

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Departamento de Engenharia Química

G

E

Q



Trabalho de Conclusão de Curso

**Produção de Biogás a partir de resíduos
orgânicos biodegradáveis para
obtenção de gás CH_4 e H_2**

Eric Hayato Makiyama

Orientador(a): Maria de Los Angeles P.F. Palha

DEQ – Departamento de Engenharia
Química

Cidade Universitária- Recife – PE

CEP. 50640-901

Telefax: 0-xx-81- 21268717

Recife/PE

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ENGENHARIA QUÍMICA

ERIC HAYATO MAKIYAMA

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA OBTENÇÃO DE CH₄ E H₂

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a):
Prof.(a) Maria de Los Angeles P.F. Palha

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Makiyama, Eric Hayato .

Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos biodegradáveis para
obtenção de CH₄ e H₂ / Eric Hayato Makiyama. - Recife, 2022.

78 p. : il., tab.

Orientador(a): Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

Inclui referências.

1. Amido de Milho. 2. Biofertilizante. 3. Biogás. 4. Biodigestão Anaeróbia.
5. Lodo de ETE. I. Palha, Maria de Los Angeles Perez Fernandez . (Orientação).
II. Título.

660 CDD (22.ed.)

ERIC HAYATO MAKIYAMA

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS
BIODEGRADÁVEIS PARA OBTENÇÃO DE CH₄ E H₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do grau Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 03/05/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Sônia Sousa Melo Cavalcanti de Albuquerque (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Helena Miyuki Makiyama, meu pai André Hideki Makiyama e meu irmão Anderson Jun Makiyama que sempre estiveram por trás me dando suporte, base e apoio para estar me dedicando ao estudo por todos esses anos, com tanto amor, paciência e carinho, nos dias de indecisão, nas dificuldades sempre estiveram ao meu lado. A minha companheira Maria Eduarda Américo Ishimaru por toda paciência, compreensão e incentivo durante a produção deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Maria de Los Angeles, por toda orientação, paciência, dedicação, disposição e gentileza. Ao Prof. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavancalnti pela disposição, paciência e auxílio na obtenção de resultados desta pesquisa. A Cristiane Marcelina de Moraes e a Técnica Ana Bastos pela disposição, companheirismo e por todo auxílio fornecido também para os resultados desta pesquisa. A Prof.^a Daniella Napoleão pelas orientações e auxílio no resultado dos experimentos. Ao Prof Sérgio Peres pela ajuda e disponibilidade também.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro. E a toda equipe: Prof.^a. Celmy Bezerra, Jean Heliton Lopes, Vilckma Oliveira de Santana por toda orientação, paciência e ensinamentos que foram passados ao longo deste programa enriquecedor. Aos meus queridos amigos Dennys José Cavalcante e Fabian Filho que me acompanharam nessa fase da minha vida e estiveram junto nessa jornada no Projeto de Recursos Humanos 30.1.

À Universidade Federal de Pernambuco e, em especial, ao Departamento de Engenharia Química, o qual me forneceu os meios materiais para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Laboratório de Microbiologia Industrial -DEQ que disponibilizou o espaço e materiais para o desenvolvimento de todos os experimentos, agradeço a equipe do laboratório em especial à Gisely Alves da Silva, Maria da Conceição Andrade e Ivys Giuvino por todo apoio e colaboração.

E a todos os outros que são muitos, que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Diante de diversos problemas que afligem a sociedade como a poluição gerada pelo uso de combustíveis fósseis, descarte inadequado de resíduos orgânicos, desperdício massivo de alimentos, além da procura por novas fontes energéticas renováveis consideradas “verdes”, o estudo da produção do biogás torna-se de extrema importância neste contexto. O biogás é um produto versátil, constituído principalmente de gás Metano e Dióxido de Carbono - CH_4 e CO_2 , respectivamente, que podem ser obtidos através da digestão anaeróbia, a partir de resíduos orgânicos. O Metano pode ser utilizado diretamente para geração de calor, porém necessita de purificação para demais aplicações como geração de energia e produção do combustível biometano. Seu substrato pode ser utilizado como biofertilizante, tornando-o um processo capaz de aproveitar tudo que é utilizado no processo e gerando produtos de interesse econômico, além disso o biogás pode ser utilizado para a produção de gás hidrogênio de forma “limpa”, que é o combustível com menor impacto ambiental e maior eficiência, atualmente. Tendo em vista todas essas aplicações e a necessidade de maior conhecimento acerca do produto biogás, o presente estudo tem como objetivo principal avaliar o processo de biodigestão dos resíduos orgânicos, utilizando lodo de estação de tratamento de esgoto como inóculo, analisando a composição do biogás produzido, dando ênfase a produção de CH_4 e H_2 . Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Microbiologia Industrial da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), separou-se os experimentos e análises em cinco etapas: Coleta do substrato e inóculo; Caracterização química do substrato, para isto, foram realizados experimentos como: pH, DQO, DBO, série de sólidos, análise Elementar, teor de umidade e contagem de micro-organismos. Preparação e implantação dos sistemas de biodigestão anaeróbica. Análise do biogás produzido dando ênfase ao metano e ao gás hidrogênio. Dentre os sistemas analisados, o biodigestor a temperatura de 40°C com proporção de 1:8 de amido de milho para lodo de ETE foi o que apresentou melhor resultado, chegando a produção de um biogás com até 50% de gás metano.

Palavras-chave: Amido de Milho, Biofertilizante, Biogás, Biodigestão anaeróbia, Lodo de ETE.

ABSTRACT

Facing several problems that afflict the actual society, such as the pollution caused by the use of fossil fuels, inadequate disposal of organic waste, massive food waste, in addition the need of searching for renewable energy sources that are considered “green”, the study of biogas production has become in this context a extremely important major issue. Biogas is a versatile product, consisting mainly of CH_4 and CO_2 gas, which can be obtained through anaerobic digestion from organic waste. This can be used directly for heat generation, but it needs purification for other applications such as energy generation and biomethane fuel production. Its substrate can be used as a bio fertilizer, making the process of obtaining biogas capable of taking advantage of everything used in the process and at the same time generating products of economic interest with less environmental impact and greater efficiency. In view of all these applications and the need for greater knowledge about the biogas, the main objective of this study is to evaluate the bio digestion process of organic waste, using sewage treatment plant sludge as inoculum, analyzing the composition of the biogas produced, emphasizing the production of CH_4 and H_2 , and secondly verifying the capacity of the substrate as a bio fertilizer. The experiments were carried out at the Industrial Microbiology Laboratory of the Federal University of Pernambuco (UFPE). The experiments and analyzes were divided into five stages: Substrate and inoculum gathering; Chemical characterization of the substrate, characterization such as: pH, COD, BOD, Solid Series, Elementary analysis, Moisture content and Micro-organism Count; Preparation and implementation of anaerobic bio digestion systems; Analysis of the biogas produced; Analysis of the hydrogen gas produced. Among the analyzed systems the biodigester at a temperature of 40°C with a ratio of 1:8 of corn maize starch to ETE sludge was the one that presented the best result so far, reaching the production of a biogas with up to 50% of methane gas.

Keywords: Corn maize starch, Biofertilizant, Biogas, Anaerobic biodigestion, sewage treatment plant sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa.....	19
Figura 2.	Esquema de biodigestor modelo indiano.....	25
Figura 3.	Esquema de biodigestor modelo chinês.....	25
Figura 4.	Reatores de Lona (Canadense ou da Marinha) em escala comercial instalado na Reserva Camará na região metropolitana do Recife.....	26
Figura 5.	Esquema de biodigestor modelo UASB.....	27
Figura 6.	Lodo de Estação de Tratamento de Esgoto da Região Metropolitana do Recife acondicionada em bombona plástica sob refrigeração de (4-5°C)..	35
Figura 7.	Forno Mufla para ST, SF e SV, marca QUIMIS.....	36
Figura 8.	Balança Analítica, marca CELTAC.....	36
Figura 9.	Estufa de Secagem e Estelização, marca FANEM.....	37
Figura 10.	Amostras de alta concentração orgânica desprezadas.....	41
Figura 11.	Amostras com concentração ideal para o teste.....	41
Figura 12.	Dry Block, Marca Cienlab.....	41
Figura 13.	Medidor de pH, marca MSTECNOPON.....	44
Figura 14.	Esquema de diluições seriada (10-1 a 10-6) para inoculação em placa de Petri.....	45
Figura 15.	Contador de Colônias Phoenix, Modelo EC 550 A.....	45
Figura 16.	Analizador Elementar CHNOS, modelo MACRO cube – Elementar.....	47
Figura 17.	Biodigestores de proporções (1/8 – 4/8) e brancos de Lodo de ETE e de Amido de Milho.....	48
Figura 18.	Método de Armazenamento de gás, Seringas cheias introduzidas em tampa de borracha.....	48
Figura 19.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 1..	59
Figura 20.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 2..	59
Figura 21.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 3..	60
Figura 22.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 4..	60
Figura 23.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 5..	61
Figura 24.	Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 6..	62
Figura 25.	Cromatografia R1.....	62
Figura 26.	Cromatografia R2.....	63
Figura 27.	Cromatografia R3.....	63
Figura 28.	Cromatografia R4.....	64

Figura 29.	Cromatografia R5.....	64
Figura 30.	Cromatografia R6.....	65
Figura 31.	Produção de gás metano de cada reator, sendo (A1;A2;A3) as triplicatas e (R1;R2;R3;R4;R5) os reatores em concentrações diferentes.....	66
Figura 32.	Porcentagem de gás metano em cada reator, sendo (A1;A2;A3) as triplicatas e (R1;R2;R3;R4;R5) os reatores em concentrações diferentes.....	66
Figura 33.	Cromatografia Amostras 8g/72mL. a) 15°C b) 30°C c) 40°C.....	67
Figura 34.	Tabela de produção de CH ₄ das amostras.....	68
Figura 35.	Cromatografia da amostra D2 do dia 16 de março de 2022.....	69
Figura 36.	Gráfico de crescimento de produção de Metano ao longo do tempo.....	70
Figura 37.	Gráfico de crescimento de porcentagem de Metano ao longo do tempo...	70
Figura 38.	a) Padrão de gás hidrogênio (0,5% H ₂); b) Curva da amostra de biogás do Reator C3.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Valores de Sólidos totais, fixos e voláteis antes da biodegradação.....	50
Tabela 2.	Valores de Sólidos totais, fixos e voláteis antes da biodegradação para o lodo de ETE.....	51
Tabela 3.	Valores de Teor de Umidade de Substrato e Inoculo antes da biodegradação.....	52
Tabela 4.	Valores de Teor de Umidade de Lodo para as literaturas.....	52
Tabela 5.	Valores de Demanda Química de Oxigênio das amostras.....	53
Tabela 6.	pH das amostras.....	54
Tabela 7.	Contagem de micro-organismos heterotróficos e mesófilos.....	55
Tabela 8.	Contagem de micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios.....	56
Tabela 9.	Análise Elementar (CHNS) do Lodo de ETE e da Mistura (8g de amido de milho, 72 mL de lodo de ETE).....	57
Tabela 10.	Biodigestores.....	58

LISTA DE SIGLAS

<i>ABNT</i> -	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
<i>ANEEL</i> -	Agência Nacional de Energia Elétrica
<i>APHA</i> -	American Public Health Association
<i>AWWA</i> -	American Water Works Association
<i>BOD</i> -	Biochemical oxidation demand
<i>COD</i> -	Chemical oxidation demand
<i>DBO</i> -	Demanda bioquímica de oxigênio
<i>DEQ</i> -	Departamento de Engenharia Química
<i>DQO</i> -	Demanda química de oxigênio
<i>EM</i> -	Espiga de milho
<i>ETE</i> -	Estação de tratamento de esgoto
<i>FORSU</i> -	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos
<i>GED</i> -	Geração de energia distribuída
<i>GL</i> -	Ágar glicose levedura
<i>GLP</i> -	Gás Liquefeito de Petróleo
<i>LCI</i> -	Laboratório de Cromatografia Instrumental
<i>LPC</i> -	Laboratório de Processos Catalíticos
<i>pH</i> -	Potencial hidrogeniônico
<i>PSA</i> -	Pressure Swing Adsorption
<i>REM</i> -	Resíduo de espiga de milho
<i>SF</i> -	Sólidos fixos
<i>ST</i> -	Sólidos totais
<i>SV</i> -	Sólidos voláteis
<i>UASB</i> -	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
<i>UFC</i> -	Unidade formadora de colônias
<i>UFPE</i> -	Universidade Federal de Pernambuco
<i>WEF</i> -	Water Environment Federation

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	OBJETIVO GERAL.....	16
1.1.1.	Objetivos específicos.....	16
2.	ESTADO DA ARTE.....	17
2.1.	BIOGÁS.....	17
2.1.1.	Breve história do Biogás.....	17
2.1.2.	Biogás no Brasil.....	17
2.2.	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	18
2.2.1.	Hidrólise	19
2.2.2.	Acidogênese.....	19
2.2.3.	Acetogênese.....	20
2.2.4.	Metanogênese.....	20
2.3.	FATORES QUE INFLUENCIAM A DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	21
2.3.1.	Co-digestão Anaeróbia	22
2.4.	LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....	22
2.5.	AMIDO DE MILHO.....	23
2.6.	BIORREATORES.....	23
2.6.1.	Modelo de Reator Indiano.....	24
2.6.2.	Modelo de Reator Chinês.....	25
2.6.3.	Modelo de Lona (Canadense ou da Marinha).....	26
2.6.4.	Modelo de Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).....	26
2.7.	PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	27
2.7.1.	Dessulfurização.....	28
2.7.2.	Remoção da água.....	28
2.7.3.	Remoção de Dióxido de Carbono.....	29
2.7.4.	Remoção de Hidrocarbonetos Halogenados.....	29
2.7.5.	Remoção de Siloxanos.....	29
2.7.6.	Remoção de O₂ e N₂.....	30
2.7.7.	Remoção de Amônia.....	30
2.8.	APLICAÇÕES DO BIOGÁS.....	30
2.8.1.	Eleticidade e Aquecimento.....	31
2.8.2.	Biometano.....	31

2.8.3.	Biofertilizante.....	32
2.9.	GÁS HIDROGÊNIO.....	32
3.	METODOLOGIA (Experimentos em Laboratório).....	34
3.1.	PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS.....	34
3.1.1	Coletas do substrato e inóculo.....	34
3.1.2.	Caracterização do substrato e inóculo.....	35
3.1.2.1.	<i>Série de Sólidos (ST, SF e SV).....</i>	35
3.1.2.2.	<i>Teor de Umidade (W).....</i>	39
3.1.2.3.	<i>Demanda química de oxigênio (DQO).....</i>	39
3.1.2.4.	<i>Determinação do pH.....</i>	44
3.1.2.5.	<i>Contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesofílicos (Bactérias, fungos e Leveduras).....</i>	45
3.1.2.6.	<i>Contagem de Micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios.....</i>	46
3.1.2.8.	<i>Análise Elementar.....</i>	46
3.1.3.	Preparação e Implantação dos sistemas de biodigestão anaeróbia.....	47
3.1.4.	Análise Cromatográfico do biogás produzido.....	49
3.1.5.	Análise Cromatográfico do Gás Hidrogênio produzido.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1.	EXPERIMENTOS EM LABORATÓRIO.....	50
4.1.1.	Caracterização do Substrato e do Inóculo.....	50
4.1.1.1.	<i>Série de Sólidos (ST, SF e SV).....</i>	50
4.1.1.2.	<i>Teor de Umidade (W).....</i>	51
4.1.1.3.	<i>Demanda química de oxigênio (DQO).....</i>	52
4.1.1.4.	<i>Determinação de pH.....</i>	53
4.1.1.5.	<i>Contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesofílicos (Bactérias, fungos e Leveduras).....</i>	55
4.1.1.6.	<i>Contagem de Micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios.....</i>	55
4.1.1.7.	<i>Análise Elementar.....</i>	56
4.1.2.	Preparação e Implantação dos sistemas de biodigestão anaeróbia.....	57
4.1.3.	Análise do Volume de Biogás produzido (1º Etapa).....	58
4.1.4.	Análise do Biogás produzido (1º Etapa).....	62
4.1.5.	Análise da Temperatura ideal.....	67
4.1.6.	Análise do Biogás produzido (2º Etapa).....	69
4.1.7.	Análise do Gás Hidrogênio produzido.....	71

5.	CONCLUSÃO e PERSPECTIVAS.....	72
5.1.	CONCLUSÃO.....	72
5.2.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
	REFERÊNCIAS.....	74

1.INTRODUÇÃO

O gás metano obtido do biogás é uma das mais relevantes bioenergias na atualidade. Um produto versátil uma vez que este pode ser aplicado diretamente para produção de energia térmica, sendo necessário sua purificação para geração de eletricidade e combustível limpo. O biogás é obtido através da decomposição de resíduos orgânicos, tornando-o uma fonte inesgotável de energia, além de ser uma possível solução de resíduos descartados tanto em meio rural como em meio urbano (Reis, 2020). O biogás é constituído por um conjunto de gases naturais que são obtidos pela absorção de matéria orgânica por micro-organismos anaeróbios. Esse difere-se do gás natural, pois é uma fonte de energia renovável produzida biologicamente via digestão anaeróbia, distintivamente do combustível fóssil produzido por processos geológicos (Badurek, 2020). Em geral, possui de 40 a 75% de CH_4 e 35 a 60% de CO_2 , porém a depender da matéria orgânica utilizada como matéria prima, e de como foi feito o processo de digestão anaeróbia, pode se encontrar pequenas porções dos gases como Amônia (NH_3), Gás Sulfídrico (H_2S), e Vapor de água (H_2O) (Ogejo *et al.*, 2016; Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011; Kapoor *et al.*, 2020). Para o uso efetivo do biogás, é essencial a retirada desses gases, por isso existem diversos métodos de purificação como adsorção, absorção, separação por membrana, métodos criogênicos e biológicos (Awe *et al.*, 2017).

O biogás não é um gás combustível, mas sim produto da digestão anaeróbia, que pode ser tratado e refinado para a obtenção do gás biometano e hidrogênio. A composição do biometano é de aproximadamente 90% metano (CH_4), este é utilizado efetivamente como combustível para meios de transporte com alta eficiência sem o risco do qual o biogás puro apresentava antes, que era a presença do gás sulfídrico, que era responsável por corroer as partes metálicas do motor e encanamento (Bley, 2015). O gás hidrogênio obtido têm destaque como combustível limpo, devido a sua ampla faixa de inflamabilidade e pouco atraso na ignição, além de poder ser comprimido, possibilitando o armazenamento de grandes quantidades (Choubey *et al.*, 2020).

A queima de combustíveis derivados de biomassas, particularmente biocombustíveis gasosos, oferecem maior redução de gases de efeito estufa (GEE), em relação a emissão do dióxido de carbono (CO_2) do que os biocombustíveis líquidos, devido aos seus maiores balanços energéticos, com isso em mente os biocombustíveis gasosos têm um efeito altamente significativo sobre as indústrias de transporte a longo prazo (Kapoor *et al.*, 2020). O Brasil tem grande potencial de produção de biogás, dada sua ampla participação da agroindústria na economia nacional, devido a isso, existem grandes incentivos e pesquisas na área,

principalmente para os produtores rurais que podem aderir a produção de biogás, com objetivo de suprir a própria demanda de energia elétrica e até exportar energia (CPHBRASIL, 2020).

O biogás além de ser extremamente útil e viável para a produção de energia e combustível para transportes, ele pode ser produzido de qualquer material orgânico biodegradável, através de inóculos de micro-organismos. Segundo Ebrahimi-Nik *et al.* (2018), o lodo de estação de tratamento tem poder de aumentar a efetividade na produção de biogás e metano, além de reduzir o tempo de atraso e retenção do processo. Utilizando micro e macro nutrientes pode-se estimular a produção de metano e a estabilidade do processo. O subproduto do biogás, o substrato, é rico em nitrogênio, potássio e fósforo, tornando-o um biofertilizante de alta qualidade, sendo uma alternativa nova frente aos fertilizantes químicos (Gautam; Baral; Herat, 2009; Kapoor *et al.*, 2020). Tendo em vista todo o potencial do biogás, este estudo terá ênfase na obtenção de CH_4 e H_2 através de resíduos orgânicos alimentares, utilizando-se o lodo de estação de tratamento de esgoto como inóculo.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a produção e obtenção de CH_4 e H_2 a partir de resíduos orgânicos biodegradáveis

1.1.1. Objetivos específicos

- Pesquisar matérias orgânicas biodegradáveis para a produção de metano e hidrogênio;
- Caracterizar quimicamente a matéria orgânica escolhida e o lodo de ETE (DQO, DBO, Umidade, ST, pH, SF, SV e análise elementar.);
- Pesquisar o reator adequado ao processo;
- Propor métodos de purificação dos componentes do biogás;

2. ESTADO DA ARTE

2.1. BIOGÁS

Biogás é uma mistura de gases obtido via digestão anaeróbia de resíduos orgânicos biodegradáveis, sua composição contém entre (CH_4 , 40-75%) de metano, gás carbônico (CO_2 , 35-60%) e a depender da matéria prima utilizada, e o do processo de digestão, pode conter traços de N_2 (2%), H_2 (1%) e H_2S (1%) (Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011; Mattioli *et al.*, 2017; Wickham *et al.*, 2018; Ghosh *et al.*, 2019).

