

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de biogás a partir da glicerina proveniente da produção de biodiesel.

AUTORES:

Helloise Gabrielle da Mota

Olga Pinheiro Garcia

Valéria Paula Pessoa de Amorim

Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Produção de biogás a partir da glicerina proveniente da produção de biodiesel

Abstract

The levels of global pollution and the prediction of depletion of energy matrices currently operated, the fossil fuels, are causing great concern and a growing interest in developing and improving the utilization of renewable energy economically viable. The use of biomass energy, based on their conversion into methane gas, has been shown to be a promising alternative. This transformation occurs through anaerobic digestion, where a consortium of bacteria gradually decomposes the raw material into smaller molecules, which are then metabolized by methanogenic bacteria resulting in the production of methane, carbon dioxide and other gases. Simultaneously, the production of biodiesel by transesterification of vegetable oils with methanol or ethanol has been increasing significantly due to the need for partial or total substitution of fossil diesel fuel, generating around 100 kg of glycerine as a byproduct for each ton of biodiesel. Due to contamination from the process of producing biodiesel, the use of glycerin is committed to the noblest uses, such as pharmaceuticals, cosmetics or food, without a rigorous refining, which would burden the product. In this scenario, there are several research projects aiming at the transformation of glycerin into products with higher added value. By its composition, the glycerin is presented as a possible substrate for anaerobic digestion to produce biogas. In this work, we studied the production of biogas from anaerobic digestion of residual and commercial glycerin using bacteria from cattle manure and sludge from sewage treatment, varying the proportions in the composition of the inoculum.

Introdução

O desenvolvimento tecnológico alcança hoje patamares elevados, que garantem conforto e praticidade àqueles que têm acesso aos seus produtos. Entretanto, além de outros problemas sociais, este avanço é causa de grande parte das problemáticas ambientais enfrentadas atualmente.

Os meios de transporte, as máquinas e os produtos elétricos e eletrônicos consomem energia a níveis assustadores enquanto assistimos ao esgotamento dos combustíveis fósseis. Felizmente, a tecnologia também apresenta soluções, como meios alternativos renováveis e economicamente viáveis de energia. Os biocombustíveis surgem nesta conjuntura, oriundos, direta ou indiretamente, de matéria orgânica animal ou vegetal.

A busca pela produção de combustíveis a partir de fontes renováveis cresce a cada ano, visando minimizar os impactos ambientais mantendo os níveis de conforto e praticidade possibilitados pelos combustíveis fósseis. A utilização de biodiesel, em particular, aumentou muito nos últimos anos, no Brasil e no mundo. Desde janeiro de 2010, o diesel comercializado no Brasil deve conter 5% de biodiesel, como estabelecido pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009.

De acordo com Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, do Ministério de Minas e Energia, a produção de biodiesel no Brasil acumulada de janeiro até maio cresceu aproximadamente 81% de 2009 para 2010, passando de 512 milhões para 926 milhões de litros, e com previsões de aumentar ainda mais. Como cada litro de biodiesel produzido gera, aproximadamente, 100 mL de glicerina (SILVA, 2009), em torno de 92,6 milhões de litros de glicerina foram produzidos apenas até maio deste ano.

A purificação desta glicerina não é simples. Principalmente no caso de biodiesel produzido a partir de óleo de mamona e de pinhão manso, a glicerina residual não deve ser utilizada nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Desta forma, a capacidade de absorção do mercado é menor do que para a glicerina obtida por outros meios, como o glicerol proveniente de glicerídeos ou subproduto da fabricação de propileno, enquanto o excedente é cada vez maior. Simultaneamente, este excesso de glicerina no mercado causa uma grande baixa nos preços e gera um preocupante passivo ambiental.

