mg L^{-1} . Marchaim (1992) relata que valores acima de 500 mg L^{-1} já podem provocar a inibição do processo.

No experimento, foi observado que a quantidade de ácidos orgânicos ultrapassou 500 mg L^{-1} já no início das adições de glicerina bruta, tanto no tratamento DBL+GB - aos 25 dias e com adição de 1,25% de GB - quanto no DBL+GL - aos 63 dias e com adição de 2,5% de GL. Isso indica que a fase acidogênica está ocorrendo de maneira bastante intensa, liberando ácidos orgânicos no meio em quantidades superiores às que os grupos de bactérias acetogênicas e metanogênicas conseguem metabolizar, ocorrendo assim o acúmulo. Para o tratamento DBL+GL esse acúmulo, que atingiu valores superiores a 2.000 mg L^{-1} , apresentou como consequência a redução do pH, já no DBL+GB não houve queda, permanecendo o pH na faixa considerada ótima para que a biodigestão ocorra de maneira satisfatória.

Souza (1984) explica que o acúmulo de ácidos orgânicos só provocará queda nos valores de pH quando a alcalinidade do sistema não for suficientemente elevada. Por isso vale ressaltar que a análise de acidez volátil só apresentará resultado confiável quando realizada em conjunto com outra análise que mede a capacidade de tamponamento do sistema, denominada alcalinidade.

Segundo Chernicharo (1997), a medição da alcalinidade é mais precisa que a de pH cujos valores variam em escala logarítmica, o que significa que pequenas reduções no pH implicam em elevado consumo da alcalinidade do meio, diminuindo a capacidade de tamponamento.

As alcalinidades totais médias obtidas dos afluentes e efluentes dos tratamentos estão representadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

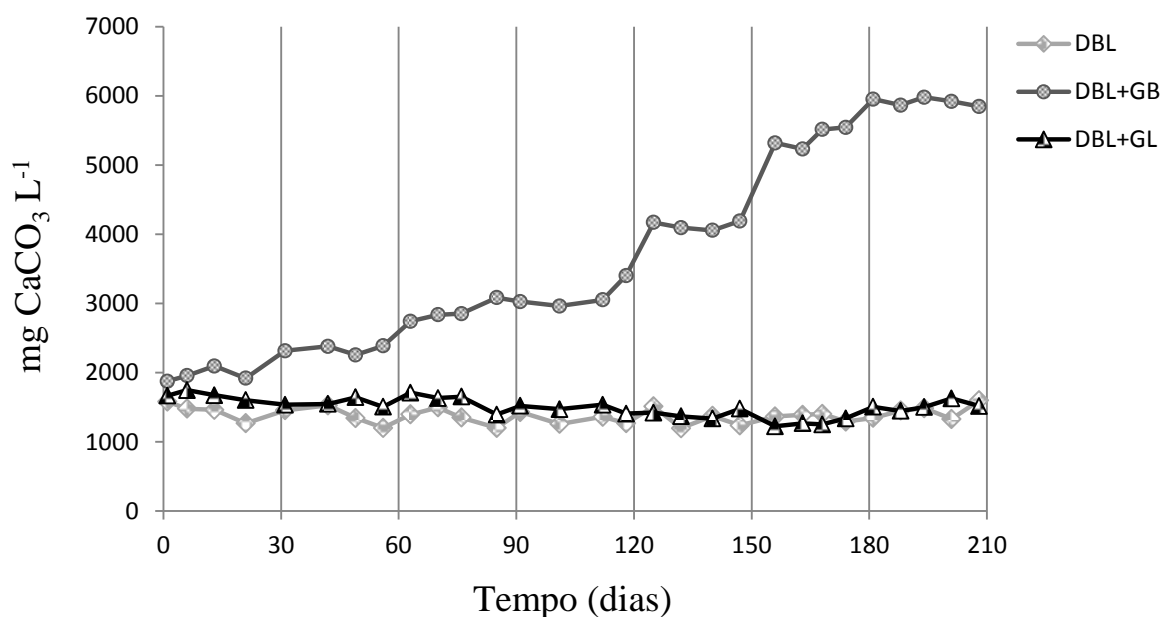


Figura 6. Distribuição média dos valores de alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) dos afluentes utilizados para a biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

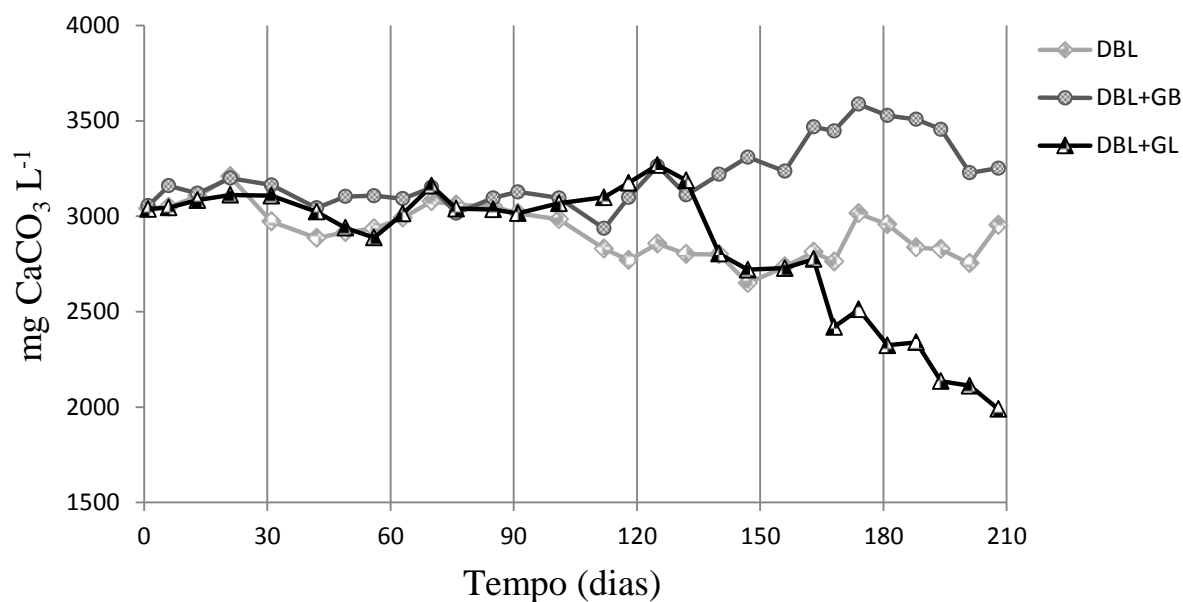


Figura 7. Distribuição média dos valores de alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Os valores médios de alcalinidade total dos afluentes dos tratamentos DBL e DBL+GL apresentaram comportamentos semelhantes sem variações acentuadas no decorrer do experimento ficando entre 1.203 e 1.599 mg CaCO₃ L⁻¹ e 1.226 e 1.748 mg CaCO₃ L⁻¹, respectivamente. No entanto, no tratamento DBL+GB ocorreram elevações dos valores de alcalinidade total de acordo com o aumento das porcentagens de GB variando de 1.876 a 5.980 mg CaCO₃ L⁻¹; esse aumento pode estar relacionado ao pH básico de 9,5 da GB.

Para os resultados obtidos das análises de alcalinidade total dos efluentes, o tratamento DBL teve poucas variações durante o período experimental (de 2.649 a 3.208 mg CaCO₃ L⁻¹), o DBL+GB apresentou os maiores valores (de 2.936 a 3.588 mg CaCO₃ L⁻¹) e o tratamento DBL+GL ficou relativamente estável até a adição de 10% de GL e, a partir de então, apresentou quedas cada vez mais acentuadas nos valores até atingir 1.990 mg CaCO₃ L⁻¹.

Esses resultados sugerem equilíbrio nas quantidades de ácidos orgânicos e alcalinidade nos tratamentos DBL e DBL+GB, sendo que o primeiro praticamente não apresentou variações e o segundo, apesar de ter elevação na quantidade de ácidos orgânicos, mostrou também valores mais altos de alcalinidade, o que aumentou a capacidade de tamponamento do sistema, mantendo o equilíbrio. Segundo Fannin (1987) e Grady e Lim (1980 apud PEREIRA et al., 2009), uma alcalinidade total entre 2.500 mg CaCO₃ L⁻¹ geralmente é suficiente para manter um adequado tamponamento do sistema. Já o DBL+GL apresentou sinais de desequilíbrio com aumento da acidez volátil e redução da alcalinidade.

O estudo da relação entre a acidez volátil (AV) e a alcalinidade total (AT) também pode ser um importante indicador da estabilidade do processo de biodigestão anaeróbia. De acordo com Ripley et al. (1986), um biodigestor anaeróbio opera satisfatoriamente enquanto a relação AV/AT não ultrapassa 0,4. Dors (2006) cita como ideais os valores entre 0,06 e 0,2.

Os valores médios obtidos para a relação AV/AT dos efluentes do tratamento DBL foram de 0,1 durante todo o período do experimento, para o DBL+GB variaram de 0,1 a 0,4 e para o DBL+GL as variações foram de 0,1 a 1,0. Os valores obtidos para o DBL estão dentro do esperado; os do DBL+GB chegaram a 0,4 no DBL+GB→20, sendo o valor limite recomendado por Ripley et al. (1986) e os apresentados pelo tratamento DBL+GL ultrapassaram 0,4 já no DBL+GL→15 e chegaram ao máximo de 1,0 no

DBL+GL→20, neste momento foi notada redução mais intensa da produção de biogás, do teor de metano, além de alteração no odor e na coloração do efluente, essas observações estão de acordo com Silva (1977 apud MALDONADO et al., 2009) que relata que quando a relação C/N ultrapassa 0,5 a tendência é ocorrer queda do pH e da produção de biogás, além de presença de mau cheiro no efluente. Conforme Meynell (1976 apud TEIXEIRA, 1985), um efluente bem digerido apresenta odor suave sendo este um parâmetro de controle prático, se o efluente do biodigestor apresentar odor acentuado indica que a biodigestão não está ocorrendo de maneira satisfatória e isso pode estar relacionado à presença de substâncias tóxicas, excesso de carga orgânica ou TRH muito curto.

Para o tratamento DBL+GB neste mesmo período (entre as adições de 15 e 20% de glicerina bruta) não houve alteração nos valores médios de pH, mas a relação AV/AT subiu de 0,2 para 0,4 e, então, foi observado decréscimo na produção de biogás, acompanhando o comportamento do tratamento DBL+GL porém com menor intensidade, mas não houve redução no teor de metano nem constatação de alteração na cor e no odor no efluente.

