

NEITON SILVA MACHADO

**REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA
FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS PARA UTILIZAÇÃO EM
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA
ELÉTRICA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

M149r
2010

Machado, Neiton Silva, 1981-

Remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás, produzindo na fermentação de dejetos de suínos para utilização em motores de combustão interna para geração de energia elétrica / Neiton Silva Machado. – Viçosa, MG, 2010. xiv, 122f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador : Jadir Nogueira da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

I. Biogás. 2. Sulfetos. 3. Biodigestores. 4. Suínos. 5. Resíduos como combustível. 6. Fermentação. 7. Energia elétrica - Produção. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 665.776

NEITON SILVA MACHADO

REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS VISANDO SUA UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

APROVADA: 09 de Junho 2010.

Prof. Alisson Carraro Borges
(Coorientador)

Prof. Brauliro Gonçalves Leal

Prof. Paulo Marcos de Barros Monteiro

D.Sc. Sérgio Maurício Lopes Donzeles

Prof. Jadir Nogueira da Silva
(Orientador)

DEDICO

Aos meus pais, Mozart José Machado e Maria de Fátima Machado, pelo apoio, incentivo e confiança.

Aos meus irmãos, Carolina, Cássio e Camila, pelo carinho e compreensão.

Aos meus tios (Gladiston “*Tona †*” e Lurdes; José Maria “*Pratta*” e Verediana “*Fia*”; Silvio e Laura) que me acolheram com carinho em seus lares ao longo desta minha longa caminhada.

A Cristina Akemi Mogami pela ajuda e companheirismo incondicional.

Aos amigos, pessoas essenciais na jornada da vida.

"O sofrimento é passageiro; desistir é para sempre."
(Lance Armstrong)

AGRADECIMENTOS

A DEUS em primeiro lugar.

Ao professor Jadir Nogueira da Silva, pela orientação e sábios ensinamentos.

Ao Marcus Vinícius de Oliveira e a Lidiane Faria Santos pela ajuda, paciência e dedicação na execução do projeto.

Aos professores José Márcio Costa e Alisson Carraro Borges pelas sábias e oportunas sugestões.

Aos amigos Jofran Luiz, Conceição Bezerra, Fabio Zanatta, Samuel Martin, Keller Sullivan, Heber Tormentino e aos demais colegas do AmbiAgro presentes em todos os momentos meus sinceros agradecimentos.

À Universidade Federal de Viçosa - UFV, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, bem como a todos os funcionários que nos acolhem com carinho e boa vontade.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao Portal do Agronegócio, na pessoa do Frederico Wakin, e ao Ediney Magalhães pela oportunidade.

E a todos aqueles que desde o princípio vem contribuindo de alguma forma para a realização de meus objetivos o meu muito obrigado.

“O sábio nunca diz tudo o que pensa, mas pensa sempre tudo o que diz.”
(Aristóteles)

BIOGRAFIA

Neiton Silva Machado é filho de Mozart José Machado e Maria de Fátima Machado. Nasceu em 21 de fevereiro de 1981, na cidade de Ceres, Estado de Goiás.

Em janeiro de 1999 terminou o Curso Técnico em Agropecuária na Central de Ensino e Desenvolvimento Agrário de Florestal, CEDAF-UFV, MG.

Em março de 2000, ingressou no curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa - UFV, MG, concluindo em julho de 2005.

Em agosto de 2005, ingressou no programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, em nível de mestrado na área de Construções Rurais e Ambiente concluindo em agosto de 2007.

Em agosto de 2007 iniciou o doutorado no mesmo programa de pós graduação também na área de Construções Rurais.

Em janeiro de 2009 tornou-se professor efetivo da Fundação Universidade Federal do Vale do São Francisco.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REFERÊNCIAS	5

CAPITULO 01..... 7

REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS DE SUÍNOS

1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO DE LITERATURA	9
2.1. A digestão anaeróbia de dejetos	9
2.2. O biogás	12
2.3. Biodigestor tubular “plug-flow”	13
2.4. Influência da relação DQO/SO_4^{-2}	14
2.5. Redução do sulfato	15
2.5.1. Redução do sulfato assimilatória	15
2.5.2. Redução do sulfato desassimilatória.....	16
2.6. Bactérias redutoras de sulfato	17
2.7. Balanço de enxofre	18
2.8. O sulfeto de hidrogênio (H_2S)	19
2.8.1. Características físico-químicas do H_2S e dependência do pH	20
2.9. Técnicas de purificação do biogás	22
2.9.1. Controle de odores	23
2.9.2. Remoção biológica de enxofre	24
2.9.3. Remoção físico-química de enxofre	25
2.9.4. Alternativa para remoção do H_2S do biogás a baixo custo.....	26
3. OBJETIVO GERAL	28
3.1. Objetivos específicos	28
4. MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1. Análise da eficiência do biodigestor quanto à produção de biogás e à redução da carga orgânica.....	29
4.1.1. Caracterização físico-química dos dejetos.....	29
4.1.2. Determinação das propriedades químicas do biogás	29
4.1.3. Avaliação do rendimento do biodigestor	29
4.2. Desenvolvimento dos filtros	30
4.3. Construção dos filtros	32
4.3.1. Filtragem via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal.....	33
4.3.2. Filtragem via úmida com hidróxido de cálcio e carvão vegetal	33

4.3.3.	Filtragem em série: via úmida com hidróxido de cálcio e via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal.	33
4.4.	Análise dos dados	33
1.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
1.1.	Testes preliminares para caracterização inicial do biogás	35
1.2.	Testes de longa duração dos filtros.....	36
1.3.	Caracterização do dejetos.....	44
2.	CONCLUSÕES	48
3.	REFERÊNCIAS	49

CAPITULO 02..... 55

GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA POR MEIO DE CONJUNTO MOTOGERADOR ALIMENTADO A BIOGÁS DA FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUINO

1.	INTRODUÇÃO	56
2.	REVISÃO DE LITERATURA	57
2.1.	Ensaio de motores.....	57
2.1.1.	Medidas do momento de força	57
2.1.2.	Velocidade angular (rpm).....	58
2.1.3.	Consumo de combustível.....	58
2.1.4.	Consumo de ar	59
2.1.5.	Medida de temperatura e pressão	60
2.1.6.	Efeito das condições atmosféricas	60
2.2.	Tipos de testes.....	61
2.3.	Índices e parâmetros de avaliação do desempenho	61
2.3.1.	Índice de Elasticidade	61
2.3.2.	Reserva de Torque	61
2.3.3.	Reserva de Rotação.....	61
2.4.	Rendimentos do motor.....	61
2.4.1.	Rendimento Termo-Mecânico ou Global (η_g)	62
2.4.2.	Rendimento Térmico (η_t)	62
2.4.3.	Rendimento Mecânico (η_m)	62
2.4.4.	Rendimento Volumétrico (η_v).....	62
2.5.	Comparação de motores	63
2.6.	Efeitos do sistema de alimentação, ignição e taxa de compressão no rendimento dos motores de combustão interna	63
2.7.	Emissões de gases pelos motores de combustão interna	66
2.8.	Evolução histórica das emissões globais de gases.....	66
2.8.1.	O Brasil no contexto das emissões de gases de efeito estufa	68
2.9.	Sumidouros de metano	70
2.10.	Método empregado no inventário das emissões de CO ₂ e CH ₄	70
2.10.1.	O cálculo de emissão	71
2.10.1.1.	Dado de atividade	71

2.10.1.2.	Fator de emissão	71
2.11.	Clatratos uma perspectiva futura para fornecimento de energia	71
2.12.	Geração de calor, frio e energia elétrica por meio de biogás.....	73
2.12.1.	Geração de Calor	73
2.12.2.	Geração de Frio.....	73
2.12.3.	Geração de Energia Elétrica	74
2.13.	Corrosão associado ao sulfeto de hidrogênio	77
2.13.1.	Corrosão química associada ao sulfeto de hidrogênio.....	77
2.13.2.	Corrosão eletroquímica associada ao sulfeto de hidrogênio.....	77
2.14.	Benefícios e dificuldades da geração de energia elétrica por meio de biogás.....	78
3.	OBJETIVO	79
3.1.	Objetivos específicos	79
4.	MATERIAL E MÉTODOS	80
4.1.	Avaliação do conjunto motogerador.....	83
4.1.1.	Análise do lubrificante do motor	84
4.1.2.	Análise dos gases de exaustão	86
4.1.3.	Análise visual e física das partes interna do motor.....	86
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.1	Testes preliminares para amaciamento do conjunto motogerador	88
5.2	Testes de longa duração do conjunto motogerador	89
6.	CONCLUSÕES	95
7.	REFERÊNCIAS	96

CAPITULO 03..... 101

REVISÃO DE MÉTODO PARA ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS.

1.	INTRODUÇÃO	102
2.	CONCEITOS DE CUSTOS	103
2.1.	Correlações para estimativas de custos.....	103
2.1.1.	Análise econômica de um processo	103
2.1.2.	Custo de produção de eletricidade via biogás.....	104
2.1.3.	Custo de remoção do H ₂ S do biogás	107
3.	ABORDAGEM SOBRE CUSTO AMBIENTAL	108
3.1.	Definição de Custo Ambiental.....	108
3.1.1.	Custo Ambiental como Externalidade	108
3.1.2.	Custo Ambiental como Custo de Qualidade.....	109
3.2.	Despesas e Perdas Ambientais.....	109
3.3.	Ativos Ambientais	110
3.4.	Passivos Ambientais	110
3.5.	Mensuração do Custo Ambiental.....	110

4.	COMPARAÇÃO DOS CUSTOS DE TRATAMENTO DE DEJETOS DE SUINOCULTURA	111
4.1.	Exemplo das reduções certificadas de emissão (RCEs) na suinocultura.....	115
5.	CONCLUSÕES	117
6.	REFERÊNCIAS	118
	ANEXOS	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Produção diária de resíduos líquidos e esterco de diversos animais.....	3
Tabela 02	Quantidade de rejeitos para produção de 1 m ³ de biogás.....	3
Tabela 03	Indicadores de conversão em metano para diferentes fontes de resíduos orgânicos.....	3
Tabela 04	Produção diária de dejetos para diversas categorias.	4
Tabela 05	Características químicas e físicas dos dejetos de suínos produzidos em uma unidade de crescimento e terminação manejada em fossa de retenção	4
Tabela 06	Composição típica do biogás de dejetos de suinocultura	12
Tabela 07	Concentração, tempo de exposição e efeitos do ácido sulfídrico.....	19
Tabela 08	Limites de tolerância.	19
Tabela 09	Técnicas de remoção de impureza do biogás	22
Tabela 10	Principais processos e plantas para desodorização do ar.	23
Tabela 11	Tempo de funcionamento, volume consumido e fluxo médio do biogás nos sistemas de filtragem	36
Tabela 12	Composição média do biogás na entrada e saída dos sistemas de filtragem.....	37
Tabela 13	Parâmetros das equações (Weibull 4 parâmetros, Gaussian 3 parâmetros e Log Normal 3 parâmetros) para determinar a porcentagem de remoção do H ₂ S em função do tempo de funcionamento dos filtros	39
Tabela 14	Parâmetros das equações (Weibull 4 parâmetros, Gaussian 3 parâmetros e Log Normal 3 parâmetros) para determinar a porcentagem de remoção do CO ₂ em função do tempo de funcionamento dos filtros	40
Tabela 15	Equações ajustadas aos dados de remoção do H ₂ S em função do tempo de funcionamento do filtro e da concentração de entrada do H ₂ S.	42
Tabela 16	Concentrações média de alguns parâmetros analisados nos dejetos de suínos na entrada e saída do biodigestor durante o período experimental	44
Tabela 17	Concentrações médias da Demanda Química de Oxigênio e Sulfato dos dejetos de suínos na entrada e saída do biodigestor durante o período experimental	45
Tabela 18	Concentrações média de Nitrogênio, Potássio, Fósforo no dejetos de suínos na entrada e saída do biodigestor durante o período experimental	47
Tabela 19	Efeito do sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio na digestão anaeróbia.....	47
Tabela 20	Efeito dos sulfetos solúveis na digestão anaeróbia	47
Tabela 21	Balanco energético para o Totem, segundo Angonese (2006).....	75
Tabela 22	Balanco energético de sistemas Duvant-Crepelle	75
Tabela 23	Exemplos de origens de desgastes metálicos	85
Tabela 24	Descrição dos itens dos detectores portáteis de gases marca GasAlert modelo Micro 5 e Micro 5IR.....	86
Tabela 25	Parâmetros medidos com o Medidor Universal de Grandezas MUG	88
Tabela 26	Análise físico química do lubrificante.....	90
Tabela 27	Análise de Desgaste Metálico e Aditivação	90
Tabela 28	Concentrações dos gases de escape.....	91
Tabela 29	Desgastes das peças constituinte do motor durante o período experimental	92
Tabela 30	Tempo de funcionamento, volume e massa de biogás e metano consumido e energia teórica disponível.....	93
Tabela 31	Consumo de biogás, consumo de metano e potência teórica do motor.....	93

Tabela 32	Rendimento teórico e observado em cada tratamento.....	93
Tabela 33	Custo do biogás (m ³), de acordo com o tempo de amortização do investimento para bovinocultura e suinocultura.	106
Tabela 34	Custo de eletricidade (MWh) para a propriedade 1, com biogás da bovinocultura, de acordo com o tempo de amortização e o tempo de operação do gerador.	106
Tabela 35	Custo de eletricidade (MWh) para a propriedade 2, com biogás da suinocultura, de acordo com o tempo de amortização e o tempo de operação do gerador.....	106
Tabela 36	Área necessária para implantação dos sistemas naturais de tratamento de dejetos para suinocultura.	111
Tabela 37	Custo para implantação dos sistemas naturais de tratamento de dejetos para suinocultura.	111
Tabela 38	Custo anual do sistema de alagados construídos combinado e para lagoa facultativa, por propriedade e manejo	113
Tabela 39	Custos anuais dos sistemas de tratamento de dejetos, por kg de carne de suíno e porcentagem desse custo em relação ao custo total de produção.....	114
Tabela 40	Demonstrativo dos custos por animal em granja de ciclo completo para 22 terminados por matriz ano.....	115
Tabela 41	Emissões de GEE sem tratamento.....	115
Tabela 42	Emissões de GEE com tratamento dos dejetos via sistema compacto.....	115
Tabela 43	Variações da composição do biogás, temperatura e umidade relativa durante os testes preliminares.	121
Tabela 44	Composição do biogás na entrada e saída do sistema de filtração durante o período experimental.....	122
Tabela 45	ANOVA da composição do biogás na entrada e saída do sistema de filtração durante o período experimental.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Tonelada de esterco (sem cama) produzido por ano por 450 kg de peso vivo. Fonte: ENSMINGER (1990) citado por LUCAS JR (2005).....	3
Figura 02	Seqüências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato. Fonte: CHERNICHARO (2007).....	10
Figura 03	Ilustração de um biodigestor tubular “plug-flow”.....	13
Figura 04	Síntese celular assimilativa e desassimilativa de enxofre Fonte: FUENTES e MASSOL-DEYÁ. (2002).....	16
Figura 05	Distribuição de espécies de sulfeto para diferentes valores de pH; faixa de pH da digestão anaeróbia e pH ótimo para a digestão metanogênica. Fonte: LENS et al. (1998).	21
Figura 06	Vista geral do biodigestor e pontos de coletas das amostras de dejetos.....	30
Figura 07	Vista geral do protótipo de filtragem e do sistema de coleta do biogás para análise no cromatografo.	31
Figura 08	Localização das válvulas solenóides e compressor para automação do sistema de distribuição do biogás e vista geral da tubulação de alimentação dos filtros.....	31
Figura 09	Vista geral do sistema de filtragem.	32
Figura 10	Detalhes do recheio do sistema de filtragem.....	32
Figura 11	Produção de biogás registrada durante o período dos testes preliminares.	35
Figura 12	Variação da composição média do biogás, temperatura e umidade relativa ao longo do dia.	36
Figura 13	Volume acumulado de biogás consumido durante o processo de filtragem para ambos os tratamentos.	37
Figura 14	Gráficos das equações ajustadas aos dados de remoção de H ₂ S e CO ₂ em função do tempo de funcionamento de cada filtro.	41
Figura 15	Superfície de resposta da remoção do H ₂ S no tratamento 01.....	43
Figura 16	Superfície de resposta da remoção do H ₂ S no tratamento 03.....	43
Figura 17	Superfície de resposta da remoção do H ₂ S no tratamento 04.....	43
Figura 18	Concentração de DQO e Remoção de QDO na entrada e saída do biodigestor....	45
Figura 19	Concentração de Sulfato e pH na entrada e saída do biodigestor.	46
Figura 20	Razão de DQO/S-SO ₄ ⁻² e pH na entrada e saída do biodigestor.	46
Figura 21	Diagrama de fluxo térmico de um motor Diesel de grande cilindrada com turbocompressor acionado pelos gases de escape e refrigeração forçada. Fonte: (www.joseclaudio.eng.br)	63
Figura 22	Variação do torque do motor nas condições originais e após a conversão fonte: SOUZA (2004).	65
Figura 23	Variação da potência do motor nas condições originais e após a conversão fonte: SOUZA (2004).	65
Figura 24	Direção das emissões antropogênicas. Fonte: RAUPACH et al. (2007).	68
Figura 25	Maiores países emissores de gases de efeito estufa. Fonte: IPCC (2007).....	69
Figura 26	A espessura da zona de estabilidade de hidratos de gás na margem continental. Fonte: CLENNELL (2000).	72
Figura 27.	A zona de estabilidade e a curva de estabilidade do clatrato. Fonte: CLENNELL, (2001).	72

Figura 28	Vista geral e detalhes do conjunto motogerador.	81
Figura 29	Vista geral do conjunto mortogerador e detalhes de alguns equipamentos.	81
Figura 30	Equipamentos utilizados no monitoramento da rotação, temperatura e umidade relativa: A) Tacômetro marca ICEL modelo TC 5600; B) Termômetro digital marca ICEL modelo TDM890; C) Multifunção Digital marca INSTHUTHERM modelo THDL400 (%RH, °C, Lux, dB).....	82
Figura 31	Vista geral do sistema de filtragem do biogás e do conjunto de lâmpadas incandescente para consumo da energia elétrica gerada.	83
Figura 32	Amostras do óleo lubrificante, limpo e usado, embaladas para serem enviadas para o laboratório do CETEC - MG.	84
Figura 33	Ilustração dos detectores portáteis de gases marca GasAlert modelo Micro 5 e Micro 5IR	86
Figura 34	Vista geral da abertura do motor na retífica Rio Branco.....	87
Figura 35	Tensão, corrente e potência em função do tempo de funcionamento do conjunto motogerador.....	89
Figura 36	Temperatura média do ar ambiente, óleo lubrificante e água de resfriamento do motor para cada tratamento.	89
Figura 37	Comportamento da concentração média dos gases de escape SO ₂ H ₂ S e CH ₄ em cada tratamento.....	92
Figura 38	Representação gráfica do rendimento teórico e observado para cada tratamento.	94
Figura 39	Tempo de retorno do investimento para as propriedades 1 e 2 utilizando o biogás no sistema de irrigação Fonte: COLDEBELLA et al., (2006).....	106
Figura 40	Custo do biogás purificado em função da vazão alimentada considerando os custos de compra de GUTHRIE (1969) e o método de PERLINGEIRO (2005). Fonte: FRARE et al., (2006).	107
Figura 41	Custo do biogás purificado em função da vazão alimentada considerando o valor de equipamentos nacionais. Fonte: FRARE et al. (2006).	107
Figura 42	Estimativa de custos na geração de energia incluindo os custos do biogás purificado. Fonte: FRARE et al. (2006).....	108
Figura 43	Distribuição percentual do investimento no sistema de tratamento de dejetos de suínos por meio de biodigestor seguido de lagoa secundária. Fonte LONGO (2007).	114
Figura 44	Mercados emergentes de carbono. Fonte: IPCC (2007).....	116

RESUMO

MACHADO, Neiton Silva. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Junho de 2010. **Remoção do sulfeto de hidrogênio do biogás produzido na fermentação de dejetos de suínos para utilização em motores de combustão interna para geração de energia elétrica.** Orientador: Jadir Nogueira da Silva. Coorientadores: José Márcio Costa e Alisson Carraro Borges.

A utilização de biodigestores para tratamento de dejetos em granjas de suínos possibilita a obtenção de reduções certificadas de emissão (RCEs), também conhecidas como crédito de carbono. Entretanto, o biogás gerado na fermentação contém enxofre na forma de H_2S , que é um gás com odor fétido, tóxico e corrosivo, danificando os equipamentos e aumentando os custos com a manutenção e substituição dos mesmos. A adaptação de motores automotivos de combustão interna para queima do biogás vem sendo cada vez mais usada pelos produtores rurais, devido ao menor custo de aquisição, comparado a conjuntos motogeradores vendidos comercialmente. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver e analisar um sistema de filtragem de biogás, da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos, de baixo custo. A análise técnica foi feita por meio da eficiência de remoção do H_2S , das características físicas e químicas dos dejetos, da eficiência do biodigestor em remover a carga orgânica e do desempenho do motor de combustão interna adaptado para funcionar com biogás. Os tratamentos foram: filtragem via úmida ($0,1\ m^3$ de H_2O mais 20 kg de CaO e 10 kg de carvão vegetal); filtragem via seca (50 kg de arame liso recozido nº 06 e 10 kg de carvão vegetal); filtragem em série (filtragem via úmida seguido da filtragem via seca). O biogás foi coletado antes e após os filtros, armazenado em bolsas de polivinil nylon e analisado por meio de cromatografia gasosa. Os filtros funcionaram 300 horas em cada tratamento com vazão média de biogás de $12,0\ m^3 \cdot h^{-1}$. O óleo lubrificante, o filtro de ar e as velas do motor foram trocados a cada 300 horas de funcionamento. Os parâmetros utilizados na caracterização dos dejetos foram: demanda química de oxigênio; pH; sólidos totais; sólidos fixos totais; sólidos voláteis totais; alcalinidade medida como bicarbonato; ácidos voláteis totais; sulfato; nitrogênio total; potássio total; fósforo total. Os parâmetros estudados para comparar o efeito do biogás no motor foram: concentração dos gases de escape (O_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S , CO , SO_2 e CH_4), temperatura do fluido refrigerante, temperatura do óleo lubrificante, temperatura do ar ambiente, composição físico-químico do óleo lubrificante e desgaste físico das peças. Os resultados encontrados indicam que o rendimento do biodigestor em remover a carga orgânica foi aproximadamente 68%; o tratamento em série foi o que melhor removeu o H_2S (53,5%); o rendimento teórico máximo do motor foi de 29%, enquanto o rendimento observado foi próximo de 12% para o tratamento que utilizou hidróxido de cálcio como recheio do filtro; os desgastes nos componentes do motor não foram significativos, entretanto o laudo do laboratório recomendava a troca imediata do óleo lubrificante; ambos os tratamentos de filtragem do biogás possibilitaram o motor uma baixa taxa de emissão de gases para a atmosfera, reduzindo a emissão de CH_4 e SO_2 e mantendo constante a emissão de H_2S em aproximadamente 18 ppm.

