

XI-030 - PRODUÇÃO DE BIOGÁS APARTIR DA GLICERINA RESIDUAL COMO CO-SUBSTRATO NO PROCESSO DE BIODIGESTÃO DE RESÍDUOS DE PESCADO

Bárbara Roberta Brum⁽¹⁾

Engenharia Ambiental pela Universidade do Sul de Santa Catarina.

Lucas Vieira⁽²⁾

Graduando em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade do Sul de Santa Catarina.

Priscila Rosete de Sousa⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade do Sul de Santa Catarina.

Elisa Helena Siegel Moecke⁽⁴⁾

Professora doutora do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Sul de Santa Catarina/Coordenadora do Nomic/UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Rua dos Corais, 217- Pinheira- Palhoça- Santa Catarina - CEP: 88139-000 - Brasil - Tel: +55 (48) 96550140 - e-mail:brum.amb@gmail.com.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de glicerina residual do processo de transesterificação como co-substrato no processo de biodigestão de resíduos provenientes da atividade pesqueira para a produção de biogás, realizando ainda, um estudo comparativo entre substratos contendo apenas resíduos de pescado e substratos com a adição de glicerina. Para isso, foram realizados ensaios de avaliação quantitativa da produção de biogás, utilizando-se biodigestores em escala laboratorial do tipo batelada. Também foram realizadas análises físico-químicas com a finalidade de caracterizar a glicerina e os substratos iniciais e finais do processo de biodigestão. O ensaio quantitativo de comparação entre os substratos sem e com a adição de glicerina durou 27 dias, comprovando o crescimento na eficiência do processo em 27% na produção de biogás dos biodigestores contendo glicerina adicionada à mistura. Por fim, as análises laboratoriais físico-químicas realizadas nestes substratos comprovaram que a glicerina, utilizada como co-substrato, também foi responsável por tornar a relação C/N das misturas mais próxima do ideal, melhorando a disponibilidade de nutrientes necessários para a atuação das bactérias anaeróbias.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Resíduos de Pescado, Glicerina.

INTRODUÇÃO

Com os crescentes problemas ambientais, as fontes energéticas têm sido foco de pressões tanto legais, quanto éticas, sociais e econômicas. Neste contexto, novos modelos de produção e consumo de energia precisam ser desenvolvidos com base nas principais fontes de energias renováveis. Como solução para incorporação de fontes energéticas renováveis e menos poluidoras, o fator econômico-ambiental apresenta-se como forte ponderador das possíveis alternativas, já que as soluções ecológicas geralmente levam à economia, uma vez que a redução do consumo de matérias-primas e de energia, reciclagem ou reutilização de produtos são, ao mesmo tempo, ecológicas e econômicas.

Paralelamente à utilização de novas alternativas energéticas, os resíduos e sub-produtos dos processos produtivos também passaram a receber destaque, mostrando a importância da redução de custos, com vistas ao desenvolvimento sustentável. No caso da produção de biodiesel, a glicerina apresenta-se como principal subproduto originado do processo de transesterificação dos óleos vegetais e gorduras animais, chegando a corresponder a um volume de aproximadamente 10% de todo o biodiesel produzido (BRADY et al., 2007).

Neste contexto, uma das alternativas para o aproveitamento deste resíduo bruto é a produção de biogás, com vistas à geração de energia. Por apresentar alto conteúdo energético, devido à sua composição rica em carbono facilmente degradável, a glicerina possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbica em biodigestores, quando associada a resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio. Desta forma, este trabalho visa estudar a

produção de biogás a partir da glicerina residual, como co-substrato na biodigestão da matéria orgânica proveniente dos resíduos de pescado avaliando o resultado do ponto de vista energético e ambiental.

A realização desse trabalho teve o apoio do Projeto Biodiesel/UNISUL/UniSol/Santader e contou com o apoio financeiro, através da bolsa de iniciação científica – PIBIC, do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico)

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de biodigestão tiveram a finalidade de verificar a viabilidade de produção de biogás a partir da utilização de pescado com e sem a adição de glicerina residual como cosubstrato no processo de digestão da matéria orgânica. Os mesmos foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e Sanitária (LEA) da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL). O substrato utilizado nos ensaios foi composto pelos resíduos orgânicos de peixes (vísceras, cabeça, espinha, couro e escamas) provenientes do processo de limpeza e filetagem que ocorre na praia da Pinheira localizada no sul do município de Palhoça-SC. A glicerina utilizada como co-substrato no processo de biodigestão é sub-produto do processo produtivo do biodiesel obtido durante o processo transesterificação do óleo vegetal saturado (proveniente de frituras) e metanol, produzido pela Usina de Biodiesel do Projeto Social da Associação Pró-CREP/UNISUL/UniSol/Banco Santander na Praia da Pinheira. Este sub-produto foi previamente purificado, retirando-se o metanol em excesso, através da destilação.