4.2 Temperatura

As variações de temperatura ocorridas no laboratório onde foram instalados os biodigestores anaeróbios são demonstradas na Figura 8. Durante todo o período experimental as variações não foram intensas, entretanto, houve uma queda mais acentuada entre os 169 e 171 dias, o que, por meio dos dados analisados, não influenciou nem a produção nem a composição do biogás, mesmo porque, o fato de os biodigestores estarem instalados em área interna reduz a probabilidade de queda intensa e repentina da temperatura. De acordo com Vieira e Souza (1981), quando a variação da temperatura ocorre gradualmente, o sistema adapta bem, sem muitas alterações.

As temperaturas médias durante todo o período experimental, em geral, ficaram abaixo das consideradas ótimas que, segundo Dors (2006), estão entre 35 e 37 °C. No entanto, Souza (1984) relata que operar o sistema sem muitas variações de temperatura é muito mais importante que tentar mantê-lo em temperatura ótima com variações.

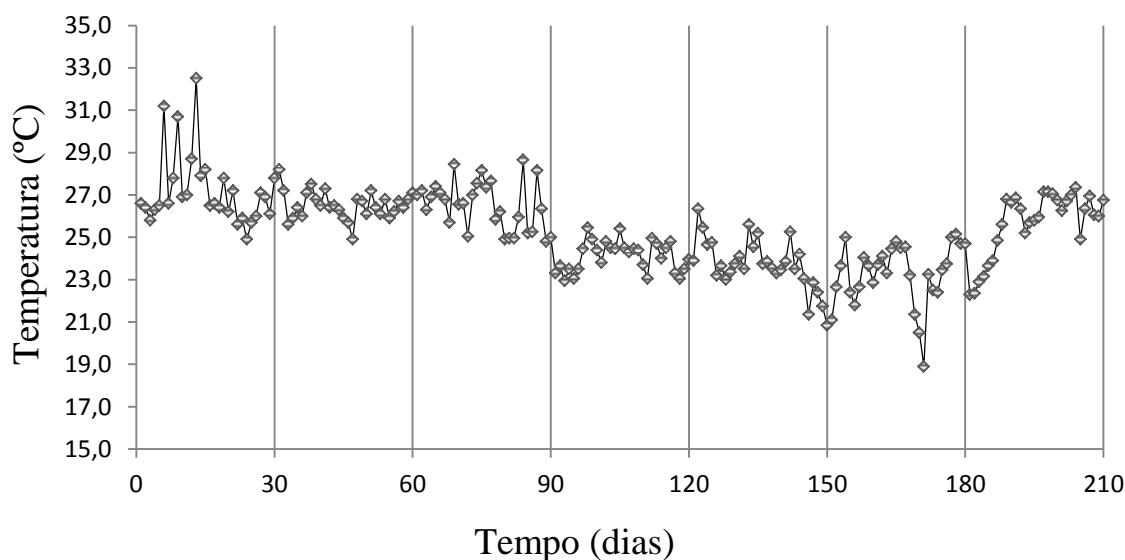


Figura 8. Variações da temperatura ambiente (°C) durante o período de condução do experimento de biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

4.3 Teores de sólidos totais e voláteis

Apesar dos teores de sólidos totais obtidos para o tratamento DBL (testemunha) ficarem abaixo dos 3% esperados, optou-se pela não correção, pois, de acordo com Teixeira (1985) e Poulsen (2003), o importante é que os teores de sólidos totais sejam mantidos relativamente uniformes durante o experimento, independente do teor adotado. Ademais, como esse tratamento serviu de base para comparação dos efeitos das adições de glicerina bruta, qualquer alteração no mesmo afetaria de forma negativa os resultados da avaliação.

Talvez esse baixo teor de sólidos tenha sido um dos motivos do sucesso do experimento, pois a glicerina bruta apresenta grande quantidade de matéria orgânica e de sólidos, além de alguns compostos que podem ser tóxicos para as bactérias responsáveis pelo processo de biodigestão anaeróbia, tais como metanol, sódio e cloreto. Sendo assim, quanto maior a diluição do substrato-base, no caso, os dejetos de bovinos leiteiros, menor serão os problemas relacionados ao excesso de carga orgânica e à presença de tais compostos (SOUZA, 1984).

Na Tabela 10, podem ser visualizados os teores de sólidos totais do afluente, do efluente e a redução da quantidade de sólidos totais após a biodigestão anaeróbia.

Tabela 10. Teores médios de sólidos totais (ST) dos afluentes e efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL) e redução dos sólidos totais após o processo.

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	ST afluente (%)	ST efluente (%)	Redução ST (%)
30	DBL→0	1,44	0,95	33,8 c
	DBL+GB→1,25	2,52	1,35	46,5 b
	DBL+GL→1,25	2,73	1,21	55,8 a
60	DBL→0	1,41	0,92	35,1 c
	DBL+GB→2,5	2,63	1,34	49,0 b
	DBL+GL→2,5	2,84	1,23	56,8 a
90	DBL→0	1,34	0,85	36,0 b
	DBL+GB→5	4,07	1,37	66,3 a
	DBL+GL→5	4,92	1,71	65,2 a
120	DBL→0	1,34	0,81	39,4 b
	DBL+GB→7,5	4,20	1,38	67,1 a
	DBL+GL→7,5	5,32	1,62	69,6 a
150	DBL→0	1,33	0,86	35,4 b
	DBL+GB→10	5,85	1,57	73,2 a
	DBL+GL→10	6,91	1,63	76,5 a
180	DBL→0	1,32	0,83	37,3 b
	DBL+GB→15	8,27	1,64	80,2 a
	DBL+GL→15	9,14	1,54	83,1 a
210	DBL→0	1,39	0,83	40,0 b
	DBL+GB→20	13,09	1,97	84,9 a
	DBL+GL→20	15,94	1,79	88,8 a

As médias seguidas por letras distintas nas mesmas colunas e em cada tempo diferem entre si pelo teste de comparação de “Least Square Means” ($p < 0,05$).

As reduções de sólidos totais diferiram entre o tratamento DBL, com os menores valores, e os DBL+GB e DBL+GL, sendo que estes por vezes apresentaram diferenças significativas entre si, principalmente no início do experimento, nesses casos, o DBL+GL foi mais eficiente que o DBL+GB.

Em comparação ao tratamento DBL, as reduções que foram obtidas no DBL+GB e no DBL+GL chegaram a ser superiores em até 115 e 123%, respectivamente, quando a quantidade de glicerina bruta incluída às cargas diárias era de 15%.

Essa grande redução dos teores de sólidos totais também foi verificada nos teores de sólidos voláteis, no entanto, vale ressaltar que ao final do experimento, quando foi realizado o desabastecimento total dos biodigestores, foi constatado um grande acúmulo de glicerina bruta nos mesmos, como se fossem verdadeiras “pelotas” de material, por isso, chegou-se à conclusão de que foi verificada uma falsa eficiência na redução dos teores de sólidos totais e voláteis, já que, na realidade, o material estava “preso” dentro do biodigestor, saindo assim um efluente com menor quantidade de sólidos. Mais uma comprovação, é que, se realmente tivesse ocorrido tamanha eficiência por parte dos microrganismos em converter os sólidos em biogás, a produção teria aumentado com as maiores doses de glicerina bruta e não foi o que ocorreu.

Siqueira (2012), pesquisando a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros com 0, 2, 4 e 6% (m/m) de glicerina bruta, em sistema batelada com TRH de 30 dias encontrou, respectivamente, 32,2, 59,1, 22,4 e 34,9% de redução de sólidos totais.

No trabalho de Backes (2011) com dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta, em sistema batelada, foi obtida redução dos sólidos totais de até 28% para a testemunha (somente dejetos de bovinos leiteiros) e aumento de 15% quando foram adicionados 9% (v/v) de glicerina bruta.

Na Tabela 11, podem ser visualizados os teores de sólidos voláteis do afluente, do efluente e suas reduções.

Tabela 11. Teores médios de sólidos voláteis (SV) dos afluentes e efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL) e redução dos sólidos voláteis após o processo.

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	SV afluente (%)	SV efluente (%)	Redução SV (%)
30	DBL→0	1,07	0,56	48,1 c
	DBL+GB→1,25	2,04	0,87	57,2 b
	DBL+GL→1,25	2,22	0,75	66,4 a
60	DBL→0	1,03	0,51	50,2 c
	DBL+GB→2,5	2,15	0,87	59,6 b
	DBL+GL→2,5	2,32	0,74	68,1 a
90	DBL→0	0,99	0,47	52,3 b
	DBL+GB→5	3,58	0,90	74,9 a
	DBL+GL→5	4,34	1,10	74,6 a
120	DBL→0	1,03	0,46	55,1 b
	DBL+GB→7,5	3,76	0,90	76,1 a
	DBL+GL→7,5	4,77	1,05	78,0 a
150	DBL→0	1,05	0,50	52,2 b
	DBL+GB→10	5,28	0,95	81,9 a
	DBL+GL→10	6,19	0,93	84,9 a
180	DBL→0	1,04	0,49	53,4 b
	DBL+GB→15	7,60	0,98	87,1 a
	DBL+GL→15	8,33	0,83	90,0 a
210	DBL→0	1,12	0,49	55,9 b
	DBL+GB→20	12,30	1,21	90,2 a
	DBL+GL→20	14,68	0,93	93,7 a

As médias seguidas por letras distintas nas mesmas colunas e em cada tempo diferem entre si pelo teste de comparação de “Least Square Means” ($p < 0,05$).

Foi observado que a adição de glicerina bruta aumentou os teores de sólidos voláteis dos afluentes dos tratamentos DBL+GB e DBL+GL, sendo que esses aumentos acompanharam as quantidades de glicerina bruta adicionadas. Segundo Sganzerla (1983), o teor de sólidos voláteis no substrato influencia o potencial de produção de biogás, ou seja, quanto maior ou menor o teor, maior ou menor será a produção de biogás. E realmente a produção de biogás, como será visto mais adiante no próximo item, foi positivamente influenciada pela adição de glicerina bruta em relação a não adição, mas não de acordo com a quantidade de sólidos voláteis que foi constatada.