ABSTRACT

MACHADO, Neiton Silva. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June 2010. **Removal of hydrogen sulfide from biogas produced by fermentation of swine manure to be used in internal combustion engines for electricity generation.** Advisor: Jadir Nogueira da Silva. Co-Advisors: José Márcio Costa and Alisson Carraro Borges.

Utilization of biodigestors for treatment of manure in hog confinements allows for obtaining certified emission reductions (CER) also known as carbon credits. However, biogas generated by fermentation contains sulfur in the form of H_2S which has a pungent odor and is toxic and corrosive, damaging equipment and increasing costs of maintenance and equipment substitution. Adaptation of internal combustion automotive engines for burning of biogas are being more and more used by rural producers due to the low capital cost compared to commercially sold engine-generator sets. Therefore, the objective of the present study was to develop and analyze a low-cost filtration system for biogas derived from the anaerobic fermentation of hog manure. A technical analysis was performed by means of the efficiency for removal of H_2S , the physical and chemical characteristics of the manure, the efficiency of the biodigestor to remove the organic load and the performance of the internal combustion engine adapted to function with biogas. The treatments were: moist filtration ($0,1\text{ m}^3$ of H_2O) plus 20 kg of CaO and 10 kg of charcoal), dry filtration (50 kg of smooth coiled n° 06 wire and 10 kg of charcoal) and filtration in series (moist filtration followed by dry filtration). Biogas was collected before and after the filters, stored in polyvinyl nylon bags and analyzed by gas chromatography. The filters operated for 300 hours in each treatment with an average biogas flow of $12.0\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. The lubricating oil, air filter and sparkplugs of the engine were exchanged after each 300 hours of operation. Parameters utilized for characterization of the manure were: chemical oxygen demand, pH, total solids, total fixed solids, total volatile solids, alkalinity measured as bicarbonate, total volatile acids, sulfate, total nitrogen, total potassium and total phosphorus. The parameters studied to compare the effect of biogas on the motor were: concentration of the exhaust gases (O_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S , CO , SO_2 and CH_4), temperature of the cooling fluid, temperature of the lubricating oil, temperature of the ambient air, physical-chemical composition of the lubricating oil and physical wear of the parts. Results indicated that efficiency of the biodigestor to remove the organic load was approximately 68%; and the treatment in series was that which best removed H_2S (53.5%); the maximum theoretical efficiency of the engine was 29%, while the observed efficiency was near 12% for the treatment which utilized calcium hydroxide to fill the filter. Wear of the engine components was not severe; however, a laboratory analysis suggested immediate exchange of the lubricating oil. Both biogas filtration methods allowed for low emissions from the engine, reducing CH_4 and SO_2 emissions and maintaining H_2S emission constant at 18 ppm.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento da população mundial e a busca da produção cada vez maior de animais, vêm trazendo conseqüências de impactos na natureza, como os danos a suprimentos de águas, piora na qualidade do ar, redução de florestas, diminuição da diversidade biológica, e alteração do clima com o comprometimento da saúde humana. As mudanças estão a cada dia mais visíveis, secas mais freqüentes e intensas, enchentes, ventos mais fortes, ciclones e aumento da temperatura (RZYBOWSKI,2005).

O Protocolo de Kyoto vem em busca de melhorias no clima do planeta, desta forma, os países desenvolvidos devem reduzir suas emissões de gases efeito estufa, podendo promover estas reduções fora do seu território. Para isso, podem desenvolver a alternativa do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL, e esta alternativa implica em assumir responsabilidade para reduzir as emissões de poluentes e promover o desenvolvimento sustentável. São mecanismos de investimentos pelos quais os países desenvolvidos tem metas de redução e emissão, e aplicação de recursos financeiros em projetos que venham reduzir a emissão de gases do efeito estufa RZYBOWSKI (2005).

O surgimento do mercado do crédito de carbono, a partir do Protocolo de Kyoto, implantou limites de emissão dos gases efeito estufa para os países Industrializados. O acordo assinado em 1997 prevê a redução da emissão de gases que produzem o efeito estufa, foi estipulada uma redução média de 5,2% para os anos de 2008 até 2012, com base da emissão do ano de 1990. Os créditos de carbono são certificados que autorizam empresas de países desenvolvidos o direito de poluir, mas estas devem pagar por projetos (MDL) em países em desenvolvimento RZYBOWSKI (2005).

O uso de biodigestores, técnica conhecida há muito tempo pela humanidade, pode ser considerado atraente na medida em que o gás metano gerado na fermentação dos dejetos pode ser captado e utilizado na geração de energia, diminuindo o potencial estufa das emissões da atividade suinícola.

O Brasil, atualmente, está entre os países que pode se beneficiar destes créditos, mas deverá desenvolver bons projetos, com monitoramentos e uso de técnicas corretas. A utilização de biodigestores nas granjas de suínos possibilita agregar valores, como o crédito de carbono, melhorar o processo de tratamento dos dejetos e usar o biogás para a geração de energia térmica e elétrica, possibilitando ainda, uma visão ampla do ponto de vista ambiental e sustentável da suinocultura brasileira (RZYBOWSKI, 2005).

Para não pôr em descrédito as tecnologias da biodigestão anaeróbia e o mecanismo de obtenção de créditos de carbono, é necessário desenvolver bons projetos, buscando parcerias de empresas idôneas, transparentes, parceiras com o suinocultor e com tecnologias compatíveis eficientes, onde o empreendedor esteja ciente do projeto.

Desta forma, o governo brasileiro, por meio do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - PROINFA, instituído em 2002, apresentou como principais objetivos a diversificação da matriz energética brasileira, aumentando a segurança no abastecimento de eletricidade, a valorização das características e potencialidades regionais e locais, a criação de empregos, capacitação e formação de mão-de-obra e redução de emissão de gases de efeito estufa, aumentando a importância da utilização dos resíduos orgânicos como fonte de energia (LELLIS,2007).

Nas décadas de 70 e 80 do século passado, se intensificou o uso dos biodigestores entre os suinocultores brasileiros, com incentivos do governo para as pequenas propriedades rurais como alternativa de produção de energia. Passadas aproximadamente 3 décadas ressurgiram os biodigestores como uma alternativa para obtenção dos créditos de carbono, para produção de energia e uso de biofertilizantes. Surgiram também, as mantas plásticas de baixo custo, que facilitaram a implantação dos biodigestores do tipo tubular.

Até a década de 1970, os dejetos de suínos não eram fator preocupante, pois a concentração desses animais era pequena e o solo tinha capacidade de absorver os dejetos, ou utilizá-los como adubo, porém, com o início do processo de adoção dos sistemas de confinamento de suínos, sem

que houvesse mudanças das localizações das granjas, muito próximas dos rios, o problema da poluição ambiental foi agravado. Os dejetos, em maior quantidade, passaram a ser lançados diretamente nos rios, sem que houvesse um apropriado procedimento de armazenamento e tratamento (DIESEL et.al., 2002).

Segundo GAMA (2003), durante a década de 80, o processo de articulação industrial caracterizou-se pela intensificação do processo de integração, observando-se o aumento de produção das próprias agroindústrias e, posteriormente, aumento na escala de produção a um menor número de produtores. Este processo de modernização implicou intenso processo de seleção e exclusão. Desta forma, o problema ambiental relacionado à questão dos dejetos na produção suína é atualmente um grande entrave à sua expansão, pois a poluição dos mananciais ocorre de forma premeditada, onde são estabelecidas formas clandestinas de despejo, com a conexão subterrânea entre a esterqueira e o rio, ou acidental, causado pelas más condições de manutenção ou pelo tamanho inadequado das esterqueiras para o volume do depósito.

As tecnologias mais sofisticadas de tratamento de dejetos de suínos, como por exemplo, a separação de fases, tratamentos biológicos (lagoas anaeróbias, estabilizadoras ou facultativas), etc., estão fora do alcance da grande maioria dos produtores, visto seu custo de aquisição, por isso, uma das alternativas que vem sendo utilizada pelos suinocultores, e que tem demonstrado grande eficácia é a utilização do biogás, tanto para gerar energia e diminuir a poluição provocada pelos dejetos das granjas (BECK, 2007).

O sistema de tratamento utiliza biodigestores – estruturas fechadas para onde são conduzidos, por tubulações, o esterco e a urina dos animais. Nesse local, o material entra em processo natural de fermentação, por meio de bactérias anaeróbicas (que se desenvolvem na ausência total de oxigênio) e, ao fim do processo, são produzidos gases, resíduos pastosos e efluentes líquidos. Os três subprodutos têm valor econômico. O gás metano pode ser utilizado para a geração de energia, aquecimento de pocilgas e aviários no inverno e até em fogões domésticos. O material sólido vira adubo natural para as lavouras. Já os efluentes líquidos alimentam algas em tanques, que depois viram comida para peixes criados em açudes FONSECA, et al. (2009) e ASSIS(2004).

Segundo SALOMON (2007), o processo de digestão anaeróbia apresenta-se como uma interessante opção de tratamento de resíduos aplicada ao setor rural, nas propriedades com criações de animais em confinamento. Como por exemplo, bovinocultura, suinocultura, avicultura e etc. As evidências de que o desequilíbrio ambiental está na base de muitas doenças infecciosas, comportamentais e degenerativas dos animais, estão confirmadas. A proliferação de insetos indesejáveis e a emergência de linhagens de bactérias resistentes aos antibióticos, também vêm sendo associados à inadequação dos sistemas convencionais de manejo, tratamento e de disposição de dejetos utilizados. O grande volume de gases, matéria orgânica, bactérias e outras substâncias geradas por estas atividades constituem, efetivamente, um fator de risco para a contaminação do ar, do solo e da água.

O emprego de tecnologia da digestão anaeróbia para o tratamento dos dejetos é possível e desejável, uma vez que contribui para preservação do meio ambiente, viabiliza os modernos sistemas de produção e otimiza a relação entre custo benefício do empreendimento. As modernas técnicas de produção agropecuária têm permitido um contínuo aumento na eficiência produtiva de alimentos e de insumos. Países que dispõem de melhor tecnologia conseguem reduzir a área, o número de animais e a quantidade de mão-de-obra necessários à produção agrícola. Da mesma forma, o uso racional dos insumos e o correto manejo dos resíduos permitem otimizar os sistemas produtivos de maneira a se obter convívio harmonioso entre o homem e o meio ambiente (HARDOIM e GONÇALVES,2003)

A quantidade de dejetos produzidos varia com o peso vivo dos animais (

Figura 01). Já a água ingerida vai influenciar a produção de urina, variando a quantidade de dejetos líquidos.

A Tabela 01 representa a produção de dejetos em relação ao peso vivo do animal, e a Tabela 02, a quantidade de matéria prima necessária para a produção de 1 m³ de biogás. Ademais, a Tabela 03 representa a quantidade de metano produzida em função da quantidade de dejetos para diversas fontes de resíduos orgânicos. O lançamento direto do esterco de suínos, sem o devido tratamento nos cursos de água, acarreta um grande impacto ambiental nas propriedades rurais, devido à redução do teor de oxigênio dissolvido na água, disseminação de patógenos e contaminação das águas potáveis com amônia, nitratos e outros elementos tóxicos. Diagnósticos recentes têm demonstrado um alto nível de contaminação dos rios e lençóis de água superficiais que abastecem tanto o meio rural como o urbano. A capacidade poluente dos dejetos suínos, em termos comparativos, é muito superior a de outras espécies. Utilizando-se o conceito de equivalente populacional, um suíno, em média, equivale a 3,5 pessoas. (DIESEL et al., 2002).

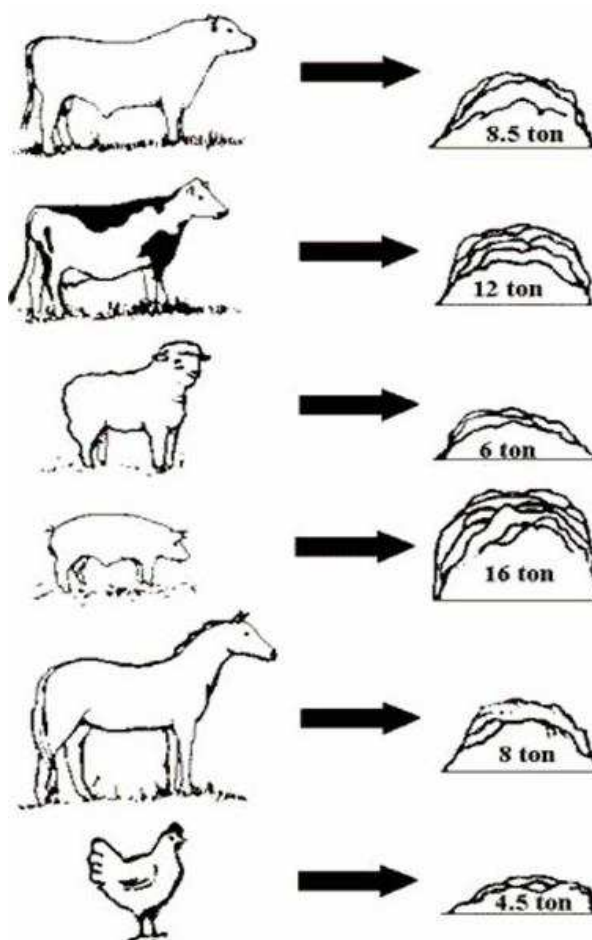


Figura 01 Tonelada de esterco (sem cama) produzido por ano por 450 kg de peso vivo. Fonte: Ensminger (1990) citado por LUCAS JR (2005).

Tabela 01 Produção diária de resíduos líquidos e esterco de diversos animais

Resíduo	Umidade	Suíno	Gado de Corte	Gado de Leite	Frango de Corte	Ovinos
Líquido	% dia (função do peso vivo)	5,1	4,6	9,4	6,6	3,6
Sólido	Kg.animal.dia ⁻¹	2,3 - 2,5	10 - 15	10 - 15	0,12 - 0,18	0,5 - 0,9

Fonte: KONZEN,1980; OLIVEIRA , 1993; adaptado por SOLOMON 2007.

Tabela 02 Quantidade de rejeitos, para produção de 1 m³ de biogás

Matéria Prima	Quantidade (kg/m ³ de biogás)
Esterco fresco de bovinos	25
Esterco seco de galinhas	2,3
Resíduo seco de vegetais	2,5
Esterco seco de suíno	2,86

Fonte: Castonón, 2002 citado por SALOMON 2007.

Tabela 03 Indicadores de conversão em metano, para diferentes fontes de resíduos orgânicos

Resíduo Orgânico	Unidade	Indicadores	Fonte
Vinhaça	m ³ CH ₄ .m ⁻¹ vinhaça	14,23	JOHANSSON, 1993
Resíduo de ETE's	m ³ CH ₄ .kg ⁻¹ DBO ₅	0,03	VIEIRA et al., 2002
Dejetos de bovinos	m ³ CH ₄ .kg ⁻¹	0,04	CASTANÓN, 2002
Dejetos de suínos	m ³ CH ₄ .kg ⁻¹	0,35	CASTANÓN, 2002

De acordo com DIESEL et.al. (2002), a quantidade total de esterco produzida por um suíno varia de acordo com o seu desenvolvimento ponderal, mas apresenta valores decrescentes de 8,5 a 4,9% em relação a seu peso vivo/dia, para a faixa de 15 a 100 kg. Cada suíno adulto produz em média 0,007 – 0,008 m³ de dejetos líquidos/dia ou 0,21 - 0,24m³ de dejetos por mês. A Tabela 04 representa a produção diária de dejetos de suínos para diversas categorias. A composição dos dejetos de suínos está representada na Tabela 05.

Segundo PERDOMO et al., (1999), a produção de suínos acarreta, também, um outro tipo de poluição, que é aquela associada ao problema do odor desagradável dos dejetos. Isto ocorre devido à evaporação dos compostos voláteis, que causam efeitos prejudiciais ao bem estar humano e animal. Os contaminantes do ar mais comuns nos dejetos são: amônia, metano, ácidos graxos voláteis, H₂S, N₂O, etanol, propanol, dimetil sulfídro e carbonosulfídro. A emissão de gases pode causar graves prejuízos nas vias respiratórias do homem e animais, bem como a formação de chuva ácida através de descargas de amônia na atmosfera, além de contribuírem para o aquecimento global da terra.

Tabela 04 Produção diária de dejetos para diversas categorias

Categoria	Esterco (kg.dia ⁻¹)	Esterco + Urina (kg.dia ⁻¹)	Dejeto Líquido (L.dia ⁻¹)	Estrutura para estocagem (m ³ .animal ⁻¹ .mês ⁻¹)	
				Esterco + Urina	Dejeto líquido
25 – 100 kg	2,3	4,9	7,0	0,16	0,25
Porcas de reposição e gestantes	3,6	11,0	10,0	0,34	0,48
Porcas em lactação com leitões	6,4	18,0	27,0	0,52	0,81
Macho	3,0	6,0	9,0	0,18	0,28
Leitões	0,35	0,95	1,40	0,04	0,05
Média	2,35	5,80	8,60	0,17	0,27

Fonte: adaptado de TECPAR, (2002).

Tabela 05 Características químicas e físicas dos dejetos de suínos produzidos em uma unidade de crescimento e terminação manejada em fossa de retenção

Parâmetros	Mínimo	Máximo	Média
	-----mg.L ⁻¹ -----		
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	11530	38448	25543
Sólidos Totais	12697	49432	22399
Sólidos Fixos	4268	10408	6010
Sólidos Voláteis	8429	39024	16389
Nitrogênio Total	1660	3710	2374
Fósforo Total	320	1180	578
Potássio Total	260	1140	536

Fonte : SILVA, (1996)

Local: Sistema de produção de suínos da EMBRAPA suínos e aves

Diante do exposto, verifica-se o potencial energético dos dejetos e a necessidade de um estudo mais detalhado do processo de purificação do biogás a baixo custo, para fins de utilizá-lo como fonte energética em motores de combustão interna.

2. REFERÊNCIAS

- 1) ASSIS, F.O (2004). **Bacia hidrográfica do rio quilombo: dejetos de suínos e impactos ambientais.** *Revista RAEGA*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, n.8, p. 107-122.
- 2) BECK, A.M. (2007). O biogás de suínos como alternativa energética sustentável. **In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. A energia que move a produção: um dialogo sobre integração projeto e sustentabilidade.** Foz do Iguaçu-PR.
- 3) CASTANÓN, N.J.B. (2002). **Biogás, originado a partir dos rejeitos rurais.** Trabalho apresentado na disciplina: Biomassa como Fonte de Energia - Conversão e utilização, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo.
- 4) DIESEL, R.; MIRANDA, C.R.; PERDOMO, C.C., (2002). **Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos.** Boletim Informativo de Pesquisa-Embrapa Suínos e Aves e Extensão. EMATER/RS, ANO 10 BIPERS nº 14.
- 5) FONSECA, F.S.T.; ARAÚJO, A.R.A.; HENDGES, T.L. (2009) **Análise de viabilidade econômica de biodigestores na atividade suinícola na cidade de Balsas-MA: um estudo de caso** In: APRESENTAÇÃO ORAL-AGROPECUÁRIA, MEIO-AMBIENTE, E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Porto Alegre-RS.
- 6) GAMA, M. L. S. (2003). **Planejamento e gestão do tratamento de dejetos suínos no distrito federal: Aplicação de instrumentos de avaliação multicriterial.** (Dissertação de mestrado em planejamento e gestão ambiental) Universidade Católica de Brasília, Brasília-DF, p.101
- 7) GRZYBOWSKI, N. (2005). **Créditos de carbono & suinocultura gestão para desenvolvimento sustentável.** In: ENCONTRO DO INDEPENDENTES, Ijuí-RS.
- 8) HARDOIM, P.C; GONÇALVES, A.D.M.A. (2003). Avaliação do potencial do emprego do biogás nos equipamentos utilizados em sistemas de produção de leite. **In: ENCONTRO DE ENERGIA NOMEIO RURAL.** Lavras-MG.
- 9) JOHANSSON, T. B.; KELLY, H., REDDY; A. K. N.; WILLIAMS, R. H., (1993). *Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity.* **Island Press**, Washington, p.1160
- 10) LELLIS, M. M (2007) **Fontes alternativas de energia elétrica no contexto da matriz energética brasileira: meio ambiente, mercado e aspectos jurídicos.** (Dissertação de mestrado em engenharia da energia). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá-MG, 134p.
- 11) LUCAS JR. J.(2005). Laminados de PVC – Solução para biodigestores. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DO PVC. Anais ...São Paulo: São Paulo 2005.** Disponível em: < <http://www.institutodopvc.org/congresso/>>. Acesso em: 05. fev. 2007.
- 12) PERDOMO, C. C.; COSTA, R. R. H; MEDRI, W.; MIRANDA, C. R. (1999). **Dimensionamento de sistemas de tratamento (decantador de lagoas) e utilização de dejetos suínos.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 5 p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico, 234).
- 13) SALOMON K.R, (2007). **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade.** (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá, 247 p.
- 14) SILVA, F. C. M. (1996). **Tratamento dos dejetos suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada.** (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 115 p.

- 15) TECPAR - INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ. Disponível em: <<http://www.tecpar.br>>. Acesso em agosto de 2010.
- 16) VIEIRA, S.M. M.; SILVA, J.W., (2002). **Primeiro inventário brasileiro sobre emissões antrópicas de gases do efeito estufa**. Relatório de Referência - emissão de metano no tratamento e na disposição de resíduos no Brasil. CETESB, 86 p.

17)

CAPITULO 01

REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA
FERMENTAÇÃO ANAÉROBIA DE DEJETOS DE SUÍNOS

1. INTRODUÇÃO

A procura por novas fontes de energia sugere o biogás como um meio de prover hidrogênio para operação de células a combustível. Entretanto, ele necessita ser purificado antes de ser utilizado, uma vez que contém enxofre na forma de H_2S , que é um gás com odor fétido, tóxico e corrosivo (YUAN e BANDOSZ, 2007).

Atualmente, poucas são as alternativas de purificação de biogás disponíveis no mercado. O desenvolvimento de tecnologias e, ou processos para prover o seu aproveitamento podem contribuir com a disseminação de seu uso no Brasil, além de ser uma alternativa interessante para empresas que queiram produzir e difundir sistemas de purificação de biogás.

No Brasil, o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia (Proinfa), criado com base na Lei nº 10.438/02 (BRASIL, 2002), tem como objetivo o aumento da participação da energia elétrica gerada por produtores independentes autônomos a partir de fontes eólica, pequenas centrais hidrelétricas (PCH's) e biomassa no sistema interligado nacional. Abre-se, portanto, uma oportunidade para sistemas de geração de energia elétrica, utilizando biogás como fonte primária de energia.

O modelo energético brasileiro recomenda a diversificação de fontes energéticas, sob a premissa da existência de tecnologia disponível no País. Também, neste enfoque, a Agenda 21 da Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente estabelece como meta a substituição de 20% das fontes energéticas atuais por renováveis até o ano 2000 e 50% até o ano 2020. Segundo o relatório do IPCC (1996), a concentração de metano aumentou em 1060 ppb desde 1750. Esse número representa um aumento de 151% do total de emissões de metano no mundo, sendo que mais da metade deste percentual é de origem antropogênica.