2.1.1. Breve história do Biogás

Os usos de energias renováveis já existem há anos. Em torno de 3000 A.C sumérios já faziam uso da fermentação anaeróbia (Deublein; Steinhauser 2008). O biogás é descoberto oficialmente pelo cientista Thomas Shirley em 1667, no Reino unido (Reis, 2020). Em 1764, Benjamim Franklin mencionou em uma carta para o teólogo Joseph Priestly uma estranha ocorrência na época da superfície de um lago lamacento perto de New Jersey sendo iluminado sem razão aparente. Em 1776 Alessandro Volta, depois de observações e pesquisas feitas em Vobio, lago próximo de Como na Itália, descobriu o fator responsável pela estranha iluminação nas superfícies de lagos que chamou de Gás de Pantano, que nada mais era do que gás metano (Chasnyk; Solowski; Shkarupa, 2015). Depois de dois anos de estudo A. Volta descobriu a composição química do gás inflamável e denominou CH_4 A utilização prática do biogás para combustível, aquecimento e iluminação se deu por volta de 1857 por Louis Pasteur que junto com seu aluno Ulysse Gayon, obtiveram 100 litros de gás por metro cúbico de biogás (Deublein; Steinhauser, 2008). Neste mesmo período, na Índia já se utilizava o biogás como fonte de iluminação e aquecimento. Durante a segunda guerra mundial (1935 -1945) italianos e alemães enfrentaram uma grande crise energética, havendo escassez e dificuldade de acesso a fontes de combustível, nesta época o biogás foi utilizado de forma alternativa para o aquecimento de casas e para o uso de motores (Reis, 2020).

2.1.2. Biogás no Brasil

O biogás no Brasil se iniciou com a crise do petróleo em 1979, nesse contexto o Brasil mostrava-se extremamente dependente do óleo bruto, tendo em vista que 80% do óleo consumido no país eram de fontes externas, por isso o país foi obrigado a contornar a crise e procurar novas formas energéticas dentre o leque de novas opções de energia estava o biogás que contribuiu na luta da crise (Karlsson *et al.*, 2014). O biogás no Brasil começou a ganhar

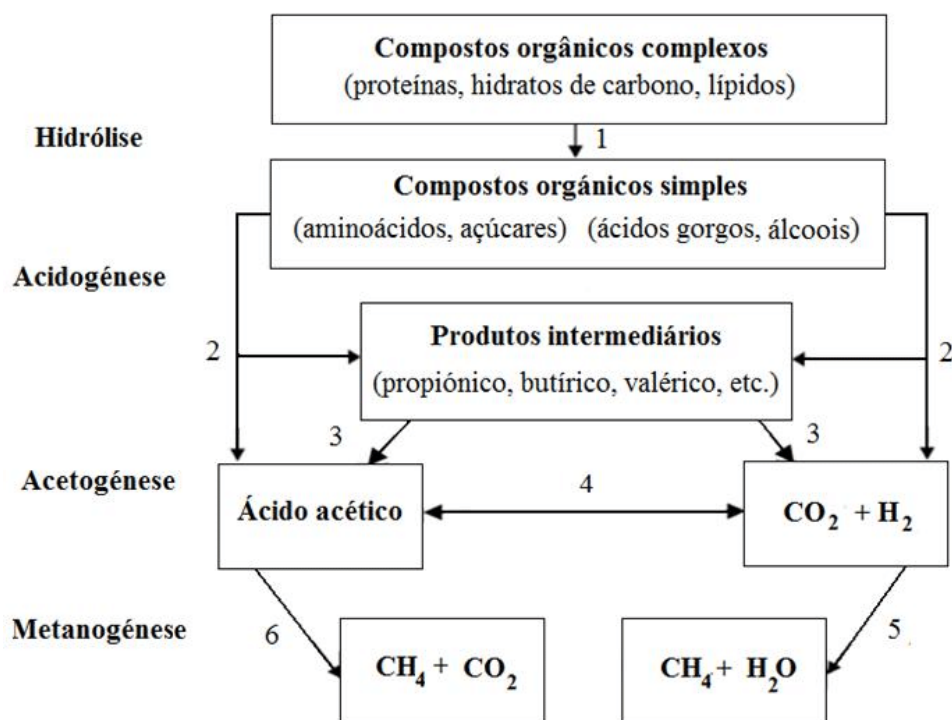
força nos anos 90. A preocupação mundial em diminuir a emissão de gases estufas na atmosfera deu origem ao Protocolo de Kyoto em 1997 e ao desenvolvimento do mercado de créditos de carbono, os quais incentivaram ainda mais a pesquisa e criação de diversos biodigestores no Brasil (Karlsson *et al.*, 2014). Entre 1948 e 2014 biodigestores se desenvolveram de forma rápida pelo mundo inteiro, variando de formas e estilos de acordo com a região e países, nesta época os países asiáticos foram pioneiros na quantidade de biodigestores construídos e ativos. Os países que lideravam o número de biodigestores da época eram a China com 12.000.000 biodigestores, Índia com 3.700.00, Nepal com 140.000 e o Brasil com 10.000 biodigestores (Chasnyk; Solowski; Shkarupa, 2015). Em novembro de 2009, houve um incidente de falta de energia elétrica devido a um problema na hidrelétrica de Itaipu, este evento foi um incentivo que levou a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) a instituir a chamada Geração Distribuída de Energia (GED), na qual agrega a incorporação de energia de outras fontes. O biogás gerado de propriedades rurais foi beneficiado com a GED, estes recebem apoio da CPHBRASIL para o investimento e obtenção de biodigestores. Por consequência, a ITAIPU começou a investir em energias renováveis também, sendo um dos maiores polos de produção de biogás do Brasil (Karlsson *et al.*, 2014).

Em Pernambuco, alguns shoppings estão aderindo a construção de usinas de biogás, para dar fim aos resíduos acumulados e para geração de energia própria, O Camará Shopping por exemplo, com a implantação da usina que foi feita em parceria com a (ANEEL), Companhia Energética de Pernambuco (Celpe) Universidade Estadual de Pernambuco (UPE), e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), terá capacidade de 30 kW que vai suprir 10% do total de lojas do shopping (Freitas, 2016).

2.2. DIGESTÃO ANAERÓBIA

Em uma digestão anaeróbia (DA), os materiais orgânicos são degradados pelo micro-organismos, sem a presença de oxigênio, convertendo na mistura de metano e dióxido de carbono. A formação de metano envolve 4 etapas, incluindo hidrólise, acidogênese, acetonogênese e metanogênese. Diferentes micro-organismos trabalham em conjunto para a formação de metano (Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Ghosh *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2020). É possível observar o esquema resumido do processo na Figura 1.

Figura 1. Esquema da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa.



Tipos de bactérias (1) fermentativas, (2) acidogénicas, (3) acitogénicas produtoras de hidrogênio, (4) homoacetogénicas, (5) metanógenos hidrogenotróficos, (6) metanógenos metilotróficos

Fonte: adaptado de Abad (2015) e Suárez (2014)

2.2.1. Hidrólise

Nesta etapa o material orgânico particulado (carboidratos complexos, gorduras e proteínas) são hidrolisados e convertidos para sua forma monomérica, através de exoenzimas que são excretadas pelas bactérias fermentativas e pelas celulasas bacterianas. As proteínas são degradadas através de polipeptídios para formarem aminoácidos; carboidratos se transformam em açúcares solúveis e lipídeos são convertidos em ácidos de longa cadeia de C sendo entre (C₁₅ a C₁₇) e glicerina (Haandel, Lettinga, 1994; Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Ghosh *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2020).

2.2.2 Acidogénese

A segunda etapa consiste na acidogénese em que os componenetes dissolvidos gerados no processo de hidrólise ou liquefação, são absorvidos pelas células bacterianas fermentativas, degradando os monômeros de forma mais complexa em ácidos de pequenas cadeias como: ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalerico, ácido capriônico, álcoois, hidrogênio e dióxidos de carbono e com a geração de ácidos o pH do meio diminui. A fermentação acidogénica é realizada por uma série diversificada de bactérias, sendo

a grande maioria anaeróbia, porém algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material de forma oxidativa. Este é um ponto importante para os sistemas de tratamento de esgoto de forma anaeróbia, pois o oxigênio dissolvido poderia eventualmente apresentar um risco como substância tóxica, caso não fosse removido pela acidogênese facultativa (Haandel, Lettinga, 1994; Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Ghosh *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2020).

2.2.3. Acetanogênese

Durante a acetanogênese ocorre a conversão dos produtos da acidogênese, as pequenas cadeias de ácido, em substratos para produção do gás metano, entre eles: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Uma fração de quase 70% da DQO originalmente presente se converte em ácido acético, enquanto o restante da capacidade de doação de elétrons se concentra no hidrogênio que é formado (Haandel, Lettinga, 1994; Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Ghosh *et al.*, 2019; Park *et al.*, 2020).

2.2.4. Metanogênese

Por fim ocorre a metanogênese, etapa a qual limita a velocidade do processo de digestão como um todo. Embora a temperatura abaixo dos 20°C a hidrólise possa se tornar limitante (Gujer; Zehnder, 1983). O metano é produzido a partir de micro-organismos (*Archeas*) acetotróficas a partir da redução do ácido acético, ou pelas bactérias hidrogenotróficas a partir da redução do dióxido de carbono, através das seguintes reações:



É importante ressaltar que quase um terço (1/3) do metano formado é proveniente da redução do dióxido de carbono pela molécula de hidrogênio. As *archeas* responsáveis pela produção de metano a partir do hidrogênio crescem de forma mais rápida do que aquelas que utilizam o ácido acético, de forma que as metanogênicas acetotróficas acabam limitando a taxa de transformação do material orgânico complexo. A metanogênese é uma etapa essencial, na qual depende de um grupo microbiano especializado de *Archeas*, que são sensíveis a variações

de temperatura, pH, balanço C/N, por isso a manutenção das condições de otimização para estes micro-organismos é a chave para uma ótima produção de biogás na digestão anaeróbia

2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia por utilizar micro-organismos no processo, depende de uma série de fatores para otimizar o seu processo e resultado, os fatores são: Matéria prima, pH, temperatura, substrato, balanço C/N (carbono e nitrogênio), tempo de retenção hidráulica. Matérias primas orgânicas diferentes, possuem diferentes quantidades de lipídeos e proteínas, os lipídeos por um lado estimulam e aumentam a produção de metano, por outro lado sua hidrólise gera cadeias longas de ácidos-lipídicos e cadeias curtas de ácidos-lipídicos voláteis, que podem inibir a DA quando estão em excesso (Xue *et al.*, 2020).

O melhor pH para a realização da DA deve ser o ideal para os micro-organismos metanogênicos, em média é favorável entre 6.7- 7.4 e têm maior rendimento entre 7.0 -7.2 (Lee *et al.*, 2020). Se o substrato estiver com pH fora dos limites, a produção de metano será interrompida e o processo será perdido. A Temperatura é importante para o estímulo e produção dos micro-organismos. Para a melhor formação de ácidos, as condições mesófilas são recomendadas. Enquanto para as metanogênicas, uma maior temperatura é indicada, pois estes apresentam picos de crescimento em faixas mesofílicas de temperatura (Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; PROBIOGÁS, 2010). É recomendada para a faixa mesofílica de 20-45°C, e para sua otimização é de 30-35°C (Tietz *et al.*, 2014). Segundo Zhang *et al.* (2019) e Mlinar; Weig; Freita (2020), A mistura do composto orgânico durante a digestão anaeróbia, pode aumentar a efetividade da produção do biogás, visto que o processo visa quebrar moléculas complexas em moléculas mais simples. A agitação do composto homogeneiza e quebra as macromoléculas em moléculas menores, facilitando o trabalho de hidrólise inicial, porém uma mistura intensiva e contínua, pode atrapalhar nas etapas posteriores a hidrólise, por isso, foi pesquisado e comprovado que a técnica de mistura periódica de 2min/h, traz uma eficácia maior de (74,4%) do que misturar continuamente (66,9%) ou não misturar o composto (14,9%). O tempo de retenção hidráulica vai variar de acordo com as dimensões do biodigestor (EMBRAPA, 2006).

2.3.1. Co-digestão anaeróbia

A co-digestão anaeróbia é uma técnica utilizada para aumentar a produção de biogás na fermentação, balanceando a taxa de C/N, que é em torno de 20 a 30 segundo Monteiro (2015), também balanceando a carga total de sólidos e reduz a produção de amônia que pode causar inibição dos micro-organismos durante a fermentação, além de aumentar a capacidade digestiva do digestato (Ghosh *et al.*, 2019). A técnica consiste teoricamente no complemento entre um substrato que é rico em nutrientes e outro substrato, que seja rico em carbono, para assim aumentar efetivamente a performance da digestão (Nguyen *et al.*, 2020). Resíduos orgânicos escolhidos como co-substrato para a implementação do processo de co-digestão anaeróbia, devem garantir uma alta quantidade de carbono na sua composição, alta degradabilidade, conter pouca quantidade de nitrogênio e fósforo, poucos materiais inertes, metais pesados e micro poluentes para obter um digestato de ótima qualidade (Mattioli *et al.*, 2017.). Um exemplo de resíduo bastante utilizada na co-digestão anaeróbia é o lodo de ETE.

2.4. LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

O lodo de estação de tratamento de esgoto é um ótimo co-substrato para a digestão anaeróbia, visto que este é rico em nutrientes e têm a capacidade de balancear a taxa C/N, aumenta a capacidade digestiva da matéria prima que será fermentada e, além de que, a sua utilização ajuda ao mesmo tempo a reduzir a carga ambiental associada à disposição do Lodo (Ghosh *et al.*, 2019).

Em uma Estação de Tratamento de Esgoto, o lodo pode ser classificado de duas formas: primária, o qual é composto por sólidos e semi-sólidos que são gerados no processo primários de tratamento de efluentes facilmente sedimentados por gravidade, este possui baixos requisitos de condicionamento e podem ser desidratados rapidamente. E secundário, na qual é composto por sólidos e Semi-sólidos gerados nos processos biológicos secundários de tratamento de efluente, é caracterizado por alta presença biológica (Voltolini, 2011). Na indústria de tratamento de Esgoto ou Água residuária a digestão anaeróbia é uma tecnologia que tem grande afinidade com o lodo de ETE, pois ele permite o reuso de nutrientes e pode providenciar geração energética para uso próprio da indústria (Lafratta *et al.*, 2020). No estudo de Mattioli (2017) é utilizado o lodo de ETE misturado com resíduos orgânicos municipais pré-tratados e a produção de biogás é dobrada. Observa-se um aumento na produção de biogás de 0,73 para 1,38 kgVS/m³ por dia, aumento de 1321 para 2723 m³/d, por consequência a energia que antes era produzida de 4000 passou para 8100 kWh por dia, sendo um crescimento significativo. As

amostras da matéria orgânica cru e processada do lodo e do resíduo municipal foram analisados semanalmente sendo eles pH, Sólidos Totais (TS), Total de sólidos voláteis (TVS), Demanda de oxigênio química (DQO), amônia, cadeias de ácidos voláteis (VFAs) e Alcalinidade. Durante o processo de DA, o pH se manteve estável em 7.4. Já no estudo de Wickham (2018), utilizou como substrato, resíduos de refrigerante, mantendo um pH constante de 7.2, o resultado da mistura de lodo de ETE com o resíduo de refrigerante, mostrou um crescimento proporcional a taxa de carregamento orgânico pela adição de resíduo de refrigerante. O aumento da taxa de carregamento orgânico de 171% correspondendo a 20% de resíduo de refrigerante no biodigestor foi a taxa de melhor eficiência e resultado, que resultou em um aumento de 191% na produção de biogás, sem impactar na qualidade e composição do biogás.

2.5. AMIDO DE MILHO

O amido é um material de grande importância em questão de reserva energética para o reino vegetal além de ser também a principal fonte de carboidratos disponível para alimentação humana (Silva *et al.*, 2004). O amido é um polissacarídeo que apresenta inúmeras aplicações, além de ter propriedades benéficas para seu uso como segurança fisiológica, biodegradabilidade e abundância, sendo utilizado de diversas formas no mercado, como por exemplo, ele é responsável por 70-80% da energia calórica consumida pelo público mundialmente (Chang; Queiroz; Weber, 2007). Geralmente os grânulos de amido são compostos por dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, ambo são formados por unidades constitucionais repetitivas de α -D-glicose, sendo a amilose uma molécula linear, e a amilopectina um polissacarídeo ramificado (Silva *et al.*, 2004).

Este produto pode ser obtido de várias fontes como sementes de milho, trigo, arroz, tubérculos, raízes, batata, batata-doce e mandioca. A depender da sua origem terão um teor de amilose diferente para cada fonte vegetal de origem, da mesma forma terão propriedades funcionais distintas, no entanto geralmente é encontrado de 20 a 30% em amidos normais derivados de cereais. No caso do amido de milho, este contém 25 – 28% de amilose (Chang; Queiroz; Weber, 2009).

2.6. BIORREATORES

Segundo Thomasi (2010), biorreatores, também conhecidos como reatores bioquímicos ou reatores biológicos, são equipamentos simples, utilizados para converter matérias primas em produtos utilizando micro-organismos, células animais, vegetais ou enzimas como biocatalisadores. Se dividem quanto ao tipo de construção e por tipo de operação (Borzani *et*

al., 2002; Gonçalves, 2018). A escolha do biorreator ideal para realizar o processo de produção, varia de acordo com localização geográfica, disponibilidade do substrato e condições climáticas, por exemplo um biodigestor utilizado em uma região montanhosa será projetado para ter menor volume de gás, para evitar a perda de gás. Para países tropicais é preferível ter biodigestores subterrâneos, devido a energia geotérmica (Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Ioannou-Ttofa *et al.*, 2020). Seus tipos de operação são divididos entre: contínuos, e de batelada, na qual a matéria prima é inserida periodicamente. Os modelos mais utilizados são o chinês, o indiano e o de lona, conhecido também como modelo da marinha ou canadense (Gonçalves, 2018). Um biorreator é capaz de promover esse ambiente propício ao crescimento celular e à produção de metabólitos de interesse, fornecendo condições adequadas como temperatura, pH, substratos, sais nutricionais, vitaminas e oxigênio para os organismos aeróbios (Thomasi, 2010).

2.6.1. Modelo Indiano

O modelo indiano Figura 2, possui uma campânula na parte superior do sistema, que é uma espécie de tampa que funciona como gasômetro, onde o gás produzido se acumula. Sua estrutura é composta de uma parede centrar que divide o tanque de fermentação em duas câmaras, permitindo que o material possa circular pelo interior da câmara de fermentação. O biodigestor indiano é conhecido por trabalhar sobre operação constante, ou seja, o volume de gás produzido não é consumido de imediato, o gasômetro pode se deslocar à medida que o gás aumenta ou quando é consumido. Este modelo é simples e barato relativamente, com exceção da campânula, mas este pode se adaptar ao clima local e ao tipo de solo, em outras palavras, não têm medidas fixas. Suas desvantagens são as perdas de calor pela câmara de gás metálica e preço da campânula. O material a ser inserido no sistema deve ser homogêneo, a matéria orgânica que possuir composição não homogênea, deve ser triturada para evitar o entupimento de canos de entrada e saída do material (Frigo *et al.*, 2015; Gonçalves, 2018).

Figura 2 – Esquema de biodigestor modelo indiano.

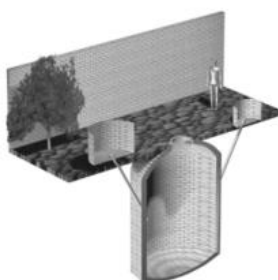


Fonte: Deganutti *et al.* (2008)

2.6.2. Modelo Chinês

O modelo chinês Figura 3, também conhecido como reator de domo fixo, não possui partes móveis como o indiano. Sua construção é completamente rígida e subterrânea. É formado por uma câmara cilíndrica em alvenaria onde ocorre a fermentação e a parte superior é uma abobada impermeável, onde ocorre o armazenamento do biogás. Por ser um modelo feito todo de alvenaria, é dispensado o uso de gasômetro em chapa de aço, porém fica exposto a problemas de vazamento de biogás, caso não seja realizada uma vedação e impermeabilização correta e é necessário o trabalho de um pedreiro qualificado para a sua construção. O fornecimento de matéria orgânica deve ser contínuo, e da mesma forma como no modelo indiano, a concentração de sólidos totais não deve ultrapassar a 8% do total. O funcionamento desse biodigestor geralmente é feito em alta pressão, que pode variar em função da produção e consumo do biogás, por isso o sistema requer uma câmara de regulação que permita trabalhar a baixas pressões. Sua desvantagem é o escape de uma parcela de gás formado na caixa de saída para a atmosfera, o que reduz parcialmente a pressão interna do gás, por essa razão esse tipo de biodigestor não é muito utilizado para instalações de grande porte (Rajendran; Aslanzadeh; Taherzadeh, 2012; Frigo *et al.*, 2015; Gonçalves, 2018).