Para os sólidos voláteis do efluente do DBL o valor médio obtido foi 0,86%, sendo inferior ao 1,35% verificado por Nogueira (2013).

A redução dos sólidos voláteis demonstra a eficiência quanto à remoção de matéria orgânica do substrato. Durante o período experimental, a redução média dos sólidos voláteis no tratamento DBL foi de 53%, variando de 48,1 a 55,9%, no DBL+GB as variações foram de 57,2% (DBL+GB→1,25) a 90,2% (DBL+GB→20) e no DBL+GL de 66,4% (DBL+GL→1,25) a 93,7% (DBL+GL→20).

Hardoim (1999 apud COSTA 2005) obteve reduções médias de sólidos voláteis entre 27 e 36,2% quando testou a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros sob a influência de diferentes temperaturas, sendo os valores inferiores aos 53% constatados neste trabalho. Já Miranda et al. (2006) mostraram resultados mais positivos quando conseguiram redução média de sólidos voláteis de 75,9% em experimento com dejetos de bovinos com teor de sólidos de 6% e diferentes temperaturas.

A redução de sólidos voláteis verificada por Siqueira (2012) quando co-digeriu em sistema batelada com TRH de 30 dias, dejetos de bovinos leiteiros e diferentes quantidades de glicerina bruta, foi: 18,1% somente dejetos de bovinos e 61,6, 24,4 e 44,8%, respectivamente, com 2, 4 e 6% (m/m) de glicerina bruta.

Fazendo a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta em sistema batelada, Backes (2011) constatou redução de sólidos voláteis de apenas 3% para a testemunha (somente dejetos de bovinos) e 1% para a adição de 3% (v/v) de glicerina bruta. Quando a adição de glicerina bruta foi de 6 e 9% (v/v), houve um aumento de 1%, indicando deficiência na degradação da matéria orgânica.

Pela análise estatística foi constatado que o tratamento DBL apresentou os menores valores e diferiu estatisticamente dos tratamentos DBL+GB e DBL+GL, sendo que estes por vezes diferiram entre si (com inclusão de 1,25 e 2,5% de glicerina bruta) e, nesses casos, o DBL+GL mostrou-se mais eficiente que o DBL+GB.

Araújo (2012), trabalhando com co-digestão de dejetos de ovinos e glicerina bruta em sistema batelada, ao observar o aumento da redução dos sólidos totais e voláteis de acordo com as maiores inclusões de glicerina bruta, concluiu que este poderia estar relacionado à maior disponibilidade de nutrientes devido à glicerina bruta, o que, segundo a autora, propiciou maior eficiência na degradação de matéria orgânica pelos microrganismos.

Neste trabalho, foi verificada grande redução dos teores de sólidos totais e voláteis nos tratamentos DBL+GB e DBL+GL de acordo com os aumentos nas quantidades de glicerina bruta, este fato poderia estar associado à fração do material que foi convertida em biogás, mas tudo indica estar relacionado à acumulação do resíduo no interior dos biodigestores.

4.4 Produção de biogás e teor de metano

A produção de biogás a partir de dejetos de bovinos está relacionada à biodegradabilidade dos sólidos voláteis presentes no material, entretanto, essa biodegradabilidade é bastante variável, pois depende entre outros fatores, da alimentação e da raça do animal, das condições de coleta e armazenamento dos dejetos e da forma de condução do processo de biodigestão anaeróbia.

Na Tabela 12, estão apresentadas as produções de biogás (m^3) e os teores de metano (CH_4).

Tabela 12. Produção média de biogás (m^3) com o respectivo teor de metano (CH_4), obtida da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	Média de Biogás (m^3)	CH_4 (%)
30	DBL→0	0,0085 b	63,5
	DBL+GB→1,25	0,0234 a	64,8
	DBL+GL→1,25	0,0235 a	63,5
60	DBL→0	0,0127 b	63,0
	DBL+GB→2,5	0,0271 a	64,0
	DBL+GL→2,5	0,0270 a	62,6
90	DBL→0	0,0126 b	64,8
	DBL+GB→5	0,0257 a	65,9
	DBL+GL→5	0,0249 a	66,0
120	DBL→0	0,0127 b	65,5
	DBL+GB→7,5	0,0221 a	63,9
	DBL+GL→7,5	0,0220 a	64,8
150	DBL→0	0,0128 b	64,7
	DBL+GB→10	0,0210 a	64,5
	DBL+GL→10	0,0209 a	61,8
180	DBL→0	0,0125 b	64,1
	DBL+GB→15	0,0179 a	67,1
	DBL+GL→15	0,0188 a	59,6
210	DBL→0	0,0122 b	65,0
	DBL+GB→20	0,0173 a	66,6
	DBL+GL→20	0,0166 a	60,2
Total de 210 dias de experimento	DBL→total	2,5161 b	64,4
	DBL+GB→total	4,6369 a	65,3
	DBL+GL→total	4,6079 a	62,9

As médias seguidas por letras distintas nas mesmas colunas e em cada tempo diferem entre si pelo teste de comparação de “Least Square Means” ($p < 0,05$).

Não foi detectada diferença significativa para o parâmetro produção de biogás entre os tratamentos DBL+GB e DBL+GL, no entanto, ambos diferiram estatisticamente do tratamento DBL. Foram observados efeitos positivos das adições de glicerina bruta, tanto a GB como a GL, no aumento da produção de biogás em relação a não adição.

As produções variaram de acordo com a quantidade de glicerina bruta adicionada às cargas diárias, sendo que as maiores em relação ao DBL ocorreram no

DBL+GB→1,25 e no DBL+GL→1,25, sendo 176 e 177%, respectivamente, e as menores no DBL+GB→20 e DBL+GL→20 sendo, respectivamente, 42 e 36% superiores à testemunha (DBL). Esse incremento na produção de biogás, destacado principalmente nas menores porcentagens de glicerina bruta adicionada, pode estar relacionado ao alto potencial energético da glicerina bruta e à proporção ideal entre a quantidade de dejetos de bovinos e a de glicerina bruta para o desenvolvimento dos microrganismos no substrato.

Na Figura 9, é possível visualizar as variações das produções de biogás durante a condução do experimento. Com o gráfico fica claro que os tratamentos DBL+GB e DBL+GL se comportaram da mesma forma, com um período de grande produção de biogás seguido de um declínio gradual. Já para o DBL o comportamento foi diferente, a produção foi menor, porém o volume manteve-se relativamente estável.

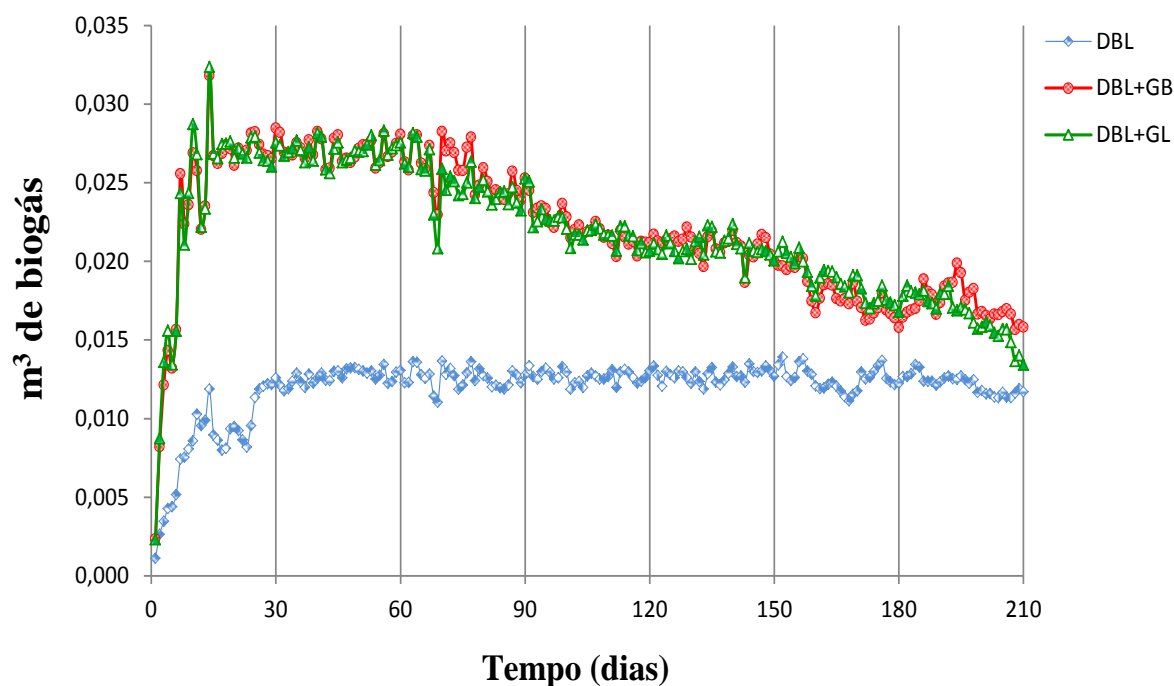


Figura 9. Distribuição da produção diária de biogás (m^3) resultante da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Observando a Figura 9, é possível prever pela tendência das curvas dos tratamentos DBL+GB e DBL+GL que a continuidade do experimento com a inclusão de quantidades cada vez maiores de glicerina bruta nas cargas diárias, levaria a um período em que três curvas se encontrariam e, então provavelmente, ocorreria ou a estabilização ou o declínio da produção de biogás dos DBL+GB e DBL+GL em relação ao DBL. Devido aos aumentos nos teores de ácidos orgânicos e ao acúmulo de glicerina bruta nos biodigestores dos tratamentos DBL+GB e DBL+GL acredita-se que a possibilidade de declínio seguida de colapso é maior que a de estabilização.

Os teores de metano ficaram dentro do esperado com valores superiores a 55% em todos os tratamentos; o menor valor foi verificado no DBL+GL→15 com média de 59,6%.

Lucas Júnior (1987) também trabalhando com dejetos de bovinos constatou menores teores de metano que os obtidos neste experimento, sendo a média 58%.

Em relação ao tratamento DBL, o DBL+GB, em alguns períodos, apresentou valores superiores de metano e em outros inferiores. O DBL+GL, em geral, teve os menores teores tanto em relação ao DBL como ao DBL+GB.

Na Figura 10, é possível visualizar as variações dos teores de metano durante a condução do experimento para os diferentes tratamentos.