O biogás, combustível gasoso de alto valor energético composto principalmente por metano e dióxido de carbono, assume importância crescente no cenário energético brasileiro. Produzido através da digestão anaeróbia de matéria orgânica, pode ser utilizado atualmente como combustível para meios de transporte, para geração de energia em usinas termelétricas, entre outras aplicações. Sua produção vem sendo estudada extensivamente, não só para otimizar a obtenção de energia, mas também como solução para degradação de rejeitos orgânicos, como lodo de esgoto urbano, estrume de bovinos e suínos, despejos de laticínios, vinhoto, entre outras fontes de matérias primas.

Diante do contexto citado, a produção de biogás a partir da glicerina residual da produção de biodiesel apresenta-se como uma interessante solução para o grande problema ambiental gerado pelo acúmulo de glicerina, colaborando ainda com o processo de substituição de combustíveis fósseis por combustíveis provenientes de fontes renováveis.

A digestão anaeróbia é um processo natural onde bactérias convertem matéria orgânica em biogás. Ocorre em pântanos, mangues e no trato digestivo de ruminantes. Estas bactérias também estão ativas em aterros sanitários, onde degradam comida e outras biomassas (KRICH *et al.*, 2005)

Segundo Bouallagui *et al.* (2005), o mecanismo da digestão anaeróbia de biomassa pode ser dividido em quatro etapas básicas. Na primeira etapa, as moléculas grandes são hidrolisadas por enzimas, obtendo-se os ácidos graxos, aminoácidos e monômeros de açúcar. Em seguida, as bactérias acidogênicas fermentam estas moléculas e outros compostos orgânicos solúveis, gerando ácidos orgânicos, alcoóis, hidrogênio e dióxido de carbono. Os produtos dessa etapa são, então, convertidos em ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono. Finalmente, as bactérias metanogênicas produzem metano, tanto a partir do ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, como diretamente a partir de outros substratos, principalmente ácido fórmico e metanol.

Dentre os grupos de bactérias envolvidas nesse processo, as metanogênicas apresentam a maior diversidade morfológica e a maior sensibilidade a variações no meio. Assim, quando um fator causa um desequilíbrio no meio, isto se deve principalmente a esse grupo de bactérias, ocasionando a diminuição na produção de biogás, além do acúmulo do substrato, gerando um aumento na concentração de ácidos orgânicos voláteis, uma queda do pH do meio, e acúmulo de hidrogênio. O acúmulo de hidrogênio no meio faz a rota metabólica desviar da acetogênese para formar compostos mais reduzidos que o acetato, como os ácidos propiônico, butírico e outros. A formação do ácido propiônico, em particular, pode causar problemas para o processo global, pois sua conversão em ácido acético, etapa obrigatória para sua metanização, é termodinamicamente difícil, de maneira que acaba se acumulando no meio. Assim, para assegurar a eficiência e estabilidade globais, deve-se controlar cuidadosamente as condições do reator, como pH e temperatura, e satisfazer os requisitos nutricionais das bactérias metanogênicas (VITORATTO, 2004)

Chae *et al.* (2008) estudaram o efeito da temperatura da digestão anaeróbia na produção de biogás a partir de estrume suíno e obtiveram os melhores resultados a 35°C, quando comparados a 30°C e 25°C. Além disso, Garba (1996) observou que a variação brusca de temperatura causou grande diminuição na produção de biogás. Sendo as bactérias metanogênicas o grupo mais sensível e

geralmente responsável pela cinética global do processo, a maior produtividade é encontrada na faixa de 32°C a 35°C. Já a faixa de pH ótima está entre 6,8 e 7,2 (VITORATTO, 2004).