Figura 3 – Esquema de biodigestor modelo chinês.



Fonte: Deganutti *et al.* (2008)

2.6.3. Modelo de Lona (Canadense ou da Marinha)

Este modelo é o mais utilizado nas propriedades rurais do Brasil, por apresentar vantagem de poder ser utilizado tanto em pequenas quanto grandes propriedades. Diferente dos outros dois modelos este é feito de forma horizontal de modo que a largura seja maior do que a profundidade, resultando em uma maior área de exposição ao sol, evitando entupimento e possibilitando produção de biogás em largas escalas. A câmara de fermentação subterrânea é revestida por uma Lona de PVC especial. Possui uma manta superior para reter o biogás produzido de modo a formar uma campânula de armazenamento. E uma caixa de saída para o efluente. Os locais da instalação do biodigestor devem proporcionar o menor risco possível de ocorrer furos na manta de PVC especial, que possam causar vazamentos de gás. O biodigestor pode ser abastecido de forma contínua ou por batelada. Por ser um biodigestor exposto ao sol, ele sofre bastante influência das mudanças climáticas. Sua desvantagem está no alto custo da lona de PVC, mesmo assim este é o modelo mais difundido pelo Brasil, visto que é vantajoso por poder ser utilizado em pequenas e grandes projetos ao mesmo tempo (Frigo *et al.*, 2015; Gonçalves, 2018).

Figura 4. Reatores de Lona (Canadense ou da Marinha) em escala comercial instalado na Reserva Camará na região metropolitana do Recife.



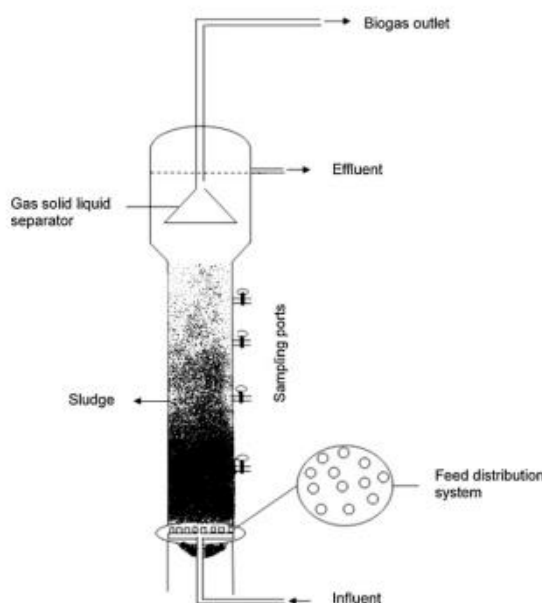
Fonte: Silva *et al.*, 2016.

2.6.4. Modelo de Reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

Este é um modelo de reator anaeróbio de fluxo ascendente de alta eficiência, tal qual este é geralmente utilizado para tratamento de efluentes, pode ser visto na Figura 5. O reator UASB se baseia na digestão e produção de metano, utilizando o processo de digestão anaeróbia, formando uma espécie de manta de lodo granular que é processado pelos micro-organismos anaeróbios. Os efluentes líquidos, geralmente são inseridos pela parte de baixo do reator e são bombeados por uma bomba peristáltica, passando por um sistema de retenção de sólidos grosseiros presente dentro do reator. Em seguida devem fluir para o equalizador, onde é feita a

correção de pH, se for necessária. Chegando a manta de lodo biologicamente ativada, que é geralmente formada de agregados granulares. A manta de lodo apresenta uma boa estabilidade e providencia uma ótima eficiência quando o efluente entra em contato com os grânulos, deve atentar ao seu volume, que deve ser suficiente para conduzir o tratamento do efluente. O reator contém um separador de três fases (gás, sólido e líquido) acima da manta de lodo que é utilizada para separar as partículas sólidas da mistura, permitindo que após o tratamento tanto o líquido como o gás possam ser retirados adequadamente do reator. Dentre as vantagens deste tipo de reator pode ser citados a maior eficiência de proliferação microbial, otimização da população sobrevivente dos micro-organismos pela diferenciação dos tipos de células; operação contínua do reator sem a necessidade da sua limpeza constante; geração relativamente baixa de efluente de sólidos suspensos; gradientes físico-químicos internos com os agregados; além da manipulação da biomassa em uma fase (Abbasi ; Abbasi, 2012; Daud *et al*, 2018; Nasr; Badr; Doma, 2006)

Figura 5– Esquema de biodigestor modelo UASB.



Fonte: Abbasi, T; Abbasi, S.A. (2012)

2.7. PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

O biogás para poder ser utilizado adequadamente ele deve passar pelo processo de purificação, pois em sua composição pode haver traços de H_2S , H_2O , compostos halogenados e o CO_2 que reduzem o valor econômico do biogás e devem ser removidos para diversas aplicações do biogás (Nguyen *et al.*, 2020). Dentre os processos é necessário realizar a dessulfurização para prevenir a corrosão e evitar concentrações tóxicas de H_2S (concentração

máxima de 5ppm), além de que sua combustão produz dióxido de enxofre, que é um poluente em potencial do ar. Remoção de água, devido ao seu potencial de acumulação de gás condensado, que pode propiciar a formação de solução de ácido corrosivo. Remoção de CO₂ para poder ser utilizada como gás combustível, ou seja, a produção de biometano, remoção dos compostos halogenados também pela ocorrência de corrosão, remoção de siloxanos e de O₂ e N₂ (Wheeler *et al.*, 1999; Nguyen *et al.*, 2020).

2.7.1. Dessulfurização

Para a remoção do H₂S existem diversos processos e eles podem ser feitos durante a digestão ou após a digestão, se classificam como biológicos, químicos e físicos (PROBIOGÁS, 2010). Dentre os processos os mais utilizados na indústria são eles: Dosagem de cloreto de ferro ao digestor, Uso de esponja de ferro, Bolinhas de óxido de ferro, borbulhamento com NaOH, remoção com filtros biológicos, Uso de membranas, Método criogênico e os mais utilizados são o uso de Carvão Ativado - PSA (Pressure Swing Adsorption) pela sua alta eficiência, capacidade de regeneração, além da facilidade de uso e o borbulhamento com água que retira CO₂ e H₂S simultaneamente (Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011; Awe *et al.*, 2017; Deublein e Steinhauser, 2008; Nguyen *et al.*, 2020).

2.7.2 Remoção de água

A remoção de água deve ser feita, visto que os vapores de água junto ao H₂S têm tendências a formarem ácidos que são extremamente corrosivos e podem comprometer o processo de geração de biogás e pode comprometer o armazenamento do biogás, pois a água impede que se alcance baixos pontos de orvalho, devido a condensação e congelamento. Os métodos de remoção de água são classificados como: Secagem Física ou Secagem Química, os métodos físicos aproveitam da condensação utilizando refrigeração, e os químicos utilizam absorção e adsorção para a remoção da água (Ryckebosch, Drouillon, Vervaeren, 2011; Deublein e Steinhauser, 2008).

2.7.3. Remoção do Dióxido de Carbono.

A remoção do dióxido de carbono é de extrema importância, principalmente quando se visa utilizar o biogás como combustível. É preciso purifica-lo e transforma-lo em biometano. Para isso quatro métodos são utilizados para a remoção do CO₂. Dentre eles: Absorção por água (borbulhamento), na qual são removidos o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio ao mesmo tempo. Absorção com Polietilenos Glicóis, onde também são removidas as duas componentes, a diferença é que o solvente utilizado não é a água, mas se usa o Polietileno Glicol Dimetil Éter. Separação por Membrana que consiste em dois sistemas básicos de gases, um gás de separação de alta pressão com fase dos dois lados da membrana, e um gás líquido de baixa pressão que têm capacidade de absorver as moléculas que difundem pela membrana. E por adsorção com carvão ativado - PSA (Wheeler *et al.*, 1999; Nguyen *et al.*, 2020; Thiruselvi *et al.*, 2020).

2.7.4 Remoção de Hidrocarbonetos Halogenados

Hidrocarbonetos Halogenados em altas quantidades podem causar corrosão nos motores, podem ser simplesmente removidos com carvão ativado. Geralmente são usados dois tubos em paralelos, um para o tratamento e o outro para regeneração, a regeneração é feita aquecendo o carvão ativado a 200°C, evaporando os componentes adsorvidos (Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011).

2.7.5 Remoção de Siloxanos

Siloxanos são grupos de componentes contendo ligações Silício com Oxigênio (Si-O) e radicais orgânicos (grupos metil, etil) ligados ao átomo de silício (Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011). Estes representam um grande obstáculo para aplicações efetivas do biogás, visto que podem danificar severamente turbinas, trocadores de calor e motores de gás (Meng *et al.*, 2020).

A adsorção é bastante utilizada para sua remoção, com uma variedade de componentes que podem ser utilizadas como adsorventes, dentre eles o mais usado é o carvão ativado e sílica porosa, pelo baixo custo, efetividade e fácil manejo de operação (Meng *et al.*, 2020; Deublein; Steinhäuser, 2008). Também pode ser utilizado um filtro depurador aeróbico, que é capaz de remover os siloxanos e o H₂S simultaneamente (Oshita *et al.*, 2020). Também existe a linha biológica de remoção dos siloxanos, que têm recebido atenção por apresentar alta eficácia na

remoção e custo de operação reduzido, em particular os filtros de biotrickling é uma tecnologia biológica promissora, que têm potencial em controlar odores e compostos voláteis orgânicos. Porém o método de remoção de siloxanos via biológica ainda enfrenta barreiras, como transferência de massa limitada do gás para o líquido e resistência a biodegradação dos siloxanos (Oshita *et al.*, 2020).

As concentrações encontradas de siloxano no biogás variam de 1 a 400mg(Si)/Nm³ e quantidade máxima de siloxanos para biometano determinado pela Comissão Europeia é de siloxanos menor que 0,5mg(Si)/Nm³ (Nguyen *et al.*, 2020).

2.7.6 Remoção de O₂ e N₂

A presença de oxigênio e nitrogênio indicam a entrada de ar em alguma parte do digestor ou do processo em si, a remoção pode ser feita através da técnica de Pressure Swing Adsorption (PSA), porém o custo do tratamento é alto, por isso é recomendado a prevenção da entrada de ar, através de monitoramento adequado, que torna o processo muito mais barato (Ryckebosch; Drouillon; Vervaeren, 2011).

2.7.7 Remoção de Amônia

A amônia pode estar presente no biogás em traços de 100 ppm, podendo ser removida simultaneamente com a água, devido a sua alta solubilidade em água (Ryckebosch *et al.*, 2011; Nguyen *et al.*, 2020). As tecnologias de borbulhamento, tanto físicas como químicas são efetivas no processo de remoção completa da amônia do biogás, além disso não é preciso a utilização de pré-tratamento para remover a água e a amônia se o método for feito durante a remoção de CO₂ (Nguyen *et al.*, 2020).

2.8. APLICAÇÕES DO BIOGÁS

O biogás pode ter diversas aplicações, podendo ser utilizada de forma tanto direta como indireta, de forma indireta apresenta uma gama de ramificações, onde o biogás pode ser purificado, convertido e até utilizado de forma biológica (Kapoor *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2020).

2.8.1. Eletricidade e Aquecimento

O biogás puro apresenta o gás metano em sua composição, sua porcentagem pode variar a depender da fonte e da qualidade do estrume, por exemplo o biogás derivado de estrume de galinha com esterco de vaca contém de 50 -70% de metano, enquanto o derivado de estrume de ovelha tem algo em torno de 40-50% (Chowdhury *et al.*, 2020). Por conter uma boa taxa de metano o biogás pode ser aplicado diretamente para geração de energia térmica e aquecimento pela sua combustão direta, possibilitando o uso como gás de cozinha, aquecedores de reatores e aquecimento de currais, sendo uma tecnologia de baixo-custo e baixa manutenção requerida. Esse modo de uso não necessita a remoção do H_2S e nem da umidade. Este método tem sido utilizado por anos no mundo, principalmente em zonas rurais, já no caso de geração de energia elétrica é necessário a purificação do mesmo (Bley, 2015; Kapoor, 2020; Chowdhury, 2020).

2.8.2. Biometano

O biometano segundo a Resolução nº8 do Diário oficial da União, de 30 de janeiro de (2015), “É um biocombustível gasoso constituído essencialmente de metano, derivado da purificação do Biogás”. Apesar de ser necessário modificar as tubulações de motores para o seu uso, a sua existência no mercado trará um grande impacto e será uma ótima adição à variedade de combustíveis de pouca emissão de CO_2 (Wald *et al.*, 2019). O Biometano possui propriedades semelhantes do gás natural, ou seja, têm capacidade de substituí-lo (Kapoor *et al.*, 2020).

Este pode ser comprimido ou liquefeito para armazenamento, o que facilita na sua transportação, Biometano liquefeito tem alto potencial energético, podendo ser utilizado para veículos pesados e providenciar viagens de longa distância (Kapoor *et al.*, 2020; Nguyen *et al.*, 2020). Por todos estes fatores o mercado de biometano têm aumentado significativamente nos anos recentes, diversas plantas de purificação do biogás estão sendo feitas pelo mundo inteiro, e assim aos poucos uma economia verde está ganhando forças (Nguyen *et al.*, 2020). É possível reduzir drasticamente a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera com a sua utilização. O nível de emissão de gases estufa é de $27gCO_2/MJ$ para uma planta convencional de biogás, que é menor que $72gCO_2/MJ$ registrado para o gás natural na Europa (Cucchiella; D’adamo; Gastaldi, 2019).

2.8.3. Biofertilizante

O substrato produzido junto com o biogás é rico em nitrogênio, fósforo e potássio, livre de patogênicos e micro-organismos, viabilizando a sua aplicação direta em plantações como biofertilizante. Comparado ao fertilizante químico o biofertilizante se torna uma alternativa rápida e eficiente, além de ser uma forma de reciclagem da matéria orgânica. Apesar do nível dos nutrientes NPK serem abaixo do recomendado para fertilizantes orgânicos, com adição de nutrientes como ureia, no processo seco de DA o processo pode aumentar a quantidade de nitrogênio contida no digestato e gerar uma série de vantagens no uso agrícola do biofertilizante (Gautam; Baral; Herat, 2009; Kapoor *et al.*, 2020, Garfi *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2020; Thiruselvi *et al.*, 2020). O potencial de fertilizante pode ser calculado pela equação.

Biofertilizante Potencial = (Massa Seca – Sólido Volátil) + 40% Sólido volátil, no qual a massa seca é o componente sólido do resíduo orgânico enquanto o sólido volátil é a porção da massa seca que pode ser convertida para gás (Chowdhury *et al.*, 2020).

2.9. GÁS HIDROGÊNIO

Hidrogênio é o elemento mais leve dentre todos os elementos, este envolve apenas um elétron e um próton, em seu estado ambiente é um gás incolor, inodoro, sem sabor, e não é tóxico, o que o lhe diferencia de todos os outros tipos de combustíveis (Choubey *et al.*, 2020). O gás hidrogênio é um gerador de energia limpa promissora, capaz de substituir combustíveis fósseis em geração energética e transporte, com um poder calorífico de (150kJ/g), pode ser utilizado em células combustíveis com alta eficiência, facilmente armazenado e de ser manuseado, além de ser totalmente limpo se produzido através de fontes renováveis (Marcoberadino *et al.*, 2018; Khan, 2020; Garcia *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2020). Segundo Khan (2020), atualmente 76% e 23% de gás hidrogênio é derivado do gás natural e de carvão respectivamente, produção “verde” do gás hidrogênio, na qual não há emissão de dióxido de carbono na atmosfera, ainda compõe cerca de 1% da produção mundial, ou seja, a sua produção ainda não pode ser considerada não agressivo ao meio ambiente. Existem diversas possibilidades para se obter o a produção verde do gás hidrogênio, podendo ser obtido por biomassa via pirólise ou gaseificação, também pode ser obtido por eletrólise da água usando energia fotovoltaicas ou energia do eólica, mas todos estes processos possuem um custo extremamente alto (Marcoberadino *et al.*, 2018). Estudos recentes, mostraram que o gás hidrogênio pode ser obtido de maneira mais barata e eficiente através de fontes renováveis, sendo uma das alternativas o biogás que é constituído basicamente por metano e dióxido de

carbono, o que torna o processo ecologicamente amigável e economicamente sustentável (Park *et al.*, 2020, Marcoberadino *et al.*, 2018). As principais tecnologias de conversão do biogás para o hidrogênio são reações catalíticas como oxidação de vapor, seca, parcial, reforma de vapor e reforma auto-termica, sendo o mais popular a reforma de vapor (Park *et al.*, 2020). Como o biogás têm uma composição semelhante ao gás natural o processo de conversão é semelhante a reforma de vapor, não sendo necessários mudanças significativas na técnica, mas deve ser aplicado e uma escala muito menor aos típicos biodigestores de biogás existentes (Marcoberadino *et al.*, 2020). Existem também estudos como o de Jarunglumbert (2017), na qual foi obtido resultados decentes de produção de bio-hidrogênio através da fermentação negra de duas fases de resíduos alimentares.

3.METODOLOGIA

A pesquisa teve como objetivo determinar as capacidades e características físico-químicas do amido de milho e do inóculo utilizado (Lodo de ETE), para a produção e obtenção de gás CH_4 e H_2 .

3.1. PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS

Para alcançar o resultado dos objetivos a pesquisa foi conduzida da seguinte forma: Coletas do substrato e inóculo; caracterização do substrato e inóculo; preparação e implantação dos sistemas de digestão anaeróbia a partir da mistura do resíduo orgânico e do lodo ETE; análise do biogás produzido no processo quanto a sua composição química e quantificação do volume de gás Metano e Hidrogênio gerado.

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Microbiologia, Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) e Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1.1. Coletas do substrato e inóculo

O substrato orgânico principal utilizado foi o amido de milho convencional, utilizou-se o amido de milho da marca “DA BARRA” por conta da pandemia e consequente dificuldade para obtenção de resíduo de amido industrial como a manipueira, que era a ideia inicial.

O lodo de ETE foi fornecido ao Laboratório de Microbiologia (retirado de uma estação de tratamento de esgoto da região metropolitana do Recife). O lodo obtido é resultado do tratamento do tipo secundário com utilização do processo de filtração biológica em águas residuárias. O lodo recebido foi o mais ativo da leva (retirado da camada mais funda do reservatório). As amostras de lodo foram armazenadas em recipientes de plástico e deixados acondicionadas sob refrigeração em temperatura de (4 – 5°C) até a conclusão da pesquisa como pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 - Lodo de Estação de Tratamento de Esgoto da Região Metropolitana do Recife acondicionada em bombona plástica sob refrigeração de (4-5°C)



Fonte: Autor (2022).

3.1.2. Caracterização do substrato e inóculo

Nesta etapa foram feitos os testes e ensaios para a caracterização físico-química do substrato (Amido de Milho) e para o inóculo (lodo de ETE)

Para a caracterização do substrato e inóculo foram feitos ensaios para determinar: potencial hidrogeniônico (pH), sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) utilizando como referência: American Water Works Association (AWWA) (2005), American Public Health (APHA) (2005), Water Environment Federation (WEF) (2005). Teor de umidade (W); Análise Elementar (C H N S O); contagem de micro-organismos heterotróficos mesofílicos (bactérias, fungos e leveduras). Para o Lodo de ETE serão feitos os testes para determinar: pH, ST, SF, SV, DQO, DBO, Teor de umidade (W) e análise elementar (C, H, N, S, O). Os ensaios laboratoriais serão feitos em triplicatas.

3.1.2.1. Série de Sólidos (ST, SF e SV)

A determinação da série de sólidos (ST, SF e SV) do substrato e inóculo utilizados na pesquisa foi feito através do método gravimétrico seguindo a metodologia descrito por APHA, AWWA e WEF (2005). Inicialmente para a primeira etapa separou-se três cápsulas de porcelana vazias, submeteu-se as porcelanas em forno mufla modelo Q-318M24, marca QUIMIS Figura 7, à temperatura de 550°C, durante 1h. Em seguida os recipientes foram retirados da mufla e deixados em descanso em dessecador com sílica gel dessecante por 30 minutos, até atingir a temperatura ambiente. Com cuidado para não haver contato direto com

os recipientes, para que não haja contaminação, utilizou-se uma pinça para transferir os recipientes do dessecador para a balança analítica modelo FA-2104N, marca CELTAC Figura 8, realizando assim a primeira pesagem (P_0).

Figura 7 - Forno Mufla para ST, SF e SV, marca QUIMIS



Fonte: Autor (2022).

Figura 8 - Balança Analítica, marca CELTAC.



Fonte: Autor (2022).