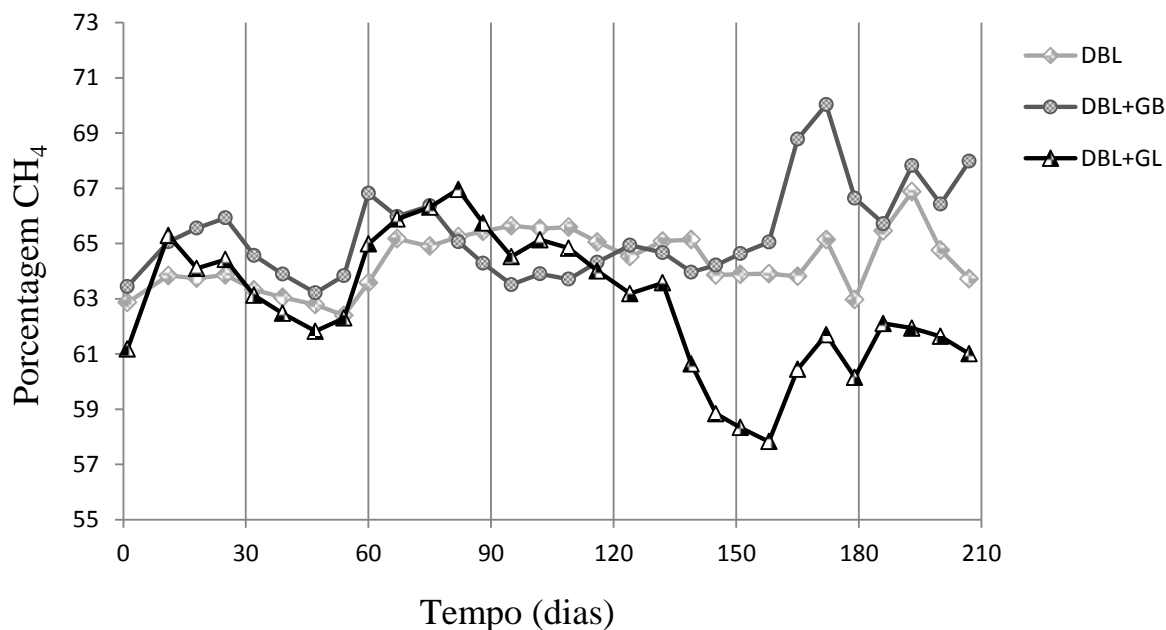


Figura 10. Variações dos teores de metano (CH_4) no biogás resultante da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Robra (2006), ao estudar a co-digestão de dejetos de bovinos com 5, 10 e 15% (m/m) de glicerina bruta, em sistema semi-contínuo, obteve aumentos na produção de biogás em relação à testemunha (somente dejetos de bovinos) de 207, 207 e 44%, respectivamente; para o teor de metano os incrementos foram de 9,5, 14,3 e 14,6%.

Backes (2011) testou a adição de 0, 3, 6 e 9% (v/v) de glicerina bruta (82% de glicerol) a dejetos de bovinos leiteiros em sistema batelada. O melhor resultado para a produção de biogás foi obtido com a adição de 6% de glicerina bruta, mas não houve diferença significativa entre os tratamentos. Os teores médios de metano para o tratamento sem adição de glicerina ficaram em 58,6% e foram menores que os obtidos para os tratamentos com adição de glicerina até os primeiros dez dias de experimento, a partir de então, esses teores tornaram-se irregulares, oscilando entre a intensa queda da produção chegando a valores próximos a zero e alguns aumentos em torno de 50%.

Ainda em relação à produção de biogás, Siqueira (2012) quando co-digeriu dejetos de bovinos leiteiros com 2, 4 e 6% de glicerina bruta em sistema batelada, constatou aumento inicial da produção de biogás nos tratamentos com glicerina bruta em

relação ao sem adição, no entanto, após poucos dias observou instabilidade nestes e inibição do processo, mesmo com a adição de apenas 2%.

4.4.1 Potenciais de produção de biogás

A determinação dos potenciais de produção de biogás é importante porque permite estimar a eficiência, ou seja, a energia, disponível no material a ser digerido, além de fornecer informações sobre qual o volume útil do biodigestor e das cargas diárias que permitirão a produção necessária para suprir a demanda diária de energia.

Os potenciais médios de produção de biogás em metros cúbicos de biogás por quilograma de substrato ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ subst.), por quilograma de sólidos totais adicionados ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ST adic.), por quilograma de sólidos voláteis adicionados ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ SV adic.) e por quilograma de dejetos ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ dej.) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Potenciais médios de produção de biogás, em metros cúbicos (m^3), para a biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL), por quilograma (kg^{-1}) de substrato (subst.), de sólidos totais e voláteis adicionados (ST adic. e SV adic.) e de dejetos de bovinos (dej.).

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	$m^3 kg^{-1}$ subst.	$m^3 kg^{-1}$ ST adic.	$m^3 kg^{-1}$ SV adic.	$m^3 kg^{-1}$ dej.
30	DBL→0	0,0043 b	0,312 c	0,406 c	0,013 b
	DBL+GB→1,25	0,0117 a	0,463 a	0,552 a	0,035 a
	DBL+GL→1,25	0,0118 a	0,438 b	0,538 b	0,036 a
60	DBL→0	0,0067 b	0,508 a	0,654 a	0,020 b
	DBL+GB→2,5	0,0136 a	0,504 a	0,602 b	0,041 a
	DBL+GL→2,5	0,0135 a	0,476 b	0,589 c	0,041 a
90	DBL→0	0,0066 b	0,521 a	0,668 a	0,020 b
	DBL+GB→5	0,0128 a	0,357 b	0,400 b	0,039 a
	DBL+GL→5	0,0124 a	0,294 c	0,327 c	0,038 a
120	DBL→0	0,0064 b	0,476 a	0,614 a	0,019 b
	DBL+GB→7,5	0,0111 a	0,282 b	0,313 b	0,033 a
	DBL+GL→7,5	0,0109 a	0,227 c	0,250 c	0,033 a
150	DBL→0	0,0064 b	0,477 a	0,603 a	0,019 b
	DBL+GB→10	0,0105 a	0,189 b	0,200 b	0,032 a
	DBL+GL→10	0,0104 a	0,161 c	0,179 c	0,032 a
180	DBL→0	0,0062 b	0,478 a	0,599 a	0,019 b
	DBL+GB→15	0,0090 a	0,120 b	0,128 b	0,027 a
	DBL+GL→15	0,0094 a	0,113 b	0,123 b	0,028 a
210	DBL→0	0,0061 b	0,440 a	0,545 a	0,019 b
	DBL+GB→20	0,0086 a	0,077 b	0,080 b	0,026 a
	DBL+GL→20	0,0083 a	0,062 c	0,066 c	0,025 a

As médias seguidas por letras distintas nas mesmas colunas e em cada tempo diferem entre si pelo teste de comparação de “Least Square Means” ($p < 0,05$).

4.4.1.1 Potencial de produção de biogás por quilograma de substrato adicionado

O valor médio obtido para o potencial de produção de biogás por quilograma de substrato adicionado para o DBL foi de $0,0061 m^3 kg^{-1}$, sendo inferior ao constatado por Nogueira (2013) cuja média foi de $0,0085 m^3 kg^{-1}$, mas superior aos $0,0016 m^3 kg^{-1}$ evidenciados por Robra (2006), ambos os experimentos foram realizados em biodigestores semi-contínuos abastecidos com dejetos de bovinos.

Robra (2006) também testou a adição de porcentagens de glicerina bruta a dejetos de bovinos, os teores foram 5, 10 e 15% (m/m). Em relação aos potenciais médios de produção de biogás por kg^{-1} de substrato adicionado, a autora obteve, respectivamente, 0,0081, 0,0110 e 0,0062 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. Se comparados aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se observar que para esse parâmetro, a adição de 5, 10 e 15% de glicerina bruta resultou para o DBL+GB em, respectivamente, 0,0128, 0,0105 e 0,0090 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, já no DBL+GL, os valores encontrados foram 0,0124, 0,0104 e 0,0094 $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$. De maneira geral, as produções aqui constatadas foram superiores às descritas por Robra (2006), com exceção da adição de 10% (m/m) de glicerina bruta cujo teor médio foi ligeiramente inferior ao obtido pela autora. No entanto, vale ressaltar que os experimentos não foram conduzidos da mesma maneira, pois aqui a quantidade de glicerina bruta foi sendo acumulada de forma gradual e no experimento de Robra (2006) não.

É possível observar que, durante todo o período experimental, os tratamentos DBL+GB e DBL+GL não apresentaram diferenças significativas entre si, no entanto, diferiram do DBL, apresentando valores médios superiores. Quando comparados ao DBL, os maiores potenciais para os tratamentos DBL+GB e DBL+GL foram obtidos no DBL+GB→1,25 e no DBL+GL→1,25 sendo, respectivamente, 172 e 174% superiores e os menores foram nos tratamentos DBL+GB→20 e DBL+GL→20 sendo, respectivamente, 41 e 36% superiores à testemunha. Logo, conclui-se que, em relação a esse parâmetro, a adição de glicerina bruta em todas as porcentagens testadas proporcionou resultados positivos com incrementos na produção de biogás, entretanto, o melhor resultado foi obtido com 1,25% de glicerina bruta.

4.4.1.2 Potencial de produção de biogás por quilograma de sólidos totais adicionados

Comparando-se os potenciais médios de produção de biogás por quilograma de sólidos totais adicionados (ST adic.), observa-se que os valores para o tratamento DBL foram, em geral, superiores aos constatados nos demais tratamentos, com exceção do DBL+GB→1,25 e do DBL+GL→1,25. O tratamento DBL+GB→2,5 não diferiu estatisticamente do DBL. Os tratamentos com adição de glicerina bruta apresentaram

produções cada vez menores que acompanharam os aumentos nas quantidades do resíduo nas cargas diárias, chegando a ser no DBL+GB→20 e no DBL+GL→20 inferiores ao DBL em 83 e 86%, respectivamente. Os resultados indicam que, para este parâmetro, a adição da GB e da GL acima de 2,5 e 1,25%, respectivamente, proporcionou menores produções de biogás.

Quando comparados entre si, os tratamentos DBL+GB e DBL+GL apresentaram diferenças significativas a maior parte do tempo de experimento, sendo o primeiro mais eficiente na produção média de biogás por kg^{-1} de ST adic..