Os ensaios de biodigestão foram conduzidos em dois biodigestores anaeróbios do tipo batelada com capacidade de 5 litros. Como câmara de biodigestão foi utilizada uma bombona plástica, sendo utilizados 70% do volume total. Esta foi fechada com tampa plástica e posteriormente vedada com silicone. Na tampa foi adaptada uma mangueira com a função de conduzir o biogás ao gasômetro permitindo assim a quantificação do mesmo. Para a mistura foi utilizada uma quantidade de resíduos de peixe triturado com água da ordem de 1:1 em volume. Em cada ensaio foi adicionado ainda uma proporção de 10% do volume total de glicerina. O gasômetro utilizado para a medição do biogás era do tipo flutuante. Este foi confeccionado com dois tubos de PVC, onde o gás ficava armazenado e era quantificado diariamente por meio de uma escala graduada fixado no tubo mais estreito.



Figura 1: Biodigestores e seus respectivos gasômetros.

No próprio local de estudo durante a coleta foi analisada diariamente a temperatura do ambiente no mesmo horário em que eram feitas as medições nos gasômetros com auxílio de um termômetro comum, filamento de mercúrio (0 – 100 °C) e escala de 0,5°C.

Também foram realizadas análises laboratoriais em duplicata de caracterização físico-química das frações semissólidas utilizadas como substratos afluentes (com e sem a adição de glicerina) do processo de biodigestão e dos materiais efluentes após a biodigestão anaeróbio. As variáveis analisadas foram: sólidos totais (ST),

sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV), potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio e carbono orgânico total (COT).

Os ST, SF e SV foram determinados pelo método gravimétrico, seguindo-se a normatização da CETESB. Nesta técnica foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica OHAUS, estufa com circulação de ar modelo MA 033 da MARCONI, mufla da CALLMEX.

O pH foi monitorado através de fitas indicadoras de pH (0 – 14) da Merck Chemicals.

A determinação do COT dos substratos afluentes e efluentes, utilizada neste trabalho, foi obtida a partir da determinação dos sólidos totais voláteis. Segundo Golueke (1977) apud Silva (2009), obtém-se o teor de carbono orgânico total conforme a Equação (1):

$$\text{COT (g/l)} = \text{STV} / 1,8 \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

STV: Teor de sólidos totais voláteis;

1,8: Fator de correlação constante.

Já os teores de nitrogênio foram determinados pelo método micro Kjeldahl.

Para caracterização da glicerina utilizada no processo de biodigestão foram analisadas as seguintes variáveis: teor de metanol, cinzas, índice de acidez e densidade. O teor de metanol segundo método da destilação utilizando Rota Vapor da marca MARCONI. A determinação das cinzas, assim como a umidade relativa, índice de acidez e densidade seguiram a metodologia descrita pelos métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolf Lutz (2005).

RESULTADOS

Durante os 27 dias de monitoramento, a produção diária de biogás no biodigestor com glicerina foi maior que no biodigestor sem glicerina, observando-se uma diferença na produção total de biogás de 0,0308 m³, tendo, o biodigestor com glicerina, produzido no total 0,0114 m³ e o sem glicerina 0,0083 m³. Os valores médios de produção de biogás obtidos no monitoramento são apresentados na figura 2, onde é possível analisar a variação da geração de gás em relação ao período monitorado.