Com o objetivo de determinar o ST das amostras, transferiu-se 100 ml da amostra de lodo de ETE, agitando vigorosamente o lodo para sua homogeneização, mensuradas previamente em proveta de 100 ml. Inseriu-se os recipientes com as amostras na estufa modelo 315SE, marca FANEM (Figura 9) em uma temperatura pré-calibrada de 100 °C e deixadas por

24h dentro da estufa. Posteriormente os recipientes foram retirados e colocados no dessecador por 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente. Com cuidado as amostras foram pesadas e inseridas novamente na estufa com a temperatura de 100 °C, repetiu-se o processo mais duas vezes para obter o (P_1), assim foi possível determinar os sólidos totais (ST). As triplicatas de lodo foram denominadas (LR1; LR2 e LR3) e as triplicatas do amido foram denominadas (AR1; AR2 e AR3) para melhor organização.

Figura 9 - Estufa de Secagem e esterilização, marca FANEM.



Fonte: Autor (2022).

Para a determinação dos sólidos fixos e voláteis, os materiais resultantes da determinação de sólidos totais foram submetidos à calcinação em mufla, à temperatura de 550°C, durante 1 hora, para a obtenção das “cinzas” da amostra. Após 1 hora, as amostras foram retiradas e colocadas no dessecador por 30 minutos para esfriar, para posteriormente realizar a pesagem do (P_2) para a determinação dos sólidos fixos (SF). Dessa forma os sólidos voláteis foram obtidos através da diferença entre o ST e o SF.

Para o substrato (Amido de Milho) foi pesado 10 g para cada recipiente, como o amido já é um produto processado e seco já se tinha o valor direto dos ST, logo eles foram submetidos apenas à temperatura de 550° C por 1 hora, para a obtenção de “cinzas” da amostra. Após 1 hora, as amostras também foram inseridas no dessecador por 30 minutos para atingir a temperatura ambiente, para posteriormente realizar-se a pesagem do (P_2) para a determinação dos SF e os SV pela diferença.

Os cálculos para determinação dos sólidos foram realizados para um volume de amostra de 100 mL basearam-se nas equações (3), (4) e (5) a seguir:

- Equação dos sólidos totais (ST):

$$ST = \frac{(P_1 - P_0) \cdot 10^3 \cdot 10^3}{M_a} \quad (3)$$

Onde:

ST = sólidos totais a 105°C (mg.Kg⁻¹);

P₁ = massa da cápsula mais a massa dos sólidos totais secos a 105°C (g);

P₀ = massa da cápsula vazia e limpa (g);

M_a = massa da amostra (g).

- Equação dos sólidos fixos (SF):

$$SF = \frac{(P_2 - P_0) \cdot 10^3 \cdot 10^3}{M_a} \quad (4)$$

Onde:

SF = sólidos fixos a 550°C (mg.Kg⁻¹);

P₂ = massa da cápsula mais a massa dos sólidos calcinados a 550°C (g);

P₀ = massa da cápsula vazia e submetida a aquecimento em mufla (g);

M_a = volume da amostra utilizado na análise (g).

- Equação dos sólidos voláteis (SV):

$$SV = ST - SF \quad (5)$$

Onde:

SV = sólidos voláteis (mg.Kg⁻¹);

ST = sólidos totais a 105°C (mg.Kg⁻¹);

SF = sólidos fixos calcinados a 550°C (mg.Kg⁻¹).

3.1.2.2. Teor de Umidade (W)

Para a determinação do teor de umidade foi utilizado a metodologia descrita em ABNT NBR 7190/1997, utilizando uma estufa. O teor de umidade corresponde à relação entre a massa de água presente na amostra e a massa da amostra seca. A determinação consiste em inicialmente pesar a massa da amostra (m_i) em balança analítica modelo FA-2104N, marca CELTAC. Em seguida a amostra é submetida a uma câmara de secagem, neste caso na estufa modelo 315SE, marca FANEM com temperatura estabilizada a 100°C e deixadas por 24h dentro da estufa. Posteriormente os recipientes foram retirados e colocados no dessecador por 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente. Com cuidado as amostras foram pesadas e inseridas novamente na mufla com a temperatura de 100 °C, repetiu-se o processo mais duas vezes para obter o valor da massa seca (m_s).

Então foi utilizado a Equação (6) para determinar o teor de umidade da amostra:

$$W (\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Sendo:

m_i = massa inicial;

m_s = massa seca.

3.1.2.3. Demanda química de oxigênio (DQO).

Para a determinação da demanda química de oxigênio, utilizou-se a metodologia descrita no método titulométrico descrito em AWWA, APHA, WEF (2005) 5200 B.

Tanto para o Lodo de ETE, quanto para o Amido de milho teve-se que fazer uma diluição em grande quantidade das soluções para poder fazer a análise dos materiais. Os reagentes e soluções utilizados nas adições aos tubos foram: dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0,2M) para a digestão da matéria orgânica da amostra; Solução catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata (1 L de H_2SO_4 p.a. adicionado de $10,129 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ Ag_2SO_4); solução titulante de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ a 0,025 N; solução indicadora de ferroína $[0,980 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $1,485 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de 1-10 fenantrolina monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), estes foram dissolvidos e completados para 100 mL com água destilada para titulação. Foi utilizado também um bloco digestor microprocessado para determinação de DQO modelo Dry Block, marca Cienlab. O método consiste em oxidar a amostra com excesso da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a quente em meio de solução catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata. Após duas horas em um sistema de refluxo a amostra é titulada e faz-se o cálculo do DQO.

O procedimento experimental da determinação de DQO segundo AWWA, APHA, WEF (2005) 5200 B se dá da seguinte forma:

Em um tubo com rosca (tubos hack) é adicionado os seguintes reagentes:

- 2,5 mL da amostra
- 1,5 mL da solução de digestão de DQO O dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0,2M)
- 3,5 mL da solução catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata

Para a determinação da prova branco é inserido os seguintes reagentes:

- 2,5 mL de água destilada
- 1,5 mL da solução de digestão de DQO O dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0,2M)
- 3,5 mL da solução catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata

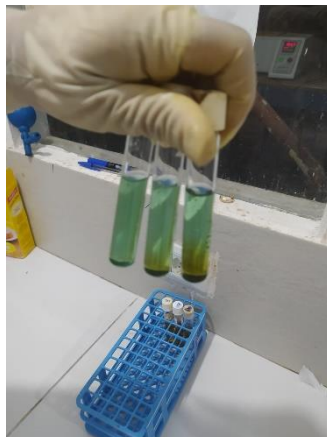
Para a determinação do fator de correção do titulante (f_s) :

- 1,5 mL da solução de digestão de DQO O dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0,2M)
- 3,5 mL da solução catalisadora de ácido sulfúrico e sulfato de prata

Em seguida tampa-se bem o tubo e agita-se para misturar as soluções, podendo utilizar um misturador do tipo vortex também, em certas ocasiões a amostra podem estar em concentrações altas de matéria orgânica e apresentam uma coloração esverdeada ao adicionar a solução catalisadora como pode ser visto na Figura 10, neste caso é desprezada a solução e faz-se a determinação a partir de uma nova diluição, que seja maior, da amostra original. Caso apresentem coloração amarelada como na Figura 11 pode dar-se continuidade ao procedimento,

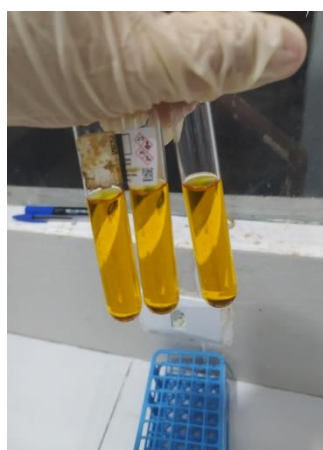
limpando os tubos e inserindo-os no reator Dry Block, marca Cienlab Figura 12 e deixando-os aquecendo em temperatura de 150°C por duas horas.

Figura 10 - Amostras de alta concentração orgânica desprezadas.



Fonte: Autor (2022).

Figura 11 - Amostras com concentração ideal para o teste.



Fonte: Autor (2022).

Figura 12 - Dry Block, Marca Cienlab



Fonte: Autor (2022).

Por fim, após duas horas de espera em sistema de refluxo Dry Block, retira-se os frascos de vidro com as amostras, inverte-se várias vezes os tubos e coloca-os em estante para esfriar, ao atingir a temperatura ambiente, os tubos foram inseridos em um espectro UV-VISIVEL, afim de ler o dicromato de potássio residual. A depender da faixa de DQO utilizada escolhe-se a faixa certa para cada amostra:

- 0 – 40 → $\lambda = 350 \text{ nm}$
- 0 – 150 → $\lambda = 420 \text{ nm}$
- 0 – 1500 → $\lambda = 620 \text{ nm}$

Neste caso foi utilizado 620 nm. Assim é anotado a curva analítica da DQO para leitura no espectrofotômetro e calcula-se através da seguinte equação:

$$DQO \left(\frac{mg}{L} \right) = a \cdot x + b \quad (7)$$

Sendo:

a = Constante da curva analítica de DQO (coeficiente angular da reta de ajuste)

b = Constante da curva analítica de DQO (coeficiente linear da reta de ajuste)

x = Absorbância lida no espectrofotômetro com comprimento de onda de 620 nm

Observação: Caso as amostras tenham sido diluídas (que foi o caso), multiplica-se o valor obtido na equação acima pelo inverso do fator de diluição.

Para método de titulação, o conteúdo dos tubos foi transferido para Erlenmeyer de 250 mL, sendo cada tubo devidamente lavado com água destilada que foi previamente separado com o uso de uma proveta, com quantidade suficiente para produzir um volume de 100 mL. Em seguida adicionou-se 3 gotas de solução indicadora de Ferroína em seguida o material é devidamente homogeneizado e agitado. Utilizou-se a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,025 M, a solução deve ficar com uma coloração avermelhada em um tom de vermelho tijolo. O volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação das amostras é anotado e foi chamado de A. Enquanto na titulação das provas brancos, a média dos volumes de titulantes gastos foram denominadas B.

Para o fator de correção do titulante seguiu-se o mesmo procedimento de titulação, no entanto a média dos volumes da solução titulante gastos nessa titulação foi denominada Vp. O cálculo do fator de correção do titulante e da DQO foram baseadas nas Equações (8, 9 e 10) abaixo:

Cálculo do fator do sulfato ferroso amoniacal (f_s):

$$f_s = V_{tf}/V_p \quad (8)$$

Onde:

f_s = fator de correção do sulfato ferroso amoniacal;

V_{tf} = volume teórico do titulante (mL);

V_p = volume prático do titulante (mL).

Cálculo do volume teórico do titulante (V_{tf}):

$$V_{tf} \cdot N_t = V_d \cdot N_d \quad (9)$$

Onde:

V_{tf} = volume teórico do titulante (mL);

N_t = concentração da solução titulante (mL);

V_d = volume da solução de digestão (mL);

N_d = concentração da solução de digestão (mL).

Cálculo da DQO:

$$\frac{DQO - (B - A) \cdot N_t \cdot f_s \cdot 8000 \cdot f_d}{V_a} \quad (10)$$

Onde:

DQO = demanda química de oxigênio (mg O₂. L⁻¹)

B = média dos volumes do titulante gastos nos brancos (mL);

A = média dos volumes do titulantes gastos nas amostras (mL);

N_t = concentração da solução titulante (M);

f_s = fator de correção do sulfato ferroso amoniacal;

f_d = fator de diluição da amostra;

V_a = volume da amostra;

8000 = peso miliequivalente do oxigênio x 1000 mL/L.

3.1.2.4. Determinação do pH

Para determinar o Potencial Hidrogeniônico (pH) foi utilizado potenciômetro (pHmetro) multiprocessador modelo MPA210, marca MSTECNOPON Figura 13. A análise foi realizada seguindo a metodologia descrita por APHA, AWWA e WEF (2005), na qual se encontra na seção 4500-H⁺. Previamente a leitura das amostras, o equipamento foi calibrado com soluções tampão padrão de pH 4,0; pH 7 fornecidos pelo fabricante.

Figura 13 - Medidor de pH, marca MSTECNOPON.



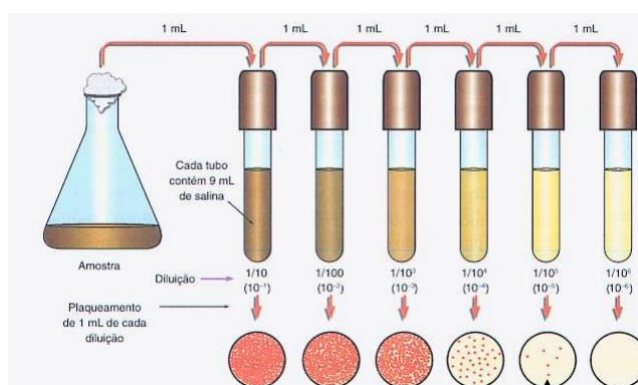
Fonte: Autor (2022).

3.1.2.5. Contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesofílicos (Bactérias, fungos e Leveduras)

Com o objetivo de realizar a contagem de micro-organismos heterotróficos mesofílicos seguiu-se o método indicado por Brasil (2003), onde foi verificado a quantidade de bactérias, leveduras e fungos filamentosos (bolors) dentro do lodo de ETE que foi utilizado como inóculo no experimento. Foi preparado previamente a água de diluição (água salina peptonada) utilizada no experimento e em seguida foram feitas diluições sucessivas da amostra de lodo (10^{-1} – 10^{-8}) utilizando a água salina peptonada como diluente. Para a contagem de bactérias escolheu-se as diluições 10^{-6} a 10^{-8} para transferir 1 mL para a placa de Petri em duplicata e em seguida fez-se a adição do meio Agár Padrão de Contagem – PCA de 15 mL para o desenvolvimento das

bactérias, fundindo e resfriado a 45°C Após a solidificação fez-se a incubação a 35°C por 48 horas. Para a contagem de fungos foi utilizado o meio Sabourand e repetiu-se o mesmo procedimento diluindo-se de (10^{-1} - 10^{-3}), escolhendo as diluições de 10^{-2} e 10^{-3} para transferir 1 mL para a Placa de Petri em duplicata e em seguida fazendo a adição do meio específico. Para leveduras utilizou-se o meio de Agár Glicose Levedura – GL e fez-se o mesmo procedimento diluindo-se de (10^{-1} – 10^{-3}) e utilizando as diluições de 10^{-2} e 10^{-3} para transferir 1 mL para a Placa de Petri em duplicata e em seguida fazendo a adição do meio específico. O esquema realizado para a diluição das amostras está representado resumidamente na Figura 14.

Figura 14 - Esquema de diluições seriada (10^{-1} a 10^{-6}) para inoculação em placa de Petri.



Fonte: Estrela (2013).

Todo o material utilizado nos testes de contagem foi devidamente e previamente esterilizados e todos os procedimentos foram realizados assepticamente. Depois de aguardar o tempo de incubação, foram feitas as contagens das colônias que se desenvolveram nas placas e utilizou-se o contador modelo EC 550 A, Marca Phoenix mostrado na Figura 15. Para a escolha das placas a registrar os resultados, seguiu-se a norma onde se dá a preferência pelas placas cujas contagens de colônia estava entre 30 e 300 unidades formadoras de colônias (UFC).

Figura 15 - Contador de Colônias Phoenix, Modelo EC 550 A.



Fonte: Autor (2022).

3.1.2.6. Contagem de Micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios.

Para a realização da contagem de Micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios a metodologia foi análoga a contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesofílicos, baseando – se no método indicado de Brasil (2003), verificando a quantidade de micro-organismos aeróbios e anaeróbios presentes no lodo de ETE. Foi preparado previamente e utilizado como água de diluição a água salina peptonada, realizou-se diluições sucessivas da amostra de lodo (10^{-1} - 10^{-8}) foram escolhidas as diluições (10^{-5} - 10^{-8}) para transferir 1mL para a placa de Petri em duplicata, para a contagem dos micro-organismos aeróbios como para os anaeróbios. Fez-se a adição do meio PCA de 15 mL para o desenvolvimento dos micro-organismos, fundindo e resfriado a 45°C. Após a solidificação fez-se a incubação a 35°C por 48 horas. No caso das placas de micro-organismos anaeróbios foi preparado um recipiente de anaerobiose propício para o seu crescimento, então foram inseridas dentro destes recipientes para serem incubadas a 35°C por 48 horas.

A contagem foi feita também de forma análoga a contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesofílicos, utilizando o contador modelo EC 550 A, Marca Phoenix e dando preferência pelas placas cujas contagens de colônia estava entre 30 e 300 (UFC).

3.1.2.7. Análise Elementar (CHNS)

O teste de análise elementar das amostras tem como objetivo ver a percentagem de massa dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), e nitrogênio (N).

A determinação da composição elementar das amostras foi feita através um Analisador Elementar CHNOS modelo vario MACRO cube, marca ELEMENTAR Figura 16, seguindo a metodologia descrita em ASTM D5373/2008 (Standard Methods for the Ultimate Analysis of Coal and Coke). Para analisar as amostras foi preciso fazer a secagem previamente em estufa à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$.

Para inserir as amostras no Analisador elementar, foram pesados 0,04 g das amostras e foram envolvidas em folhas de zinco, formatando-as em pequenas pastilhas, para serem inseridos dentro do analisador.

Figura 16 - Analisador Elementar CHNOS, modelo MACRO cube – Elementar.



Fonte: Autor (2022).

3.1.3. Preparação e Implantação dos sistemas de biodigestão anaeróbia

A preparação dos meios para biodigestão anaeróbia serão qualificados e quantificados antes do processo. Para a primeira fase, serão feitos 18 meios de digestão anaeróbia, que foram conduzidos em biorreatores com volume útil de 100 mL. Será feito o teste variando a proporção entre o lodo e a quantidade de matéria orgânica (amido de milho). Na primeira leva de experimentos, considerando o volume total do reator como (80 mL). Aplica-se no primeiro experimento uma quantidade de 10% de Amido de milho e 90%, de Lodo de ETE, para o segundo experimento será feito 20% de amido de milho e 80% de Lodo de ETE, assim gradualmente até o experimento 4, será uma proporção de (1/8 até 4/8). Não será feito uma porcentagem maior que 40% de Amido, pois a solução se torna muito sólido, impossibilitando de implantar dentro do biodigestor de forma adequada. Considerou-se a densidade do lodo como “1”, assim foram pesadas as quantidades: 8g;16g;24g;32g respectivamente para os experimentos 1,2,3 e 4. Foram feitos também junto aos 4 experimentos, o branco do inóculo e o branco do amido de milho, que serão os experimentos 5 e 6 respectivamente. O branco de amido de milho teve que ser diluído em 40 ml de água, para pode se tornar uma solução capaz de ser transferida para o biorreator, então foram diluídos 40 g em 40 ML. Uma vez determinado as concentrações de melhor eficácia, serão testadas diferentes temperaturas do processo (15, 30 e 40 °C) a Figura 17 mostra os reatores com suas respectivas concentrações. Os biorreatores são agitados periodicamente para homogeneizar o substrato, a fim de impedir a formação de bolhas e facilitar a digestão dos resíduos orgânicos.

Figura 17 - Biodigestores de proporções (1/8 – 4/8) e brancos de Lodo de ETE e de Amido de Milho.



Fonte: Autor (2022).

Durante os processos de análises e testes, o biogás gerado dos biorreatores será armazenado em seringas para os sistemas de 100 mL. As seringas ficarão injetadas através da capa de borracha do biorreator, assim o gás produzido irá empurrar naturalmente o êmbolo, armazenando assim o biogás gerado no sistema. Ao empurrar completamente a seringa e ela estar “cheia” a seringa será retirada da capa de borracha do sistema e serão armazenadas, sendo introduzidas em tampas de borracha para evitar o vazamento da amostra, assim como pode ser visto na Figura 18:

Figura 18 - Método de Armazenamento de gás, Seringas cheias introduzidas em tampa de borracha.



Fonte: Autor (2022).

Ao final será analisado o tempo de esgotamento do processo (o tempo que o biodigestato para de produzir) e será analisado as taxas de NPK. Em meio ao processo de preparação, o pH de todos os meios será corrigido para um pH neutro favorecendo os micro-organismos metanogênicos, com o uso de hidróxido de sódio (NaOH a 3 mol. L^{-1}), para um pH próximo a faixa de (6,6 -7,4).

3.1.4. Análise Cromatográfico do biogás produzido.

A composição do biogás produzido foi verificada por cromatografia gasosa, e para sua interpretação de dados, o cromatógrafo a gás foi calibrado com padrões (gases de concentração conhecida) em quantidades precisas, também foi pré-calibrado com o teste de bolha para verificar a velocidade de saída do gás e se estava percorrendo gás corretamente pelo equipamento. A calibração considerará como principais gases no biogás: metano, hidrogênio e dióxido de carbono e hidrogênio. A análise foi feita a partir do aplicativo PeakSimple 283 na qual irá traçar as linhas de cromatografia e serão interpretados os dados obtidos.