Amaral et al. (2004), também trabalhando com dejetos de bovinos leiteiros em biodigestores semi-contínuos com TRH de 30 dias e teores de sólidos de 8%, obtiveram produções médias de $0,122 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic., Junqueira (2011) verificou produção média um pouco maior de $0,260 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic. estudando a biodigestão de dejetos de bovinos em sistema semi-contínuo com TRH de 30 dias e teores de sólidos de 4% e Miranda et al. (2006) com teor de sólidos de 6% encontraram $0,315 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic.; todos os autores citados apresentaram resultados inferiores aos obtidos neste trabalho, cujas produções médias para o DBL foram de $0,459 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic., já Nogueira (2013) constatou valor médio semelhante de $0,448 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Robra (2006), ao avaliar a co-digestão de dejetos de bovinos com 5, 10 e 15% (mm) de glicerina bruta obteve, respectivamente, 0,714, 0,758 e $0,362 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic., sendo valores bastante superiores aos obtidos neste experimento: 0,357, 0,189 e $0,120 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic. para, respectivamente, DBL+GB→5, DBL+GB→10 e DBL+GB→15, e 0,294, 0,161 e $0,113 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de ST adic. para DBL+GL→5, DBL+GL→10 e DBL+GL→15.

4.4.1.3 Potencial de produção de biogás por quilograma de sólidos voláteis adicionados

O valor médio obtido para o DBL para a produção de biogás por kg^{-1} de sólidos voláteis adicionados (SV adic.) foi de $0,584 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, sendo semelhante ao $0,553 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ encontrado por Nogueira (2013) e superior aos relatados por Amaral et al. (2004) cujas médias de produção variaram de 0,120 a $0,150 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ e também aos 0,280; 0,290; 0,303 e $0,356 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ de SV adic. detectados, respectivamente, por Santos (2000), Junqueira (2011) e

Robra (2006) e Miranda et al. (2006), todos eles trabalhando com biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos.

Quando comparados os potenciais médios de produção de biogás por kg de SV adic. dos tratamentos com adição de glicerina bruta (DBL+GB e DBL+GL) com ou sem adição (DBL), os primeiros superaram em 36 e 33%, respectivamente, o segundo quando a adição era de 1,25% de glicerina bruta. Nas demais adições de glicerina bruta apresentaram produções inferiores ao DBL que decaíram cada vez mais de acordo com os aumentos nas quantidades de glicerina bruta, chegando a ser no DBL+GB→20 e no DBL+GL→20 inferiores à testemunha em 85 e 88%, respectivamente. Os resultados obtidos para este parâmetro mostram que a adição de glicerina bruta até 1,25% acarreta produção de biogás superior a não adição, o que confirma que até essa concentração a inclusão de glicerina bruta é viável e bastante interessante por promover um aumento energético, que possivelmente está relacionado à maior disponibilidade de carbono, o que beneficia os microrganismos e aumenta a produção de biogás. Concentrações de glicerina bruta acima de 1,25% resultam em produções cada vez menores.

Quando comparados entre si, de maneira geral, os tratamentos DBL+GB e DBL+GL diferiram em quase todo o período experimental, com exceção de quando a adição de glicerina bruta foi de 15%. O DBL+GB apresentou resultados mais favoráveis que o DBL+GL.

Haitl et al. (2012) testaram a adição de 0,5, 1,0 e 1,5% (com base no volume de inóculo) de glicerina bruta (66,7% de glicerol, 26,56% de metanol e pH de 12,4) a dejetos de bovinos em biodigestores anaeróbios tipo batelada, mantidos em temperatura de 38,5 °C, sob agitação e com TRH de 14 dias. A adição de 1,5% de glicerina bruta proporcionou a maior produção de biogás em relação aos sólidos voláteis adic. atingindo o valor médio de 0,474 m³ kg⁻¹.

4.4.1.4 Potencial de produção de biogás por quilograma de dejetos de bovinos adicionado

O potencial médio de produção de biogás por kg^{-1} de dejetos (dej.) obtido no tratamento DBL foi de $0,019 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, sendo um valor próximo ao $0,025 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ constatado por Amaral et al. (2004). Já Nogueira (1992), Lucas Júnior (1987) e Nogueira (2013) verificaram produções médias mais elevadas de, respectivamente, 0,040, 0,041 e 0,068 $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Com base nos diferentes resultados demonstrados na literatura observou-se que os dejetos utilizados neste experimento apresentaram baixos potenciais de produção de biogás.

Quando comparados os diferentes tratamentos notou-se que aqueles com adição de glicerina bruta DBL+GB e DBL+GL não diferiram entre si, mas diferiram da testemunha DBL, sendo que produziram mais biogás por kg^{-1} de dejetos adicionados. As produções de biogás nos tratamentos com glicerina bruta chegaram a superar a testemunha DBL em 169 e 171% no DBL+GB $\rightarrow 1,25$ e no DBL+GL $\rightarrow 1,25$, respectivamente.

4.4.1.5 Considerações sobre os potenciais de produção de biogás

Por meio dos resultados obtidos, observa-se diferença de comportamento entre os potenciais de produção de biogás para os parâmetros analisados: os potenciais por kg^{-1} de substrato e de dejetos adicionados apresentaram a mesma tendência, sendo que os tratamentos com adição de glicerina bruta promoveram melhores resultados que a testemunha (somente dejetos de bovinos leiteiros). Já os potenciais envolvendo os teores de sólidos mostraram, de maneira geral, menores produções de biogás nos tratamentos com inclusão de glicerina bruta. Isso pode ser explicado pelo fato de que a glicerina bruta, tanto a GB como a GL, aumenta bastante os teores de sólidos (constatado nas Tabelas 11 – p. 54 e 12 – p. 56), contudo, foi verificado que esse acréscimo não é acompanhado pela produção de biogás que, ao contrário do esperado, mostrou menor produção nas maiores porcentagens do resíduo. O acúmulo de glicerina bruta que foi observado dentro dos biodigestores quando o experimento foi encerrado também pode estar relacionado a esse resultado, pois grande parte dos sólidos que “entrou” durante as cargas diárias ficou depositada no fundo dos biodigestores sem ser degradada pelos microrganismos e não colaborando, assim, com a produção de biogás.

4.5 Caracterização química dos afluentes e efluentes

Quando se discute a caracterização química de substratos relacionados ao processo de biodigestão anaeróbia, com ênfase no caso dos dejetos de animais, é comum serem observadas variações entre uma pesquisa e outra. Isso acontece porque uma série de fatores pode influenciar a composição desses dejetos e os resultados obtidos antes e após a biodigestão dos mesmos, tais como o tamanho e a idade do animal, o tipo de dieta, a maneira como os dejetos foram armazenados além da forma de condução do processo de biodigestão.

Também existe a necessidade de atenção em relação às condições em que o material foi analisado como, por exemplo, se análise foi realizada no material seco ou com sua umidade natural. A metodologia empregada neste experimento utilizou o material com sua umidade natural, e isto reflete diretamente mostrando quantidades aparentemente menores quando comparadas ao material seco.

Nas Tabelas 14 e 15, respectivamente, estão os resultados, em g L^{-1} , das análises dos teores de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), carbono (C), matéria orgânica (MO) e relação carbono/nitrogênio (C/N) dos afluentes e efluentes dos tratamentos DBL, DBL+GB e DBL+GL.

Tabela 14. Teores (g L^{-1} – umidade natural) de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), carbono (C), matéria orgânica (MO) e relação carbono/nitrogênio (C/N) dos afluentes utilizados na biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	N	P_2O_5	K_2O	C	MO	C/N
		g L^{-1} umidade natural					
150	DBL→0	0,3	0,2	0,3	5	16	17/1
	DBL+GB→10	0,3	0,3	0,3	24	44	80/1
	DBL+GL→10	0,3	0,3	0,2	27	48	90/1
180	DBL→0	0,4	0,3	0,5	6	18	15/1
	DBL+GB→15	0,3	0,5	0,5	27	48	90/1
	DBL+GL→15	0,3	0,5	0,7	50	90	167/1
210	DBL→0	0,4	0,3	0,4	6	16	15/1
	DBL+GB→20	0,3	0,6	0,6	38	68	127/1
	DBL+GL→20	0,3	0,7	0,8	53	96	177/1

Tabela 15. Teores (g L^{-1} - umidade natural) de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5), potássio (K_2O), carbono (C), matéria orgânica (MO) e relação carbono/nitrogênio (C/N) dos efluentes resultantes da biodigestão anaeróbia, em sistema semi-contínuo, de dejetos de bovinos leiteiros (DBL), de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta (DBL+GB) e de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta loira (DBL+GL).

Tempo de experimento (dias)	Tratamentos → % glicerina bruta adicionada	N	P_2O_5	K_2O	C	MO	C/N
		g L^{-1} umidade natural					
150	DBL→0	0,5	0,3	0,6	2	4	4/1
	DBL+GB→10	0,5	0,9	0,6	6	6	12/1
	DBL+GL→10	0,5	0,8	0,6	9	12	18/1
180	DBL→0	0,5	0,4	0,6	2	4	4/1
	DBL+GB→15	0,4	0,6	0,6	8	7	20/1
	DBL+GL→15	0,4	0,6	0,6	10	12	25/1
210	DBL→0	0,5	0,4	0,7	2	4	3/1
	DBL+GB→20	0,4	0,7	0,7	10	9	25/1
	DBL+GL→20	0,4	0,7	0,7	11	14	28/1

O nitrogênio e o carbono são as principais fontes de nutrição das bactérias anaeróbias, sendo que o primeiro é essencial para a formação das células e o segundo é responsável pelo fornecimento de energia (SGANZERLA, 1983).

As análises dos teores médios de nitrogênio mostram pequenos aumentos das quantidades presentes nos efluentes em relação aos afluentes em todos os tratamentos. Isto ocorre devido à redução dos sólidos voláteis durante o processo de biodigestão anaeróbia o que acarreta a concentração desse elemento (LUCAS JÚNIOR, 1987).

Foi constatado o mesmo comportamento para os teores de fósforo e de potássio, que serão discutidos adiante, a explicação é a mesma que foi dada para o aumento nos teores de nitrogênio.