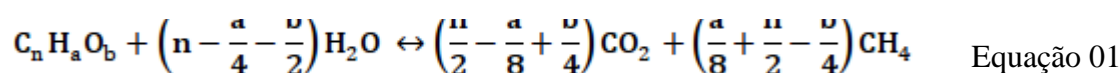
Atendendo a estas premissas, SOUZA et al. (2004) afirmam que o meio rural pode se destacar para fins energéticos por meio do processo de digestão anaeróbia de resíduos agrícolas. Desta forma a produção do biogás purificado (com remoção de H_2S e CO_2) resulta em um gás combustível com, aproximadamente, 95% de metano.

2. REVISÃO DE LITERATURA

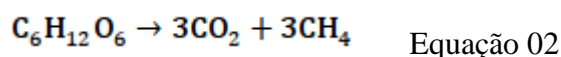
2.1. A digestão anaeróbia de dejetos

A decomposição é um processo de oxidação biológica que pode ser realizado em presença de oxigênio livre ou na sua ausência. Na presença de O₂, a oxidação realizada é completa. Sendo assim, a molécula orgânica é totalmente quebrada, cedendo toda sua energia potencial disponível e formando como produto carbonáceo final o CO₂, desprovido de energia útil. Já nas reações anaeróbias, a oxidação é apenas parcial, levando à formação de produtos carbonáceos finais, tais como CH₄, álcoois ou ácidos graxos, ainda com energia potencial disponível (SUBTIL, 2007).

A formação de metano e gás carbônico se dá segundo a equação de Busweel e Mueller, da seguinte forma, segundo a Equação 01 e Equação 02.



Tomando como exemplo a molécula de glicose (C₆H₁₂O₆), para uma reação com ausência de oxigênio seria:



Efluentes líquidos contendo sulfeto são gerados por inúmeras atividades industriais, além de efluentes de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias. O sulfeto pode ser oxidado, empregando-se sistemas de aeração não catalisados ou biocatalisados, eletroquimicamente ou quimicamente, utilizando-se cloro, ozônio, permanganato de potássio ou peróxido de hidrogênio, com produção de enxofre elementar, tiosulfato ou sulfato, dependendo do pH. Outros métodos considerados convenientes para remoção de sulfeto são: o borbulhamento do H₂S, também chamado de stripping e a precipitação com íons metálicos. Entretanto, os consumos de substâncias e de energia, além da geração de resíduos, constituem em desvantagens para a utilização desses processos (LENS et al., 1998).

Para maior compreensão das reações bioquímicas envolvidas no processo de tratamento biológico anaeróbico, este foi dividido simplificadamente nas seguintes etapas (Figura 02): hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese, sendo a última etapa a de maior interesse deste trabalho.

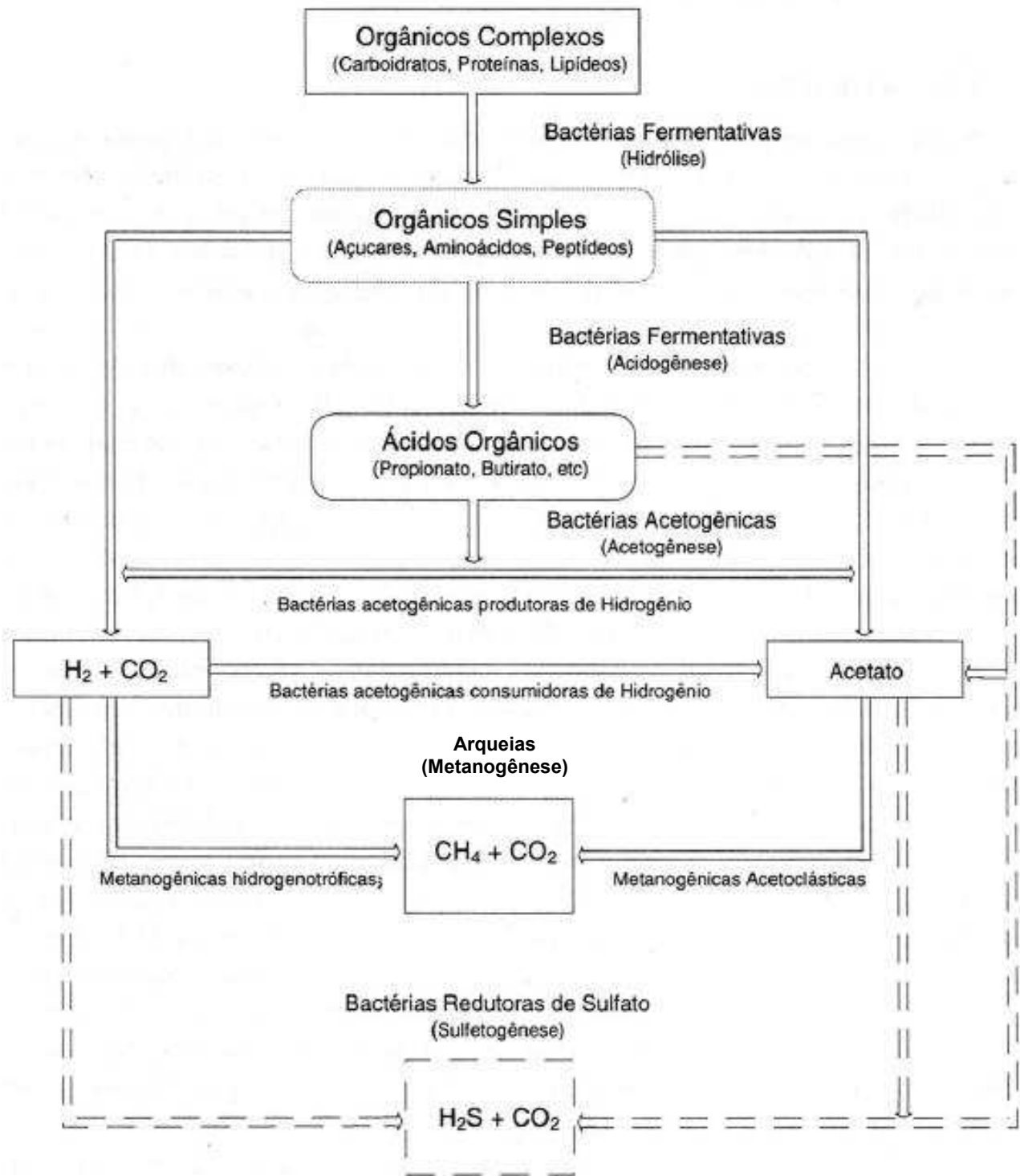


Figura 02 Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato. Fonte: CHERNICHARO (2007).

Hidrólise □ Uma vez que as bactérias não são capazes de assimilar matéria orgânica particulada, a matéria orgânica complexa é transformada em compostos solúveis mais simples (menor massa molar), através de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias fermentativas. Os aminoácidos são formados pela hidrólise das proteínas, enquanto que os carboidratos são hidrolisados em açúcares simples e os lipídios solúveis em ácidos graxos. Os fatores que afetam o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado são: temperatura operacional do reator, tempo de residência do substrato, tamanho da população bacteriana, pH (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

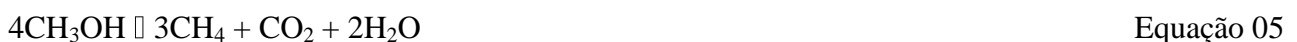
Acidogênese □ Os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são assimilados nas células das bactérias fermentativas e convertidos em compostos orgânicos simples, ácidos, álcoois e compostos minerais. Os principais produtos formados são ácido propiônico, ácido butírico, ácido acético, ácido láctico, ácido valérico, dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂) e novas células microbianas. Em virtude da grande quantidade de ácidos gerados, essa etapa é denominada fase ácida. A fermentação acidogênica é efetuada por um diverso grupo de bactérias, em que a maioria é anaeróbia estrita. No entanto, cerca de 1% consiste de bactérias facultativas que podem oxidar o substrato orgânico por via oxidativa. Isso é particularmente importante, uma vez que os microorganismos estritos devem ser protegidos contra a exposição ao oxigênio eventualmente presente no meio (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994).

Segundo OLIVA (1997), a população acidogênica é a maior dentre as populações presente na digestão anaeróbia e consiste em cerca de 90% da população total dos digestores.

Acetanogênese □ Os produtos formados na acidogênese são transformados em substratos apropriados para as metanogênicas, acetato, H₂ e CO₂. No mínimo 50% da matéria orgânica carbonácea biodegradável é transformada em propionato e butirato, que são convertidos a acetato e hidrogênio pelas bactérias acetogênicas (CHERNICHARO, 2007). Cerca de 70% da demanda química de oxigênio-DQO originalmente presente se converte em ácido acético (VAN HAANDEL;LETTINGA, 1994). Poucos estudos foram realizados visando identificar bactérias do grupo das acetogênicas. Esse grupo é provavelmente composto de muitas espécies bacterianas, possuindo diferentes fontes de energia.

Metanogênese □ As Arqueias Metanogênicas (AM) são as responsáveis por esta etapa do processo de digestão anaeróbia, sendo que esses microrganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional.

Segundo OLIVA (1997), 70% do metano produzido em um reator é produto da degradação do acetato pelas metanogênicas acetotróficas. Nesse processo, o grupo carboxila do acetato é convertido em CO₂ e o grupo metil incorporado como metano. Ainda segundo este autor, o segundo grupo das metanogênicas, chamadas hidrogenotróficas é aquele capaz de produzir metano a partir de H₂ e CO₂, de acordo com a Equação 03, Equação 04, Equação 05, Equação 06 e Equação 07.



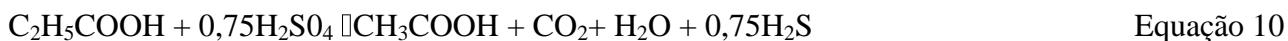
Conforme mostram as equações 03 a 07, grande parte da energia acumulada nas ligações químicas, disponível no substrato, é transformada em metano que é liberado para fase gasosa e não mais utilizado como fonte de energia pelos microrganismos. Além dessas quatro etapas descritas anteriormente, o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma quinta fase, dependendo da composição química do despejo a ser tratado. Águas residuárias que contenham compostos de enxofre são submetidos à fase sulfetogênese, ou seja, redução de sulfato e formação de sulfeto.

Sulfetogênese □ Os reatores para tratamento anaeróbio de águas residuárias contêm ecossistemas complexos nos quais há numerosas espécies de microrganismos. Em tais culturas mistas, com a presença de sulfato na água residuária, muitos dos compostos intermediários, formados através das rotas metabólicas, passam a ser utilizados pelas Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), provocando uma alteração das rotas metabólicas no digestor anaeróbio (Figura 02) (CHERNICHARO, 2007).

O processo de redução global do sulfato, segundo GIBERT et al. (2002), pode ser representado pela Equação 08, onde CH₂O representa um composto orgânico.



Segundo KALYUZHNYI et al. (1998), a extensão das seqüências de reações para o processo de redução de sulfato, pode ser feita pela incorporação das seguintes equações:



Assim, de acordo com o esquema estequiométrico proposto, o processo de redução de sulfato ocorre com quatro diferentes substratos orgânicos: a equação 09, 10, 11 e 12 representam o butirato, o propionato, o acetato, e o hidrogênio, respectivamente.

2.2. O biogás

O biogás é um gás resultante da fermentação da matéria orgânica, feita por microorganismos na ausência de oxigênio. Este processo ocorre, basicamente, dentro de uma câmara fechada (biodigestor), onde o dejetos é degradado e o gás (biogás) resultante desta oxidação anaeróbia é canalizado e empregado nos mais diversos fins, tais como, aquecimento e geração de energia elétrica.

O metano, principal componente do biogás, não tem cheiro, cor ou sabor, porém os gases compostos por enxofre, presentes no biogás, possuem odor fétido. A composição típica do biogás de dejetos de suinocultura está representada na Tabela 06.

Tabela 06 Composição típica do biogás de dejetos de suinocultura

GÁS	SÍMBOLO	% NO BIOGÁS
Metano	CH ₄	50 a 80%
Dióxido de Carbono	CO ₂	20 a 40%
Hidrogênio	H ₂	1 a 3%
Nitrogênio	N ₂	0.5 a 3%
Sulfeto de Hidrogênio e Outros	H ₂ S, CO, NH ₃	1 a 5%

Fonte: LA FARGE (1979), PINHEIRO (1999), CCE (2000) e SOUZA (2004).

Esta composição confere ao biogás um poder calorífico aproximado de 23.000 kJ.m⁻³, o qual pode ser usado como fonte energética em propriedades rurais. Entretanto, o metano puro, em condições de pressão de 101,325 kPa e temperatura de 0 °C, possui poder calorífico equivalente a 35.638 kJ.m⁻³. O biogás, com teor de metano variando entre 50% e 80%, possui poder calorífico inferior, entre 17.880 e 28.840 kJ.m⁻³. Assim, cada 10% de CO₂ na mistura gasosa de biogás corresponde a, aproximadamente, 3.600 kJ.m⁻³ a menos em seu poder calorífico (CCE, 2000).

Para efeito de cálculos, o Ministério de Minas e Energia utiliza o poder calorífico médio equivalente a 19.800 kJ.m⁻³ de biogás. Entretanto, dependendo da eficiência do processo de biodigestão, influenciado por fatores, como carga orgânica, concentração de nutrientes, concentração de sólidos, pH, relação DQO/SO₄⁻², temperatura e pressão, durante a fermentação, o biogás pode conter mais ou menos metano.

Biodigestores de tratamento de águas residuárias são ecossistemas muito complexos que contém muitas espécies microbianas. Em tais culturas mistas, as BRS competem na presença de sulfato com Arquéias metanogênicas e bactérias produtoras de hidrogênio, por substratos

disponíveis. Entretanto, essa competição está relacionada aos valores de pH do meio e à relação da concentração de matéria orgânica (DQO) e sulfato, na água residuária (LENS et al., 1998). A consequência desta competição determinará o grau de produção de biogás (sulfeto de hidrogênio e metano).

SOUZA et al. (2008) avaliaram o potencial de produção de biogás de dejetos de suínos e mais especificamente, a produção de metano. Os maiores valores de produção de metano foram observados no tempo de retenção hidráulica de 10 dias à temperatura de 40°C, nos biodigestores com agitação do substrato, com produção de 0,0014 m³ de CH₄ por 0,001 m³ de volume útil do biodigestor por dia.

2.3. Biodigestor tubular “plug-flow”

O uso de biodigestores pelos povos orientais é uma técnica bastante conhecida e antiga. Os modelos de biodigestores mais difundidos no mundo são o chinês, indiano e recentemente o modelo tubular “plug-flow”.

O primeiro registro do uso de biodigestores tubulares foi na África do Sul, em 1957, operando a 35°C, com tempo de retenção hidráulica de 40 dias e cargas orgânicas de 3,4 kg de sólidos totais por m³ (GUNNERSON et al., 1989). Nos Estados Unidos, o sistema foi estudado por pesquisadores da Universidade de Cornell. Em uma comparação entre um biodigestor tubular e um biodigestor de mistura completa, ambos com 38 m³, e operando com dejetos de bovinocultura de leite, com 12,9% de sólidos totais, foram obtidas produções específicas de 1,26 e de 1,13 m³ de biogás por m³ de reator por dia (HAYES et al., 1979).

Os biodigestores tubulares, conhecidos também como digestores plug-flow (seu nome em inglês), geralmente possuem uma relação largura:comprimento, igual ou superior a 1:5, de acordo com a Figura 03



Figura 03 Ilustração de um biodigestor tubular “plug-flow”.

Segundo o Biogás Handbook (EPA, 2003), os biodigestores plug-flow são retangulares, construídos abaixo do nível do solo e operam com tempos de retenção de mais de 15 dias. Nos Estados Unidos, admite-se o uso deste tipo de digestores apenas para dejetos de bovinocultura de leite, operando com teores de sólidos entre 11 e 13%. Mesmo com estas restrições, nas condições americanas, este tipo de biodigestor tem um alto índice de insucesso. De um total de 30 digestores tubulares implantados desde 1980, em 1995 somente 9 continuavam operacionais, configurando um índice de insucesso de 77%. Entre as razões apontadas para este insucesso, a principal foi falha de projeto, por desconhecimento das características hidráulicas do modelo. Dos biodigestores tubulares implantados nos Estados Unidos, 19 eram de um só projetista e, destes, 90% falharam. Outra causa importante mencionada foi a formação de crosta, pois os biodigestores tubulares, conceitualmente, não admitem mistura, pelo menos no sentido longitudinal (EPA, 2003).

Na Alemanha, são comuns sistemas tubulares com agitadores mecânicos destinados a quebrar a crosta e uniformizar a biomassa, sendo a agitação realizada apenas em sentido transversal e em geral com baixa rotação (SCHULTZ, 1996). Os biodigestores tubulares também têm sido utilizados em associação com vários sistemas de aquecimento e agitação, como sistemas com eixos longitudinais equipados com pás que fazem uma mistura apenas no sentido lateral (BAERING, 2001; SCHULTZ, 1996; MAURER e WINKLER, 1980).

Segundo KUCZMAN (2002), no Brasil, na região oeste do Paraná, os biodigestores tubulares passaram a ser utilizados no início da década de 80, e foram adaptados às condições locais por Johann Reichl. Após anos de experimentação prática com este modelo, foram incorporadas uma série de inovações para aumentar sua eficiência. KUCZMAN (2002a) cita como vantagens do biodigestor tubular tipo Reichl, também conhecido como biodigestor solar de manta plástica, o baixo custo de implantação, a utilização eficiente da energia solar, captada pela manta plástica negra e incorporada na biomassa pelo agitador cinético.

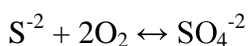
A região oeste do Paraná apresenta um alto potencial para uso dos biodigestores anaeróbios, pela alta concentração de suínos, aves e bovinos de leite, cujos resíduos podem ser tratados com sucesso para produzir biogás e biofertilizante (FEIDEN, 2002). Também as águas residuárias de feculárias mostram um elevado potencial para uso em biodigestores anaeróbios (FEIDEN e CEREDA, 2003). A utilização dos biodigestores tubulares é eficiente, tanto para o tratamento dos resíduos suinícolas como para geração do calor e eletricidade. Um dos exemplos do uso integrado da energia é o caso da Granja Marujo, no município de Castro, onde 500 m³ de biogás gerados por um biodigestor tubular são utilizados para geração de calor, para secagem de grãos e produção de energia elétrica para uso na granja (REICHL, 2004).

Muitas vezes o consumo de biogás é distante do ponto de produção. Neste caso, gasodutos a baixa pressão podem levar o gás gerado a pontos situados a quilômetros de distância. É o caso da Lactícínios Bombardelli, no município de Toledo-PR, que transporta o biogás gerado no biodigestor tubular situado na granja de suínos, por uma distância de 2 km, até a unidade de pasteurização de leite, num volume de 60 m³ por hora (FEIDEN e CEREDA, 2002). Em Uberlândia-MG, a fazenda Água Limpa gera biogás através de biodigestores tubulares em uma área da fazenda e transporta o biogás gerado por um gasoduto de baixa pressão, a uma distância de 11 km, onde gera energia elétrica para movimentar a agroindústria e a produção de ração da fazenda (REICHL, 2003).

2.4. Influência da relação DQO/SO₄⁻²

A presença de sulfato numa água residuária provoca uma alteração das rotas metabólicas na digestão anaeróbia, em virtude de uma competição por substrato, que se estabelece entre as bactérias sulforetadoras e os microorganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos. Dessa forma dois produtos finais passam a ser formados: metano (por meio das metanogênicas) e sulfeto (por meio da redução de sulfato). A magnitude dessa competição está relacionada a uma série de aspectos, particularmente o pH e a relação DQO/SO₄⁻² na água residuária (LETTINGA, 1995 e VISSER, 1995 citados por CHERNICHARO, 2007).

A quantidade de DQO removida pela sulfetogênese pode ser estimada pela Equação 13, pois um mol de oxigênio pode receber quatro moles de elétrons, o que significa que a capacidade de receber elétrons por 1 mol de SO₄⁻² equivale a capacidade de 2 moles de O₂, desta maneira, a cada 96 g SO₄⁻² da água residuária, são consumidos 64 g DQO (razão 1,5 SO₄⁻² ⇌ 1,0 DQO, ou seja, DQO/SO₄⁻² de aproximadamente 0,67).



Equação 13

Isto significa que em águas residuárias com relação DQO/SO₄⁻² de 0,67, teoricamente há sulfato suficiente disponível para remover completamente a matéria orgânica (DQO), via sulfetogênese. Para relação DQO/SO₄⁻² menor que 0,67, a quantidade de matéria orgânica é insuficiente para a completa redução de sulfato presente no meio e deve ser adicionada fonte externa de carbono se a remoção de sulfato é o objetivo do tratamento. Caso contrário, para águas residuárias com relação DQO/SO₄⁻², maiores do que 0,67, a completa remoção de matéria orgânica somente pode ser alcançada se, além da redução de sulfato também ocorrer a metanogênese (LENS et al., 1998).

Na prática, uma inibição mais acentuada das arqueias metanogênicas só ocorre quando a relação DQO/SO₄⁻² é inferior a 7, mas com uma forte dependência de pH. Para elevadas relações

DQO/SO₄⁻² maiores que 10, grande parte do H₂S produzido será removido da fase líquida, em função da maior produção de biogás, diminuindo seu efeito inibitório na massa líquida; entretanto, parte do H₂S produzido passa para a fase gasosa (biogás), podendo causar problema de corrosão e mau cheiro (CHERNICHARO, 2008).

Em reatores anaeróbios operados com excesso de sulfato, as BRS têm sido as espécies predominantes e efetivamente competem com as arqueias metanogênicas (ALPHENAAR et al., 1993; VISSER et al., 1996). Em reatores limitados por sulfato, as rotas de degradação de compostos orgânicos tornam-se muito complexas (O'REILLY e COLLERAN, 2006). Além da competição entre BRS e os consórcios sintróficos por substratos disponíveis, as BRS também competem, entre elas, pelo sulfato disponível (OUDE ELFERINK et al., 1999).

Reatores anaeróbios com elevada capacidade de retenção de biomassa, tais como os reatores UASB e filtros anaeróbios, podem tolerar níveis elevados de sulfetos, da ordem de 170 mg H₂S.L⁻¹ (SPEECE, 1996) ou 180 a 200 mg H₂S.L⁻¹ (VISSER et al., 1996). Entretanto, HIRASAWA (2007) avaliando a metanogênese e sulfetogênese na presença de oxigênio, sob diferentes relações etanol/sulfato utilizando técnicas de biologia molecular, observou que as BRS e arqueias metanogênicas não foram inibidas pelas concentrações de sulfeto produzidas, em nenhuma das relações DQO/SO₄⁻² estudadas, nas quais as concentrações de sólidos dissolvidos totais-SDT variaram de 44 a 96 mg.L⁻¹.