O gás de arraste utilizado é o gás hidrogênio (H_2) para a identificação do gás metano (CH_4) e do dióxido de carbono (CO_2).

Para cada experimento (seringa) obtida de cada biodigestor, será retirada uma quantidade de 50 mL de gás e injetará no cromatógrafo para fazer sua análise. Foi avaliado quanto sua composição.

3.1.5. Análise Cromatográfico do Gás Hidrogênio produzido.

Para a análise do hidrogênio produzido no biogás seguiu-se o mesmo procedimento para a identificação do gás metano e do dióxido de carbono, porém o gás de arraste utilizado foi o gás nitrogênio N_2 e a coluna cromatográfica foi trocada para uma coluna com peneira molecular.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os resultados e análises obtidos em laboratório, em relação as caracterizações dos substratos, avaliação do biogás produzido, acompanhamento dos biodigestores e volume produzido. Os resultados foram todos comparados com a literatura e trabalhos similares, para uma maior discussão e análise acerca dos experimentos.

4.1. ANÁLISES E EXPERIMENTOS REALIZADOS

Os experimentos foram conduzidos em escala laboratorial, a fim de poder obter resultados de forma mais prática e acessível, para conhecer o comportamento inicial dos substratos utilizados e com a intenção de obter informações e resultados que possam auxiliar em futuras otimizações de processos em grande escala. Alguns experimentos não puderam ser conduzidos de forma completa, devido ao cenário de pandemia que limitou o acesso a laboratórios e análises dentro do prazo estipulado. Os resultados estão descritos nos tópicos seguintes, junto a comparação com outros autores.

4.1.1. Caracterização do Substrato e do Inóculo

A caracterização foi feita com o amido de milho, o lodo de ETE e a mistura dos dois substratos em quatro concentrações diferentes, com o objetivo de verificar o potencial de produção de biogás de cada amostra, comparando com literaturas pesquisadas e fazer possíveis correções ao longo do experimento para obter um melhor resultado.

4.1.1.1. Série de Sólidos (ST, SF e SV)

Sendo as amostras de 100 mL de lodo descritas como LR1; LR2 e LR3 e para as amostras de amido como AR1; AR2 e AR3 a Tabela 1 mostra a média aritmética dos resultados de ST, SF e SV de cada amostra caracterizada. Sendo LR para as amostras de lodo e AR para as amostras de amido de milho.

Tabela 1 - Valores de Sólidos totais, fixos e voláteis antes da biodegradação.

Amostras	ST (mg.Kg ⁻¹)	SF (mg.Kg ⁻¹)	SV (mg.Kg ⁻¹)
LR	67.790	34.643	33.146
AR	885.155	9.035	876.120

Para realizar uma comparação e ter uma análise crítica acerca do resultado foram inseridos dados de literaturas pesquisadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de Sólidos totais, fixos e voláteis antes da biodegradação para o lodo de ETE obtidos por outros autores.

Série de Sólidos	ST (mg.Kg ⁻¹)	SF (mg.Kg ⁻¹)	SV (mg.Kg ⁻¹)
Silveira (2017)	106.032	58.023	48.009
Monteiro (2015)	164.494	79.859	84.635
Silva (2017)	29.936	16.970	12.966

Observa-se que os valores em relação ao lodo se aproximam dos resultados obtidos por Silveira (2017) tendo uma diferença de 40% entre os valores, no entanto se afastam tanto dos resultados obtidos por Monteiro (2015) como o de Silva (2017) em quase 60% do valor dos resultados. Então, pode-se concluir que os valores encontrados da caracterização da série de sólidos variam de acordo com o lodo obtido, variando de acordo com a região, estação e ambiente de onde ele é retirado. Segundo Casagrande, Soares e Mouta (2008) as características dos lodos de esgoto são heterogêneas e que variam de acordo com o nível sociocultural da população, visto que os resíduos que dão origem ao lodo de esgoto dependem dos hábitos alimentares, hábitos culturais, saneamento básico, saúde e até do desenvolvimento industrial da sociedade. Dessa forma os lodos vão ter essa variação de dados de uma localidade, estação e região de uma para outra. Para o amido, segundo a ficha técnica do amido da Politécnica Química Ltda (2015), seu teor de cinzas é em torno de 0,20% o teor obtido foi de 0,67 %, tendo uma pequena variação, mas por ser uma porcentagem baixa ainda se encaixa na literatura, para a comparação com sólidos totais, comparou-se o valor com um efluente de manipuera obtido por Caetano (2016), no qual foi obtido 3800 (mg.Kg⁻¹) para sólidos totais, havendo uma grande variação no valor, isso se deve ao fato do amido utilizado ser um amido seco industrializado, portanto seu teor de umidade é relativamente baixo.

4.1.1.2. Teor de Umidade (W).

Com os valores obtidos no teste de ST, SF obtidos na caracterização anterior, têm-se os valores de m_i e m_s necessários para o cálculo de teor de umidade. Os valores obtidos das amostras foram inseridos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de concentração de massa inicial e seca em (g) e Teor de Umidade (%) de Substrato e Inóculo antes da biodegradação.

Amostras	Massa Inicial (g)	Massa Seca (g)	Teor de Umidade (%) m/m
LR	44,8391	35,4434	93,267±1,56
AR	70,1226	67,8147	11,533±0,55

Ao fazer a comparação dos valores obtidos para o lodo com os resultados obtidos por Lima (2015), Monteiro (2015) e Andrade *et al.* (2015) que foram inseridos na Tabela 4 observa-se que o resultado obtido apresenta pequena diferença entre os valores obtidos pela literatura, ou seja, de acordo com os dados pesquisados. A diferença pode ser explicada pela qualidade do lodo do qual foi retirado da parte mais baixa do fundo do poço de tratamento de esgoto, sendo a parte que continha mais sólidos, caracterizado como lodo secundário.

Tabela 4 - Valores de Teor de Umidade de Lodo para as literaturas.

Literatura	Teor de Umidade (%)
Monteiro (2015)	98,85
Lima (2015)	91,77
Andrade <i>et al.</i> (2015)	99

Para o amido de milho pode ser visto que Pires (2014) encontrou um valor de 18,93% de teor de umidade, já Chang, Collares e Weber (2007) encontraram um valor de $13,7 \pm 0,5$ % para um amido de milho genérico, comparado ao valor obtido de aproximadamente 3,2% é possível observar uma certa diferença. Segundo a resolução nº 12/1978 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, permite que o polvilho azedo tenha no máximo 14% de umidade (Machado; Araújo; Pereira, 2010). Neste caso o amido está dentro do limite permitido.

4.1.1.3. Demanda química de oxigênio (DQO).

Foram determinadas a DQO do lodo puro, do substrato puro e da mistura de 10% amido de milho e 90% lodo e inseridas na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de Demanda Química de Oxigênio das amostras.

Amostras	DQO(mg L⁻¹)
Amido Puro	123,39
Lodo Puro	19.575

Segundo os resultados de Monteiro (2015) de 8220,00 mg de O₂/ L para o lodo primário e de Silva (2017) de 44.460,00 mg de O₂/L, é possível verificar que o resultado obtido para o lodo foi entre os dois resultados pesquisados, apesar da diferença, o resultado é coerente, sabendo-se que o lodo de esgoto varia de acordo com a origem do lodo e o tipo de tratamento que foi submetido.

Os resultados mostram certa coerência, pois o amido é puramente matéria orgânica capaz de ser oxidada enquanto o Lodo é uma mistura de diversos dejetos que podem não ser orgânicos também.

Para o valor obtido de amido, foi feito a comparação com literaturas como a de Fagundes (2010), na qual encontrou um valor de 144 mg/L para uma amostra de polímero natural feita de amido de milho. Enquanto Zhu e Wang (2014) encontraram um valo de DQO equivalente a 94,5 para um amido modificado. Então pode-se observar que o resultado obtido se encontra entre as duas literaturas pesquisadas, embora as literaturas comparadas não sejam de amido de milho propriamente dito, é possível aproximar e verificar que o valor obtido neste estudo é coerente.

4.1.1.4. Determinação de pH

Foram determinados o pH do substrato, do inóculo e de cada mistura feita variando a proporção de ambas, a fim de verificar visto se o valor encontrado era ideal para cada meio, visto que o pH é um fator de extrema importância para o crescimento dos micro-organismos e de sua atividade. A Tabela 6 mostra os valores de pH encontrados de cada amostra.

Tabela 6 – pH das amostras.

Amostra	pH encontrado	pH ideal
Amido de Milho	5,12	5.0-5.5
Lodo de ETE	7,01	6.7-7.4
A1 (1/8)	6,91	6.7-7.4
A2 (2/8)	7,00	6.7-7.4
A3 (3/8)	6,84	6.7-7.4
A4 (4/8)	6,89	6.7-7.4
B1 (1/8)	6,90	6.7-7.4

Os valores de pH do amido foram próximos a literatura pesquisada como em Caetano (2016) que encontrou um valor de $5.4 \pm 0,7$ para um efluente processado do milho e segundo a ficha técnica do amido da Politécnica Química Ltda (2015) o pH do amido de milho se encontra entre a faixa de 4.5 – 5.5, logo o resultado condiz com a literatura. No que se refere ao lodo, ele apresentou um valor de pH de 7.01, valor próximo aos encontrados como por Silva (2017), de 7.06, por Monteiro (2015), de 7.6 para lodo primário e de 6.8 para lodo secundário. Devido a estabilização de pH das estações de tratamento de esgoto, o valor do lodo próximo a neutralidade é algo característico dos lodos derivados de estações de tratamento, podendo haver variações, a depender do tipo de tratamento aplicado e da origem do esgoto a ser tratado (Silva, 2017). Já os valores encontrados pelas misturas de amido e lodo, são menores do valor do pH do lodo e maiores do que o valor encontrado para o amido, situando-se nessa faixa de 5.12 – 7.01. Como a maior parte da amostra é de lodo em praticamente todas as amostras com a exceção da amostra (A4), o pH tende a se aproximar do valor encontrado para o lodo.

É possível observar que as misturas e o lodo então se encontram na faixa propícia para o crescimento e produção de biogás. No entanto com o objetivo de obter um melhor resultado de produção de metano, corrigiu-se o pH dos reatores com as misturas adicionando 3 gotas de solução de NaOH (2,0M) e chegando a valores próximos de pH 7.3 para todas as amostras.

Para o experimento B1 que foi feito posteriormente com 10% amido de milho e 90% Lodo de ETE, também se mediu separadamente seu pH e obteve-se um valor de 6.9 que foi corrigido para o valor de 7.3 a fim de obter um melhor resultado de produção de metano durante a fase de metanogênese do processo, o meio foi corrigido adicionando-se três gotas da solução preparada de Hidróxido de Sódio.

4.1.1.5. Contagem de Micro-organismos Heterotróficos e Mesófilos (Bactérias, fungos e Leveduras)

Os resultados das unidades formadoras de colônias (UFC.mL⁻¹) de cada tipo de micro-organismo no lodo de ETE foi obtido através da contagem e foi feito a média dos resultados obtidos das duplicatas, inseridos na Tabela 7.

Tabela 7 – Contagem de micro-organismos heterotróficos e mesófilos.

Tipo de micro-organismo	UFC do Lodo de ETE
Bactérias (UFC.mL ⁻¹)	1,38.10 ⁸
Fungos (UFC.mL ⁻¹)	3,1.10 ³
Leveduras (UFC.mL ⁻¹)	8,9.10 ³

Em uma biodigestão anaeróbia é fundamental estudar a população microbiana existente no resíduo, visto que é a partir deles que é possível saber se vai haver o desenvolvimento ou não do processo de digestão. Dessa forma é importante fazer a análise de contagem de micro-organismos, a fim de saber a quantidade dentro do resíduo. O lodo de ETE utilizado como inóculo neste estudo apresentou população microbiana formado principalmente por bactérias apresentando uma concentração de (1,38.10⁸ UFC.mL⁻¹), contendo também Leveduras (8,9.10³) e em menor quantidade os Fungos filamentosos (3,1.10³), resultados que se aproximaram a literatura comparada de Lima (2015) obteve um valor de (2,3.10⁷ UFC.mL⁻¹) para concentração de bactérias em lodo pastoso e de (4,20.10⁶ UFC.mL⁻¹) e (1,58.10⁵ UFC.mL⁻¹) Para Fungos e Leveduras respectivamente. Lembrando que a diferença pode ser dada, devido ao diferente tratamento e origem do lodo utilizado.

4.1.1.6. Contagem de Micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios

Com o intuito de verificar a presença de micro-organismos capazes de realizar a digestão anaeróbia, também foi feito a análise de micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios, auxiliando assim na maior eficiência para a produção de gás metano. Os resultados foram inseridos na Tabela 8.

Tabela 8 – Contagem de micro-organismos Aeróbios e Anaeróbios.

Tipo de micro-organismo	UFC do Lodo de ETE
Aeróbios(UFC.mL ⁻¹)	7,0.10 ⁶
Anaeróbios (UFC.mL ⁻¹)	6,4.10 ⁶

Pode se observar que apesar de o lodo ter sido previamente tratado com o método anaeróbio, ele apresenta uma grande quantidade de micro-organismos aeróbios em uma concentração de (7,0.10⁶ UFC.mL⁻¹) e uma quantidade grande também de organismos anaeróbios (6,4.10⁶ UFC.mL⁻¹), provando ser um ótimo inóculo para auxiliar o amido de milho industrial a digerir os nutrientes e aumentar a eficácia na produção de biogás durante a digestão anaeróbia.

4.1.1.7. *Análise Elementar (CHNS)*

Segundo Monteiro (2015), a partir do conhecimento da análise elementar de uma amostra, é possível determinar diversos parâmetros, dentre eles se dá destaque ao balanço Carbono/Nitrogênio (C/N). A relação C/N é um parâmetro básico utilizado para caracterizar materiais fermentativos é um parâmetro de extrema importância, sendo efetivo para avaliar a performance e estabilidade do processo de DA (Xue *et al.*, 2020). Geralmente o valor otimizado para DA é em torno de 20 a 30, visto que uma relação muito elevada, com por exemplo muito carbono e pouco nitrogênio, pode reduzir a atividade metabólica, assim a degradação se torna incompleta da parte do carbono e o rendimento da produção de gás metano não é otimizada, caso a relação seja reduzida, ou seja, pouco carbono e muito nitrogênio favorece a formação excessiva de amônia, podendo inibir o crescimento das bactérias (Monteiro, 2015). A análise elementar do lodo e da mistura de lodo e amido de milho (8g/72mL) foram inseridas na Tabela 9.

Tabela 9 – Análise Elementar (CHNS) do Lodo de ETE e da Mistura (8g amido de milho, 72 mL de Lodo de ETE).

Elemento	Lodo de ETE	Mistura
C(%)	13,21	43,83
H(%)	1,98	4,74
N(%)	0,41	1,03
S(%)	0,12	0,20

Neste estudo, obteve-se os valores de 32,22 para o lodo e de 42,55 para a mistura, ambos valores acima de 30, explicando o motivo pelo qual o processo teve seu pico de produção em apenas 14 dias e em seguida o valor produzido de biogás e de metano foi decaindo ao longo do tempo parando sua produção total em 21 dias. Também pode ser o motivo de a mistura não ter alcançado um valor de 60% de produção de CH_4 que geralmente seria obtido em 21 dias de produção. Os valores de nitrogênio e carbono não puderam ser corrigidos para um melhor desempenho da produção de gás CH_4 , tendo em vista o cenário de pandemia que ocorrido em meio ao processo de criação deste estudo, que impossibilitou as análises por um tempo significativo, que puderam ser feitos apenas ao final do prazo de entrega.

4.1.2. Preparação e Implantação dos sistemas de biodigestão anaeróbia

Como foi mencionado anteriormente foram feitos inicialmente 18 amostras a fim de observar a melhor proporção entre amido e lodo de ETE em relação a produção de biogás, nas quais foram feitas em triplicatas e variando a proporção de 4 maneiras diferentes de (1:8 – 4:8) e incluindo o branco do amido e do lodo. Estes sistemas foram fechados e agitados periodicamente para homogeneizar o digestato e facilitar a digestão, dessa forma foram inseridas as seringas para a coleta de gás de cada sistema e foi observado a atividade de cada um durante um período de três meses. Duas vezes por semana, foram observados e anotados as evoluções e produções de gases de cada biorreator feito, contendo as amostras em diferentes concentrações. Diante disso, é possível observar o tempo de o tempo de esgotamento de cada reator e realizar a comparação com a literatura posteriormente.

4.1.3. Análise do Volume de Biogás produzido (1º Etapa)

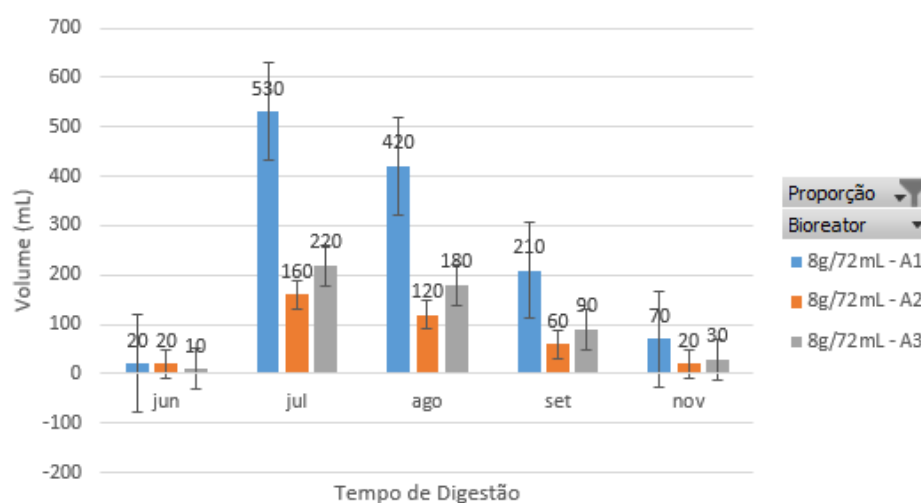
A análise do volume produzido de biogás foi feita através do acompanhamento das seringas injetadas nos sistemas de biorreatores de digestão anaeróbia, duas vezes por semana foram checados os biorreatores e anotados a quantidade produzido por cada biorreator, cada proporção e biodigestor denominado pode ser visto na Tabela 10, com isso foi possível estabelecer o gráfico mostrado na Figuras 19 a 24 que mostra a produção da primeira leva de experimento realizado.

Tabela 10 – Biodigestores e a soma dos volumes produzidos das triplicatas.

Biodigestor	Proporção	Fração de Proporção do Amido	Volume Produzido (mL)
R1	8g Amido – 72 mL Lodo	1/8	2160
R2	16g Amido – 64 mL Lodo	2/8	1227,6
R3	24g Amido – 56 mL Lodo	3/8	477
R4	32g Amido – 48 mL Lodo	4/8	912,5
R5	80 mL Lodo puro (branco do lodo)	0/8	2492,4
R6	40g Amido – 40 mL Água (branco do amido)	8/8	2453

É possível observar na Figura 19 que a produção cresce de forma significativa após 1 mês de DA, decaindo ao longo do tempo, essa diminuição de produção se dá pelo balanço C/N que não foi ideal e teve excesso de carbono na composição, faltando nutrientes para continuar a DA de forma adequada. Este reator apesar de não ter sido o de maior produção em questão de volume, apresentou maior produção de gás CH₄, por isso foi o escolhido para a segunda etapa do estudo dos biorreatores.

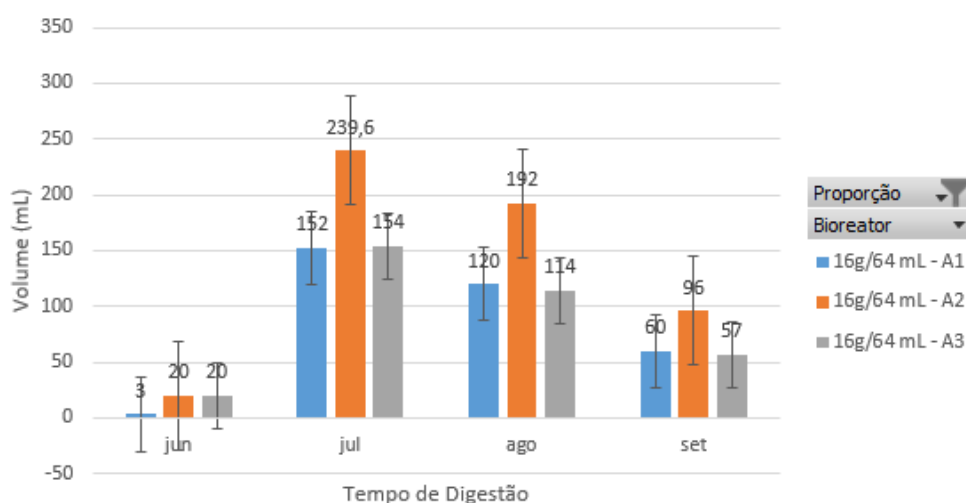
Figura 19 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 1, proporção (8g amido/72 mL lodo).