O teor médio de nitrogênio nos efluentes do tratamento DBL foi $0,5 \text{ g L}^{-1}$, sendo superior ao $0,3 \text{ g L}^{-1}$ obtido por Paris (2010) quando biodigeriu dejetos de bovinos em sistema batelada com TRH de 30 dias. Para os tratamentos DBL+GB e DBL+GL os valores variaram de $0,4$ a $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

A quantidade média de carbono nos afluentes do DBL durante o período analisado foi $5,7 \text{ g L}^{-1}$, apresentando valores inferiores aos obtidos no DBL+GB e no DBL+GL. Notou-se um aumento crescente na quantidade de carbono de acordo com as adições de glicerina bruta, isto pode ser explicado pelo fato do glicerol (principal componente da glicerina bruta) conter basicamente carbono em sua composição. Levando-se em conta, de acordo com a análise das glicerinas brutas utilizadas neste experimento (Tabela 7 - p. 33), que a GB possui quantidade inferior de glicerol em relação à GL, considera-se que o maior aumento ocorrido no DBL+GL em relação à DBL+GB tenha sido em virtude disso.

Nos efluentes, o teor médio de carbono foi menor em relação aos afluentes em todos os tratamentos, a explicação é que durante o processo de biodigestão anaeróbia parte do carbono foi consumida para a produção de metano e dióxido de carbono. De acordo com Sganzerla (1983), as bactérias anaeróbias consomem carbono, em média, trinta vezes mais rapidamente que nitrogênio. Mas também pode estar relacionada à massa de glicerina bruta que ficou acumulada nos biodigestores e que não foi degradada pelos microrganismos, boa parte do carbono pode ter ficado retida neste acúmulo não sendo liberada no efluente.

A relação C/N dos afluentes foi de 16/1 para o DBL, sendo superior à 4/1 obtida por Backes (2011). No tratamento DBL+GB variou de 80/1 a 127/1 e no DBL+GL de 90/1 a 177/1. Na literatura, o valor recomendado para uma eficiente biodigestão varia de acordo com diferentes autores; para Lucas Júnior (1987) o ideal é de 16/1, Souza (1984) recomenda 30/1 e Nogueira (1992) aconselha que não ultrapasse 35/1. Verificou-se que os valores para os tratamentos com adição de glicerina bruta ficaram muito acima dos recomendados; esse aumento ocorreu devido à grande quantidade de carbono presente na

glicerina bruta em relação à quantidade de nitrogênio. No entanto, não foi realizado nenhum tipo de correção.

As relações C/N dos efluentes do DBL apresentaram valores reduzidos se comparados aos constatados nos afluentes sendo, em média, 4/1. Esse resultado também foi obtido por Berni (2011) ao analisar efluentes de biodigestores operados com dejetos de bovinos leiteiros em sistema contínuo, já Paris (2010) e Backes (2011) encontraram o valor de 7/1 quando biodigeriram dejetos de bovinos em sistema batelada com TRH de 30 e 45 dias, respectivamente.

Backes (2011) também testou a co-digestão em sistema batelada de dejetos de bovinos leiteiros com 3, 6 e 9% (v/v) de glicerina bruta; as relações C/N obtidas foram, respectivamente, 14/1, 23/1 e 33/1. No presente trabalho, nos efluentes oriundos de biodigestores com 10, 15 e 20% de glicerina bruta eram esperadas relações ainda maiores, mas os valores obtidos foram: 12/1, 20/1 e 25/1 para o DBL+GB e 18/1, 25/1 e 28/1 para DBL+GL. Há grande chance de esses resultados terem sido afetados pelo acúmulo de glicerina bruta que ficou depositado nos biodigestores.

Os teores médios de fósforo foram relativamente constantes no DBL tanto nos afluentes como nos efluentes, mas variaram no DBL+GB e no DBL+GL, mostrando valores superiores ao DBL, mas semelhantes entre si. Houve incremento nos teores dos afluentes para os efluentes em todos os tratamentos. Nos efluentes os teores médios foram de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ para o DBL, sendo este valor igual ao obtido por Berni (2011) e superior ao $0,1 \text{ g L}^{-1}$ verificado por Paris (2010).

O teor médio de potássio nos afluentes do DBL foi de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, nos efluentes foi de $0,6 \text{ g L}^{-1}$, sendo superior ao $0,4 \text{ g L}^{-1}$ constatado por Berni (2011) em efluente de biodigestor contínuo abastecido com dejetos de bovinos leiteiros. Nos afluentes do DBL+GB e do DBL+GL os teores foram aumentando de acordo com as maiores inclusões de glicerina bruta, sendo o mínimo de 0,2 e o máximo de $0,8 \text{ g L}^{-1}$; nos efluentes os valores apresentaram-se mais uniformes variando de 0,6 a $0,7 \text{ g L}^{-1}$.

Em relação à matéria orgânica nos afluentes, é possível observar os maiores teores nos tratamentos com glicerina bruta (DBL+GB e DBL+GL), sendo que os aumentos acompanharam de maneira crescente as quantidades de glicerina bruta adicionadas. O tratamento DBL apresentou valores médios de 16 g L^{-1} durante todo o período analisado. O

tratamento DBL+GB mostrou que variaram de 44 a 68 g L⁻¹, nas adições de 10 e 20%, respectivamente. O DBL+GL apresentou as maiores quantidades, sendo de 48 a 96 g L⁻¹ com 10 e 20% de glicerina bruta, respectivamente.

Houve redução dos teores de matéria orgânica nos efluentes em relação aos afluentes sendo, em média, de 75% no tratamento DBL e estando de acordo com Souza (1984) que afirma que nos processos de biodigestão anaeróbia são esperadas reduções de 40 a 84%. No DBL+GB as reduções médias para adição de 10, 15 e 20% de glicerina bruta, foram de 86, 85 e 87%, respectivamente. E para o tratamento DBL+GL, foram de 75, 87 e 85%, respectivamente.

As reduções dos teores de matéria orgânica nos tratamentos com inclusão de glicerina bruta DBL+GB e DBL+GL foram bastante parecidas nos períodos analisados e ficaram em torno de 85%. Entretanto, não se pode afirmar com certeza que os tratamentos responderam de maneira eficiente na redução de matéria orgânica, pois como já descrito anteriormente, o excesso de matéria orgânica pode ter ficado retido na massa acumulada de glicerina bruta encontrada no interior dos biodigestores anaeróbios e, por esse motivo, os efluentes terem apresentado baixos teores em relação aos afluentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aumento lento e gradual das quantidades de glicerina bruta nos biodigestores possibilitou a adaptação dos microrganismos ao resíduo, sendo suportada a inclusão de até 20% de glicerina bruta sem que o sistema entrasse em colapso. Em pré-testes, a inclusão direta de cargas diárias contendo 5% da glicerina bruta GB e dejetos de bovinos leiteiros em biodigestores já aclimatados com dejetos de bovinos leiteiros resultou em paralização da produção de biogás. Com base nisso e em relatos de vários autores citados nesta pesquisa, pode-se concluir que a aclimação dos microrganismos é o procedimento recomendado quando se trabalha com resíduos potencialmente tóxicos como é o caso da glicerina bruta.

A co-digestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros e glicerina bruta proporcionou maior produção de biogás que a biodigestão realizada de forma individual dos dejetos de bovinos leiteiros. No entanto, quando a quantidade de glicerina bruta adicionada às cargas diárias ultrapassou 2,5% foi observada uma tendência à redução da produção de biogás que foi sendo intensificada de acordo com os aumentos nas quantidades de glicerina bruta. Também foi observado acúmulo de ácidos orgânicos, principalmente no tratamento contendo a glicerina bruta loira GL.

Talvez as cargas realizadas diariamente contendo quantidades cada vez maiores de glicerina bruta tenham resultado no acúmulo de sais dissolvidos no meio, pois como já foi dito, a glicerina bruta apresenta como parte de suas impurezas, grande concentração de sais. Portanto, a redução na produção de biogás nos tratamentos com as maiores quantidades de glicerina bruta pode estar associada não apenas ao acúmulo de ácidos orgânicos, mas também ao excesso de sais. Pode também ter sido influenciada pela elevada relação C/N, o que pode ter ocasionado deficiência de nitrogênio, fator que afeta diretamente o crescimento dos microrganismos.

Por ter sido observado acúmulo de glicerina bruta nos biodigestores, acredita-se que o uso de sistemas de agitação reduziria esse tipo de problema e, provavelmente, possibilitaria uma melhor avaliação da influência do resíduo no processo como um todo. Ao que tudo indica, se o acúmulo não tivesse ocorrido, os resultados poderiam ser diferentes, um exemplo é que, ao invés de ocorrer grande redução dos teores de sólidos como foi constatado, provavelmente haveria um incremento nesses teores, principalmente nas maiores quantidades de glicerina bruta como foi relatado por diversos pesquisadores. O resíduo que ficou acumulado como matéria inerte pode ter dado a falsa impressão de uma eficiência que na realidade não ocorreu.

Existe a hipótese de que tal acúmulo tenha sido responsável pelo sistema não ter entrado em colapso com tamanha quantidade de carga orgânica, já que boa parte desta ficou depositada no fundo do biodigestor juntamente com o excesso de sais e outros elementos com potencial de prejudicar o processo de biodigestão anaeróbia.

Ao testar dois tipos de glicerina bruta acreditava-se que a GL proporcionaria melhores resultados que a GB por conter pequena quantidade de metanol e teor de glicerol acima de 80%. No entanto, em geral, as gliceras testadas apresentaram o mesmo comportamento em diversos parâmetros com a GB sendo mais eficiente em muitos deles, inclusive em relação à estabilidade do sistema. Acredita-se que a grande quantidade de sais presentes na GL pode ter sido um dos motivos da desestabilização dos biodigestores abastecidos com a mesma, outro motivo pode ser a relação C/N que se apresentou mais elevada nas repetições que continham esta glicerina.

Do ponto de vista econômico o resultado parece ser bastante vantajoso, pois demonstra que, para a co-digestão anaeróbia conduzida da maneira como foi neste

experimento, não há necessidade de nenhum pré-tratamento da glicerina bruta, o que aumenta a viabilidade do uso do resíduo e reduz os gastos, tendo em vista que a GL (tratada) possui maior valor comercial que a GB (não tratada).

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que a co-digestão de dejetos de bovinos leiteiros com até 20% de glicerina bruta acumulada de maneira gradual acarreta aumento na produção de biogás, sendo a indicação inicial de 1,25%. Contudo, o acréscimo de até 2,5% proporcionou os melhores resultados, independente da glicerina bruta utilizada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, C. M. C. do et al. Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 6, p. 1897-1902, nov./dez. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v34n6/a35v34n6.pdf>>. Acesso em: 26 out. 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998. 937 p.