SUBTIL (2007) relata que antigamente considerava-se que uma relação DQO/SO₄⁻² maior que 10 fosse um pré-requisito para o sucesso do tratamento anaeróbio, pois acreditava-se que relações mais baixas seriam prejudiciais à metanogênese, porque produziam concentrações excessivas de sulfeto no reator. Entretanto, HILTON e ARCHER (1988) e MÉNDEZ et al. (1989) relataram sobre tratamentos bem sucedidos sob relações DQO/SO₄⁻² de 8, 5 e 3, respectivamente.

HILTON e OLESZKIEWICZ (1998) demonstraram a importância da relação DQO/SO₄⁻², e observaram que, sob valores maiores que 1,6, o lactato foi degradado principalmente por via metanogênica, enquanto que, sob valores menores que 1,6, a sulfetogênese tornou-se o processo dominante. De fato, as Arqueias Metanogênicas Acetotróficas (BMA) predominam nas relações DQO/SO₄⁻² que excedem a 2,7, ao passo que as Bactérias Redutoras de Sulfato Acetotróficas (BRSA) tornam-se os organismos predominantes nas relações DQO/SO₄⁻², abaixo de 1,7 (CHOI e RIM, 1991). Em relações DQO/SO₄⁻² intermediárias (entre 1,7 e 2,7), as BMA e as BRSA competem entre si ativamente, pelos substratos disponíveis (SUBTIL, 2007).

O'REILLY e COLLERAN (2006) estudaram o efeito de diferentes relações DQO/SO₄⁻² (16, 8, 4 e 2) nas interações sintróficas e competitivas entre os grupos microbianos, e observaram que nenhum substrato foi completamente degradado por BRS, metanogênicas ou acetogênicas. Entretanto, na relação DQO/SO₄⁻² de 2, houve evidências de que acetato e hidrogênio foram utilizados principalmente pelas metanogênicas, enquanto que, propionato foi substrato preferencial das BRS. As arqueias metanogênicas hidrogenotróficas foram responsáveis pela utilização de H₂ no lodo granulado para a relação DQO/SO₄⁻² de 16.

2.5. Redução do sulfato

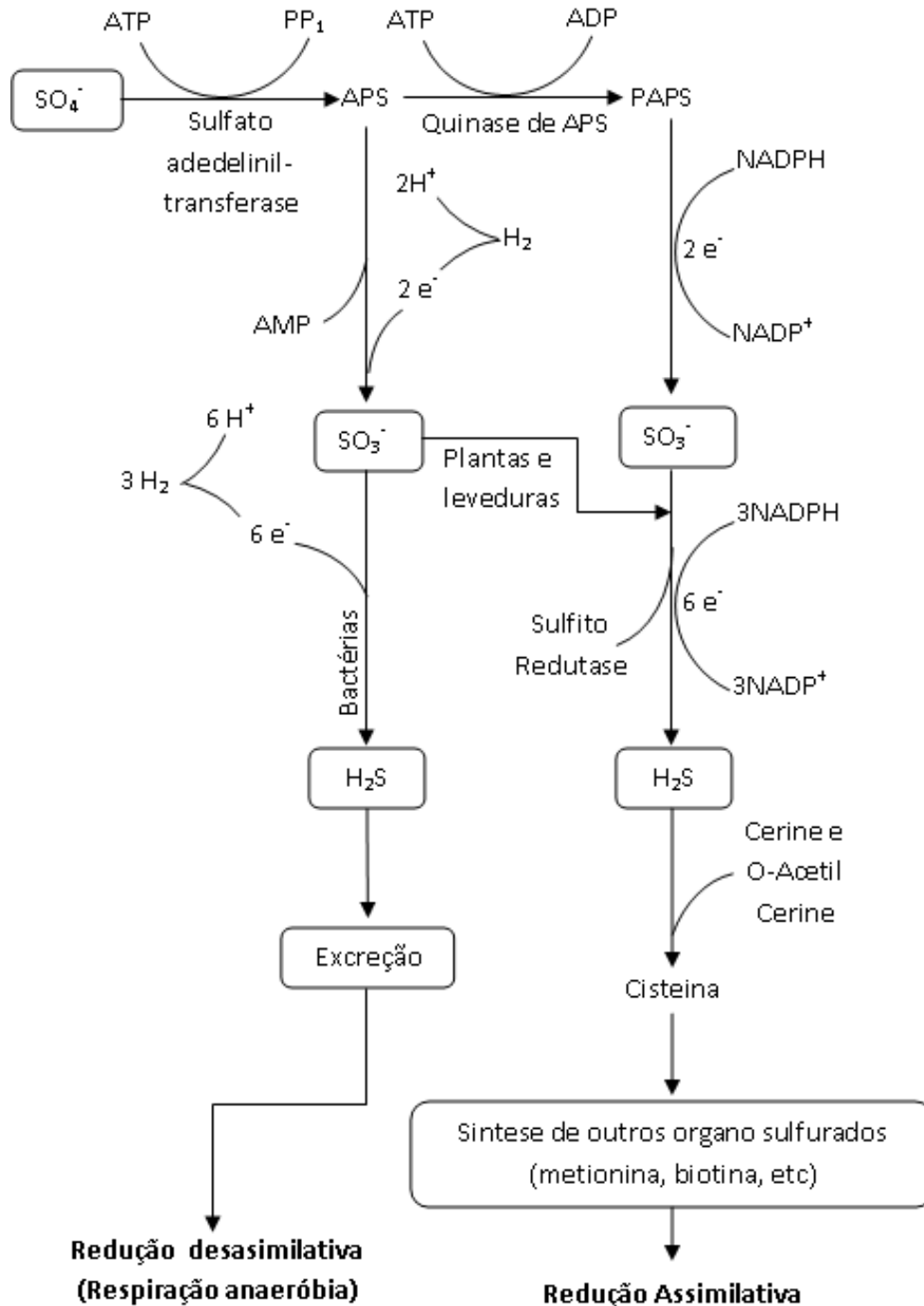
Sulfetos são produzidos pela assimilação e desassimilação da redução do sulfato. A seguir estão descritas a duas principais rotas de redução do sulfato.

2.5.1. Redução do sulfato assimilatória

Diversos organismos, incluindo plantas superiores, algas, fungos e muitos procariontes, utilizam SO₄⁻² como fonte de enxofre para síntese celular, realizando a redução assimilativa do íon sulfato. Nesse processo, o sulfeto gerado é imediatamente convertido a enxofre orgânico na forma de aminoácidos. O H₂S pode resultar da decomposição anaeróbia pela bactéria proteolítica (ex. Clostridia, Vellionella) da matéria orgânica contendo aminoácidos de enxofre (S), tais como metionina, cisteína e cistina (BOWKER, 2000 e BITTON, 2005).

2.5.2. Redução do sulfato desassimilatória

A redução desassimilatória do sulfato é a mais importante fonte de H_2S em águas residuárias e em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários. Essa redução é realizada por microorganismos considerados anaeróbios estritos: as BRS. A redução desassimilativa do íon sulfato é o processo por meio do qual o sulfeto é excretado para o ambiente, ou seja, não é totalmente utilizado na síntese celular (Figura 04). O processo de redução de sulfato a sulfeto ocorre por meio de oito moles de elétrons do doador (por exemplo, H_2 , ácidos graxos, etanol) por mol de sulfato.



APS = Adenosina 5 Fosfosulfato

PAPS = Fosfoadenosina 5 fosfosulfato

Figura 04 Síntese celular assimilativa e desassimilativa de enxofre Fonte: FUENTES e MASSOL-DEYÁ. (2002).

2.5.3. Bactérias redutoras de sulfato

As Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) representam um grupo heterogêneo, compreendendo o domínio das bactérias e o das arqueas. Por isso, alguns autores as classificam como procariontes redutores de sulfato (HANSEN, 1994). A classificação desses microorganismos atualmente baseia-se em análise de seqüência de 16S rRNA. Este método é normalmente relevante para a definição refinada do táxon, gênero e espécies de microorganismos redutores de sulfato (RABUS et al., 2000).

Segundo RABUS et al. (2000), as BRS se agrupam em três principais linhagens: a subclasse Delta das Proteobactérias, com mais de vinte e cinco gêneros, as bactérias Gram-positivas como os gêneros *Desulfotomaculum* e *Desulfosporosinus*, e a divisão formada pelas *Thermodesulfobacterium* e *Thermodesulfovibrio*.

A característica principal das BRS é a utilização do sulfato como aceptor final de elétrons, reduzindo-o a sulfeto. No entanto, algumas poucas espécies, por exemplo, a *Desulfuromonas acetoxidans*, em vez de reduzir o sulfato, reduz o enxofre a sulfeto. Nesse caso, segundo HAMILTON (1985), como a produção de sulfeto é o evento mais significante em termos da ecologia dessa bactéria, sugere-se que é mais correto referenciar esta bactéria específica como geradora de sulfeto ou sulfetogênica.

Na ausência de um aceptor de elétrons, as BRS são capazes de crescer mediante uma reação acetogênica ou fermentativa, usando piruvato, lactato ou etanol como substratos orgânicos. Em culturas mistas, as BRS passam a competir com outras bactérias por substratos comuns. Em geral, a competição de substrato em sistemas anaeróbios é possível em 3 níveis: entre BRS e bactérias fermentativas (acidogênese) por açúcar e aminoácidos; entre BRS e Bactérias Acetanogênicas (BA) por substratos sintróficos, como ácidos graxos voláteis e etanol, e entre BRS e Bactérias Metanogênicas (BM) por substratos metanogênicos diretos (acetato e hidrogênio). A importância desta competição determina o grau de produção de metano e sulfeto, sendo um dos fatores chave para essa competição a relação DQO/SO_4^{-2} (LENS et al., 1998).

De acordo com HULSHOFF POL et al. (2001), em ambientes onde o sulfato está presente, as BRS irão competir contra o consórcio metanogênico, por substratos comuns como hidrogênio, acetato e metanol. Comparadas às metanogênicas, as BRS são muito mais versáteis. Compostos como propionato e butirato, os quais requerem consórcios sintróficos em ambientes metanogênicos, podem ser degradados discretamente por espécies simples de BRS. As propriedades cinéticas das BRS, BM e BA, podem ser usadas para prever as conseqüências da competição por estes substratos comuns (LOVLEY; PHILLIPS, 1994).

HULSHOFF POL et al. (2001) afirmam que, em bioreatores anaeróbios, geralmente as *Methanosaeta* sp. são consideradas as mais importantes arqueias metanogênicas acetoclásticas. Estas têm uma afinidade pelo acetato, mais elevada que a *Methanosarcina* sp.; seu K_s está em torno de 0,4 mM (JETTEN et al., 1992). Duas espécies de BRS abundantes e degradadoras de acetato, *Desulfohabdus amnigenus* e *Desulfobacca acetoxidans*, possuem propriedades cinéticas apenas ligeiramente melhores do que as *Methanosaeta* sp. (OUDE ELFERINK et al., 1999).

Reunindo-se as informações cinéticas, possivelmente a taxa de crescimento das BRS degradadoras de acetato seja apenas ligeiramente maior do que as BM. Portanto, pode-se esperar que o número de células inicial relativo afete o resultado dos experimentos de competição (OMIL et al., 1997).

Quando bioreatores metanogênicos são alimentados com sulfato, as poucas BRS degradadoras de acetato iniciais têm de competir contra imensos números de espécies de *Methanosaeta* acetoclásticas.

VISSER et al. (1996) simulou a competição entre as M e BRS com um valor de K_s para acetato, de 0,08 e 0,4 mM, respectivamente, e diferentes relações iniciais de microrganismos. Iniciando com uma relação de M/BRS, de 104, já seria necessário um ano para que o número de BRS degradadoras de acetato e o número de BM degradadoras de acetato se tornassem o mesmo.

Contudo, os experimentos de VISSER (1996), em reatores UASB, por um período longo, mostraram que as BRS são capazes de vencer a competição.

KALYUZHNYI et al. (1997) estudaram a redução de sulfato em reator UASB, utilizando o etanol como doador de elétron. Os resultados destes autores demonstraram uma taxa acima de 80% de remoção de sulfato, quando o reator operou com uma taxa de carga de sulfato acima de $6 \text{ g SO}_4^{-2} \text{ L}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$. Mas, em geral, a redução de sulfato em bioreatores anaeróbios tratando água residuária é um processo considerado indesejado, dado que a produção de H_2S causa uma série de problemas, como toxicidade (O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000), corrosão (VINCKE et al., 2001), odor (LENS; KUENEN, 2001), aumento da DQO no efluente líquido, bem como reduz a qualidade e a quantidade de biogás (LENS et al., 1998).

2.6. Balanço de enxofre

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um ácido diprótico fraco que se encontra em equilíbrio de acordo com a Equação 14.



A reação ácido-base ocorre rapidamente para atingir o equilíbrio. Conseqüentemente, como o sulfeto é produzido pelas bactérias, rapidamente ganham-se e perdem-se prótons para se estabelecer novo equilíbrio, com outras espécies de sulfeto. É, portanto, conveniente considerar a quantidade de sulfeto dissolvido total (SDT), expressa em mg S.L^{-1} : Equação 15.



As concentrações de espécies $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ e $\text{HS}^-(\text{aq})$ podem ser calculadas por meio da Equação 16 e Equação 17, respectivamente (KALYUZHNYI et al., 1997), que são dependentes de valores de pH.

$$[\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK})}} * [\text{SD}_{\text{ef}}] \quad \text{Equação 16}$$

$$[\text{HS}^-]_{(\text{aq})} = [\text{SD}_{\text{ef}}] - [\text{H}_2\text{S}]_{(\text{aq})} \quad \text{Equação 17}$$

Em que:

$[\text{SD}_{\text{ef}}]$ é a concentração de sulfeto dissolvido efluente.

O enxofre total efluente e o enxofre residual podem ser calculados de acordo com Equação 18 e Equação 19 respectivamente.

$$\text{S-Total}_{\text{Ef}} = \text{S-}\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{S-}\text{HS}^-(\text{aq}) + \text{S-}\text{H}_2\text{S}(\text{gás}) \quad \text{Equação 18}$$

$$\text{S-Residual} = \text{S-}\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}} - \text{S-Total}_{\text{Ef}} \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

Os valores de $\text{S-}\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}}$, $\text{S-}\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Ef}}$, $\text{S-}\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{S-}\text{HS}^-(\text{aq})$ e $\text{S-}\text{H}_2\text{S}(\text{gás})$ podem ser calculadas estequiometricamente.

A porcentagem residual e a eficiência de conversão pode ser calculada pela Equação 20 e Equação 21, respectivamente.

$$\text{Porcentagem residual} = \frac{\mathcal{O}_{\text{Residual}}}{\mathcal{S}_{(\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}})}} * 100 \quad \text{Equação 20}$$

$$\text{Eficiência de conversão} = \frac{\mathcal{O}_{(\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}})} - \mathcal{O}_{\text{Residual}}}{\mathcal{S}_{(\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}})}} * 100 \quad \text{Equação 21}$$

Desta maneira, o balanço de enxofre pode ser realizado a partir de concentrações conhecidas (analisadas) de sulfato afluyente ($\text{S-}\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Af}}$) e efluente ($\text{S-}\text{SO}_4^{-2}{}_{\text{Ef}}$) sulfeto dissolvido no meio líquido, e no biogás.

HIRASAWA (2007), fazendo o balanço de enxofre, observou que a fração de S-S⁻² provavelmente não foi produzida ou foi mínima, porque esta espécie de sulfeto é favorecida em valores de pH maiores do que 8, e os valores de pH de operação do reator UASB variaram de 7 a 8.

2.7. O sulfeto de hidrogênio (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio é um gás altamente tóxico e irritante, que atua no sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser aguda, subaguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, duração, frequência da exposição e da suscetibilidade individual (Tabela 07 e Tabela 08).

Tabela 07 Concentração, tempo de exposição e efeitos do ácido sulfídrico

Concentração do H ₂ S (ppm)	Tempo de exposição	Efeitos
0,0005 - 0,13	1 minuto	Percepção do odor
10-21	6 - 7 horas	Irritação ocular
50 - 100	4 horas	Conjuntivite
150 - 200	2 - 15 minutos	Perda do olfato
200 - 300	20 minutos	Inconsciência, hipotensão, edema pulmonar, convulsão, tontura e desorientação
900	1 minuto	Inconsciência e morte
1.800 - 3.700	Instantes	Morte

Fonte: CAMPOS (2003).

Tabela 08 Limites de tolerância

Nome comum	Fórmula química	Limite de tolerância para 08h trabalho	Limite perigoso	Concentração letal
Cianeto de hidrogênio	HCN	10ppm	150ppm.1hora ⁻¹	300ppm
Sulfeto de hidrogênio	H₂S	8ppm	250ppm.1hora⁻¹	600ppm
Dióxido de enxôfre	SO ₂	4ppm	-	1000ppm
Monóxido de carbono	CO	39ppm	450ppm.1hora ⁻¹	1000ppm
Cloro	Cl ₂	0,8ppm	4ppm.1hora ⁻¹	1000ppm
Dióxido de carbono	CO ₂	3.900ppm	5%	10%

OBS.: Limite de Tolerância conforme NR-15.

A maioria dos microorganismos, incluindo os metanogênicos, utiliza o sulfeto como fonte de enxofre, embora alguns possam utilizar o aminoácido cisteína. Se o sulfato inorgânico estiver presente, este é reduzido a sulfeto, em processo denominado redução desassimilativa do sulfato, reagindo então com o aminoácido serine, para formar o enxofre contendo o aminoácido cisteína.

Muitas proteínas são ricas em aminoácidos sulfurados. Quando estas proteínas estão presentes nos dejetos podem ser degradadas pelas enzimas microbianas a aminoácidos, que são utilizados como nutrientes. O aminoácido cisteína, na presença da enzima cisteína desulfurase, perde o seu átomo de enxofre, que por sua vez é reduzido pela adição de hidrogênio da água para formar ácido sulfídrico. O H₂S é então produzido pela hidrogenação (redução) do enxofre orgânico, presente no aminoácido cisteína. Por outro lado, o H₂S pode ser produzido pela redução de compostos sulfurados inorgânicos, como os tiosulfatos, os sulfatos e os sulfitos. Quando o meio contém tiosulfato de sódio, alguns microorganismos têm capacidade para reduzi-lo a sulfitos,

usando a enzima tiosulfato redutase, com liberação de H_2S . Os átomos de enxofre atuam como receptores de hidrogênio durante a oxidação dos compostos inorgânicos.

O H_2S inibe enzimas que contêm metais essenciais como ferro (Fe) e cobre (Cu). Destaca-se a inibição da citocromoxidase, levando ao bloqueio da respiração celular no interior das células. O H_2S forma sulfetos metálicos (citocromoxidase-sulfeto), pela reação com o ferro trivalente (Fe^{3+}) desta enzima. Em consequência, há um bloqueio na troca de elétrons na cadeia respiratória, o oxigênio não é consumido e não há produção de energia. O H_2S interage com a metemoglobina, formando o complexo sulfometemoglobina. Combina-se também em pequena proporção com a hemoglobina, formando sulfemoglobina.

O H_2S é um gás volátil, e a principal via de penetração é a respiratória. Experimentos com animais de laboratório mostraram absorção por meio da pele; contudo, no homem, a absorção por essa via é discutível. No nível dos alvéolos pulmonares, o H_2S solubiliza-se no líquido surfactante que cobre a superfície das células, ocorrendo reação com compostos básicos presentes no tecido. Durante a solubilização, ocorre a hidrólise. A forma ionizada (H^+) tem caráter ácido, enquanto que a forma molecular (H_2S) é lipossolúvel e atravessa facilmente a membrana alveolocapilar, que tem uma composição lipídica. A partir desse ponto, o H_2S atinge a corrente sanguínea, distribuindo-se para todo o organismo, produzindo efeitos sistêmicos.

A perda do olfato resulta da interação do H_2S com o zinco (Zn), que é importante nas reações de percepção do olfato. A fadiga olfatória ocorre em 2 a 15 minutos, em concentrações acima de 100 ppm. Desta forma, o odor do H_2S não é parâmetro seguro para se avaliarem concentrações perigosas.

A biotransformação do H_2S ocorre muito rapidamente e envolve, em parte, reações de oxidação pela hemoglobina oxigenada e por enzimas hepáticas, formando sulfatos e tiosulfatos que são eliminados pela urina e pelas fezes.

Quando este mecanismo de desintoxicação é insuficiente, como ocorre em exposição a concentrações muito elevadas, acima de 700 ppm, o H_2S é eliminado inalterado no ar expirado.

Alguns estudos mostraram uma maior incidência de conjuntivite e queratoconjuntivites na exposição noturna. Isto poderia ser explicado pelos seguintes mecanismos:

- A biotransformação do H_2S em sulfatos depende da glutatona, cuja concentração não é constante durante as 24 horas do dia;
- Pelas variações de concentração urinária de metais, havendo evidência de uma menor concentração de cobre e zinco à noite;
- Pela menor renovação celular do tecido epitelial da mucosa ocular e córnea, à noite.

As plantas que crescem em solos alagados sobrevivem à presença de H_2S graças à associação simbiótica das bactérias que oxidam o H_2S , produzido por decomposição de organosulfurados através de bactérias redutoras de sulfato.

2.7.1. Características físico-químicas do H_2S e dependência do pH

Sulfeto de hidrogênio ou ácido sulfídrico (H_2S) é um gás, com odor fétido, em solução aquosa. É solúvel em água e etanol e pode ser preparado pela ação de ácidos minerais em sulfetos metálicos, geralmente ácido clorídrico com sulfeto de ferro II. Numa solução ácida, o ácido sulfídrico é um agente redutor moderado. Este ácido tem um papel importante em análises qualitativas tradicionais, onde se precipitam metais com sulfetos insolúveis.

O H_2S tem massa molecular de 34 g e é encontrado, em condições normais, em estado gasoso (daí ser chamado também de gás sulfídrico), liquefazendo-se a $-62\text{ }^\circ\text{C}$, sob pressão de uma atm ou a $25\text{ }^\circ\text{C}$, sob pressão de 25 atmosferas. A temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão atmosférica, $0,001\text{ m}^3$ de H_2S tem massa de 1,40 g, das quais 1,32 g corresponde a enxofre.

O sulfeto produzido em reator anaeróbio é distribuído entre S^{-2} , HS^- , H_2S_{aq} em solução, H_2S no biogás e sulfetos metálicos insolúveis, de acordo com equilíbrio químico e físico. O sulfeto de hidrogênio em solução é um ácido fraco e se dissocia, como descrito na Equação 22 e Equação 23.



O valor de pKa para o primeiro equilíbrio de dissociação do H_2S é de 6,9 à temperatura de 30°C (LIDE, 1993). Conseqüentemente, pequenas variações de pH na faixa entre $\text{pH} = 6,0$ e $\text{pH} = 8,0$ podem afetar significativamente a concentração de H_2S . O equilíbrio entre o H_2S em solução e o H_2S na fase gasosa é governado pela lei de Henry (Equação 24):



O coeficiente de absorção α do H_2S está em torno de 1,99 à temperatura de 30°C . Portanto, o stripping do H_2S pelo biogás produzido pode diminuir significativamente a concentração de H_2S na fase líquida.

Uma característica importante do H_2S é que sua pressão parcial na atmosfera é considerada desprezível, ou seja, qualquer agitação no meio líquido provoca seu desprendimento, em função do pH, pois o equilíbrio é estabelecido, por si, quase instantaneamente.