Fonte: Autor (2022).

A produção do Reator 2, visto na Figura 20 foi menor do que o Reator 1 e teve uma duração menor de tempo de DA, isso se deve ao aumento da concentração de amido de milho, por consequência um aumento no teor de carbono, que pode ter prejudicado no balanço C/N da amostra.

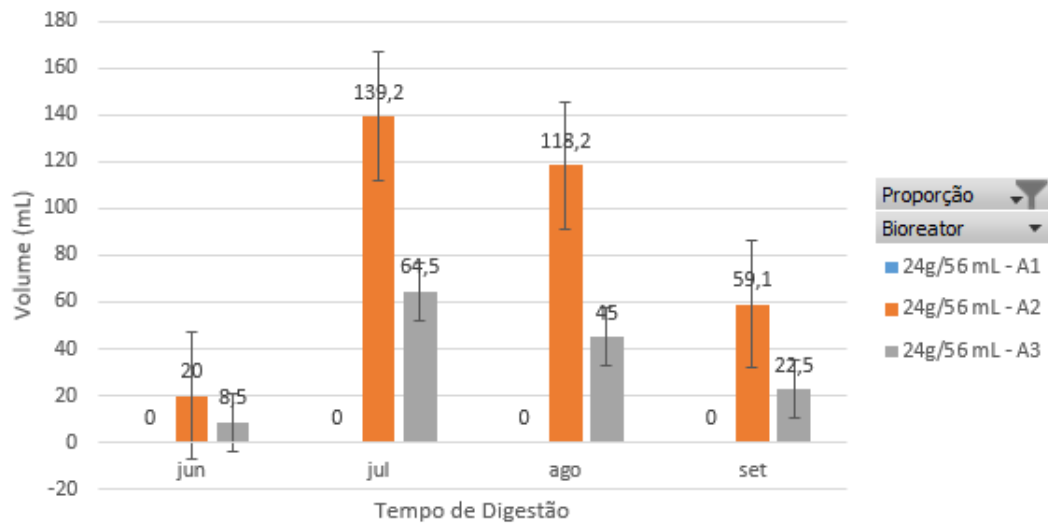
Figura 20 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 2 proporção (16g amido/64 mL lodo).



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 23, nos reatores de R3, houve um problema com um dos biorreatores, onde teve o vazamento e entrada de ar em um dos reatores, por isso a produção foi nula. A produção foi relativamente baixa em relação aos outros reatores.

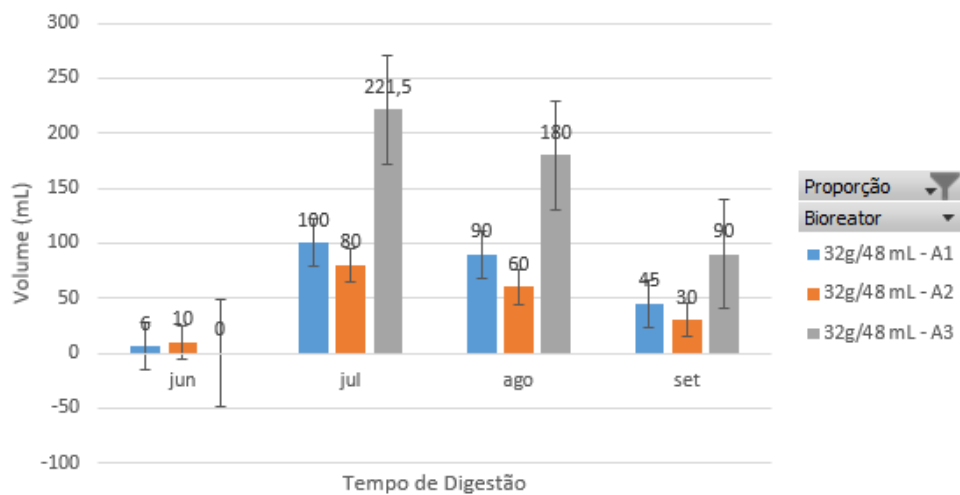
Figura 21 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 3 proporção (24g amido/56 mL lodo).



Fonte: Autor (2022).

Para os reatores 4, na Figura 22 a produção também apresentou duração menor e menor produção de gás, pelo mesmo motivo de concentração excessiva de carbono na composição.

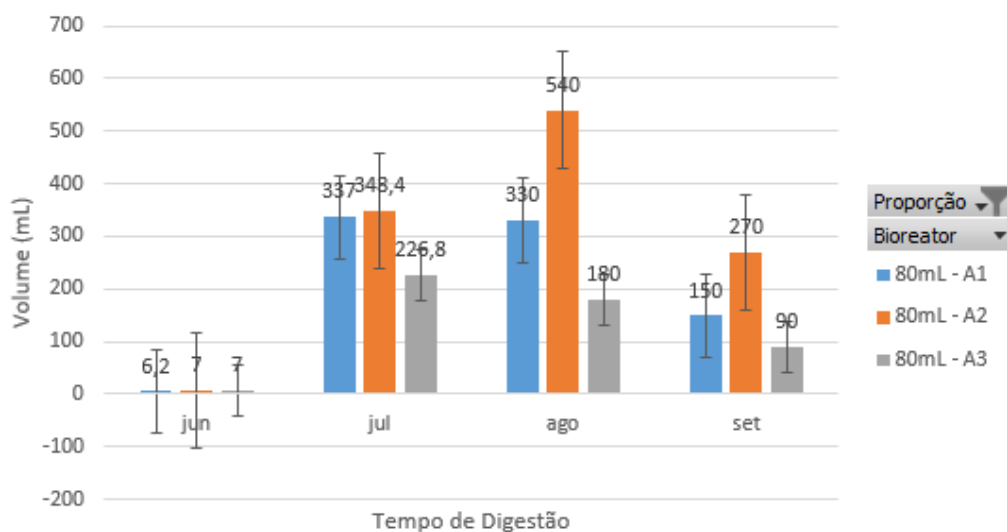
Figura 22 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 4 proporção (32g amido/48 mL lodo).



Fonte: Autor (2022).

A produção dos reatores 5, nos quais são o branco do lodo foram as que obtiveram maior volume de gás produzido e maior teor de gás CH₄, sendo uma amostra apenas com o lodo, então pode ser observado que o lodo por si só apresenta grande potencial de produção de gás metano, e têm condições suficientes para uma boa DA.

Figura 23 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 5 proporção (80 mL lodo).

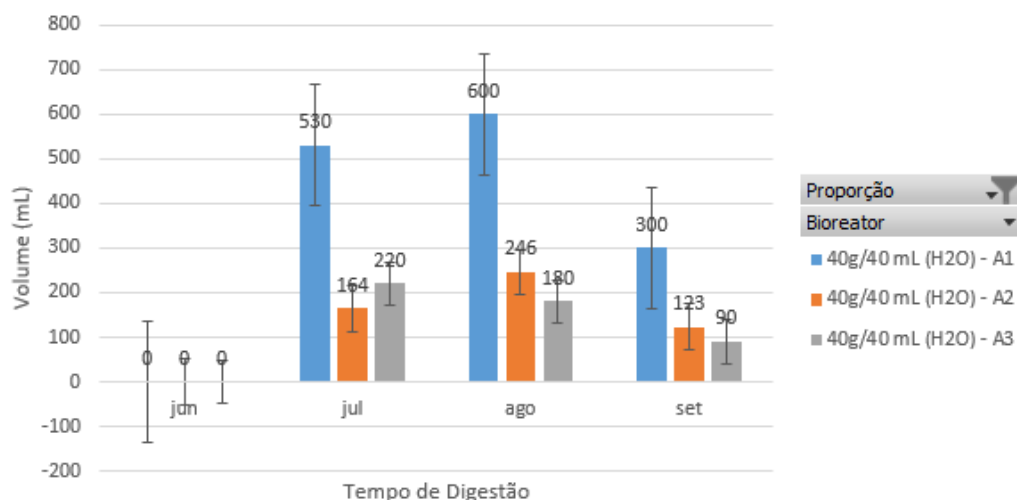


Fonte: Autor (2022).

Os reatores de R6, apresentaram alta taxa de produção e volume de gás, porém o percentual de gás CH_4 produzido era próximo de zero, sendo puramente produção de gás CO_2 , isso se deve ao fato de o amido de milho ser composto puramente de carbono.

É possível observar em geral que a produção de biogás inicia cerca de uma semana depois da digestão anaeróbia, porém a produção aumenta de forma significativa depois de um mês de digestão anaeróbia, atingindo seu limite de produção e decaindo ao longo do tempo, o tempo de esgotamento dos biodigestores em maioria se concentrou em 4 meses de digestão anaeróbia, depois desse tempo os biodigestores passaram a não produzir mais nenhum gás, com exceção da primeira concentração 8g/72 mL (Amido/Lodo) que foi a concentração escolhida para fazer o segundo teste para observar a melhor temperatura de produção.

Figura 24 - Análise do volume de biogás produzido ao longo do tempo no Reator 6 proporção (40 g amido/ 40 mL água).



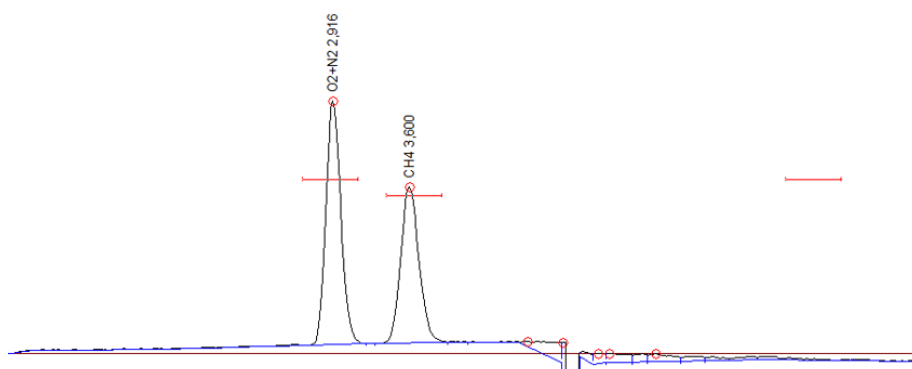
Fonte: Autor (2022).

4.1.4. Análise do Biogás produzido (1ª Etapa)

A análise foi feita através da cromatografia, inserindo 50 mL de volume de gás e comparando com o padrão obtido com 60% de CH_4 e 40% de CO_2 , no caso o primeiro pico que aparecer nos resultados do cromatógrafo indica a presença de oxigênio e nitrogênio, o segundo pico é o gás metano e o terceiro pico é dióxido de carbono. Então pode ser visto exemplos dos melhores resultados das análises de cada reator, nas Figuras 25 a 30.

A Figura 25, mostra a cromatografia do experimento com melhor resultado da concentração R1 (8g de amido de milho/ 72 mL de lodo de ETE), sendo o primeiro pico, a quantidade de gás O_2 e N_2 e o segundo pico a quantidade de gás CH_4 . Esta foi a melhor concentração obtida dentre as testadas.

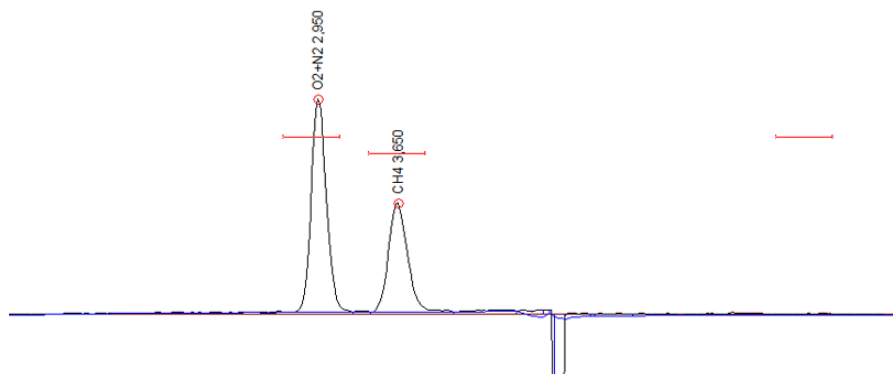
Figura 25 - Cromatografia R1



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 26, observa-se a cromatografia obtida do melhor experimento da concentração R2 (16g de amido de milho/ 64 mL de lodo de ETE), é possível observar que o pico obtido de gás CH_4 é relativamente menor do que a obtida na concentração R1.

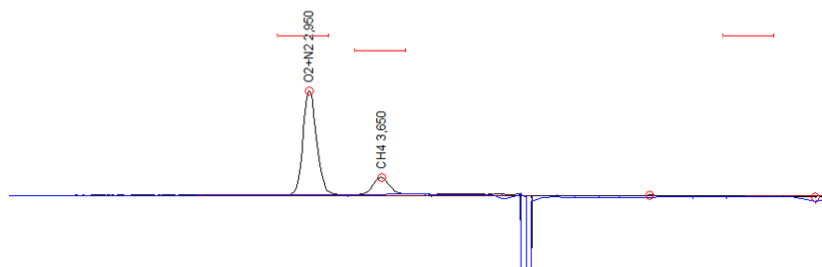
Figura 26 - Cromatografia R2



Fonte: Autor (2022).

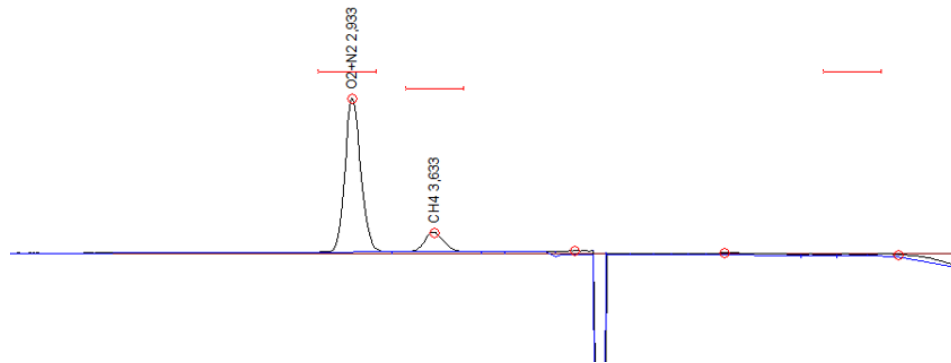
Na Figura 27, observa-se a cromatografia obtida do melhor experimento da concentração R3 (24g de amido de milho/ 56 mL de lodo de ETE), é possível observar que o pico obtido de gás O_2 e N_2 e o pico de CH_4 são relativamente menores do que a obtida na concentração R1 e R2.

Figura 27 - Cromatografia R3



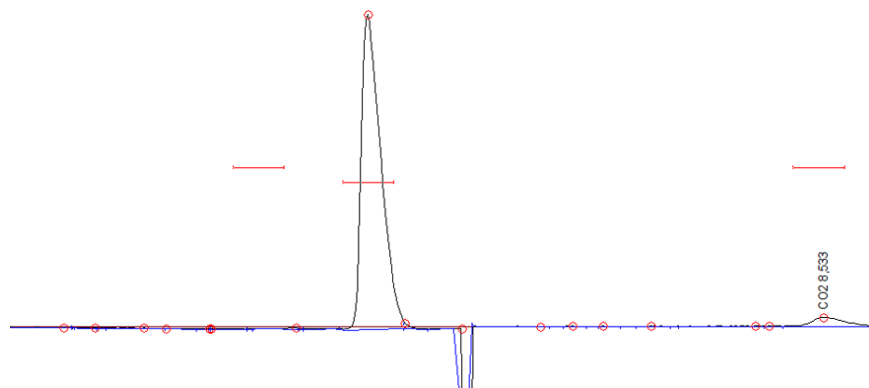
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 28, observa-se a cromatografia obtida do melhor experimento da concentração R4 (32g de amido de milho/ 48 mL de lodo de ETE), é possível observar que o pico obtido de gás CH_4 é inferior a todos as outras concentrações

Figura 28 - Cromatografia R4.

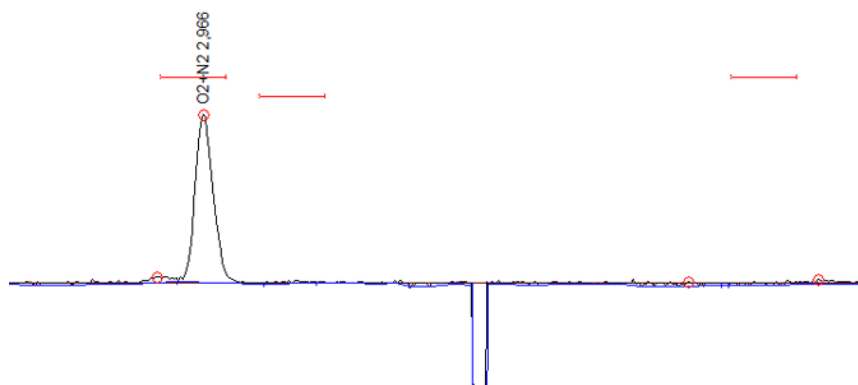
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 29, observa-se a cromatografia obtida do melhor experimento da concentração R5, na qual é o lodo de ETE, é possível observar que o pico obtido de gás CH_4 é bastante elevado em comparação aos outros resultados, além disso não há um pico significativo de O_2 e N_2 , sendo um resultado ideal, porém por ser o branco do lodo, este experimento foi apenas para testar o potencial como inóculo do lodo de ETE.

Figura 29 - Cromatografia R5.

Fonte: Autor (2022).

Na Figura 30, observa-se a cromatografia obtida do melhor experimento da concentração R6, se trata do branco de amido de milho é possível observar que o pico obtido de gás CH_4 é inexistente e o pico de gás O_2 e N_2 é relativamente alto, sendo esperado, visto que o amido de milho não possui micro-organismos anaeróbios capazes de produzir o gás CH_4 .

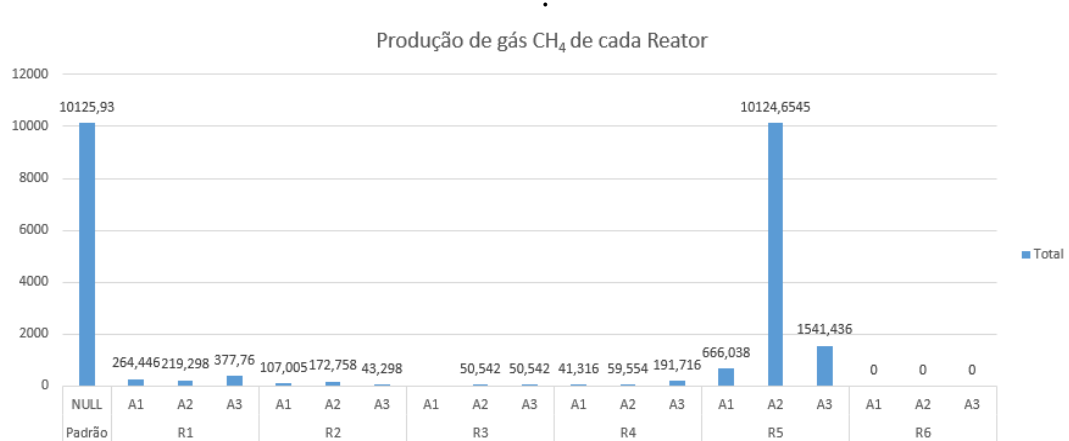
Figura 30 - Cromatografia R6.

Fonte: Autor (2022).

É possível observar analisando os dados obtidos, de que com exceção da amostra R5 (80 mL de Lodo) todos as amostras apresentaram grande concentração de ar contendo gases como O_2 e N_2 que provavelmente são originados de vazamento das agulhas que não conseguiram sustentar o gás metano armazenado de forma adequada, isso pode ter acontecido, devido ao atraso nas análises cromatográficas, onde as amostras foram guardadas por um período prolongado. Isso ocorreu devido aos problemas decorrentes da pandemia, que impossibilitaram a análise imediata dos experimentos, visto que as todas as atividades presenciais na universidade foram impossibilitadas. Para uma melhor observação de qual reator produziu maior quantidade de CH_4 foram feitos gráficos de comparação de cada reator, comparando também com o padrão utilizado para saber a percentual de gás metano de cada amostra, e o percentual produzido de metano de cada amostra, que pode ser visto nas Figuras 31 e 32.

A Figura 31, representada por um gráfico, na qual mostra a produção de gás metano obtido de cada triplicada de cada reator, mostrando lado a lado cada produção para uma melhor visualização e comparação entre os reatores. É possível observar que apenas uma das triplicatas do branco de lodo do reator R5 foi capaz de se aproximar do valor do padrão da cromatografia de gás utilizado com composição de 60% de gás CH_4 . E o reator R1 foi o reator em que as triplicatas apresentaram maior produção de gás metano.