É importante, também, o tamponamento do pH no reator para evitar que o acúmulo de ácidos orgânicos variem significativamente a acidez do meio (VITORATTO, 2004)

Para possibilitar a produção de biogás é importante garantir a ausência de oxigênio no meio. A umidade, igualmente, é essencial à vida das bactérias decompositoras, e depende da umidade inicial do resíduo e da água produzida durante o processo. A agitação no reator permite maior contato entre as bactérias e o substrato, favorecendo a produção de biogás. Quanto à composição do substrato, uma maior quantidade de carbono leva à formação de mais biogás (CHAE *et al.*, 2008)

A presença e a proporção de certos nutrientes favorecem maior rendimento do processo. Proporções carbono:nitrogênio de 20-30:1 e carbono:fósforo de 100-150:1 favorecem a eficiência da digestão anaeróbia (VITORATTO, 2004; YADVIKA *et al.*, 2004).

Biswas *et al.* (2005) estudaram a produção de biogás a partir de esgoto municipal, analisando a influência da variação de determinados parâmetros. Observaram que a concentração de metano no biogás diminui ao aumentar a concentração de chorume, carboidratos ou proteínas, porém cresce a taxa de geração de metano cumulativo. Por outro lado, maiores concentrações de gordura proporcionam aumento na concentração de metano, não influenciando a taxa de geração de metano.

Certos materiais, quando acrescentados ao substrato, podem incrementar a produção de metano. Robra *et al.* (2010) realizaram estudos utilizando glicerina bruta proveniente do biodiesel como suplemento para a geração de biogás a partir da digestão anaeróbia de chorume, observando que o uso de 5% a 10% em peso de glicerina bruta resultou em aumento na produção de biogás.

Outras substâncias, acima de determinadas concentrações críticas, podem inibir a produção de biogás. Metais pesados apresentam efeito tóxico mesmo a baixas concentrações. Já alguns ácidos orgânicos voláteis se encontram em sua forma molecular a baixos valores de pH, tendo a capacidade de atravessar a membrana das bactérias e causar efeito tóxico, porém não prejudicam o sistema se o pH for mantido em torno de 7. Íons sulfeto são um nutriente essencial para a geração de metano, porém são tóxicos quando em concentrações acima de 150 - 200 mg/L. A concentração de amônia também deve ser controlada, pois a partir de aproximadamente 2,4 g/L expresso em NH_4^+ começa a apresentar toxicidade. (VITORATTO, 2004)

Assim, é necessária uma via alternativa da utilização da glicerina para que a mesma não seja fonte de grande impacto ambiental devido ao seu descarte. Neste trabalho irá se desenvolver e estudar as condições de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia da glicerina residual e comercial utilizando bactérias provenientes de esterco bovino e lodo de estação de tratamento de esgoto, bem como a identificação dos gases contidos no biogás produzido.

Metodologia

Biorreator

Os biorreatores foram montados utilizando-se frascos de vidro de 250 mL, acoplados a câmaras de ar através de mangueiras plásticas, passando por rolhas perfuradas. A vedação foi verificada cuidadosamente a fim de garantir um sistema anaeróbico. O sistema montado pode ser observado na Figura 1.

Meio de cultura

Como fontes de potássio e fósforo, utilizou-se fosfato de potássio dibásico (20 g/L) e fosfato de potássio monobásico (2 g/L). A fonte de nitrogênio foi ureia (3,5 g/L). As concentrações utilizadas foram definidas como ótimas para o processo a partir de estudos anteriores.

Fonte de Carbono

Variou-se a fonte de carbono para comparar a produtividade de biogás. Para tanto, preparou-se oito sistemas com glicerina comercial e oito com glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel, adicionadas ao biorreator em proporção de 20% M/M. A glicerina comercial utilizada foi a glicerina P.A. da marca DINAMICA.

Inóculo

Estudou-se a influência da composição do inóculo na produção de biogás. Assim, preparou-se sistemas com diferentes proporções de dejetos bovinos e lodo de estação de tratamento de esgoto, segundo a Tabela 1.

Os dejetos bovinos foram obtidos numa criação caseira de vacas, no bairro da Várzea (Recife – PE), onde a alimentação é realizada de maneira minimamente inibidora às bactérias metanogênicas presentes no organismo do animal.