A distribuição das espécies de sulfeto depende do valor de pH (Figura 05). Assim, para que o sulfeto seja extraído da forma líquida, é necessário que esteja disponível na forma aquosa $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$. Este surge em maior quantidade quando o valor do pH é menor do que 7 e a forma ionizada (S^{2-}), em valor de pH próximo a 14. A inibição por sulfeto é dependente da sua concentração na forma não-dissociada (H_2S) no meio. Para pH de 7, por exemplo, 50% do sulfeto estarão presentes na forma não-dissociada (H_2S), mais tóxica, e os outros 50% na forma dissociada (HS^- e S^{2-}). Sulfeto de hidrogênio também pode ser encontrado na forma gasosa ou dissolvido na fase líquida.

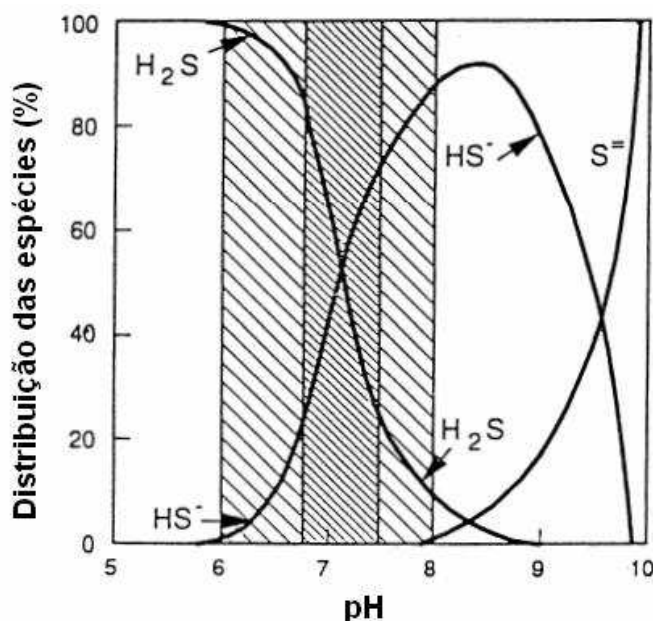


Figura 05 Distribuição de espécies de sulfeto para diferentes valores de pH; faixa de pH da digestão anaeróbia e pH ótimo para a digestão metanogênica. Fonte: LENS et al. (1998).

Em geral, a produção de H_2S em sistemas anaeróbios tratando água residuária é um processo considerado indesejado, dado que sua produção causa uma série de problemas, como toxicidade (O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000), corrosão (VINCKE et al., 2001), emissão de compostos odorantes (LENS et al., 2001), aumento da DQO no efluente líquido, bem como reduz a qualidade e a quantidade de biogás (LENS et al., 1998).

Ademais, as rotas tecnológicas que, direta ou indiretamente, lidam com a ação tóxica e corrosiva do H₂S, devem estabelecer parâmetros baseados nas propriedades físico-químicas e fisiológicas deste gás, em relação ao homem e aos materiais e equipamentos envolvidos.

2.8. Técnicas de purificação do biogás

Inúmeras técnicas de remoção de H₂S foram desenvolvidas nos últimos anos, por meio de processos de oxidação a seco; processos de adsorção; processos de biotratamento; processos de absorção física e processos de absorção química. Entre elas estão: adição de ar/oxigênio ao biogás (oxigenação), adição de cloreto férrico ao conteúdo do biodigestor, utilização de óxidos de ferro (limalha de ferro), carvão ativado, lavagem com hidróxido de sódio (NaOH) e lavagem com água (CCE, 2000).

Entretanto, o tratamento bioquímico é efetivo para baixas concentrações de contaminantes em grande quantidade de ar. Por outro lado, o tratamento químico requer adição de substâncias agressivas, causando problemas ao meio ambiente, enquanto que os processos físicos não eliminam, mas transferem os poluentes para um novo fluido a ser tratado (YUMONO; LAMMERS, 2004).

A Tabela 09 representa as técnicas de remoção de impurezas do biogás

Tabela 09 Técnicas de remoção de impureza do biogás

Impureza	Descrição geral	Detalhes
Água	Adsorção	Sílica gel Peneira molecular Alumina
	Absorção	Etileno Glicol Temperatura (- 6,7 °C) Selexo
	Refrigeração Adsorção	Resfriamento a 2 °C Carvão ativado Óleo leve
Hidrocarbonetos ¹	Absorção	Etileno glicol Selexol Temperatura entre (-6,7 e - 33,9 °C)
	Combinação	Refrigeração com etileno glicol e adsorção em carvão ativado
CO ₂ e H ₂ S	Absorção	Solventes orgânicos Selexol Flúor Rectisol
		Soluções de sais alcalinos Potássio quente Potássio quente inibido Alcanolaminas
		Mono, di – tri – etanol amina Deglicolamina Ucarsol-CR
	Adsorção	Peneira molecular Carvão ativado
Siloxina ²	Separação por membrana	Membrana de fibra oca
	Adsorção	Carvão ativado

Fonte: ¹ALVES, (2000); ²CAPSTONE, (2001)

2.8.1. Controle de odores

O odor é resultante da recepção de estímulos pelo sistema olfativo. Substâncias que disparam o sentido de olfato são conhecidas como odorantes. O epitélio olfativo, localizado no nariz, é capaz de detectar e discriminar odores diferentes, entre milhares deles. Pode também perceber algumas substâncias em concentrações tão baixas que, sequer são detectadas por muitos instrumentos disponíveis atualmente (ASCE e WEF, 1995).

Em processos anaeróbios de tratamento de dejetos, os compostos odorantes provenientes da atividade bacteriana são: gás sulfídrico, mercaptanas, amônia, aminas com baixo peso molecular, indol, escatol, ácidos graxos voláteis, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres (BELLI FILHO, et al., 2000).

A absorção destes gases afeta a qualidade de vida, promovendo o stress psicológico após o aparecimento de sintomas como insônia, perda de apetite e mudança de comportamento (WILSON et al., 1980). Além disso o H₂S, causa prejuízos nas estruturas próximas, como a corrosão de materiais metálicos e entupimento de redes, e também podem potencializar a ocorrência de chuva ácida. O odor é usualmente caracterizado com base em detecção, intensidade, qualidade e aceitabilidade (EPA, 2001):

- Detecção: refere-se à mínima concentração necessária para estimular alguma percentagem específica na população testada. Em geral, a percentagem considerada é de 50% das pessoas.
- Intensidade: refere-se à força ou magnitude da sensação de odor. A intensidade aumenta em função da concentração da substância odorante.
- Qualidade: é expressa em palavras, que descrevem o cheiro da substância.
- Aceitabilidade: é uma categoria relativa, como gostar e não gostar, ser agradável ou desagradável. Essa dimensão pode ter uma grande amplitude de variação, desde muito agradável até insuportável.

Para conter os gases odorantes, que são emitidos por diversas etapas de um processo de produção ou de tratamento, é comum utilizar coberturas, de tal forma, que os odores que são liberados podem ser eficientemente capturados e bombeados para um adequado sistema de tratamento, antes da liberação para o ambiente.

Existem três diferentes processos unitários: os físicos, os químicos e os biológicos, que podem ser usados para desodorização de ar contaminado, resultando em diferentes tecnologias (Tabela 10).

Tabela 10 Principais processos e plantas para desodorização do ar.

Princípio	Tipos de plantas
Biológico (oxidação)	Biofiltração
	Tratamento biológico de lodo ativado
	Biolavadores
Químico (oxidação)	Ozonização
	Lavadores químicos de gás
	Oxidação térmica
	Oxidação catalítica
Físico (remoção simples)	Adsorção: preferencialmente com carvão
	Absorção: lavadores com água pura

Fonte Frenchen, (1994)

Os processos físicos se baseiam na transferência do poluente ,de um estado físico para outro, já os processos químicos fundamentam-se em reações de oxidação ou formação de precipitados. Os

processos biológicos de tratamento de gases consistem na transferência dos compostos voláteis para uma fase líquida e, em seguida, na degradação, por meio de microrganismos.

Os biofiltros são fáceis de projetar e construir e são, também, relativamente baratos. O meio suporte deve ter como requisito básico, suficiente porosidade e uniformidade de tamanho das partículas, grande área superficial e capacidade para suportar a microflora. O solo tem sido muito utilizado em biofiltros, em todo o mundo, e o emprego de material proveniente de compostagem tem crescido consideravelmente nos últimos anos. O desempenho de um biofiltro depende, dentre alguns fatores, das características do seu meio suporte.

EASTER, et al. (2005) comparou três diferentes materiais de preenchimento de biofiltro (solo, composto e meio sintético) na remoção de odor, H₂S, mercaptana, carbonil sulfeto e dimetil sulfeto. O biofiltro de solo proporcionou o melhor desempenho ao tratar odor, H₂S, mercaptana e carbonil sulfeto; e uma eficiência média de remoção de H₂S, igual a 99% ,foi alcançada.

2.8.2. Remoção biológica de enxofre

O processo biológico é um processo alternativo para a remoção do sulfeto, e pode deixar o efluente com uma concentração menor que 1ppm. Esse processo utiliza bactérias sulfurosas, que podem ser aeróbias ou anaeróbias. O processo anaeróbio é bastante vantajoso, pois não há odor, tem-se simplicidade operacional, baixo custo, e o produto final é o enxofre elementar, que possui um valor agregado alto, pois pode ser utilizado como matéria-prima em indústrias de fertilizantes e de materiais manufaturados.

A oxidação biológica de sulfeto a enxofre elementar pode ocorrer em condições aeróbias, anóxicas ou anaeróbias. Sob essas condições, oxigênio, nitrato ou dióxido de carbono, respectivamente, são usados como aceptores de elétrons. Em condições anaeróbias, microrganismos dos gêneros Chlorobiaceae e Chromatiaceae utilizam os elétrons do sulfeto para redução e assimilação de CO₂ e obtêm energia a partir da luz solar. A utilização desses microrganismos no processo pode requerer iluminação artificial para compensar a perda de luminosidade devida ao aumento da turbidez.

NIELSEN e HVITVED-JACOBSEN (1988) conduziram um estudo sobre o impacto do composto orgânico selecionado na produção de H₂S, em um reator composto por biofilme. Quatro substratos foram usados para o crescimento do biofilme: (1) água residuária doméstica; (2) água residuária rica em compostos de proteína; (3) água residuária rica em carboidratos; (4) água residuária sintética com lactato. Algumas observações importantes foram feitas sobre os resultados obtidos por esses autores: Na maioria dos casos a taxa de redução de SO₄⁻², para uma fonte específica de carbono, é muito menor do que na presença de substratos diversificados. A redução de sulfato procedeu otimamente na presença de substratos orgânicos diversificados usados para o crescimento do biofilme. No caso de uma água residuária com características particulares (ex. rica em carboidratos), o composto orgânico selecionado com as mesmas características (ex. glicose), teve um impacto mais pronunciado sobre a redução de sulfato. O hidrogênio teve um impacto drástico sobre a redução de sulfato, indicando que a atividade enzimática da hydrogenase deve ser incluída nos cálculos de formação de H₂S.

Ademais, BUISMAN et al. (1991) relataram sobre remoção de sulfeto em reatores de biofilme pelas sulfobactérias incolores, as quais convertem sulfeto a enxofre elementar. Esses autores reportaram que foram obtidas eficiências de remoção acima de 90%, sob tempos de retenção hidráulica de 19 minutos. Outros microrganismos, não fotossintetizantes, oxidam sulfeto a enxofre ou a sulfato, reduzindo oxigênio e nitrato à H₂O e N₂, respectivamente. Nesses processos, CO₂ é a principal fonte de carbono, Thiobacillus sp. tem alta afinidade por sulfeto, permitindo que sua utilização seja competitiva com os processos químicos oxidativos. O enxofre pode ser produzido mediante à oxidação incompleta de sulfeto por Thiobacillus SP; é importante ressaltar que, sob condições limitadas de oxigênio (oxigênio dissolvido-OD ≤ 0,1 mg.L⁻¹) S⁰, o enxofre é o principal produto final da oxidação de sulfeto. Sua formação requer quatro vezes menos oxigênio,

comparado com a oxidação completa, consumindo menos energia, sendo que o enxofre residual pode ser recuperado por sedimentação.

SILVA et al. (2002), trabalhando com reator operado, sob condição sulfetogênica, em pontos de amostragem expostos a luz, concluíram por meio de fluorescência de Raios X, com dispersão de energia (EDXRF), que o precipitado formado sobre o material suporte utilizado para imobilização de BRS continha 74% de elemento enxofre, sendo que dessa porcentagem, 87% correspondiam à forma elementar de S^0 .

TACLA (2004) testou o bagaço de cana como meio suporte para biofiltro. Primeiramente o autor tratou o material; lavou, secou e moeu, em seguida inoculou microorganismos a partir de lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluente, de uma indústria de papel e celulose. Um filtro apenas com o bagaço e água foi montado como teste branco. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção do H_2S de 42,95% no biofiltro com lodo e de 88,59% no biofiltro teste.

SILVA, (2008) avaliando a influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H_2S do ar atmosférico em sistemas de esgoto sanitário utilizando solo, bagaço de cana e casca de café como recheio, concluiu que, a eficiência média de remoção, considerando todas as cargas orgânicas volumétricas aplicadas durante o experimento, foi de 85,5% para o filtro de solo, 78,5% para o de bagaço de cana e 83,7% para o de palha de café.

ANDRADE et al. (2008), testando o uso simultâneo de um biofiltro aerado submerso, para tratamento secundário de esgoto sanitário e para biodesodorização de ar atmosférico contendo H_2S , observaram eficiências de remoção de H_2S maiores que 99%, e não foi apresentada toxidez no biofiltro.

2.8.3. Remoção físico-química de enxofre

A remoção do sulfeto de hidrogênio na purificação do gás natural ácido ou do gás de coqueira, e nas refinarias de petróleo, está sendo feita de forma crescente pela dissolução em solução de carbonato de potássio, ou em etanolamina, seguida pelo aquecimento. O sulfeto de hidrogênio, que assim se obtém, é queimado em fornos especiais, a fim de fornecer o dióxido de enxofre para o ácido sulfúrico. Entretanto, é crescente a quantidade convertida em enxofre recuperado, mediante diversas modificações do Processo Claus original.

Segundo HORIKAWA et al. (2004) que trabalharam com absorção química de H_2S para purificação de biogás, por meio de catálise via Fe/EDTA, comparado ao tratamento de absorção em água pura. Os resultados comprovaram alto potencial de remoção do H_2S contido no biogás, alcançando até 100% de eficiência no tratamento utilizando Fe/EDTA, como catalisador.

MAGALHÃES et al. (2006), ao desenvolver e avaliar um sistema de purificação de biogás, por meio de uma coluna de absorção de 2,5 m de altura e de 0,30 m de diâmetro, com seu interior preenchido com tubos de PVC rígido de 20 mm de diâmetro e com pressões variando entre 300 e 500 kPa, e vazão de biogás de 0,0114 e 0,039 $m^3 \text{ min}^{-1}$, conseguiram aumentar o poder calorífico do biogás em 57%, por unidade de massa.

KO et al. (2006) estudaram a viabilidade e o potencial da utilização de solo vermelho como adsorvente para remoção do H_2S constituinte de gás de carvão mineral, utilizado a alta temperatura na gaseificação integrada de ciclo combinado.

YUAN e BANDOSZ (2007) verificaram a aplicabilidade de utilização de uma mistura de lama da indústria de galvanização de metal e lodo de esgoto, pirolisadas a 650, 800 e 950 °C, como fontes de adsorventes para remoção de H_2S do biogás.

SEREDYCH et al. (2008) avaliaram o efeito da adição das cinzas de carvão ao lodo de esgoto pirolisado a 950 °C na remoção de sulfeto de hidrogênio do biogás e do ar, e concluíram que a adição de cinzas diminuiu a capacidade de dessulfurização.

PIPATMANOMAI et al. (2009) realizaram avaliação econômica do uso de biogás para produção de eletricidade com e sem sistema de remoção de H_2S , por meio de carvão ativado impregnado com 2% de iodeto de potássio, em pequenas explorações suínícolas na Tailândia, e

concluíram que a eficiência de remoção de H₂S pode chegar a 100% com adsorção de 0,062 kg de H₂S/kg do adsorvente.

LAR e XIUJIN (2009) estudaram em escala laboratorial a remoção de H₂S de biogás de água residuária de laticínio, utilizando como reagente o FeCl₃, concluindo que altas concentrações de H₂S na forma de FeS podem ser removidas totalmente do biogás, utilizando-se o FeCl₃ em digestor anaeróbio operado em batelada.

OSORIO e TORRES (2009) Investigaram a eficiência de purificação do biogás com lavagem em água seguido de carvão ativado, para ser usado como biocombustível para veículos, e concluíram que, a partir da filtração, o efluente apresentou uma concentração de H₂S menor que 1 ppm e zero ou indetectáveis valores foram obtidos para até 58 elementos-traço analisados.

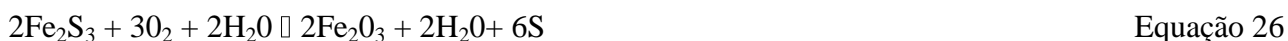
XU et al. (2010), avaliando a tolerância de células combustíveis revestidas e não revestidas com Ni-CeO₂, aos efeitos do H₂S proveniente do biogás sintético, na concentração de 20 ppm de H₂S, chegaram à conclusão que os efeitos eletroquímicos do H₂S causam grave degradação das células não revestidas quando operadas com biogás, levando à completa falha mecânica. Entretanto, a célula combustível revestida de Ni-CeO₂, apresentou excelente estabilidade durante o funcionamento com CH₄ e alguma tolerância à contaminação H₂S.

2.8.4. Alternativa para remoção do H₂S do biogás a baixo custo

O uso de arame liso recozido nº 06 como enchimento de filtros para remoção do H₂S do biogás, é visto como uma alternativa bastante interessante, pelo fato de ser um produto facilmente encontrado comercialmente e de custo relativamente baixo. O óxido de ferro, em contato com o H₂S, reage e transforma-se em sulfeto de ferro, conforme a Equação 25.



Este processo torna-se ainda mais interessante pela possibilidade de regeneração do arame, utilizando-se água e oxigênio. A reação de regeneração é indicada pela Equação 26.



Este processo possibilita o uso mais prolongado do recheio do filtro, reduzindo-se o custo de manutenção. Outro componente facilmente encontrado no mercado, e que possui capacidade de reagir com H₂S, é o óxido de cálcio (CaO), também conhecido como cal. Sua reação com o H₂S, resulta em sulfeto de cálcio e água (Equação 27).



O sulfeto de cálcio pode ser oxidado a sulfato de cálcio e usado para diversos fins agrícola, tais como:

- Fornecer cálcio na subsuperfície do solo quando os teores deste estão baixos, visto que a solubilidade do CaSO₄ é maior que a do CaCO₃, então o sulfato pode ir a maior profundidade, que o carbonato não vai.
- Neutralizar o alumínio, que é um elemento tóxico para a maioria das plantas. O sulfato reage com o Al, resultando no sulfato correspondente, e o precipita.
- Fornecer o enxofre como um nutriente essencial para os vegetais, e uma de suas fontes é o CaSO₄.

Como observou-se, o CaSO₄ tem muitas utilidades, mas não exatamente a correção do pH do solo.

Diante das opções de remoção do ácido sulfídrico, o método mais indicado está atrelado aos custos de instalação, facilidade de obtenção, manutenção e operação, além dos resultados obtidos com a aplicação dos métodos. Nesta ótica, tanto o arame liso recozido nº 06 quanto o hidróxido de cálcio destacam-se, principalmente no que diz respeito ao custo e facilidade de obtenção.

A medida da eficiência dos sistemas de purificação de gás é uma etapa importante do processo, sobretudo para se determinar a qualidade do biogás e impedir que o H₂S comprometa o sistema de utilização deste.

O H₂S pode ser quantificado quimicamente, pela passagem do biogás por uma solução aquosa de CuSO₄. A reação forma um precipitado (sólido) de coloração escura, de fácil visualização, segundo a reação indicada na Equação 28.



A determinação pode ser de maneira qualitativa (presença ou ausência de precipitado) ou quantitativa (massa de precipitado formado). Cuidados especiais devem ser tomados durante a amostragem de biogás, no sentido de evitarem-se conclusões errôneas a respeito da presença e concentração de H₂S no biogás. Entretanto, a técnica mais eficiente de quantificação e caracterização de gases é a cromatografia gasosa.

Diante do exposto, o estudo de implementação de sistemas de purificação do biogás para co-geração de energia elétrica, oriundo da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos, pode contribuir para redução dos custos de produção, agregação de valor ao produto final, redução das emissões de metano, proporcionando o desenvolvimento sustentável.

3. OBJETIVO GERAL

Construir um sistema de filtração e avaliar a viabilidade técnica da utilização de três processos físico-químicos distintos, para remoção de sulfeto de hidrogênio contido no biogás, oriundo da fermentação de dejetos de suínos, com vistas a sua utilização em motores de combustão interna, para geração de energia elétrica.

3.1. Objetivos específicos

- Analisar a eficiência do biodigestor quanto à produção de biogás e à redução da carga orgânica dos dejetos de suínos;
- Estimar o consumo médio de biogás em um conjunto motogerador;
- Avaliar a concentração média de CH₄, CO₂ e H₂S no biogás gerado;
- Comparar a eficiência de remoção do H₂S contido no biogás, por meio de sistemas de filtração, utilizando: arame liso recozido nº 06, carvão vegetal e calda de hidróxido de cálcio, como reagentes.
- Determinar a eficiência média de remoção da carga orgânica dos efluentes de dejetos de suínos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental do trabalho foi realizada no Sítio Panorama, localizado no município de Teixeira – MG, onde está montado um sistema de produção de biogás que utiliza biodigestores do tipo escoamento tubulares e alimentação contínua “*Plug-Flow*” de fluxo contínuo alimentados com dejetos de suínos. A suinocultura era composta por um plantel de 500 matrizes. O biodigestor tem produção estimada de $800 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de biogás, para fins de tratamento de resíduos e geração de créditos de carbono.

Neste experimento avaliaram-se a eficiência do biodigestor, o desempenho e as condições do sistema de purificação de biogás desenvolvido. O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos. A ordem do sorteio foi:

- 1º Tratamento (Trat 01) → Filtragem via úmida utilizando-se $0,1 \text{ m}^3$ de água mais 20 kg de hidróxido de cálcio (cal) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;
- 2º Tratamento (Trat 02) → Testemunha (Queima do biogás bruto);
- 3º Tratamento (Trat 03) → Filtragem via seca utilizando-se 50 kg de arame liso recozido nº 06 (aproximadamente 3.000 metros) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro; e
- 4º Tratamento (Trat 04) → Filtragem em série: via úmida com hidróxido de cálcio seguida da via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal, nas mesmas proporções.