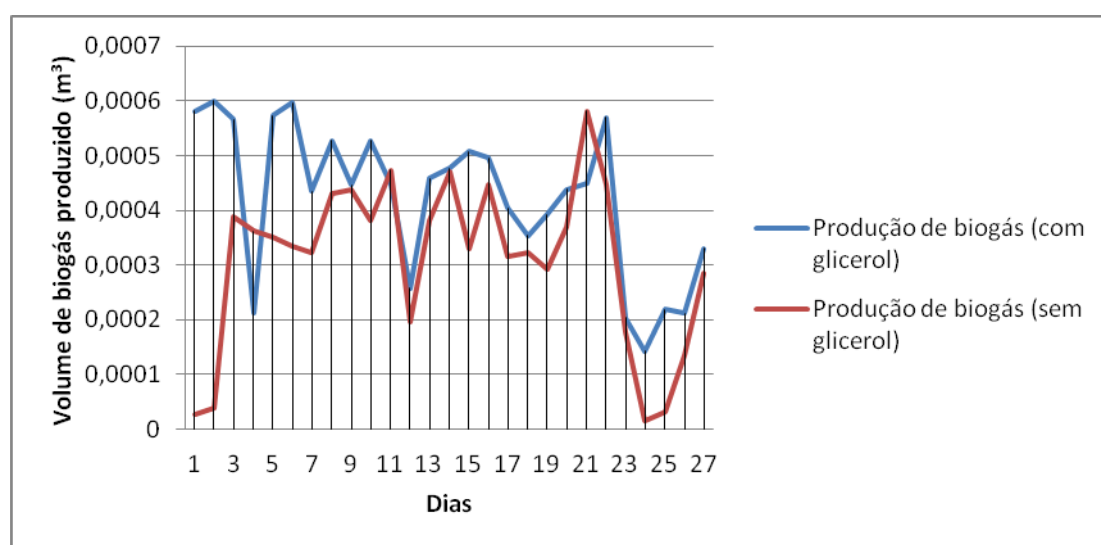


Figura 2: Volume de biogás produzido no biodigestor durante 27 dias.

É importante ressaltar que, durante os 10 primeiros dias do processo de biodigestão o biogás formado contém elevada quantidade de dióxido de carbono, sendo totalmente inviável sua imediata utilização. Também foi

possível constatar através do monitoramento que as taxas mais elevadas de produção de ambos biodigestores ocorreram nos dias em que a temperatura ambiente encontrou-se maior. A partir dos resultados obtidos, verificou-se então que o uso da glicerina em biodigestores anaeróbios com resíduos de pescado aumentou a eficiência do processo de produção de biogás em aproximadamente 27%.

Segundo Cassini (2003), o potencial de produção do biogás é resultado de um conjunto de vários fatores, como o tipo de reator utilizado, o substrato a ser digerido e as condições ambientais favoráveis ou não ao processo de biodigestão anaeróbia, o que pode explicar a diferença nos potenciais de produção encontrados entre o substrato com glicerina e o composto apenas de resíduos de peixe, visto que a glicerina devido ao seu alto teor de carbono facilmente degradável possui propriedades favoráveis à digestão anaeróbica quando associada a resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio.

A tabela 1 resume os resultados obtidos nas análises laboratoriais de caracterização físico-química da fração semissólida utilizada como substrato afluente contendo glicerina do processo de biodigestão e do material efluente pós-processo da biorreação anaeróbica.

Tabela 1 - Caracterização físico-química dos substratos com glicerina antes e após o processo de biodigestão anaeróbica

Parâmetros	Substrato afluente c/ glicerina	Substrato efluente c/ glicerina
pH	8	7,0
ST (mg/l)	231300	166585
SF (mg/l)	15630	10140
STV (mg/l)	215670	156445
Umidade (g/100g)	76,87	83,34
N total (g/kg)	8,71	7,7
COT (g/l)	120	87

ST - sólidos totais; SF - sólidos fixos ; SV - sólidos voláteis (SV), potencial hidrogeniônico (pH), N total – nitrogênio; COT - carbono orgânico total.

Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos nas análises laboratoriais de caracterização da fração semi-sólida utilizada como substrato afluente sem glicerina e do material efluente pós-processo da biorreação.

Tabela 2 - Caracterização físico-química dos substratos sem glicerina.

Parâmetros	Substrato afluente s/ glicerina	Substrato efluente s/ glicerina
pH	7,0	7,0
ST (mg/l)	143395	41005
STF (mg/l)	19950	4815
STV (mg/l)	123445	36190
Umidade (g/100g)	85,66	95,9
N total (g/kg)	9,7	8,2
COT (g/l)	68,5	20

Entre o início e o final do processo o pH de ambos biodigestores manteve-se na faixa de 8,0 a 7,0 a qual é adequada e recomendada ao processo de biodigestão anaeróbia.