AMON, B. et al. Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Vienna, Austria, v. 112, n. 2-3, p. 153-162, Feb. 2006.

AMORIM, A.C. **Avaliação do potencial de impacto ambiental e do uso da compostagem e biodigestão anaeróbia na produção de caprinos**. 2005. 139 f. Tese (Doutorado em Zootecnia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2005.

ANDERSON, G. K.; DUARTE, A. C. Research and application of anaerobic processes. **Environmental Technology Letters**, Surrey, v. 1, n. 10, p. 484-493, Sept. 1980.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 37, n. 6, p. 808-812, Sept. 1992.

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

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**: introdução. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=472>>. Acesso em: 07 out. 2012.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas estratégicas de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 151-161, 2005.

ARAÚJO, L. C. A. de **Co-digestão de dejetos de ovinos e glicerina bruta**. 2012. 42 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2012.

AUGUSTO, K. V. Z. **Caracterização quantitativa e qualitativa dos resíduos em sistemas de produção de ovos: compostagem e biodigestão anaeróbia**. 2007. 131 f. Dissertação (Mestrado em Produção Animal), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2007.

BACKES, G. M. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual da produção de biodiesel**. 2011. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento), Centro Universitário Univates, Lajeado, RS, 2011.

BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. New York: John Wiley, 1996, p. 502-505.

BARFORD, J. P. Start-up, dynamics and control of anaerobic digesters. In: ERICKSON, L. E.; FUNG, D. Y-C. (Eds). **Handbook on anaerobic fermentations – biotechnology and bioprocessing**, v. 3. New York: Marcel Dekker, 1988, p. 803-833.

BENDER, M. H. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. **Bioresource Technology**, Salina, USA, v. 70, n. 1, p. 81-87, Oct. 1999.

BERNI, J. V. **Fermentação anaeróbica de dejetos bovinos em biodigestor canadense: análise de macro e micronutrientes de biofertilizante**. 2011. 58 f. Monografia (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2011. Disponível em:
<<http://www.fatecaracatuba.edu.br/suporte/upload/Biblioteca/BIO%201770710912016%20-%20Autora%20Jessica%20Violin%20Berni.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2013.

BLAXTER, K. L.; CZERKAWSKI, J. Modifications of the methane production of the sheep by supplementation of its diet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 17, n. 9, p. 417-421, Sept. 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2740170907>>. Acesso em: 09 nov. 2013.

BOE, K. **Online monitoring and control of the biogas process**. 2006. 47 f. Ph.D. Thesis (Doutorado), Institute of Environment e Resources, Technical University of Denmark, Denmark, 2006. Disponível em: <<http://www.risoe.dk/rispubl/NEI/nei-dk-4757.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2012.

BRASILAGRO (Biocombustíveis – biodiesel, diesel renovável e bioquerosene). **Biodiesel: marco regulatório sai em 2013**. Ribeirão Preto: A&K EDITORA LTDA. Disponível em: <<http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/detalhes/30/50623>>. Acesso em: 15 set. 2013.

CAETANO, L. **Proposição de um sistema modificado para quantificação de biogás**. 1985. 75 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1985.

CAETANO, L. **Metodologia para estimativa da produção contínua de biogás em biodigestores modelo indiano**. 1991. 112 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1991.

CAMPOS, E.; PALATSI, J.; FLOTATS, X. Codigestion of pig slurry and organic wastes from food industry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF ANAEROBIC DIGESTION OF SOLID WASTE, 2., 1999, Barcelona. **Proceedings...** Barcelona: [s.n], jun. 1999, p. 192-195. Disponível em: <<http://web.udl.es/usuarios/lea/archivos%20pdf/iiintersymAD-doc.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2012.

CARMONA, M. et al. Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 5, p. 738-744, May 2009.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 210 p.

CETESB. **Biogás: definição**. São Paulo, [entre 1996 e 2012]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogas/Biogás/17-Definição>>. Acesso em: 15 out. 2012.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Reatores anaeróbios: princípios de tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: ABES, v. 5. 1997. 246 p.

COLDEBELLA, A. **Viabilidade do uso do biogás da bovinocultura e suinocultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2006.

COSTA, M. S. S. de M. **Caracterização dos dejetos de novilhos superprecoces: reciclagem energética e de nutrientes**. 2005. 126 f. Tese (Doutorado em Agronomia- Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. **Biodieselbr**, Curitiba, v 1, n. 3, p. 16-20, fev./mar. 2008.

COSTA, L. V. C. da **Biodigestão anaeróbia da cama de frango associada ou não ao biofertilizante obtido com dejetos suínos: produção de biogás e qualidade do biofertilizante**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2009.

DANIEL, G. **Controle da poluição proveniente dos dejetos da suinocultura, reaproveitamento e valorização dos subprodutos**. 2005. 96 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2005.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. Weinhein-Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGraA, 2008. 572 p. Disponível em: < http://zorg-biogas.com/upload/pdf/Biogas_from_Waste_and_Renewable_Resources.pdf>. Acesso em: 13 set. 2013.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C. **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos**, BIPERS, Boletim Informativo de Pesquisa: Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves – EMBRAPA e Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS. v. 10, ago. 2002. 31 p. Disponível em: <<http://docsagencia.cnptia.embrapa.br/suino/bipers/bipers14.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2012.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. E. Volatile acids by direct titration. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 33, n. 4, p. 356-365, Apr. 1961. Disponível em: < <http://www.jstor.org/stable/25034391>>. Acesso em: 21 out. 2013.

DORS, G. **Hidrólise enzimática e biodigestão de efluentes da indústria de produtos agrícolas**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

EDELMANN, W.; ENGELI, H.; GRADENECKER, M. Co-digestion of organic solid waste and sludge from sewage treatment. Switzerland. **Water Science and Technology**. London, UK, v. 41, n. 3, p. 213-221, 2000.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Biosolids technology fact sheet**: multi-stage anaerobic digestion. Office of Water, EPA 832-F-06-031, Sept. 2006. 13 p. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/>>. Acesso em: 29 set. 2012.

FANNIN, K. F. Start-Up, operation, stability, and control. In: CHYNOWETH, D. P.; ISAACSON, R. (Eds.). **Anaerobic digestion of biomass**. London and New York: Elsevier Applied Science, 1987, p. 171-196.

FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, Portugal, v. 26, n. 5, p. 487-494, 2006.

FERNANDES, A. L. T.; TESTEZLAF, R. Fertirrigação na cultura do melão em ambiente protegido, utilizando-se fertilizantes organominerais e químicos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p. 45-50, jan./abr. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662002000100009&script=sci_arttext>. Acesso em: 04 set. 2012.

FERNÁNDEZ, A.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. **Biochemical Engineering Journal**, v. 26, n.1, p. 22-28, 2005. Disponível em: <http://ictaservidor.uab.es/99_recursos/1226483782686.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.

FLOR, A.; ARROJA, L.; CAPELA, I. Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and waste activated sludge at different ratios. INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 19., 2003, Cagliari, Italy, **Proceedings Sardinia...** S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy: CISA, Oct. 2003, p. 6-10. Disponível em: <<http://antonioflor.paginas.sapo.pt/ar/sardinia.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2012.

FORESTI, E. Fundamentos do processo de digestão anaeróbia. In: TAILLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO “TRATAMIENTO ANAEROBIO DE AGUAS RESIDUALES”, 3., 1994, Montevideo. **Anais...** Montevideo, 1994. p. 97-110.

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

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS – CETEC. **Manual para Construção e Operação de Biodigestores**, Belo Horizonte: [s.n.], 1981. 37 p.

GOTTSCHALK, G. Bacterial fermentation. In.: GOTTSCHALK, G. **Bacterial metabolism**. 2. ed. New York: Springer, 1986. p. 208-282.

HAITL, M. et al. Use of G-phase for biogas production. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 60, n. 6, jul. 2012. Disponível em: <http://www.mendelu.cz/dok_server/slozka.pl?id=57208;download=102996>. Acesso em: 22 out. 2013.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3242-3245, May 2010.

HILLS, D. T. Methane gas production from dairy manure at high solids concentration. **Transactions of the ASABE**. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers, v. 23, n. 1, p. 122-126, 1980.

HONG-WEI, Y.; BRUNE, D. E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 130–134, Jan. 2007.

JENKINS, S. R., MORGAN, J. M., SAWYER, C. L. Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration . **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 55, n. 5, p. 448-453, May 1983. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25041903>>. Acesso em: 20 out. 2013.

JENKINS, S. R.; MORGAN, J. M.; ZHANG, Y. Measuring the usable carbonate alkalinity of operating anaerobic digesters. **Research Journal of the Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v.63, n. 1, p. 28-34, Jan./Feb. 1991. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25043948>>. Acesso em: 29 out. 2013.

JUNQUEIRA, J. B. **Biodigestão anaeróbia e compostagem com dejetos de bovinos confinados e aplicação do biofertilizante e do composto em área cultivada com *Panicum maximum* JACQ., CV Tanzânia**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2011.

KOCSISOVÁ, T.; CVENGROS, J. G-phase form methyl ester production – splitting and refining. **Petroleum & Coal**, v. 48, n. 2, p. 1-5, jun. 2006. Disponível em: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/vol48_2006/issue2/pdf/PP_2_2006_Cvengros.pdf>. Acesso em: 21 out. 2013.

KONRAD, O. et al. 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**, Lajeado, RS, v. 2, n. 4, 2010. Disponível em: <<http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/viewFile/109/67>>. Acesso em: 12 set. 2012.

KÖPPEN, W. **Climatologia**: con un estudio de los climas de la tierra. México: Fondo de Cultura Económica, 1948. 479 p.

KOSTER, I. W., CRAMER, A. Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. **Applied Environmental Microbiology**, v. 53, n. 2, p. 403-409, Feb. 1987. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC203673/pdf/aem00119-0197.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2013.

KOTZÉ, J. P.; THIEL, P. G.; HATTINGH, W. H. J. Anaerobic digestion: the characterization and control of anaerobic digestion. **Water Research**, v. 3, n. 7, p. 459-494, July 1969.

KRYVORUCHKO, V. et al. Influence of nutrient composition on methane production from animal manures and co-digestion with maize and glycerine. In: INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE “BIOECOTECHNOLOGIES AND BIOFUEL IN AGROINDUSTRY”, June 2004. Kyiv, Ukraine. **Electronic Proceedings...** Kyiv: National Agrarian University of Ukraine, 2004. Disponível em: <http://www.boku.ac.at/fileadmin/_/H93/H931/AmonPublikationen/Influence_of_nutrient_composition_on_methane_production_from_01.pdf> Acesso em: 01 out. 2012.