4.1. Análise da eficiência do biodigestor quanto à produção de biogás e à redução da carga orgânica

4.1.1. Caracterização físico-química dos dejetos

Os parâmetros analisados para caracterização dos dejetos foram: sólidos totais; sólidos fixos totais; sólidos voláteis totais; demanda química de oxigênio; sulfato; nitrogênio total; potássio total; fósforo total; alcalinidade do bicarbonato e ácidos voláteis totais no Laboratório de Qualidade da Água do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa .

A concentração de Demanda Química de Oxigênio DQO- foi determinada segundo APHA (2005), enquanto a análise de alcalinidade a bicarbonato foi realizada segundo o método de RIPLEY, et al. (1986). As amostras foram coletadas na entrada e na saída do biodigestor, a cada 15 dias, durante todo o teste de longa duração(300 horas) - Figura 06.

4.1.2. Determinação das propriedades químicas do biogás

A concentração dos gases constituintes do biogás foi determinada no Laboratório de Pós-colheita do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa - UFV, por meio de cromatografia gasosa. O biogás foi coletado antes e após os filtros e armazenado em bolsas plásticas de polivinil nylon, as quais foram confeccionadas previamente no Laboratório de Embalagens do Departamento de Engenharia de Alimentos da UFV. Foi coletada uma amostra aproximadamente a cada 20 horas de teste.

4.1.3. Avaliação do rendimento do biodigestor

A eficiência do processo de biodigestão anaeróbia é afetada por uma série de fatores que vão desde as condições ambientais (temperatura e pressão), manejo do sistema, composição físico-química do substrato, pH do meio, relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{-2}$ e espécies de microorganismos presentes no digestor. A combinação destes fatores, associada ao fator economicidade, é que dita a eficiência do sistema. Para o cálculo da eficiência do biodigestor, em questão, foram adotadas as eficiências de

produção de biogás em função da quantidade de sólidos totais adicionados e a eficiência de remoção da carga orgânica.



Figura 06 Vista geral do biodigestor e pontos de coletas das amostras de dejetos.

4.2. Desenvolvimento dos filtros

Para o desenvolvimento dos filtros foram realizados testes preliminares em campo utilizando-se uma bancada de teste. Esta foi construída em madeira de eucalipto para suporte dos protótipos dos filtros, os quais foram construídos com tubos de PVC de 100 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Estes tubos foram tampados utilizando-se tampões de PVC e interligados com mangueiras específicas para condução de gás.

Na bancada foram realizados vários testes para o alcance do tamanho real do filtro usado nos testes de longa duração (300 horas). Foram coletadas amostras do biogás de uma em uma hora, durante 5 dias, para cada tratamento. Juntamente com as amostras do biogás registrava-se a temperatura e umidade relativa local e a vazão de biogás. Os equipamentos utilizados foram um termo-higrometro digital e um medidor de gás G0.6 LAO instalados na entrada (Figura 07). A partir destes resultados preliminares determinaram-se o tamanho e o tempo de funcionamento dos filtros que seriam usados nos testes de longa duração.

As amostras coletadas e armazenadas nas bolsas plásticas foram enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV para análise no cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 14B, equipado com uma coluna Porapak Q com 1,6 m de comprimento e dois detectores: um TCD (Condutividade térmica) e outro FID (Ionização de chama).

Após determinar o tamanho dos filtros reais a serem construídos realizou-se a canalização do biogás até o local onde os mesmos foram instalados. Utilizou-se tubulação de 40 mm de diâmetro e a cada 200 m instalou-se um dreno para retirada da água que condensava no interior da tubulação (Figura 08).



Figura 07 Vista geral do protótipo de filtragem e do sistema de coleta do biogás, para análise no cromatógrafo.

Foi realizada a automação do sistema para alimentação dos filtros com biogás. Utilizaram-se duas válvulas solenóides acopladas a um painel eletrônico. A primeira válvula abria quando a pressão da lona do biodigestor alcançava 4 mmca, ou seja, liberava o fluxo para o filtro e fechava quando a pressão fosse inferior a 3mmca. A segunda válvula abria quando a pressão da lona do biodigestor alcançava 12 mmca, liberando o fluxo para o queimador da propriedade, e fechava quando a pressão era inferior a 10 mmca.

Na saída da tubulação do biodigestor, após as válvulas solenóides, foi acoplado um compressor CRO592 com vazão de $2,8 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para aumentar a pressão na rede de alimentação do filtro para 2,5 mca. (Figura 08).



Figura 08 Localização das válvulas solenóides e compressor, para automação do sistema de distribuição do biogás e vista geral da tubulação de alimentação dos filtros.

4.3. Construção dos filtros

Foram construídos e avaliados três métodos distintos de filtração do sulfeto de hidrogênio mais a testemunha, na qual não foi utilizado nenhum sistema de filtração (Figura 09 e Figura 10).



Figura 09 Vista geral do sistema de filtração.



Figura 10 Detalhes do recheio do sistema de filtração.

4.3.1. Filtragem via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal

O filtro foi construído utilizando-se tambor comercial de plástico com volume útil de 0,15 m³ e diâmetro interno de 60 cm, preenchido com 50 kg de arame liso recozido nº 06 e 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás. O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para determinação da vida útil e necessidade de substituição ou de regeneração. Para tal, a concentração de CH₄, CO₂ e H₂S na entrada e saída dos filtros foi monitorada a cada 20 h de funcionamento, por um período de 300 h. As amostras foram enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV, para análise no cromatógrafo a gás, da marca Shimadzu, modelo CG 14B, equipado com uma coluna Porapak Q com 1,6 m de comprimento e dois detectores, um TCD (Condutividade térmica) e outro FID (Ionização de chama) utilizando-se gases padrões certificados pela White Martins.

4.3.2. Filtragem via úmida com hidróxido de cálcio e carvão vegetal

O filtro foi construído utilizando-se dois tambores comerciais de plástico com volume útil de 0,15 m³ cada e diâmetro interno de 60 cm, acoplados por meio de tubos de PVC de 50 mm de diâmetro. O primeiro tambor foi preenchido com 20 kg de cal mais 0,1m³ de água, constituindo assim a calda de hidróxido de cálcio e o segundo tambor foi preenchido com 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás. O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para determinação da vida útil e necessidade de substituição ou da regeneração. Para tal, a concentração de CH₄, CO₂ e H₂S, na entrada e na saída dos filtros, foi monitorada a cada 20 horas de funcionamento, por um período de 300 horas, sendo as amostras enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV para análise cromatográfica.

No filtro foi instalado um sistema de agitação, por meio do borbulhamento do biogás na calda de oxido de cálcio, para melhorar a cinética da reação e evitar a sedimentação.

4.3.3. Filtragem em série: via úmida com hidróxido de cálcio e via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal.

Para este tratamento foram utilizados os dois filtros supracitados e interligados em série, sendo a sequência de filtragem inicializada pelo filtro com calda de hidróxido de cálcio, seguido do filtro com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal. O tempo de efetividade do filtro foi monitorado para obtenção da vida útil e da necessidade de substituição ou regeneração. Para tal, a concentração de CH₄, CO₂ e H₂S, na entrada e na saída dos filtros, foi monitorada a cada 20 h de funcionamento por um período de 300 horas, com as amostras enviadas para o Laboratório de Pós Colheita do Departamento de Fitotecnia da UFV para análise cromatográfica.

A vazão do biogás que passa pelos filtros em ambos os tratamentos foi controlada por válvula de esfera e determinada por meio de um medidor de fluxo com precisão de 0,001 m³, da marca TECHMETER, modelo DELTA G40, tipo 2040/65 (vazão mínima de 3m³.h⁻¹ e vazão máxima de 65 m³.h⁻¹ e pressão máxima de trabalho de 1200 kPa). A temperatura do biogás foi medida por meio de sonda termométrica tipo K.

4.4. Análise dos dados

O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos. Os dados referentes à eficiência do biodigestor e do sistema de filtragem foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA), e teste de média utilizando-se o teste Duncan ao nível de 5% de probabilidade.

Foram ajustadas as curvas Weibull 4 parâmetros (Equação 29), Gaussian 3 parâmetros (Equação 30) e Log Normal 3 parâmetros (Equação 31), aos dados de remoção de H₂S e CO₂ em função do tempo de funcionamento dos filtros.

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\%} \text{ ou } [\text{CO}_2]_{\%} = A \cdot \left(\frac{C-1}{C} \right)^{\frac{1-C}{C}} \cdot \left| \frac{T-T_0}{B} + \left(\frac{C-1}{C} \right)^{\frac{1}{C}} \right|^{C-1} \cdot e^{-\left| \frac{T-T_0}{B} + \left(\frac{C-1}{C} \right)^{\frac{1}{C}} \right|^C} + \left(\frac{C-1}{C} \right)$$

Equação 29

Em que:

- $[\text{H}_2\text{S}]_{\%}$ = Remoção do gás H_2S , em %;
- $[\text{CO}_2]_{\%}$ = Remoção do gás CO_2 , em %;
- T = Tempo de funcionamento do filtro, em horas;
- T_0 = Tempo que ocorre a remoção máxima, em horas;
- A = Remoção máxima estimada, em %;
- B = Parâmetro de escala;
- C = Parâmetro de forma.

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\%} \text{ ou } [\text{CO}_2]_{\%} = A \cdot \text{EXP} \left\{ -0,5 \cdot \left[\frac{T-T_0}{B} \right]^2 \right\}$$

Equação 30

Em que:

- $[\text{H}_2\text{S}]_{\%}$ = Remoção do gás H_2S , em %;
- $[\text{CO}_2]_{\%}$ = Remoção do gás CO_2 , em %;
- T = Tempo de funcionamento do filtro, em horas;
- T_0 = Tempo que ocorre a remoção máxima, em horas;
- A = Remoção máxima estimada, em %;
- B = Parâmetro de escala.

$$[\text{H}_2\text{S}]_{\%} \text{ ou } [\text{CO}_2]_{\%} = \frac{A \cdot \text{EXP} \left\{ -0,5 \cdot \left[\frac{\ln \left(\frac{T}{T_0} \right)}{B} \right]^2 \right\}}{T}$$

Equação 31

Em que:

- $[\text{H}_2\text{S}]_{\%}$ = Remoção do gás H_2S , em %;
- $[\text{CO}_2]_{\%}$ = Remoção do gás CO_2 , em %;
- T = Tempo de funcionamento do filtro, em horas;
- T_0 = Metade do tempo que ocorre à remoção máxima, em horas;
- A = Remoção máxima estimada;
- B = Parâmetro de escala.

Além dos modelos apresentados anteriormente (Weibull 4 parâmetros, Gaussian 3 parâmetros e Log Normal 3 parâmetros), ajustados apenas em função do tempo de funcionamento do filtro, foram ajustadas superfícies de respostas para prever a remoção do H_2S em função do tempo de funcionamento do filtro e da concentração de entrada do sulfeto de hidrogênio no filtro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A coleta dos dados experimentais de campo foi realizada com a dificuldade de transporte até o local do experimento e aquisição de materiais e equipamentos para se cumprir a metodologia estabelecida. Entretanto, os resultados obtidos nos possibilitaram entender alguns processos ainda desconhecidos. A seguir apresentaremos e discutiremos os principais pontos dos resultados obtidos neste trabalho.

1.1 Testes preliminares para caracterização inicial do biogás

A

Figura 11 representa a produção de biogás diária, semanal e acumulada no período de realização dos testes preliminares. Observou-se que a produção média de biogás na propriedade foi próxima de $800 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ com pequenas oscilações devido ao efeito das variáveis climáticas e do manejo da granja. Ademais verifica-se que a produção média de biogás semanal foi próxima de 5000 m^3 , totalizando um volume acumulado ao final de 42 dias de 33.272 m^3 .

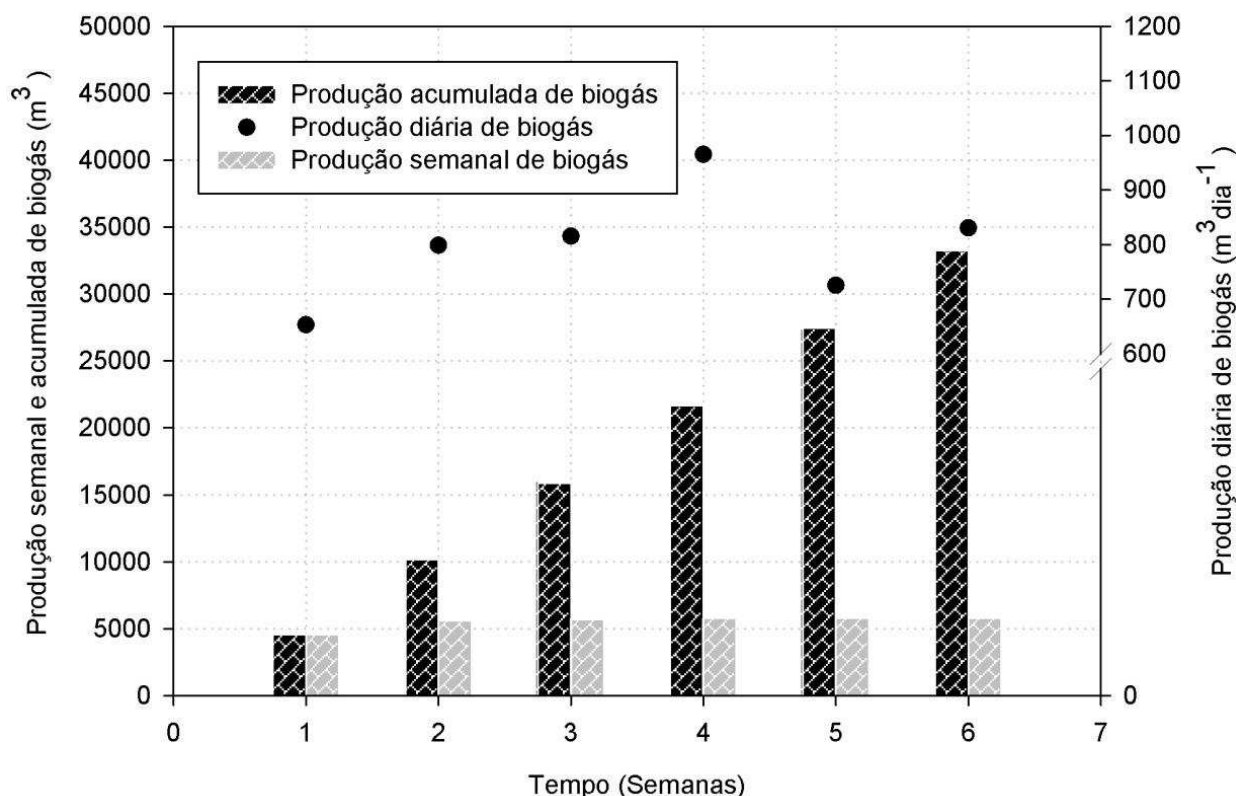


Figura 11 Produção de biogás registrada durante o período dos testes preliminares.

A Figura 12 representa as variações da concentração média dos gases constituintes do biogás, gerado pela degradação anaeróbia dos dejetos de suínos, juntamente às variações da temperatura ambiente. Foi possível observar que não houve variação expressiva das concentrações dos gases ao longo do dia, pois a concentração do CH_4 variou entre 75 e 77%, a do CO_2 , de 20 a 23%, e a do H_2S , de 2,2 a 2,5% do volume de biogás gerado para uma variação da temperatura ambiente local de 27 a 35 °C. Com isso, inferiu-se que a temperatura ambiente apresentou pouca influência na concentração (v/v) dos gases constituintes do biogás; fato este, justificado pelo grande volume de biogás armazenado no gasômetro do biodigestor e o pelo intervalo entre as coletas ter

vido durante um horário que houve pouca amplitude térmica. Desta forma a variação da temperatura ambiente não chegou a afetar a temperatura interna do biodigestor.

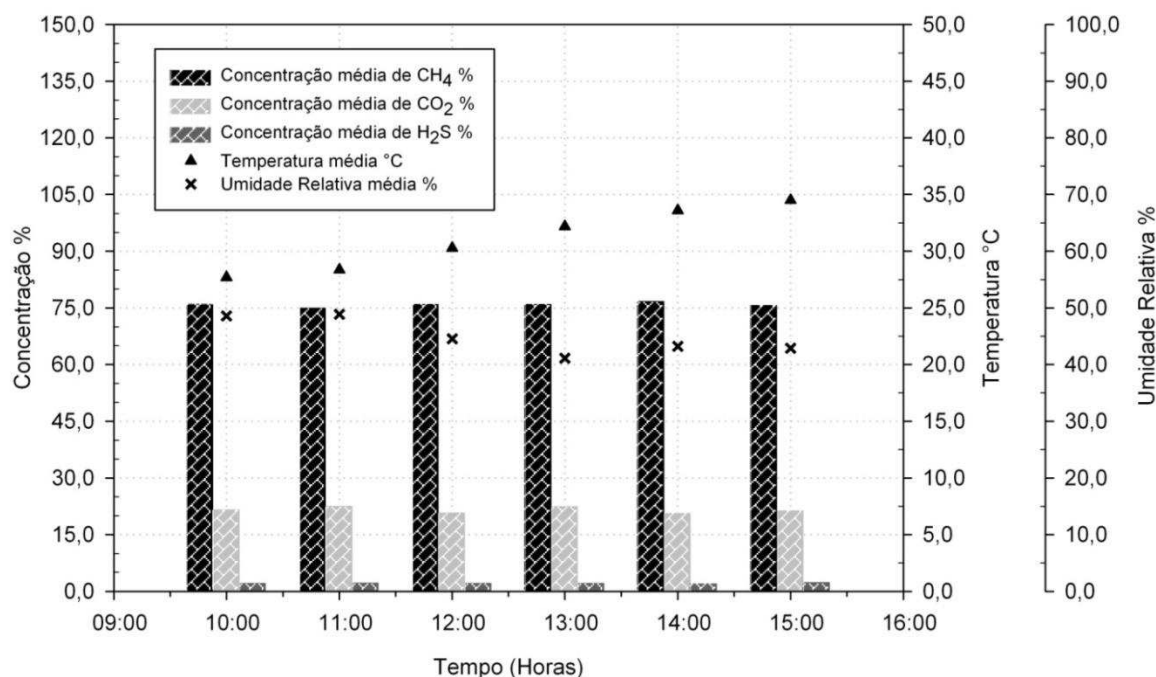


Figura 12 Variação da composição média do biogás, temperatura e umidade relativa ao longo do dia.

A análise dos resultados representados na Figura 12 foi realizada antes da montagem dos filtros de longa duração (300 horas), uma vez que houve a necessidade de verificação da variação da concentração do H₂S e demais gases constituintes do biogás na entrada do filtro, antes mesmo que eles fossem construídos. Isso porque se houvesse uma grande variação na concentração do H₂S na entrada dos filtros ao longo do dia, não seria possível efetuar uma boa comparação entre os tratamentos com apenas uma coleta de dados, a cada 20 horas. Além disso, estes dados serviram de auxílio para o cálculo do volume do filtro necessário, com o objetivo de efetuar os testes de 300 horas. Este tempo apresenta-se igual ao período de troca de óleo do motor de combustão interna que queimava o biogás após a filtragem.

1.1. Testes de longa duração dos filtros

Dado início aos testes de filtragem de longa duração, ou seja, os testes de 300 horas, tentou-se manter o sistema funcionando, da forma mais precisa possível. Na Tabela 11 pode-se observar o tempo real de funcionamento de cada sistema de filtragem, o volume total de biogás filtrado e vazão média. Verificou-se uma pequena diferença na vazão média do biogás entre o primeiro tratamento e os demais. Fato explicado pela mudança de local do compressor de biogás e a adição de uma válvula reguladora de pressão após os filtros.

Tabela 11 Tempo de funcionamento, volume consumido e fluxo médio do biogás, nos sistemas de filtragem

Tratamentos	Tempo Total de Funcionamento (h)	Volume do Biogás Consumido (m ³)	Massa do Biogás Consumido (kg)	Vazão Média	
				(m ³ .h ⁻¹)	(kg.h ⁻¹)
Trat 01	302,6	3474,1	3176,1	11,5	10,5
*Trat 02	315,3	3825,5	3497,4	12,1	11,1
Trat 03	274,8	3425,3	3131,5	12,5	11,4

Por meio da Figura 13 observa-se que não houve grandes variações no volume acumulado de biogás para ambos os tratamentos. Embora o tempo de funcionamento do filtro do tratamento 4 ser inferior às 300 horas e o volume acumulado de biogás que passou pelo mesmo ser menor que 3.400 m³, este fato não comprometeu a avaliação do desempenho do filtro. Isso se explica pois o mesmo já apresentava remoção de H₂S inferior a 10% da concentração de entrada, antes mesmo de completar as 90 horas de funcionamento, ou seja, já estava saturado.

Figura 13 Volume acumulado de biogás consumido durante o processo de filtração, para ambos os tratamentos.

A Tabela 12 representa a composição média dos gases constituintes do biogás na entrada e saída de cada sistema de filtração. Observou-se que houve um acréscimo na concentração de CH₄, após a filtração nos tratamentos 01 e 04, e que o coeficiente de variação para este parâmetro, em ambos os tratamentos, tanto na entrada e na saída, apresentaram valores inferiores a 10.

De acordo com a classificação sugerida por Pimentel Gomes (1990), para experimentos de campo, coeficientes de variação são considerados **baixos**, quando são inferiores a 10%; **médios**, quando estão entre 10 e 20%; **altos**, quando estão entre 20 e 30%, e **muito altos**, quando são superiores a 30%.

Tabela 12 Composição média do biogás na entrada e saída dos sistemas de filtração.

Tratamentos	Estatística	Concentração Média do Biogás na Entrada do Filtro (%)			Concentração Média do Biogás na Saída do Filtro (%)		
		CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
Trat 01	Média	87,0 ^a	10,5 ^b	2,5 ^a	91,0 ^a	7,2 ^a	1,7 ^a
	CV (%)	3,5	25,8	17,6	5,3	55,2	52,3
Trat 02	Média	87,4 ^a	10,2 ^b	2,5 ^a	87,4 ^{ab}	10,2 ^{ab}	2,5 ^b
	CV (%)	1,6	12,0	12,5	1,6	12,0	12,5
Trat 03	Média	83,4 ^b	14,1 ^a	2,5 ^a	84,5 ^b	13,5 ^b	1,9 ^{ab}
	CV (%)	3,5	20,2	5,9	5,8	33,5	27,6
Trat 04	Média	86,4 ^a	11,0 ^b	2,6 ^a	89,2 ^a	9,1 ^a	1,7 ^a

O acréscimo na concentração de CH_4 na saída do sistema de filtragem pode ser explicado quando observou-se o que ocorreu com a concentração de CO_2 , na entrada e saída dos respectivos tratamentos. Observa-se na Tabela 12 que a concentração de CO_2 na saída dos sistemas de filtragem, que utilizavam calda de hidróxido de cálcio no recheio dos filtros, (Tratamento 01 e 04) apresentou reduções, devido ao fato do CO_2 ser solúvel em água, ou seja, o borbulhamento do biogás em solução aquosa de hidróxido de cálcio fez com que o CO_2 fosse retido, além da remoção do H_2S dissolvido em água. Desta forma, ao reduzir a concentração de CO_2 , houve o aumento da concentração de CH_4 na mistura do biogás, melhorando o poder calorífico do mesmo.