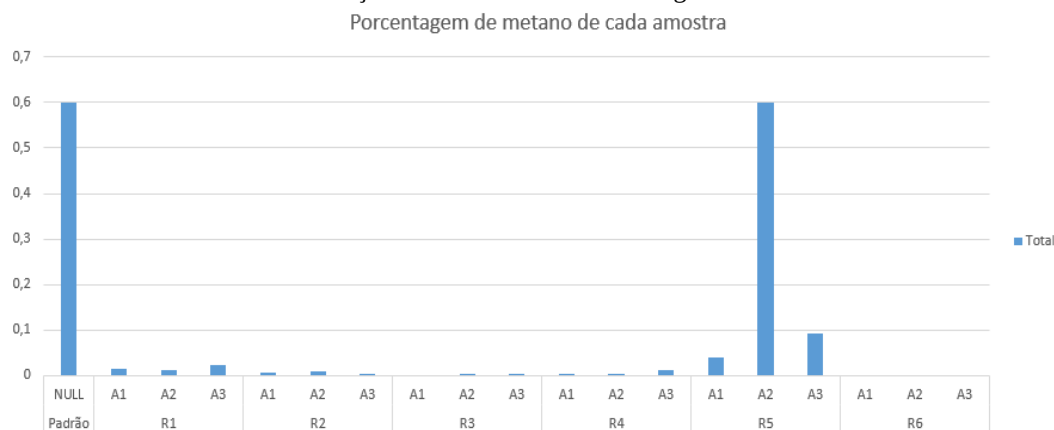
Figura 31 - Produção de gás metano (mL) de cada reator, sendo (A1;A2;A3) as triplicatas, (R1;R2;R3;R4;R5) os reatores em concentrações diferentes e o Padrão de gás utilizado.



Fonte: Autor (2022).

Observando a figura 31 e 32 atentamente, pode-se ver que o experimento R5 obteve-se um valor coerente de produção de gás metano em torno de 60% da composição do biogás, mostrando a efetividade do lodo como inóculo e auxiliar no processo de digestão anaeróbia. O branco do amido de milho apresentou uma produção de 0% de gás metano, isso se deve pela ausência de micro-organismos anaeróbios na amostra inserido de apenas amido e pela falta de nutrientes que apenas o amido poderia prover para os micro-organismos durante o processo de digestão. E dentre todas as concentrações testadas a que apresentou um melhor resultado foi a amostra R1 de concentração de 8g de amido de milho para 72 mL de lodo, apesar de ter tido um percentual abaixo de 10% de produção de CH₄, este foi escolhido para ser testado a temperatura ideal do processo.

Figura 32 - Porcentagem de gás metano em cada reator, sendo (A1;A2;A3) as triplicatas, (R1;R2;R3;R4;R5) os reatores em concentrações diferentes e o Padrão de gás utilizado.

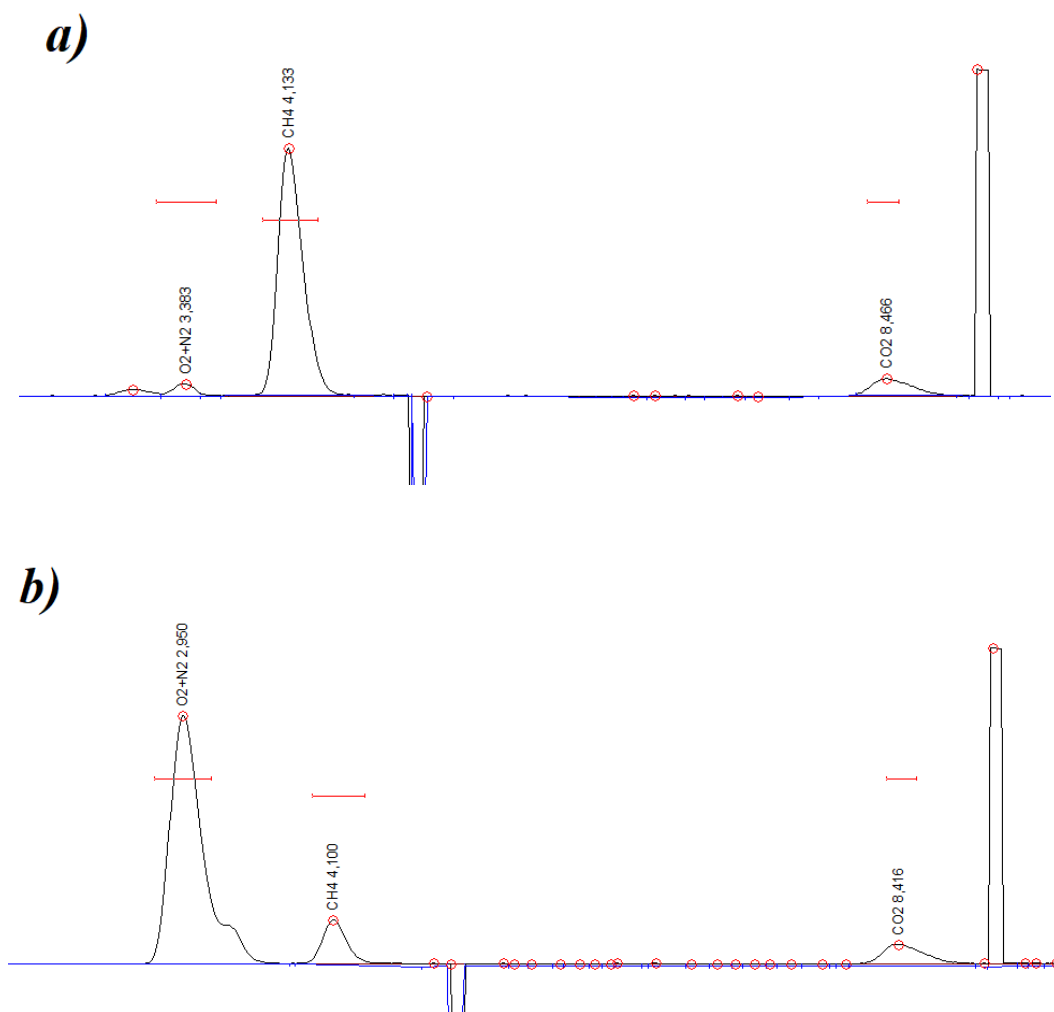


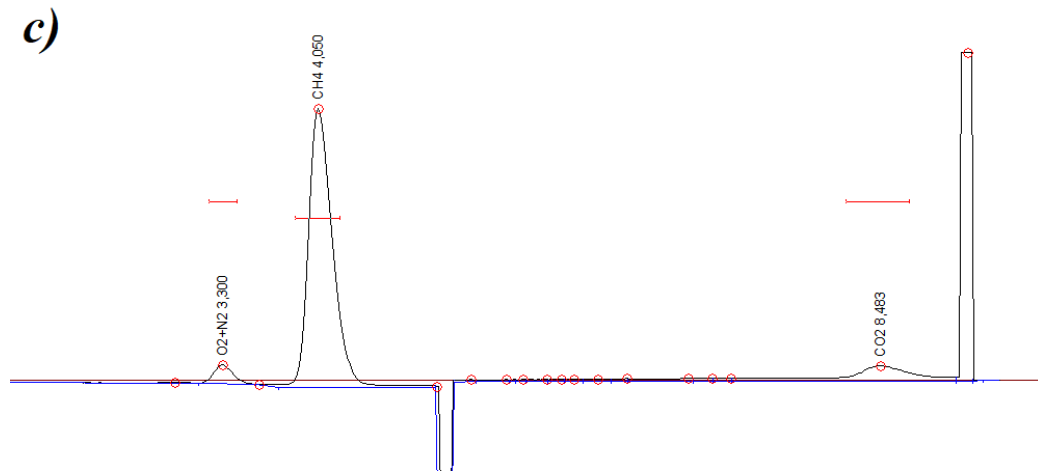
Fonte: Autor (2022).

4.1.5. Análise da Temperatura ideal

Foi escolhido a concentração de 8g de amido de milho para 72mL de lodo de ETE como a melhor concentração, com maior tempo de esgotamento e maior produção de CH_4 , foram feitas triplicatas do biodigestor de mesma concentração, a fim de testar a temperatura que providencia uma melhor eficiência para o processo de digestão anaeróbia. Logo foram testadas as temperaturas de 15, 30 e 40°C e foram analisados com cromatografia a produção de CH_4 comparando com o padrão utilizado der 60% de gás CH_4 e 40% CO_2 . Os resultados cromatográficos com o melhor desempenho de cada temperatura são mostrados a seguir na Figura 33, em seguida faz-se a comparação da produção de gás metano das 3 temperaturas lado a lado na Figura 34. É possível observar que a cromatografia b) mostra um pico bastante elevado de gás O_2 e N_2 , indicando a possibilidade de vazamento de gás CH_4 e a entrada do ar atmosférico no reator.

Figura 33 - Cromatografia Amostras 8g/72mL. a) 15°C b) 30°C c) 40°C.

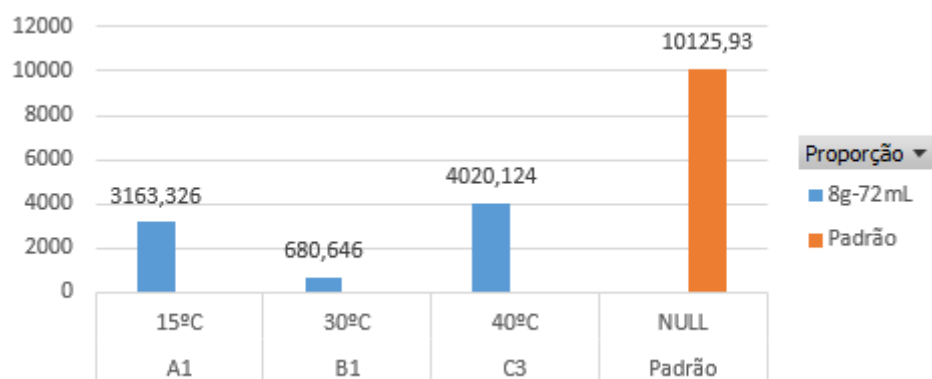




Fonte: Autor (2022).

Segundo Tietz *et al.* (2014) é recomendada para a faixa mesofílica de 20°C - 45°C, para um maior rendimento de produção de gás CH₄ e para sua otimização é de 30° C - 35°C. No entanto para este experimento, observando a Figura 34 a temperatura de 40°C provou ser a mais eficiente e foram as amostras que se obteve um maior valor do gás metano, ainda que menor do que 60% a produção, porém foi o melhor rendimento dentre as temperaturas. Esse resultado pode ter ocorrido, visto que o amido de milho depende de uma temperatura maior para a quebra de suas moléculas e a maior temperatura pode ter facilitado para os micro-organismos anaeróbios poderem digerir os componentes e nutrientes do substrato.

Figura 34 – Gráfico de produção de CH₄ (mL) das amostras.

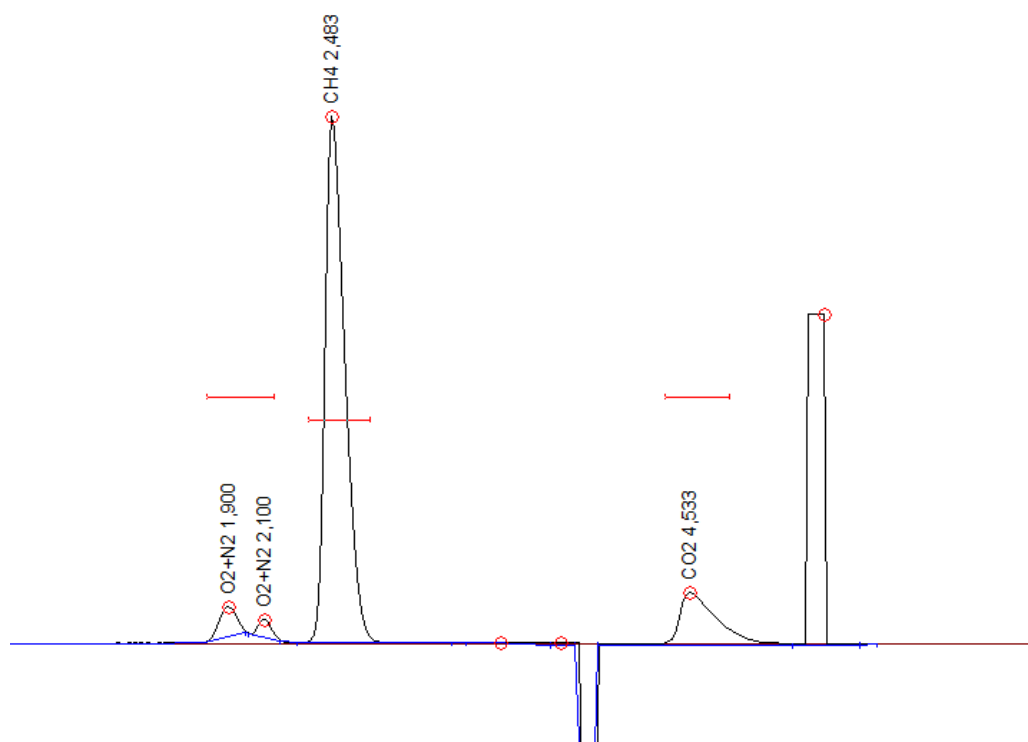


Fonte: Autor (2022).

4.1.6. Análise do Biogás produzido (2ªEtapa)

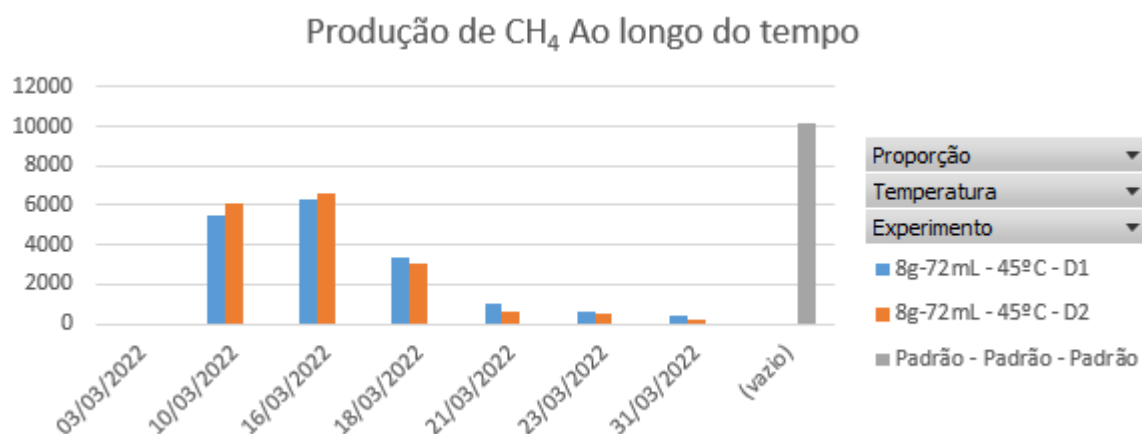
Tendo obtido a melhor temperatura e a melhor concentração fez-se mais uma triplicata de biodigestores nomeados (D1, D2 e D3) nas melhores condições encontradas, a fim de obter o maior rendimento de gás CH_4 possível, os biodigestores foram colocados no pH ideal de 7.3, Temperatura de 40°C e concentração de 8g de amido de milho para 72mL de lodo de ETE. Além disso os biodigestores foram agitados 4 vezes por semana, a fim de homogeneizar o substrato e facilitar a digestão. Por fim foi analisado através de cromatografia o biogás obtido de cada amostra e os resultados foram registrados para fazer um gráfico de produção de metano ao longo do tempo. Abaixo pode ser visto a Figura 35 representando o melhor resultado obtido de metano da Amostra D2 no dia 16 de março de 2022, 2 semanas depois do começo da digestão. É possível observar o terceiro pico representado pelo gás metano, sendo significativamente mais alto do que as cromatografias dos experimentos anteriores.

Figura 35 - Cromatografia da amostra D2 do dia 16 de março de 2022.



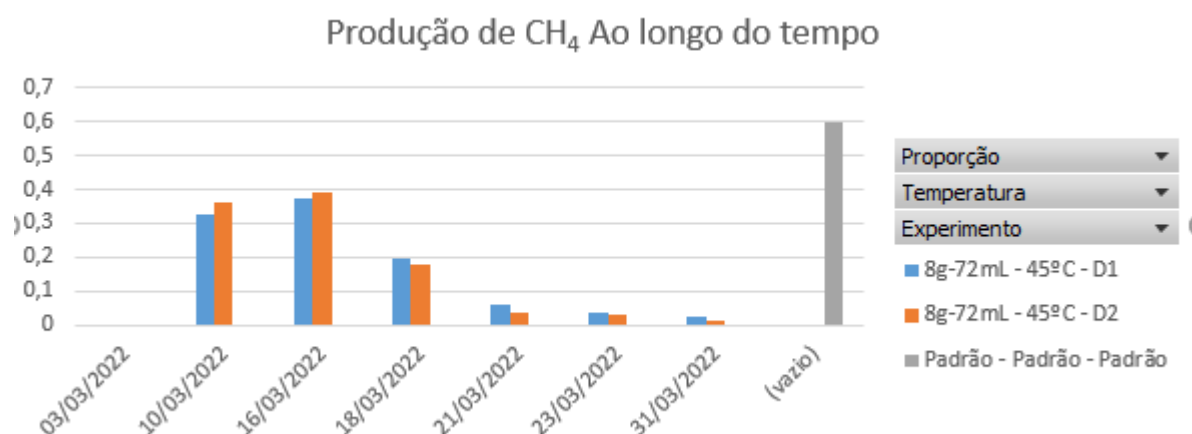
Fonte: Autor (2022).

A Figura 36 mostra a produção de CH_4 da concentração 8g/72mL (Amido/Lodo) à temperatura de 45°C ao longo do tempo. Foi feita a avaliação durante um mês desde o dia 03 de março de 2022 até o dia 31 de março de 2022. O reator D3 apresentou problema de infiltração de ar, por isso não foi inserido nos gráficos de dados.

Figura 36 - Gráfico de crescimento de produção de Metano ao longo do tempo.

Fonte: Autor (2022).

Na Figura 37 é possível observar o gráfico de crescimento da porcentagem de gás CH₄ ao longo do tempo, no reator D1 e D2 de concentração de 8g/72mL (Amido/Lodo) na temperatura de 45°C. Pode-se observar que a produção atingiu o seu máximo em um período de duas semanas e foi decaindo ao longo do tempo, o melhor resultado chegou a uma porcentagem de 39% de CH₄ ainda não sendo o ideal que seria uma produção de 60% de gás metano. A diminuição de produção depois da segunda semana pode ser explicada pela possível falta de nutrientes que apenas o amido de milho não fornece para o substrato e a difícil quebra de suas partículas.

Figura 37 - Gráfico de crescimento de porcentagem de Metano ao longo do tempo.

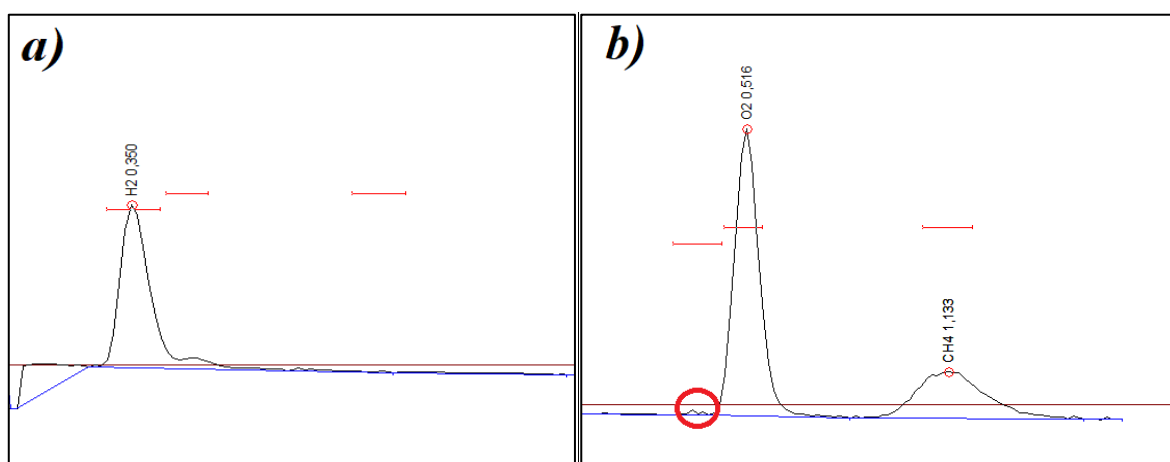
Fonte: Autor (2022).

4.1.7. Análise do Gás Hidrogênio produzido

Com o objetivo de verificar a presença do gás hidrogênio no biogás obtido, devido a sua importância, foram feitos 3 reatores (C1; C2 e C3) com concentração de 8g/72mL (Amido/Lodo), colocados em estufa de 40°C, com o objetivo de analisar apenas a porcentagem do gás H₂ produzido durante a DA. Foi analisado através da cromatografia os gases obtidos dos Reatores C1, C2 e C3. Injetou-se um padrão de 2 litros de Nitrogênio e 10 mL de H₂ correspondendo a 0,5% do gás, para fazer a comparação com o gás obtido das amostras. Os resultados obtidos do padrão e da análise de amostras pode ser vista na Figura 38, o primeiro pico representa o gás H₂ o segundo pico o gás O₂ e o terceiro pico é o gás CH₄, a parte circulada representa o pico de hidrogênio na amostra. O resultado que apresentou um maior pico para o gás H₂ foi obtido no Reator C3.