LA FARGE, B. **Le biogaz: procédés de fermentation méthanique**. Paris: Masson, 1995. 237 p.

LALOWSKI, M. **Avaliação ambiental e econômica do biogás, obtido através da biodigestão anaeróbia dos dejetos da suinocultura**. 2004. 63 f. Monografia (Graduação em Agronomia), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2004.

LARSEN, A. C. et al. **Codigestão anaerobia de glicerina bruta e efluente de fecularia**. Engenharia Rural, v. 33, n. 2, p. 341-352, mar./abr. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eagri/v33n2/13.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2013.

LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. **Water Research**, v. 40, p. 3671-3882, Oct. 2006. Disponível em: <<http://moletta-methanisation.fr/articles/divers/LefebvreMoletta-WR2006.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2013.

LUCAS JÚNIOR, J. de **Estudo comparativo de biodigestores modelo indiano e chinês**. 1987. 114 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1987.

MACKAY, N.; ROWLANDS, C. **Anaerobic digestion of biodiesel waste streams for solid energy NZ Ltd**. ENNR429 Final Year Research Report. University of Canterbury and Solid Energy, New Zealand, 2008. 78 p. Disponível em: <http://www.civil.canterbury.ac.nz/cochrane/NREProjects/Group8_2008.pdf>. Acesso em: 12 out. 2012.

MALDONADO, A. C. D.; FINZER, J. R. D.; LIMAVERDE, J. R. Secagem de lodo de reator anaeróbio em secador rotativo com recheio de inertes. **FAZU em Revista**, Uberaba, n. 6, p. 53-83, 2009. Disponível em: <<http://www.fazu.br/ojs/index.php/fazuemrevista/article/view/20/14>>. Acesso em: 21 out. 2013.

MARCHAIM, U. **Biogas process for sustainable development**. 1. ed. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1992. 232 p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/T0541E/T0541E00.HTM>>. Acesso em: 02 out. 2012.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes: an overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, Barcelona, Spain, v. 74, n. 1, p. 3-16, Aug. 2000.

MCCARTY, P. L.; MCKINNEY, R. E. Volatile acid toxicity in anaerobic digestion. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 3, p. 223-232, Mar. 1961a.

MCCARTY, P. L.; MCKINNEY, R. E. Salt toxicity in anaerobic digestion. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 399-415, Apr. 1961b.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals: part one, two and three. **Public Works**, v. 95. Sept./Dec. 1964. Paginação irregular. Disponível em: <<http://extension.psu.edu/energy/waste-to-energy/biogas/links/the-anaerobic-digestion-process/mccarty-anaerobic-overview.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2012.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/389/296>>. Acesso em: 09 nov. 2013.

METCALF & EDDY; TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: MCGRAW-HILL, 2003. 1848 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Secretaria de Produção e Agroenergia. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.

MIRANDA, A. P.; AMARAL, L. A. do; LUCAS JÚNIOR, J. de Influência da temperatura na biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos e suínos. **Revista Univap** – edição especial, v. 13, n. 24, out. 2006. São José dos Campos, SP. p. 133, 2006. Disponível em: <http://www.univap.br/univap/pro_reitorias/int_uni_soc/revista/RevistaUnivap24.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2013.

MONOU, M. et al. Anaerobic co-digestion of potato processing wastewater with pig slurry and abattoir wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 12, p. 1658–1663, Dec. 2008.

NAGAMANI, B.; RAMASAMY, K. Biogas production technology: an Indian perspective. **Current Science Online**, v. 77, n. 1, p. 44-55, July 1999. Disponível em: <<http://www.ias.ac.in/currsci/jul10/articles13.htm/>>. Acesso em: 02 abr. 2012.

NASCIMENTO, E. F. do **Biodigestão anaeróbia: efeito do tempo de retenção hidráulica e recirculação do efluente, em substrato com estrume de suínos**. 1995. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão: a alternativa energética**. 1. ed. São Paulo: Nobel, 1992. 93 p.

NOGUEIRA, R. G. S. **Inclusão de cana-de-açúcar triturada em biodigestores abastecidos com dejetos de bovinos de corte confinados**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2013.

NOUREDDINI, H. The Board of Regents of the University of Nebraska (Lincoln, NE). **System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit**. United States Patent 6, 174, 501, 18 Mar. 1999, 16 Jan. 2001.

OLIVEIRA, P. A. Potencial de produção e utilização de biogás na avicultura comercial. In: ENCONTRO DE AVICULTORES DO ESTADO DE SÃO PAULO, 27; JORNADA TÉCNICA, 24., 2001. Bastos, SP. **Anais...** Bastos: Sindicato Rural de Bastos, 2001. p 16-28.

OLIVEIRA, A. S. de et al. **Perspectiva da utilização dos co-produtos do biodiesel na produção de bovinos de corte**, Sinop: Amazônia phos, ago. 2011. Artigo Técnico. Disponível em: <<http://www.amazoniaphos.com.br/TNX/imprime.php?cid=564&sid=44>>. Acesso em: 07 out. 2012.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JÚNIOR, J. de Influência da relação volumoso : concentrado e do tempo de retenção hidráulica sob a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 3, p. 386-394, maio/jun. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010069162010000300003&script=sci_arttext>. Acesso em: 15 nov. 2013.

PARIS, C. M. **Implantação de biodigestor e produção de biofertilizante**. 2010. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2010. Disponível em: <<http://www.fatecaracatuba.edu.br/suporte/upload/Biblioteca/BIO%2017701020009.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2013.

PEREIRA, E. L.; CAMPOS, C. M. M.; MONTERANI, F. Efeitos de pH, acidez e alcalinidade na microbiota de um reator de manta de lodo (UASB) tratando efluente de suinocultura. **Ambiente e Água – an interdisciplinary journal of applied science**, v. 4, n. 3, p. 157-168, dez. 2009.

POHLAND, F. G.; BLOODGOOD, D. E. Laboratory studies on mesophilic and termophilic anaerobic sludge digestion. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 35, n.1, p. 11-42, Jan. 1963.

POULSEN, T. G. Anaerobic digestion. In: _____. **Solid Waste Management**. Aalborg University, Denmark, June 2003. p. 93-115.

PUCHAJDA, B. M., Increased energy recovery and enhanced pathogen removal through anaerobic digestion of thickened wastewater sludge. 2006. Tese (Doutorado), Department of Civil Engineering, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba, 2006.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, Alexandria, v. 58, n. 5, p. 406-411, May 1986. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25042933>>. Acesso em: 04 nov. 2013.

ROBRA, S. **Utilização da glicerina bruta para a produção de biogás**. 2006. 125 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente), Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2006.

SAGULA, A. L. **Biodigestão anaeróbia de cama de frango em co-digestão com caldo de cana-de-açúcar**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

SANTIBÁÑEZ, C.; VARNERO, M. T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review. **Chilean Journal of Agricultural Research**, Chillán, v. 71, n. 3, p. 469-475, July/Sept. 2011.

SANTOS, A. C. V. dos. **Biofertilizante líquido**: o defensivo da natureza. Niterói: EMATER – RIO, 1992. 16 p.

SANTOS, P. **Guia técnico de biogás**. Portugal: Centro para a Conservação de Energia, 2000. 117 p.

SANTOS, T. M. B. dos **Balanco energético e adequação do uso de biodigestores em galpões de frangos de corte**. 2001. 171 f. Tese (Doutorado em Zootecnia – Produção Animal), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2001.

SGANZERLA, E. **Biodigestor**: uma solução. Porto Alegre: Agropecuária, 1983. 86 p.

SHIN, J. et al. Predicting methane production potential of anaerobic co-digestion of swine manure and food waste. **Environmental Engineering Research**, Korea, v. 13, n. 2, p. 93-97, June 2008.

SILVEIRA, L. Glicerina gerada na produção do biodiesel terá novos usos. **Biodieselbr online**, Curitiba, 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>> Acesso em: 07 out. 2012.

SILVEIRA, G. dos S. **Estudo de co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

SIQUEIRA, J. **Co-digestão de glicerina bruta associada a esterco bovino na produção de biogás**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2012.

SOUZA, M. E. de Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, v. 44, n. 137, p. 88-94, jun. 1984.

SOUZA, J. L. de; REZENDE, P. **Manual de horticultura orgânica**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2003. 564 p.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. United States: Archae Press, 1996. 416 p.

TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering: treatment disposal reuse**. 2. ed. New York, Davis: McGraw-Hill, 1979, 920 p.

TEIXEIRA, E. N. **Adaptação de estrutura existentes (esterqueiras) em biodigestores**. 1985. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos e Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

TESSEROLI NETO, E. A. **Biofertilizantes: caracterização química, qualidade sanitária e eficiência em diferentes concentrações na cultura da alface**. 2006. 52 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TIMM, P. J.; GOMES, J. C. C.; MORSELLI, T. B. Insumos para agroecologia: pesquisa em vermicompostagem e produção de biofertilizantes líquidos. **Ciência e Ambiente: práticas agroecológicas**, Santa Maria, v. 15, n. 29, p. 131-140, jul./dez. 2004.

VAN LIER, J. B. et al. New perspectives in anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 1, 2001, p. 1-18. Disponível em: <http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/b_fdi_5758/010024947.pdf>. Acesso em 05 out. 2012.

VIANA, M. B. **Produção de biogás a partir de glicerol oriundo de biodiesel**. 2001. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, May 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240300230X>>. Acesso em: 05 out. 2013.

VIEIRA, S. M. M.; SOUZA, M. E. de Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão. **Energia: Fontes Alternativas**, v. 3, n. 15, p. 29-36, jul./ago. 1981.

WOHLGEMUT, O. **Co-digestion of hog manure with glycerin to boost biogás and methane production**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Faculdade de Estudos de Pós-Graduação, Universidade de Manitoba, Winnipeg, 2009.

WU, W. **Anaerobic co-digestion of biomass for methane production: recent research achievements**. [S.l.]: Iowa State University, 2007. 10 p. Disponível em: <<http://home.eng.iastate.edu/~tge/ce421-521/wei.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2012.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 213-219, June 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2007.05.002>>. Acesso em: 16 fev. 2013.