O fato do coeficiente de variação da concentração de CO_2 na saída do filtro do tratamento 01 ser alto, é porque ocorreu à saturação do sistema ao longo do tempo. O volume de água dentro do filtro era fixo e sem renovação, ou seja, no início houve uma grande adsorção do CO_2 no volume de água, que ao longo do tempo foi diminuindo, evidenciando assim uma grande diferença nos valores de concentração de CO_2 observados.

A maior eficiência de remoção do H_2S foi ao início do experimento, ocorrendo um decréscimo nos dias seguintes, pois o hidróxido de cálcio contido na cal e o óxido de ferro contido no arame liso recozido nº 06 foram sendo consumidos na reação com o H_2S , o que fez a eficiência da remoção de H_2S diminuir com o tempo. Quando compararam-se as concentrações de H_2S na entrada e saída para ambos os tratamentos, exceto o tratamento 02, que é a testemunha, observou-se que houve redução na concentração de saída e que o coeficiente de variação foi superior a 20%. O alto valor do coeficiente de variação da concentração de saída do H_2S é explicado pelo fato dos filtros ter saturado. A Figura 14 possibilitou evidenciar este fato, porque foi possível observar que realmente ocorre um decréscimo na porcentagem de remoção do H_2S e CO_2 ao longo do tempo, para ambos os tratamentos.

Por meio da análise de variância dos valores de porcentagem de H_2S na entrada dos filtros, verificou-se que não houve diferença estatística ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste F, entre os tratamentos. Isso mostra que a concentração de H_2S na entrada pode ser considerada igual para ambos os tratamentos, ao longo dos dias. Ademais, nos testes preliminares representados pela Figura 12, constatou-se que não houve diferença significativa ao longo do dia, desta forma, pode-se afirmar que a concentração de H_2S permaneceu constante na entrada dos filtros para ambos os tratamentos, durante todo o período experimental. Entretanto, a concentração de CH_4 e CO_2 não apresentou diferença ao longo do dia (Figura 12), mas apresentou diferença significativa ao nível de 5 %, pelo teste F, entre os dias de observação. Este fato possibilitou afirmar que a concentração de CH_4 e CO_2 , na entrada de cada sistema de filtragem, foi diferente, o que auxilia explicar as oscilações na concentração destes gases na saída, ou seja, as oscilações da concentração na saída não se devem somente ao sistema de filtragem, mas em parte as variações da concentração de entrada.

Pela Figura 14, constatou-se que nas primeiras 24 horas de testes, ambos os filtros apresentaram remoção do H_2S superior a 40%. Entretanto, somente o tratamento 04, que utilizou hidróxido de cálcio em calda + arame liso recozido nº 06 + carvão vegetal como recheio do filtro, apresentou remoção superior a 40% por um período de 70 horas de funcionamento.

O Tratamento 01 que utilizou somente hidróxido de cálcio em calda + carvão vegetal, após 40 horas de funcionamento, apresentou remoção inferior a 40%, evidenciando que já havia iniciado a saturação do filtro. Já o tratamento 03, que utilizou somente arame liso recozido nº06 após 58 horas de funcionamento, já apresentava remoção inferior a 30 %. Colocar próximo parágrafo aqui. Ademais, o tratamento 01, com aproximadamente 90 horas de funcionamento, já estava completamente saturado, enquanto os demais que utilizavam arame liso recozido nº06, como constituintes do recheio, conseguiram chegar ao final das trezentas horas de teste removendo uma pequena parte do H_2S de entrada.

Na Tabela 13 e na Tabela 14 estão representados os parâmetros das equações de regressão não lineares ajustadas aos dados de remoção de H₂S e CO₂, em função do tempo de funcionamento de cada sistema de filtragem testado. Exceto para os dados do tratamento 01, não foi possível ajustar o modelo Log Normal tanto para remoção de H₂S quanto de CO₂.

Tabela 13 Parâmetros das equações (Weibull 4 parâmetros, Gaussian 3 parâmetros e Log Normal 3 parâmetros) para determinação da porcentagem de remoção do H₂S em função do tempo de funcionamento dos filtros

Modelos	Parâmetros	Trat.01	Valor-P	Trat.03	Valor-P	Trat.04	Valor-P
Weibull 4 parâmetros	A	42	<0,0001	35	<0,0001	52	<0,0001
	erro padrão	0,95		4,5		5,1	
	T ₀	31	<0,0001	23	0,0031	15	<0,0001
	erro padrão	1,4		16		22	
	B	45	<0,0001	109	0,1842	42	<0,0001
	erro padrão	0,89		28,1		6,6	
	C	1,9	<0,0001	1,2	0,0003	1,3	<0,0001
erro padrão	0,089		0,22		0,13		
	R ²	0,99		0,67		0,83	
Gaussian 3 parâmetros	A	42	<0,0001	30	0,0003	43	<0,0001
	erro padrão	2,6		5,7		7,2	
	T ₀	37	<0,0001	12	0,8915	24	0,0026
	erro padrão	1,7		89		6,3	
	B	21	<0,0001	112	0,1219	28	0,0043
erro padrão	1,7		66,7		7,8		
	R ²	0,95		0,49		0,65	
Log Normal 3 parâmetros	A	-		1522	<0,0001	1120	<0,0001
	erro padrão			105,5		85,45	
	T ₀	-		123	0,0019	47	0,0039
	erro padrão			30,5		13	
	B	-		1,8	<0,0001	1,6	<0,0001
erro padrão			0,080		0,10		
	R ²	-		0,98		0,95	

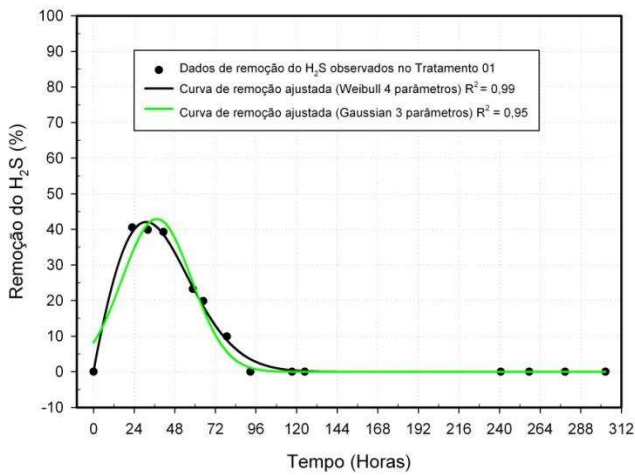
Sendo: Valor-P = Valor de probabilidade.

Tabela 14 Parâmetros das equações (Weibull 4 parâmetros, Gaussian 3 parâmetros e Log Normal 3 parâmetros) para determinação da porcentagem de remoção do CO₂ em função do tempo de funcionamento dos filtros

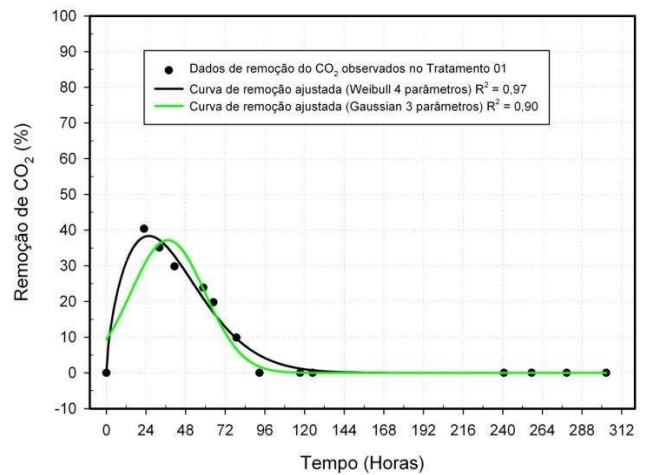
Modelos	Parâmetros	Trat. 01	Valor-P	Trat. 03	Valor-P	Trat. 04	Valor-P
Weibull 4 parâmetros	A	38	<0,0001	10	<0,0001	29	<0,0001
	erro padrão	1,8		1,6		4,4	
	T0	26	<0,0001	13	0,3502	13	0,0362
	erro padrão	3,8		13		5,3	
	B	45	<0,0001	66	0,0240	46	0,0052
	erro padrão	1,9		25		13	
	C	1,6	<0,0001	1,2	0,0043	1,3	0,0004
	erro padrão	0,16		0,32		0,24	
	R ²	0,97		0,70		0,64	
	Gaussian 3 parâmetros	A	37	<0,0001	11	0,0009	23
erro padrão		3,2		2,5		4,5	
T0		37	<0,0001	25	0,0018	12	0,6609
erro padrão		2,7		6,1		27	
B		22	<0,0001	26	0,0060	43	0,1259
erro padrão		2,7		7,5		26	
Log Normal 3 parâmetros	A	-		335	<0,0001	596	<0,0001
	erro padrão			20,6		54,0	
	T0	-		55	0,0036	54	0,0186
	erro padrão			15		19	
	B	-		1,6	<0,0001	1,7	<0,0001
	erro padrão			0,010		0,14	
R ²	-		0,96		0,96		

Sendo: Valor-P = Valor de probabilidade.

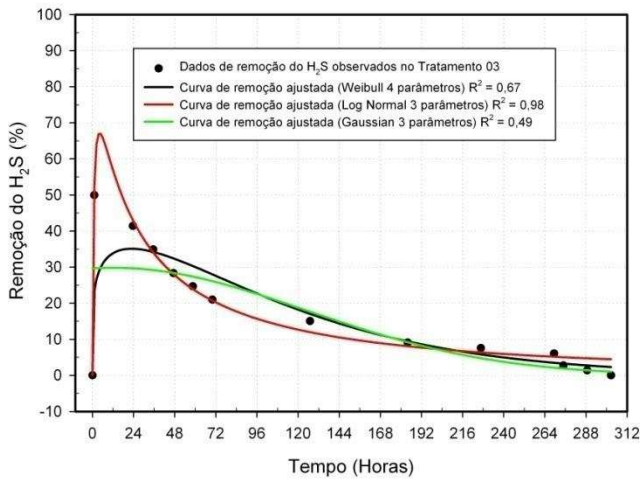
Remoção do H₂S no Tratamento 01



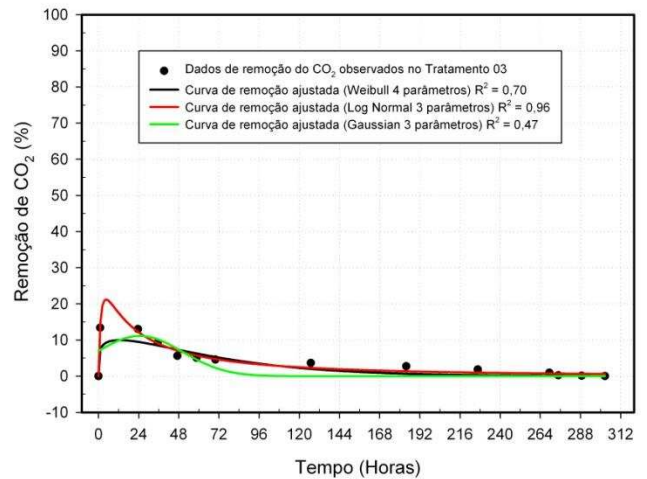
Remoção do CO₂ no Tratamento 01



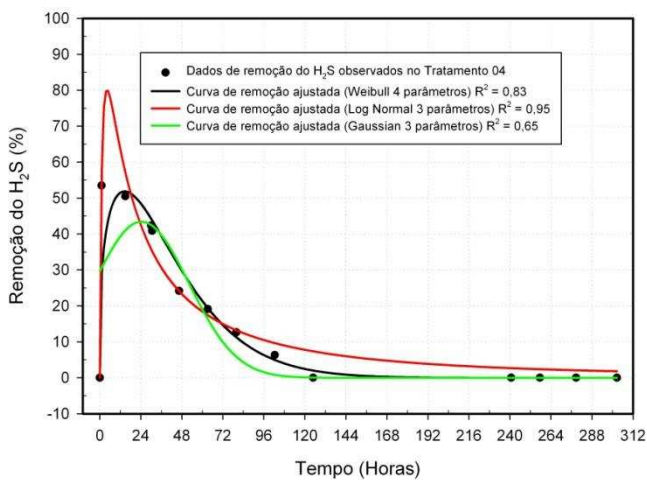
Remoção do H₂S no Tratamento 03



Remoção do CO₂ no Tratamento 03



Remoção do H₂S no Tratamento 04



Remoção do CO₂ no Tratamento 04

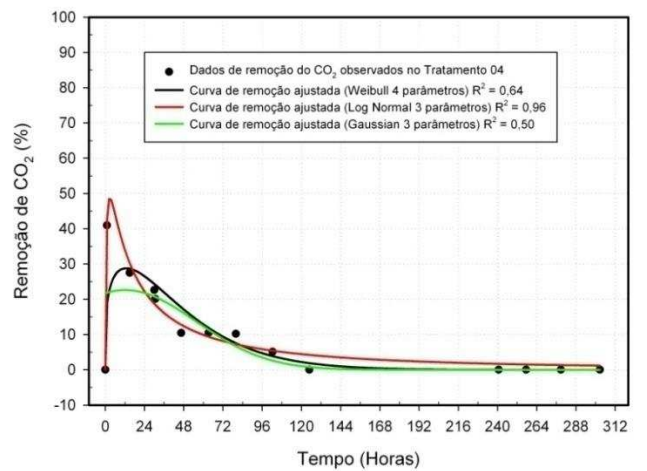


Figura 14 Gráficos das equações ajustadas aos dados de remoção de H₂S e CO₂, em função do tempo de funcionamento de cada filtro.

Na Tabela 15 encontram-se as equações e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) das superfícies de respostas ajustadas, para determinação da porcentagem de remoção do H_2S em função do tempo de funcionamento de cada sistema de filtragem e da concentração de entrada do gás H_2S no filtro. As equações da Tabela 15 são empíricas, ou seja, seus parâmetros não possuem explicações biológicas e nem científicas correlacionadas à remoção do H_2S presente no biogás de dejetos de suínos. Estes parâmetros foram determinados por meio de regressão não linear através de software específico.

Ao tentar validar as superfícies de resposta, verificou-se que houve uma boa predição dos valores de remoção do H_2S para intervalos de tempos inferiores a 24 horas de funcionamento. Embora o R^2 tenha apresentado valores altos, as superfícies de respostas não conseguiram prever com exatidão os valores de remoção real para os tempos maiores que 24 horas. Esta dificuldade pode ser explicada pelo pequeno volume de dados utilizados para o ajuste destes modelos tri dimensionais.

Tabela 15 Equações ajustadas aos dados de remoção do H_2S , em função do tempo de funcionamento do filtro e da concentração de entrada do H_2S

Tratamentos	Equações das superfícies de respostas para remoção do H_2S	R^2
01	$[H_2S] = 230 - 77 \cdot \ln T + 7 \cdot \ln T^2 + 0,001 \cdot \ln T^3 - 3,3 \cdot CE$	0,77
03	$[H_2S] = 50 - 1,5 \cdot \ln T^2 + 1,5 \cdot \ln CE^2$	0,97
04	$[H_2S] = 65 + 6,3 \cdot \ln T - 2,3 \cdot \ln T^2 - 14 \cdot \ln CE + 2,3 \cdot \ln CE^2$	0,97

Sendo: $[H_2S]$ - Remoção do gás H_2S , em %; \ln - Logaritmo natural; T - Tempo, em horas; CE- Concentração do H_2S na entrada do filtro, em %.

As superfícies de resposta ajustadas, referentes à remoção do H_2S , em função do tempo de funcionamento e da concentração de entrada, para cada tratamento, encontram-se ilustradas na Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

Verificou-se, por meio das superfícies de respostas ajustadas, que a concentração de entrada do H_2S interfere na porcentagem de remoção do mesmo. Para concentração de H_2S de entrada menor que 0,5%, verifica-se que ambos os tratamentos apresentam remoção significativa nas primeiras 30 horas de funcionamento do filtro. Entretanto, somente o tratamento em série foi o que apresentou ser mais sensível à concentração inicial, ou seja, para concentração de H_2S de entrada menor que 0,5%, nas primeiras 30 horas de funcionamento do filtro, a remoção é maior que 60%.

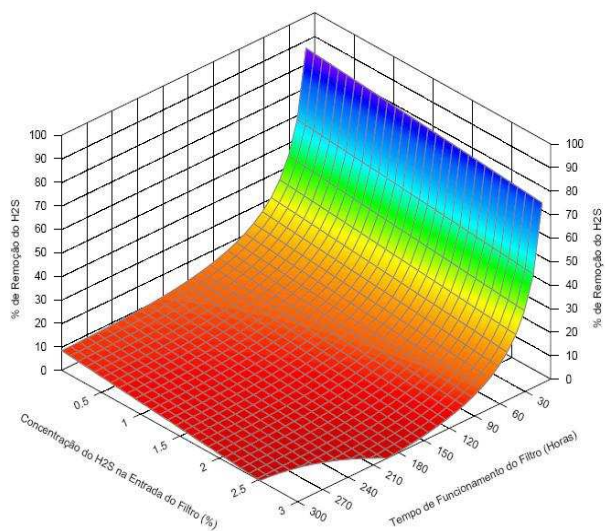


Figura 15 Superfície de resposta da remoção do H₂S no tratamento 01

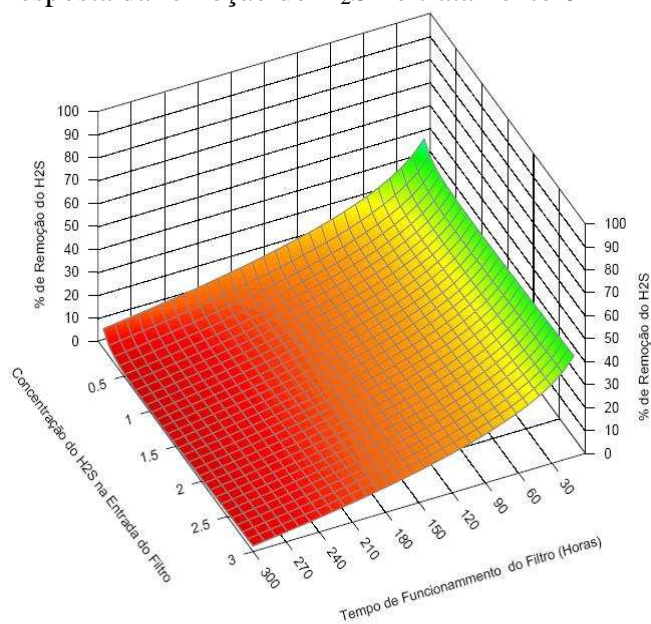


Figura 16 Superfície de resposta da remoção do H₂S no tratamento 03

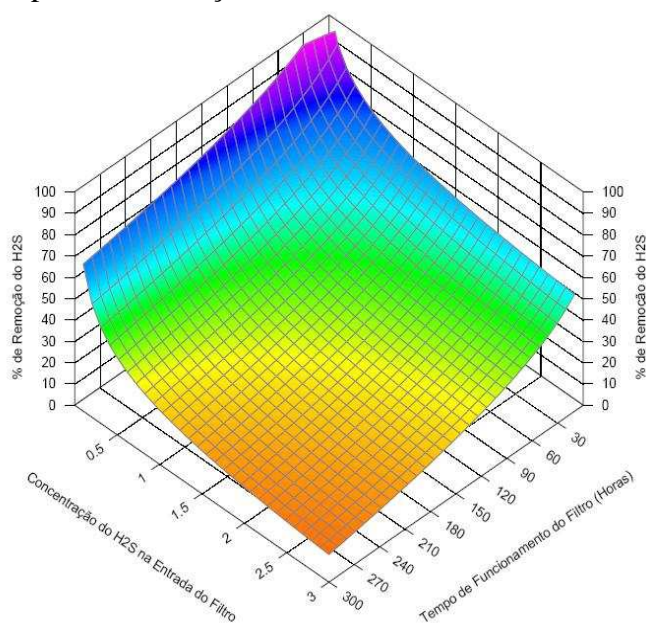


Figura 17 Superfície de resposta da remoção do H₂S no tratamento 04

A concentração de H₂S na saída dos sistemas de filtragem apresentou diferença estatística significativa ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste Duncan, quando compararam-se os tratamentos à testemunha. Entretanto, o Tratamento 03 que utilizou arame liso recozido n° 06 como recheio do filtro não diferiu da testemunha, e os demais que utilizaram hidróxido de cálcio na composição do recheio do filtro diferiram da testemunha.

1.2 Caracterização do dejetos

Os dejetos de suínos possuem algumas características que representam tanto um potencial poluidor como um potencial fertilizante, dependendo da maneira como o mesmo é manejado. Em média os dejetos de suínos possuem as seguintes características: DQO 50.000 mg.L⁻¹; DBO 15.000 mg.L⁻¹; Sólidos Totais (ST) 20.000 mg.L⁻¹; microorganismos aeróbicos 10⁸.g⁻¹; anaeróbios 10⁷.g⁻¹ e enterobactérias 6x10⁵.g⁻¹ (SOUZA et al. 2008).

A eficiência de um biodigestor é afetada por uma série de fatores que vão desde as condições ambientais, operação do sistema, natureza da matéria prima até o desenho do digestor. Tudo isso associado à eficiência do sistema. Na Tabela 16 encontra-se representada a concentração média de vários parâmetros considerados importantes na caracterização dos dejetos de suínos utilizados na geração do biogás. Dentre os parâmetros apresentados nesta tabela, apenas os sólidos fixos totais e os ácidos voláteis totais apresentaram coeficiente de variação alto, tanto na entrada como na saída do biodigestor. A variação expressiva da concentração dos sólidos fixos totais pode ser explicada pela variação no volume de água utilizado na lavagem das baias da suinocultura, uma vez que o número de animais era constante em cada baia, conseqüentemente a quantidade de dejetos excretados é praticamente constante.

Observou-se que houve um acréscimo no valor de pH na saída do biodigestor, entretanto, este aumento de ph não apresentou nenhum efeito negativo na produção de metano, ou seja, não influenciou a atividade das arqueias metanogênicas que são sensíveis a variações de ph. Além disso, não houve oscilações nos valores de ph de entrada e saída, como pode ser observado ao analisar os valores de coeficiente de variação.

Tabela 16 Concentrações médias de alguns parâmetros analisados nos dejetos de suínos, na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental

Amostra	Estatística	pH	ST	SFT	SVT	AB.	AVT
----- mg.L ⁻¹ -----							
E	Média	6,8	19163,3	4211,3	14952,0	4308,8	536,3
	CV (%)	4,1	16,5	42,3	14,8	19,2	132,9
S	Média	7,6	13432,5	3601,0	10685,5	4215,8	684,3
	CV (%)	4,4	14,0	63,2	12,5	19,5	45,8

Sendo: ST – Sólidos Totais; SFT – Sólidos Fixos Totais; SVT – Sólidos Voláteis Totais; AB – Alcalinidade Bicarbonato; AVT – Ácidos Voláteis Totais; E – Entrada do biodigestor; S – Saída do biodigestor; CV – Coeficiente de Variação.