O lodo foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto da COMPESA (Companhia Pernambucana de Saneamento), no bairro da Mangueira (Recife – PE).

Ambas fontes de bactérias metanogênicas foram utilizadas no mesmo dia da coleta e mantidas em temperatura ambiente.

Preparação do Sistema

Preparou-se 2 L de uma solução salina contendo as fontes de potássio, fósforo e nitrogênio, a partir de fosfato de potássio dibásico (20 g/L), fosfato de potássio monobásico (2 g/L) e ureia (3,5 g/L) pesados em balança analítica. A mesma solução foi utilizada para todas as amostras estudadas, de forma a minimizar as diferenças entre cada sistema. Pesaram-se as amostras de glicerina na mesma balança, acrescentando-as aos frascos de vidro já contendo a quantidade adequada de solução salina. Homogeneizou-se o sistema para solubilizar a glicerina. As amostras de inóculo foram acrescentadas ao sistema após pesá-las da mesma maneira. Os sistemas foram preparados em duplicata. As proporções das variáveis em cada sistema estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores utilizados na primeira parte do experimento.

Sistema	Glicerina (g)	Solução Salina (mL)	Lodo de ETE (g)	Dejetos (g)
A	40	140	20	0
B	40	120	20	20
C	40	130	10	20
D	40	100	40	20

Resultados e Discussão

O gás produzido foi analisado em cromatógrafo a gás, sendo detectada a presença de metano. Entretanto, ainda não foi possível quantificar a fração referente a esta substância no volume produzido.

Observou-se ainda que as amostras C e D foram as que apresentaram maior volume de gás produzido.

Conclusões

Novas análises serão realizadas para que seja possível detectar a fração de metano no gás produzido, além de avaliar qual das amostras, entre as duas nas quais observou-se maior produção, possui uma maior concentração do metano.

Agradecimentos

PRH-28/MCT-ANP.

Referências Bibliográficas

- BISWAS, J.; BHATTACHARYA, P.; CHOWDHURY, R.. Kinetic studies of biogas generation using municipal waste as feed stock. *Enzyme and Microbial Technology* 38 (2005) 493–503;
- BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, R. B.; HAMDÍ, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* 40 (2005) 989-995;
- CHAE K.J.; JANG Am.; YIM S. K.; KIM In. S. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresource Technology* 99 (2007) 1–6;
- GARBA, B. Effect of temperature and retention period on biogas production from lignocellulosic material. *Renew. Energy—An Int. J.* 9 (1996), 938–941;
- SILVA, N. USP desenvolve técnica ultrarrápida para produzir biodiesel, 17/08/2009, in: Inovação Tecnológica. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=usp-desenvolve-tecnica-ultrarrapida-produzir-biodiesel&id>>. Acesso em: 15/07/2010;
- KRICH, K.; AUGENSTEIN, D.; BATMALE, J.P.; BENEMANN, J.; RUTLEDGE, B.; SALOUR, D. *Biomethane from dairy waste - A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California*. California: Western United Dairymen. 2005;
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Boletim Mensal Dos Combustíveis Renováveis* 29 (Mai/2010). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spg/galerias/arquivos/publicacoes/boletim_mensal_combustiveis_renovaveis/Boletim_DCR_nx_029_-_maio_de_2010.pdf>. Acesso em: 16 Jul. 2010;

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- ROBRA, S.; SERPADA CRUZ, R.; OLIVEIRA, A. M. de; NETO, J. A. Almeida; SANTOS, J.V. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), 1330 – 1335;
- VITORATTO, Elso. *Tratamento de Efluentes Líquidos Orgânicos – Sistemas Anaeróbios*. Proacqua processos de tratamento de efluentes e com. Ltda. 2004;
- YADVIKA; SANTOSH; SREEKRISHNAN, T. R.; KOHLI, S.; RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresource Technology*, 95 (2004) 1 – 10.