Foi selecionado a imagem do reator C3, pois este apresentou um pequeno pico mais visível de hidrogênio em sua composição e ainda assim pode ser visto que a área do pico é extremamente baixa. Logo, observou-se que assim como a literatura de Mattioli *et al* (2017) e Wickham *et al*. (2018) descrevem a presença de hidrogênio na composição final do biogás menor que 1% da composição total. De acordo com a área obtida pelo cromatograma referente a 0,5% de hidrogênio e análises das amostras reais, a linha de base do hidrogênio não apresentou crescimento, indicando que é prudente quantificá-lo como menor que o limite de detecção do método, ou seja, uma quantidade extremamente baixa.

Figura 38 - a) Padrão de gás hidrogênio (0,5% H₂); b) Curva da amostra de biogás do Reator C3.



Fonte: Autor (2022).

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVA

5.1. CONCLUSÃO

A partir de todas as análises e desenvolvimentos deste presente estudo pode ser concluído acerca da matéria prima utilizada, o amido de milho é uma ótima fonte de carbono para digestão anaeróbia e com tratamentos devidos, pode ser utilizado para DA. O lodo de ETE apesar de ter apresentado micro-organismos capazes de realizar a DA, não foi capaz de apresentar resultados que eram esperados como inóculo, além de variações significativas em sua caracterização química.

A relação DQO/DBO não foi possível ser obtida, tendo em vista a heterogeneidade da mistura, na qual apresentava resultados incoerentes com a literatura e resultava em “falsos positivos” na análise com UV-Visível, as análises foram repetidas inúmeras vezes, mas o lodo por ser secundário, apresentava partículas muito grandes de resíduos orgânicos, que pode ter prejudicado nas análises.

A pandemia ocorrida durante o desenvolvimento deste estudo, prejudicou na questão do tempo de análise das amostras de biogás produzidas e armazenadas nas seringas por tempo prolongado, na qual pode justificar a grande quantidade de gases O_2 e N_2 contida nas amostras obtidas. Prejudicou também na análise do balanço C/N, o qual só pôde ser feito ao final do prazo da pesquisa, devido a problemas de disponibilidade do laboratório, devido a situação de pandemia e de equipamentos necessários para a análise, percebeu-se que tanto o lodo de ETE como a mistura utilizada como substrato para a D.A e obtenção de gás CH_4 , estava acima do limite, com excesso de carbono, que pode ser justificado pelo alto teor de carbono presente no amido de milho, então era necessário ter feito correções de nutrientes adicionando mais Nitrogênio a mistura, para obter um balanço ideal e uma maior eficiência para a produção de gás CH_4 .

Dentre as concentrações as que apresentaram melhor resultado foram A1, A2 e A3 (1/8; 2/8 e 3/8), porém a concentração na qual obteve-se um maior valor de gás metano produzido foi a concentração de (1/8) de 8g de amido de milho para 72 mL de lodo. A temperatura ideal é de 40°C para esta mistura, isso se deve ao fator de que a temperatura provavelmente acelerou a quebrar as moléculas do amido e assim facilitando a biodigestão e atingiu-se um valor de 39% de CH_4 na composição total do biogás.

As amostras não apresentaram presença significativa do gás H_2 que era um dos focos e objetivos deste estudo.

5.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O assunto abordado neste estudo pode ser desenvolvido de uma melhor maneira da seguinte forma:

- ✓ Ajuste da razão C/N do substrato utilizado.
- ✓ As amostras armazenadas do biogás devem ser analisadas a curto prazo.
- ✓ Estudo do processo da biodigestão anaeróbia, observando o pH e a concentração de glicose do meio fermentativo durante o todo o processo.
- ✓ Desenvolvimento do processo de biodigestão com o amido de milho em uma maior escala.
- ✓ Utilizar um lodo homogêneo e primário.
- ✓ Analisar os nutrientes NPK e potencial como biofertilizante do substrato.

REFERÊNCIAS

- ABAD, P. M. **Valorização de resíduos agroindustriais por processos de digestão anaeróbia**. Dissertação de Mestrado- Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Portugal, 2015.
- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** **16**, 1696-1708, Puducherry 605014, India. 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed., Washington, D.C, USA, 2005.
- ANDRADE, R. W. N.; BENTO, A. B. F.; SILVA, J. M.; ROCHA, E. M. R. Avaliação de lodo anaeróbio da ete de João Pessoa- PB como potencial inóculo para partida de digestores anaeróbios de resíduos sólidos orgânicos. **VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7190: **Projeto de estruturas de madeira. Anexo B - Determinação das propriedades das madeiras para projetos de estruturas**. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 107p
- AWE, O.W.; ZHAO, Y.; NZIHO, A.; MINH, D. P.; LYCZKO, N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste Biomass Valor**, v. 8, p. 267–283. Dublin, Ireland. 2017.
- BADUREK C. A. "**Biogas**." Britannica Academic, Encyclopædia Britannica, 10 Jul. 2020. Disponível Em: <academic-eb-britannica.ez16.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/biogas/607217>. Acessado em: 20 Out. 2020.
- BLEY JR. C. **Biogás: A energia invisível** – 2^a ed.; São Paulo: CIBiogás; Foz do Iguaçu: ITAIPU Binacional, 2015.
- BORZANI, W.; AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Volume II** - Engenharia Química. Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.
- BRASIL. Diário Oficial da União: Ministério de Minas e Energia/Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **Resolução Nº 8**, de 30 de janeiro de 2015, Ed.22. Seção.1. p.100. Brasília, DF, 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde: Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Resolução Nº12**, de 30 de março de 1978.
- CAETANO, M. L. **Avaliação de ete da indústria de processamento de mandioca e de milho alimentos caetano s/a localizada na UGRHI 17**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Estadual Paulista, Ourinhos –SP. Janeiro, 2016.
- CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.43 p.131–139. 2008.
- CHANG, T. K.; COLLARES- QUEIROZ, F. P.; WEBER, F. H. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** - 29(4): 748-753. Campinas, Brasil, 2007.
- CHASNYK, O.; SOLOWSKI, G.; SHKARUPA, O. Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 52, 227-239. Sumy State University, Sumy, Ukraine. 2015.
- CHOUBEY, G.; D, Y.; HUANG, W.; YAN, L.; BABAZADEH, H.; PANDEY, K. M. Hydrogen fuel in scramjet engines - A brief review. **International Journal of Hydrogen Energy**. Gujarat, India. 2020.

CHOWDHURY, T.; CHOWDHURY, H.; HOSSAIN, N.; AHMED, A.; HOSSEN, M. S.; CHOWDHURY, P.; THIRUGNANASAMBANDAM, M.; SAIDUR, R. Latest advancements on livestock waste management and biogas production: Bangladesh's perspective. **Journal of Cleaner Production**, 272, 122818. Chattogram, Bangladesh. 2020.

CPHBRASIL. **Geração Distribuída é a solução para o setor de energia?**. Disponível Em:<<https://chpbrasil.com.br/blog/geracao-distribuida-e-a-solucao-para-o-setor-de-energia>> Acessado em: 25 Set. 2020.

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; GASTALDI, M. An economic analysis of biogas-biomethane chain from animal residues in Italy. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 888–897. University of L'Aquila, Italy, 2019.

DAUD, M. K.; RIZVI, H.; AKRAM, F. M.; ALI, S.; RIZVAN, M.; NAFEES, M.; JIN, Z. S. Review of upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Technology: Effect Of Different Parameters And Developments For Domestic Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry – Volume 2018**, 1596319, 13 p. Hangzhou, China. 2018.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R.; SANTOS, C. **Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada**. Bauru/SP, 2008.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany, 2008.

EBRAHIMI-NIK, M.; HEIDARI, A.; AZGHANDI, S. R.; MOHAMMADI, F. A.; YOUNESI, H. Drinking water treatment sludge as an effective additive for biogas production from food waste; kinetic evaluation and biomethane potential test. **ELSEVIER. Bioresource Technology**, v.260, p.421-426, 2018.

EMBRAPA SUÍNOS E AVES. **Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 42p. (Embrapa Suínos e Aves. Documentos, 115), 2006.

FAGUNDES, T. S. **Uso de polímero Natural a Base de Amido como Auxiliar de floculação no pós-tratamento de efluentes UASB com Flotação por Ar Dissolvido**. Monografia – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo, 2010.

FREITAS R. **Lixo de gravatá vai virar energia**. Folha de Pernambuco, Recife, 10 de Junho de 2016. Disponível Em: < <https://www.folhape.com.br/economia/lixo-de-gravata-vai-virar-energia/6628/>>. Acessado em: 26 Set. 2020.

FRIGO, K. D. A.; FEIDEN, A.; GALANT, N. B.; SANTOS, R. F.; MARI, A. G.; FRIGO, E. P. Biodigestores: seus modelos e aplicações. **Acta Iguazu**. ISSN: 2316-4093. v.4, n.1, p.57-65. Cascavel. 2015.

GÁRCÍA, R.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; CHEN, D.; PEVIDA, C. Renewable hydrogen production from biogas by sorption enhanced steam reforming (SESR): A parametric study. **Energy**, 218, 119491. Oviedo, Spain. 2021.

GARFI, M.; FERRER-MARTÍ, L.; VILLEGAS, V.; FERRER, I. Psychrophilic anaerobic digestion of guinea pig manure in low-cost tubular digesters at high altitude. **Bioresource Technology**, v.102 (10), p.6356–6359. Barcelona, Spain. 2011.

GAUTAM, R.; BARAL, S.; HERAT, S. Biogas as sustainable energy source in Nepal: Present status and future challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 13, 248-252. Ontario, Canada. 2009.

GHOSH, P.; KUMAR, M.; KAPOOR, R.; KUMAR, S. S.; SINGH, L.; VIJAY, V.; KUMAR VIJAY, V.; KUMAR, V.; SHEKHAR THAKUR, I. Enhanced biogas production from municipal solid waste via co-digestion with sewage sludge and metabolic pathway analysis, **Bioresource Technology**. New Delhi, India. 2019.

- GONÇALVES, M. N. **Os efeitos da temperatura na produção de biogás em biodigestores**. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 28 de junho de 2018.
- GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. CONVERSION PROCESSES IN ANAEROBIC DIGESTION. **Water Science and Technology**, 15(8-9), 127-167. Dubendorf, Switzerland, 1983.
- HAANDEL, A. C. V.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos – um manual para regiões de clima quente**. Epgraf, Campina Grande 240, 1994.
- IOANNOU-TTOFA, L.; FOTEINIS, S.; SEIFELNASR MOUSTAFA, A.; ABDELSALAM, E.; SAMER, M.; FATTA-KASSINOS, D. Life cycle assessment of household biogas production in Egypt: Influence of digester volume, biogas leakages, and digestate valorization as biofertilizer. **Journal of Cleaner Production**, 286, 125468. Nicosia, Cyprus. 2020.
- JARUNGLUMLERT, T.; PROMMUAK, C.; PUTMAI, N.; PAVASANT, P. Scaling-up bio-hydrogen production from food waste: Feasibilities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, 43(2), 634–648. Rayong, Thailand. 2017.
- KAPOOR, R.; GHOSH P.; TYAGI, B, VIJAY, V.K.; VIJAY, V.; THAKUR, I.S.; KAMYAB, H.; DUC, N.D.; KUMAR, A. Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, 274, 123052. New Delhi, India. 2020.
- KARLSSON, T.; KONRAD, O.; LUMI, M; SCHEMEIER, N. P.; MARDER, M.; CASARIL, C. E.; KOCH, F.F.; PEDROSO, A. G. **Manual básico de biogás**. Editora UNIVATES, 1ª edição, 69p, 2014.
- KHAN, I. Waste to biogas through anaerobic digestion: Hydrogen production potential in the developing world - A case of Bangladesh, **International Journal of Hydrogen Energy**. Jashore, Bangladesh. 2020.
- LAFRATTA, M., THORPE, R. B., OUKI, S. K., SHANA, A., GERMAIN, E., WILLCOCKS, M., LEE, J. Dynamic biogas production from anaerobic digestion of sewage sludge for on-demand electricity generation. **Bioresource Technology**, 123415. 2020.
- LEE, J.; HONG, J.; JEONG, S.; CHANDRAN, K.; PARK, K. Y. (2020). Interactions between substrate characteristics and microbial communities on biogas production yield and rate. **Bioresource Technology**, v.303, 122934. Seoul, Republic of Korea. 2020.
- LIMA, M. F. **Produção de biogás a partir de lodo de esgoto em condições mesofílicas e termofílicas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco, 2015.
- ESTRELA, D. D. C. **Trabalho Acadêmico: Sintomatologia, epidemiologia e controle de bactéria Ehrlichia chaffeensis**. Clínica fitossanitária e Análises Laborais de bioinsumos. 26 de Junho de 2013. Disponível em: <<https://fitopatologia1.blogspot.com/2013/06/>>. Acessado em: 15 de Setembro de 2024.
- MACHADO, A. V.; ARAÚJO, F. M. M. C.; PEREIRA, J. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E TECNOLÓGICA DO POLVILHO AZEDO. **Revista verde de Agroecologia e Desenvolvimento sustentável grupo verde de agricultura alternative (GVAA)** ISSN 1981-8203. Pombal, Paraíba, 2010.
- MARCOBERADINO, G. D.; VITALI, D.; SPINELLI, F.; BINOTTI, M.; MANZOLINI, G. Green Hydrogen Production from Raw Biogas: A Techno-Economic Investigation of Conventional Processes Using Pressure Swing Adsorption Unit. **Processes**. Department of Energy, Politecnico di Milano, Milano – Italy, 2018.
- MATTIOLI, A.; GATTI, G.B.; MATTUZZI, G.P.; CECCHI, F.; BOLZONELLA, D. Co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste and sludge improves the energy balance of wastewater treatment plants: Rovereto case study. **Renewable Energy**, 113, 980- 988. Italy. 2017.
- MENG, Z.; LIU, Y.; LI, X.; MA, Z. Removal of siloxane (L2) from biogas using methyl-functionalised silica gel as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. 389, 124440. Hebei, China 2020.

MLINAR, S.; WEIG, A. R.; FREITA, G. R. Influence of mixing and sludge volume on stability, reproducibility, and productivity of laboratory-scale anaerobic digestion. **Bioresource Technology Reports** 11, 100444. Bayreuth, Germany. 2020.

MONTEIRO, M. R. S. **Produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia de manipueira e lodo de estação de tratamento de esgoto**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – Engenharia Química. Recife, Pernambuco, 2015.

NASR, F. A.; BADR, NAGWA. M.; DOMA, H. S. Flavour Industry Wastewater Management Case Study. **The Environmentalist**, 26, 31-39. Cairo, Egypt. 2006.

NGUYEN, L. N.; KUMAR, J.; VU, M. T.; MOHAMMED, A. H.; PATHAK, N.; COMMAULT, A. S.; SUTHERLAND, D.; ZDARTA, J.; TYAGI, V. K.; NGHIEM, L. D. Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. **Science of the Total Environment**. Australia. 2020.

OGEJO, J. A.; IGNOSH, J.; BENDELT, E.; COLLINS, E. R. JR. Biogas Technology. **Biomethane Technology**, 422-881, USA, 2016.

OSHITA, K.; ZHANG, Y.; KUSAKABE, T.; TAKAOKA, M.; KAWASAKI, Y.; MINAMI, D.; TANAKA, T. Simultaneous removal of siloxanes and H₂S from biogas using an aerobic biotrickling filter. **Journal of Hazardous Materials**. 391,122187. Kyoto, Japan. 2020.

PARK, M-J.; KIM, J-H.; LEE, Y-H.; KIM, H-M.; JEONG, D-W. System optimization for effective hydrogen production via anaerobic digestion and biogas steam reforming, **International Journal of Hydrogen Energy**. Republic of Korea. [2020](#).

PIRES, M. I. **Filmes hidrossolúveis de amido e glicerina residual para embalagem de sabão em barra**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental. Universidade do Sul de Santa Catarina. Palhoça, 2014.

PROBIOGÁS. **Guia Prático do Biogás Geração e Utilização**. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (FNR). 5ª edição, Gülzow, 2010

POLITÉCNICA QUÍMICA LTDA. **Ficha técnica amido de milho**. Emissão 16/09/2015.

RAJENDRAN, K.; ASLANZADEH, S.; TAHERZADEH, M. J. Household Biogas Digesters—A Review. **Energies**, 5, 2911-2942. Borås, Sweden. 2012.

REIS L. **Biogás no Brasil, História e perspectiva de futuro**. Cibiogás energias renováveis – blog do biogás, 22 de Janeiro de 2020. Disponível em:<[RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and bioenergy**, v.35 \(5\), p.1633-1645. Kortrijk, Belgium. 2011.](https://cibiogas.org/blog-post/biogas-no-brasil-historia-e-perspectiva-de-futuro/#:~:text=Ele%20foi%20descoberto%20pelo%20cientista,Volta%20(1745%2D1827).> . Acessado em:14/09/2020.</p>
</div>
<div data-bbox=)

SILVA, G. A. **PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E LODO DE ESGOTO**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – Engenharia Química. Recife, Pernambuco, 2017.

SILVA, M. C.; THIRÉ, R. M. S. M.; PITA, V. J. R. R.; CARVALHO, C. W. P.; ANDRADE, C. T. PROCESSAMENTO DE AMIDO DE MILHO EM CÂMARA DE MISTURA. **Ciência Tecnologia e Alimentos** 24(2): 303-310. Campinas, 2004.

SILVA, G. A.; CA, K. V. G.; SIL, A. N.; CAIRES, T. D.; GAMA, P.; PERES, S.; PALHA, M. CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS E IMPLANTAÇÃO DE UM BIODIGESTOR EM ESCALA COMERCIAL EM UM SHOPPING NA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE. **56º Congresso Brasileiro de Química**. Belém, Pará, 07 a 11 de Novembro, 2016.

SILVEIRA, M. R. R. **POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS DA CODIGESTÃO ANAERÓBIA TERMOFÍLICA DE RESÍDUOS DE FRUTAS E VERDURAS E LODO DE ESGOTO PRIMÁRIO**. Dissertação Mestrado Universidade Federal de Santa Catarina – Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina, 2017.

THIRUSELVI, D.; KUMAR, P. S.; KUMAR, M. A., LAY, C.-H.; AATHIKA, S.; MANI, Y.; JAGADISWARY, D.; DHANASEKARAN, A.; SHANMUGAN, P.; SIVANESAN, S.; SHOW, P.-L. A critical review on global trends in biogas scenario with its up-gradation techniques for fuel cell and future perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**. Chennai, Índia. 2020.

THOMASI, S. S. **Avaliação de parâmetros de desempenho de três modelos de biorreatores pneumáticos de bancada**. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, SP. 2010.

TIETZ, C. M.; ZENATTI, D. C.; FEIDEN, A.; LUPATINI, K. N.; CORRÊIA, A. F. Influência da temperatura na produção de biogás a partir de dejetos da bovinocultura de leite. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Paraná, Brasil, 2014.

VOLTOLINI, C. A. **Co-digestão anaeróbia e potencial de geração de biogás de lodos de esgotos e resíduos sólidos orgânicos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina – UFCS. 2011.

WALD, V. G. A.; STANION, A. J.; RAJAGOPAL, D.; BRANDT, A. R. Biomethane addition to California transmission pipelines: Regional simulation of the impact of regulations. **Applied Energy**, v.250, p.292–301. University of California, Los Angeles, USA, 2019.

WHEELER, P.; JAATINEN, T.; NIELSEN, J. B. H.; PETTIGREW, A., WELLINGER, A.; LINDBERG, A. Biogas upgrading and utilization. **I. E. A BIOENERGY**, Task, v. 24, p. 6475-6481, Abingdon, UK. 1999.

WICKHAM, R.; XIE, S.; GALWAY, B.; BUSTAMANTE, H.; NGHIEM, L.D. Anaerobic digestion of soft drink beverage waste and sewage sludge. **Bioresource Technology**, 262, 141-147. Wollongong, Australia. 2018.

XUE, S.; WANG, Y.; LV, X.; ZHAO, N., SONG, J.; WANG, X.; YANG, G. Interactive Effects of Carbohydrate, Lipid, Protein Composition and Carbon/Nitrogen Ratio on biogas production of different food wastes, **Bioresource Technology**. China. 2020.

ZHANG, M.; WANG, Z.; ZHANG, X.; QIAN, X.; SHEN, G. Biogas and quality fertilizer production from dry anaerobic digestion of rice straw with nitrogen addition. **Bioresource Technology Reports**. Shanghai, China 2020.

ZHU, Z.; WANG, M. Effects of starch maleation and sulfosuccination on the adhesion of starch to cotton and polyester fibers. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 28:10, 935-949. Wuhu 241000, P.R. China. 20 Jan, 2014.