O conteúdo de sólidos voláteis pode ser considerado um dos parâmetros mais importantes para a caracterização do substrato, pois determinar a maior ou menor presença de compostos de origem orgânica, ou seja, corresponde à parcela de sólidos que pode ser estabilizada durante o tratamento. (CORTEZ, 2008). Portanto, analisando-se os resultados, é possível verificar os valores de sólidos voláteis apresentaram-se maiores no substrato afluente contendo glicerina, o que indica a maior presença de compostos orgânicos.

Quanto à umidade, Cassini (2003) afirma que o biodigestor funciona por carga hidráulica e, portanto, necessita de certa quantidade de água para funcionar. Por isso, matérias orgânicas com baixa umidade necessitam de um acréscimo de água (de acordo com o tipo de matéria) para que se atinja uma relação propícia que deve variar de

60% a 90% do peso do conteúdo total. Logo, é possível verificar através dos resultados apresentados, que, em ambos substratos afluentes (com e sem a adição de glicerina) os valores de umidade encontraram-se dentro dos valores recomendados pela literatura.

Conforme as tabelas apresentadas podem ser observadas ainda que os teores de COT de ambas as amostras analisadas apresentaram redução, atingindo-se uma remoção, entre o início e final do processo de biodigestão, de aproximadamente 28% na mistura contendo glicerina, e 70% na amostra contendo apenas resíduos de peixe e água. Segundo Gama-Rodrigues et al. (1994) apud Santos et al. (2004) os dados de biomassa microbiana da mistura, expressos pelo teor de carbono e de nitrogênio microbianos podem fornecer índices que permitem avaliar a dinâmica da matéria orgânica da amostra. O carbono da biomassa microbiana, apesar de ser influenciado pelo clima e pelo tipo de resíduos, é considerado um possível indicador da eficiência do processo, porque representa a fração ativa e biodegradável da matéria orgânica e reflete tendências de mudanças que estão ocorrendo na mesma, a médio e a longo prazo, nas frações de ciclagem mais lenta (FEIGL et al., 1998 apud SANTOS et al. 2004). Arruda (2002) afirma ainda que se houver excesso de carbono, o que ocorre quando se usa muito material celulósico como substrato, principalmente serragem, o biogás tenderá a possuir elevado teor de CO₂ e pouco metano.

Além do carbono, a quantidade de nitrogênio (N) na matéria orgânica é muito importante. Segundo Cortez (2008) a presença de N sob forma de proteína é favorável, pois a mineralização conduz à amônia, que é útil no estabelecimento da alcalinidade. No entanto, concentrações muito altas de N podem inibir o crescimento microbiano e interromper o processo de decomposição da matéria orgânica. Desta forma, observando-se os resultados obtidos, a quantidade de N encontrada entre o início e final do processo, é possível observar uma redução de aproximadamente 12% no substrato contendo glicerina, e 15% no substrato contendo apenas resíduos de peixe.

Quanto à relação Carbono/Nitrogênio os compostos orgânicos selecionados devem estar próximos ao padrão estabelecido de 20 a 30 partes de carbono para uma parte de nitrogênio para uma biodigestão anaeróbia em condição ótima. O desequilíbrio desta equação pode fazer com que o elemento em menor quantidade seja consumido rapidamente e o processo tenha sua cinética reduzida, tão logo seja interrompido. (INOUE, 2008). Como pode ser visto através das análises dos substratos, é possível observar que inicialmente o substrato afluente contendo apenas resíduo de peixe apresentou uma relação C/N de 7/1, já, o substrato afluente contendo glicerina obteve uma relação C/N de 14/1, o que afirma a importância da glicerina como sendo um composto capaz de compensar a carga de nutrientes, melhorando a eficiência do processo de biodigestão.

Ainda, uma das alternativas para melhorar a relação C/N e para que as concentrações ideais de nutrientes sejam supridas é através de compensações feitas com a adição de outros resíduos como o estrume bovino, que, por ser rico em nitrogênio é responsável direto pela qualidade do biofertilizante obtido no processo final. (CHERNICHARO, 1997 apud INOUE, 2008).

A tabela 3 resume os resultados obtidos nas análises laboratoriais de caracterização da glicerina utilizada no processo de biodigestão.

Tabela 3 – Caracterização da glicerina

Parâmetros	Resultados
pH	8,0
Densidade (kg/cm ³)	1,2184
Teor de metanol	9,5%
Índice de acidez	8,28
Cinzas (m/m)	9,94%

Observando os resultados podemos verificar uma alta concentração de metanol, proveniente do processo de transesterificação do óleo de fritura com metanol.

Para a reação de transesterificação estequiometricamente completa, é necessária uma relação molar 3:1 de álcool por triacilglicerídeo. Mas, como a reação é reversível, o agente transesterificante (álcool) normalmente é adicionado em excesso, para aumentar o rendimento do éster, como também permitir a sua separação da

glicerina (GERIS, et al., 2007). Portanto, para ocorrer, a reação de transesterificação necessita de um excesso de metanol (relação de óleo:metanol deve ser 1:6).

Como o metanol pode influenciar negativamente no desenvolvimento dos microrganismos necessários para a produção de biogás, este foi retirado da glicerina através da destilação com temperatura em torno de 78 – 80 °C.

O teor de cinzas (9,95%) encontrado na glicerina é alto quando comparado com o resultado obtido por Carvalho (2011) de 4,45% para glicerina bruta obtida a partir de óleos vegetais. O alto valor de cinzas se deve principalmente a presença de KOH usado na reação de transesterificação e devido a provável presença de NaCl proveniente do óleo de fritura. A presença de KOH confere a glicerina um carácter básico.

CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo mostraram a viabilidade da utilização da glicerina residual como co-substrato na biomassa proveniente de resíduos da atividade pesqueira, sendo capaz de aumentar a eficiência dos biodigestores para a produção de biogás como fonte renovável de energia. Além de direcionar uma alternativa para a utilização da glicerina e dos resíduos de pescado. O processo de produção de biogás possui a importância de diminuir a liberação de GEEs, contribuindo assim para a redução de diversos impactos ambientais.

A caracterização dos substratos afluentes e efluentes contendo glicerina comprovou que com a adição deste composto melhora a relação C/N da mistura a ser digerida, compensando a carga de nutrientes necessária para a atuação das bactérias anaeróbias e conseqüentemente melhorando a eficiência do processo de biodigestão. Além disso, com uma maior relação C/N, mostra a possibilidade de utilização do substrato final do processo, como biofertilizante, introduzindo no solo minerais e nutrientes necessários para o crescimento das plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARRUDA, Priscila Vaz de et al. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 26, p.56-62, dez. 2006. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/ed_antiores/26/art04.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2011.
2. BRADY, Sean et al. Zero Waste Biodiesel: Using Glycerin And Biomass To Create Renewable Energy. **Undergraduate Research Journal**, New Mexico, n. , p.5-11, 2007.
3. CARVALHO, Paulo Levi de Oliveira. Glicerina bruta na alimentação de suínos. 2011. 92 f. Tese (Doutorado) – Curso de Zootecnia, Universidade Estadual de Maringá, 2011. Disponível em: <www.ppz.uem.br/producao/getdoc.php?id=252>. Acesso em: 12 nov. 2011.
4. CASSINI, Sérgio Túlio (Org.). **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Vitória: RiMa, 2003. 210 p.
5. CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008.
6. GERIS, Regina et al. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0100-40422007000500053. Acesso em: 12 nov. 2011.
7. INOUE, Keles Regina Antony. **Produção de biogás, caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira**. 2008. 76 f. Dissertação (Pós-graduação) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008. Disponível em: <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/biogas/docs/artigos_dissertacoes/inoue.pdf>. Acesso em: 30 maio 2011.
8. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília: Anvisa, 2005. 1018 p.
9. SANTOS, Valdinar B. Dos et al. Biomassa, atividade microbiana e teores de carbono e nitrogênio totais de um planossolo sob diferentes sistemas de manejo. **Agrociência**, Pelotas, v. 10, n. 3, p.333-338, 2004. Disponível em: <<http://www.ufpel.tche.br/faem/agrociencia/v10n3/artigo12.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2011.

10. SILVA, Manuel Osvaldo Senra Alvares da. **Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: Hamburg Ltda, 1997. 225 p. CETESB.
11. SILVA, Wellington Regis. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. 2009. 201 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Wellington_Regis_Silva.pdf>. Acesso em: 29 out. 2011.