Os sólidos voláteis totais na entrada e saída do biodigestor corresponderam a 78,8 % e 79,5 % dos sólidos totais, caracterizando assim um dejetos rico em material orgânico, uma vez que os sólidos fixos totais corresponderam a 21,9% e 26,8% dos sólidos totais na entrada e saída do biodigestor.

Na Tabela 17 observa-se que a remoção média de carga orgânica foi de 68% com um coeficiente de variação de 7,6, evidenciando que o sistema não atendeu às legislações ambientais atuais, ou seja, não atendeu à resolução COPAM de maio de 2008, pois a DQO de saída foi muito superior a 180 mg.L⁻¹ e a porcentagem de remoção foi inferior a 75%. Na Figura 18 está representada a variação temporal da concentração da DQO na entrada e saída do biodigestor juntamente à variação percentual de remoção de DQO.

Tabela 17 Concentrações médias da Demanda Química de Oxigênio e Sulfato dos dejetos de suínos, na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental

Amostras	Estatística	DQO	S-SO ₄ ⁻²	DQO / S-SO ₄ ⁻²	Remoção de DQO
		mg.L ⁻¹			(%)
E	Média	47854,7	88,3	541,96	-
	CV (%)	22,0	74,5		-
S	Média	15232,3	144,6	105,34	68,0
	CV (%)	25,2	53,3		7,6

Sendo: S-SO₄⁻² Enxofre como sulfato; E – Entrada do biodigestor; S – Saída do biodigestor; CV – Coeficiente de Variação.

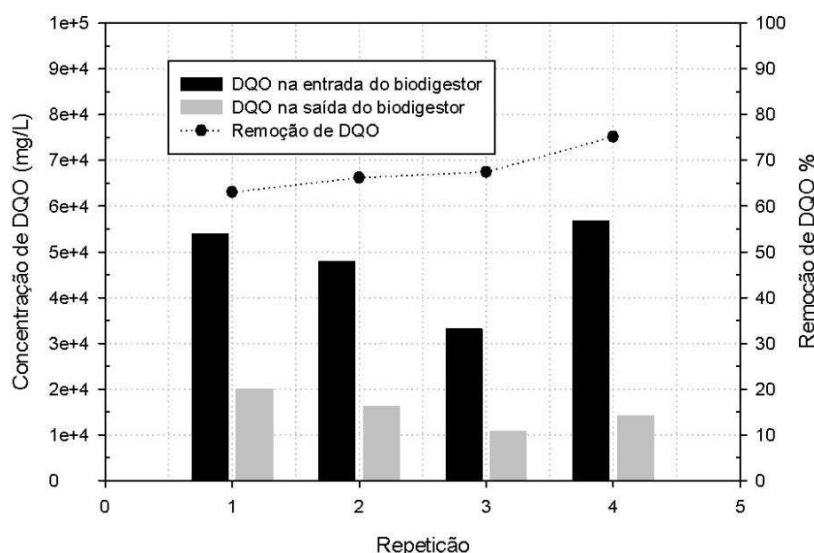


Figura 18 Concentração de DQO e Remoção de QDO na entrada e saída do biodigestor.

O rendimento do processo de digestão anaeróbia é medido por meio de m³ de gás produzido por grama de matéria orgânica adicionada, ou m³ de gás produzido por matéria orgânica produzida. Para resíduos com altas concentrações de sólidos em suspensão mede-se a matéria orgânica por meio das concentrações de sólidos voláteis. Já para resíduos com baixas concentrações de sólidos em suspensão mede-se a matéria orgânica com DBO ou DQO (SOUZA, et al. 2008).

Na Figura 19 encontra-se representada a variação temporal da concentração de sulfato juntamente à variação de pH. Observa-se que na repetição 1 e 2 a concentração de sulfato na saída foi menor que a concentração de entrada. Entretanto, na repetição 3 e 4 ocorreu fato contrário: a concentração de saída foi maior que a entrada. Embora a diferença de pH entrada/saída tenha apresentado um valor ligeiramente maior, o fato da concentração de sulfato na saída, na repetição 3 e 4, apresentar valores maiores que a entrada, não foi um resultado explicável.

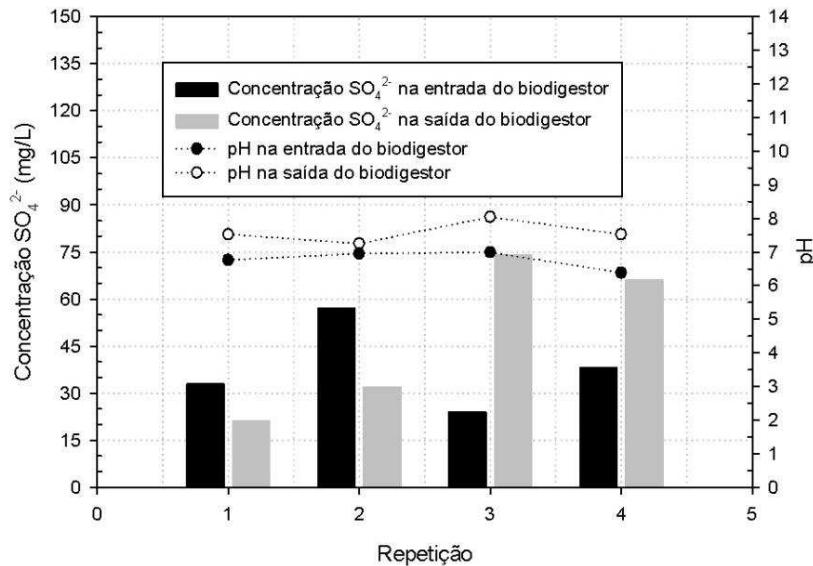


Figura 19 Concentração de Sulfato e pH na entrada e saída do biodigestor.

A relação $DQO/S-SO_4^{-2}$ média na saída do biodigestor foi 453,2, justificando a alta produção de metano ao longo do período experimental, pois segundo Lens et al. (1998), para a relação DQO/SO_4^{-2} maior do que 0,67, a completa remoção de matéria orgânica somente pode ser alcançada se além da redução de sulfato, também ocorrer a metanogênese. Desta forma, pode-se inferir que a massa microbiana do biodigestor possuía mais arqueias metanogênicas que bactérias redutoras de sulfato.

Na Figura 20 observa-se a variação temporal da razão $DQO/Sulfato$ comparada aopH. Verificou-se que na repetição 3 e 4 houve um aumento na diferença entre razão de entrada e de saída, justificada pelo acréscimo que houve na concentração de sulfato de saída.

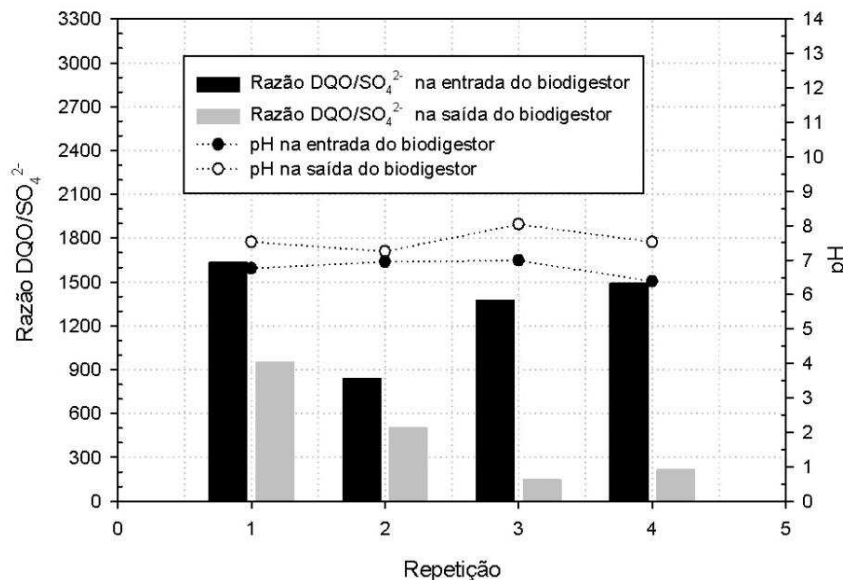


Figura 20 Razão de $DQO/S-SO_4^{-2}$ e pH na entrada e saída do biodigestor.

A Tabela 18 representa as concentrações médias dos principais macro nutrientes (Nitrogênio, Potássio e Fósforo) do dejetto, na entrada e saída do biodigestor. Foi possível observar que houve redução de aproximadamente 200 mg.L^{-1} para ambos os macro nutrientes na saída do biodigestor. Pode-se inferir que a massa microbiana presente no biodigestor consumiu os macro nutrientes para aumentar o número de micro organismos, uma vez que o nitrogênio e o fósforo fazem parte da constituição dos aminoácidos das proteínas dos microorganismos presentes na massa microbiana.

Verifica-se que o coeficiente de variação tanto na entrada como na saída apresentou valores considerados altos, segundo PIMENTEL GOMES (1990), entretanto isto pode ser explicado pelo manejo da granja na qual oscilava a concentração de sólidos totais do dejetos de entrada, ou seja, adicionavam mais ou menos água na lavagem das baias durante o período experimental.

Tabela 18 Concentrações médias de Nitrogênio, Potássio, e Fósforo no dejetos de suíno na entrada e saída do biodigestor, durante o período experimental

Amostras	Estatística	mg.L ⁻¹		
		N _{Total}	K _{Total}	P _{Total}
E	Média	2502,8	586,3	338,5
	CV (%)	41,9	52,5	21,4
S	Média	2323,0	368,8	193,3
	CV (%)	13,2	86,9	90,9

Sendo: N_{Total} - Nitrogênio Total; K_{Total} - Potássio Total; P_{Total} - Fósforo total; E – Entrada do biodigestor; S – Saída do biodigestor; CV – Coeficiente de Variação.

Metais alcalinos e alcalinos-terrosos, tais como Na, K, Ca e Mg, podem estar presentes no resíduo ou serem adicionados para a correção do pH, embora em determinadas concentrações podem ser considerados tóxicos no processo de digestão anaeróbia. A Tabela 19 representa as concentrações destes metais e seus efeitos na digestão anaeróbia.

Tabela 19 Efeito do sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio na digestão anaeróbia

Cátions	Estimulante	Moderadamente Inibitório	Fortemente Inibitório
Sódio	100-200	3500-5500	800
Potássio	200-400	2500-4500	12000
Cálcio	100-200	2500-4500	8000
Magnésio	75-150	100-1500	3000

Fonte: CAZARRÉ (1999)

Nos metais pesados somente a fração solúvel é tóxica à digestão anaeróbia, portanto a precipitação de metais na forma de sulfetos ou carbonatos é uma maneira efetiva de evitar a inibição do processo. Ademais, os sulfetos se ligam a metais como ferro e ficam na forma precipitada, diminuindo a concentração final de H₂S. Portanto, concentrações fora da faixa inibitória no digestor são desejáveis. Além dos sulfetos, os carbonatos de metais são pouco solúveis. A atividade de carbonatos no lodo é controlada pelo pH e pela pressão parcial de CO₂ nos gases.

A inibição da digestão anaeróbia proveniente de sulfetos aumenta na seguinte ordem: sulfatos, tiosulfetos, sulfitos, sulfetos e H₂S. Com exceção dos sulfatos (acima de 6750 mg.L⁻¹), todos os outros inibem a digestão anaeróbia a concentrações de 290 mg.L⁻¹. Sulfetos insolúveis não exercem efeito tóxico na digestão. Efeito dos sulfetos solúveis na digestão anaeróbia, segundo Lawrence e Mccarty falta ano destes autores citados citado por CAZARRÉ (1999) são representados na Tabela 20.

Tabela 20 Efeito dos sulfetos solúveis na digestão anaeróbia

Concentração de sulfetos solúveis (mg.L ⁻¹)	Efeito na digestão anaeróbia
50-100	Tolerável com pouca ou nenhuma aclimação
Até 200	Tolerável com aclimação
Acima e 200	Bastante tóxico

2. CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que:

- A produção média de biogás da propriedade foi $800 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$;
- O consumo médio de biogás do conjunto motogerador foi de $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;
- A concentração média de CH_4 , CO_2 e H_2S no biogás para ambos os tratamentos foi 80, 10 e 2,5%, respectivamente;
- O tratamento com hidróxido de cálcio foi o que apresentou maior remoção do H_2S , cerca de 53%;
- A equação Weibull 4 parâmetros foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de remoção de H_2S e CO_2 do tratamento 01, e nos demais tratamentos a equação Log Normal 3 parâmetros foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais;
- A eficiência média de remoção da carga orgânica do biodigestor foi 68%.

3. REFERÊNCIAS

- 1) ABBATI, C.; SILVA, E. L. (2005). Remoção de sulfeto pela sulfobactéria púrpura *Chromatium vinosum*: estudo cinético. **In:** 13º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP – CICTE, São Carlos. **Anais...** 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - CICTE 2005, v.1, p.1-1.
- 2) ALPHENAAR, P. A.; VISSER, A.; LETTINGA, G. (1993). The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content. **Bioresource Technology**., 43, p.249-258.
- 3) ALVES, J. W. S. (2000). **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbica de resíduos**. (Dissertação de Mestrado) Universidade de São Paulo-USP, São Paulo.
- 4) ANDRADE, T.; SILVA, H.P.D.; GONÇALVES, R.F. (2008). Uso simultâneo de um biofiltro aerado submerso para tratamento secundário de esgoto sanitário e para biodesodorização de ar atmosférico contendo gás sulfídrico (H₂S). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. **In:** COLETÂNEA DE TRABALHOS TÉCNICOS – v.2, p.141-152.
- 5) APHA - American Public Health Association (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st. ed.
- 6) ASCE e WEF. (1995). Odor Control in Wastewater Treatment Plants. **American Society of Civil Engineers**.
- 7) BAERING, S. (2001). **Biogas als Energieressource für Schleswig-Holstein. Schleswig-Holstein:** Investitionsbank Schleswig-Holstein, 21p. il. Disponível em: <<http://www.ib-sh.de/IB/jsp/e-agentur/biogas.pdf>. >
- 8) BALBI, A. (2001). Vazamento de gás mata dois operários em Campos, Rio de Janeiro: **O Globo**, 26 jan,2001.
- 9) BELLI FILHO, P.; WOLFF, D. B.; COSTA, R. H. R.; RIBEIRO, L. G (2000). Gestão de odores e biodesodorização em um sistema de tratamento de esgoto sanitário. **In:** CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Associação Interamericana de engenharia Sanitária e Ambiental (AIDIS).
- 10) BITTON, G. (2005). **Wastewater Microbiology**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.
- 11) BOWKER, R.P.G. (2000). Biological odour control by diffusion into activated sludge basins. **Water Science and Technology**, v. 41, nº 6, p.127-132.
- 12) BRASIL (2002). **Ministério de Minas e Energia** - Lei n.º 10.438, DE 26 DE ABRIL DE 2002. Publicado no DOU 29 de abril de 2002, p 22.
- 13) BUISMAN, C. N. J.; LETTINGA, G.; PAASSCHENS, C. W. M.; HABETS, L. H. A, (1991). Biotechnological sulfide removal from effluents. **Water Science and Technology**, v.24, p.347-356.
- 14) CAMPOS, S. (2003) **Medicina avançada**. Disponível em: <<http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5758>. Acessado em 19 de junho de 2009.
- 15) CAPSTONE MICROTURBINE PERFORMANCE SPECIFICATIONS – Renewable CR65 e CR65-ICHP, Disponível em: <http://www.microturbine.com/_docs/BiogásSellSheetwRenCR65&CR65_ICHP_4R1.pdf. >

- 16) CAZARRÉ, M.M. (1999). **Processos biológicos aplicados ao tratamento de efluentes da suinocultura**. Tópicos Avançados em Engenharia Ambiental - Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.
- 17) CCE - CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA (2000). **Guia Técnico de Biogás**. Amadora - Portugal, p.117.
- 18) CHERNICHARO, C. A. L. (2007). **Princípios do tratamento biológico de água residuária: Reatores Anaeróbios**. v.5, 2.ed. atualizada. Belo Horizonte: DESA/UFMG, p.380.
- 19) CHOI, E.; RIM, J. M. (1991). Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. **Water Science and Technology**, 23, p.1259-1264.
- 20) EASTER, C.; QUIGLEY, C.; BURROWES, P.; WITHERSPOON, J.; APGAR, D. (2005). Odour and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, p. 93-104.
- 21) EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2003). **The agstar biogas handbook**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/agstar/library/hand-book.htm>>
- 22) EPA - Environmental Protection Agency. (2001). **Odour impacts and odour emission control measures for intensive agriculture**. R&D Report Series nº 14.
- 23) FEIDEN, A.(2002). Biodigestor é bom para a agroindústria, ótimo para o meio ambiente. Mal. Cdo. Rondon: **O Jornal**, 07 de março de 2002. 05 p.
- 24) FEIDEN, A.; CEREDA, M.P. (2003). Potencial energético do biogás gerado no tratamento de águas residuárias de feculárias em sistema piloto de biodigestão anaeróbia com separação de fases. **Energia na Agricultura**, vol.18, n.2, p.54-66.
- 25) FRECHEN, F. B. (1994). Odour emissions of wastewater treatment plants in West Germany. **Water Science and Technology**, vol 30, p.35-46.
- 26) FUENTES, F. e MASSOL-DEYÁ, A. (2002). **Manual de Laboratórios: ecologia de microorganismos**. Universidad Del Puerto Rico. Disponível em <<http://www.uprm.edu/biology/profs/massol/manual>> Acessado em junho de 2009.
- 27) GIBERT, O.; DE PABLO, J.; CORTINA, J.L. e AYORA, C. (2002). Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to fullscale experiments. **Reviews in Environmental Science & Bio/Technology**. v. 1, p. 327-333.
- 28) GUNNERSON, C.G.; STUCKEY, D.C.; SKRINDE, R.T.; WARD, R.F.; GREELEY, M. (1989). Anaerobic digestion (biogas) systems: principles of integrated use and their application in developing countries. **In: WISE, D.L. INTERNATIONAL BIOSYSTEMS**. Boca Raton, Florida: CRC Press, v.1, p.340.
- 29) HAMILTON, W. A. (1985). Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. **Annual Review of Microbiology** v. 39, p.195-217.
- 30) HANSEN, T. A. (1994). Metabolism of sulfate-reducing prokaryotes. **Antonie van Leeuwenhoek**. v. 66, p.165-185.
- 31) HAYES, T.D.; JEWELL, W.J.; DELL'ORTO, S.; FANFONI, K.J.; LEUSCHNER, A.P.; SHERRIDAN, D.R. (1979). Anaerobic digestion of cattle manure. **In: STAFFORD, D.A.; WHEATLEY, B.I; HUGHES, D.E. ANAEROBIC DIGESTION**. London: Applied Science.
- 32) HILTON B. L. & OLESZKIEWIEZ J. A. (1988). Sulfide induced inhibition of anaerobic digestion. **Journal of Environmental Engineering**, v.114, p. 1377-1391.

- 33) HILTON, M. G.; ARCHER, D. B. (1988). Anaerobic digestion of a sulfate rich molasses wastewater: inhibition of hydrogen sulfide production. **Biotechnology and Bioengineering**, 31, p.885-888.
- 34) HIRASAWA, J.S. (2007). **Avaliação da metanogênese e sulfetogênese na presença de oxigênio, sob diferentes relações etanol/sulfato, utilizando técnicas de biologia molecular.** (Tese de Doutorado) Universidade de São Paulo- USP, São Carlos.
- 35) HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; DA SILVA, M. G. C. (2004). Chemical absorption of H₂S for biogas purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 21, n 3, p.415 - 422, jul./set.
- 36) HULSHOFF-POL, L. W.; LENS, P. N. L.; WEIJMA, J.; STAMS, A. J. M. (2001). New developments in reactor and process technology for sulfate reduction. **Water Science and Technology**, v. 44, n.8, p.67-76.
- 37) JETTEN, M. S. M.; STAMS, A. J. M.; ZEHNDER, A. J. B. (1992). Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in *Methanotrix soehngeni* and *Methanosarcina* spp. **FEMS. Microbiology Review**, v.88, p.181-188.
- 38) KALYUZHNYI S. V., DE FRAGOSO L. C., MARTINEZ R. J. (1997). Biological sulfate reduction in a UASB reactor using ethanol as electron donor. **Mikrobiologiya**. v. 66, n. 5,, p.687-693.
- 39) KALYUZHNYI, S.; FEDOROVICH, V.; LENS, P.; HULSHOFF POL, L.; LETTINGA, G. (1998). Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria. **Biodegradation**. n. 9, p.187-199.
- 40) KO, T. H.; CHU, H.; LIN, H. P.; PENG, C.Y. (2006). Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas. **Journal of Hazardous Materials**. v. B136, p.776-783.
- 41) KONZEN, E.A., (1980). **Avaliação quantitativa e qualitativa dos dejetos de suínos em crescimento e terminação, manejados em forma líquida.** (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte, p. 56.
- 42) KOYDON, S. (2004). **Contribution of sulfate-reducing bacteria in soil to degradation and retention of COD and sulfate.** Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieur von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH). Karlsruhe.
- 43) KUCZMAN, O. (2002). Eficiência com custo reduzido: os benefícios da fermentação anaeróbia. Cascavel, **Jornal da Coopavel**, p.22.
- 44) LA FARGE, B. (1979) **Le Biogaz - Procédés de Fermentation Méthanique.** Paris, ed. Masson, p.237.
- 45) LAR, J. S.; XIUJIN, L. (2009). Removal of H₂S during anaerobic bioconversion of dairy manure **Biotechnology and bioengineering Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.17(2), p.273-277.
- 46) LENS P. N. L., VISSER A., JANSEN A. J. H., HULSHOFF POL L. W. ; LETTINGA G.(1998). Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v.28, p.41-88.
- 47) LENS, P. N. L.; KUENEN, J. G. (2001). The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. **Water Science and Technology**. v. 44, n. 8, p. 57-66.

- 48) LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. P. (1994). Novel processes for anaerobic sulfate production from elemental sulfur by sulfate-reducing bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 60, p. 2394–2399.
- 49) MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; SILVA, J. N. (2006). Desenvolvimento e avaliação de um sistema de purificação de biogás: influência da pressão e razão líquido/gás na absorção de CO₂. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa-MG, v.14, n^o.4, p. 226-237, out./dez.
- 50) MAINIER, F.B.; ROCHA, A.A. (2007). H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre **In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS**.
- 51) MAURER, M.; WINKLER, J.P. (1980). **Biogas theoretische grundlagen, bau und betrieb von anlagen**. Karlsruhe: Verlag C.F. Müller, p.142.
- 52) MÉNDEZ, R.; TEN-RUMMELER, E.; HULSHOFF POL, L.W. (1989). Start-up of UASB reactors treating sucrose-containing substrate with a low COD/Sulfateratio. **Environmental Technology Letters**, 10, p. 83-90.
- 53) NIELSEN, P. H.; HVITVED-JACOBSEN, T. (1988). Effect of sulfate and organicmatter on hydrogen sulfide formation in biofilms of filled sanitary sewers. **Water Pollution Control Federation**, v. 60, n.5, p.627-634.
- 54) O'FLAHERTY, V.; COLLERAN, E. (2000). Sulfur problems in anaerobic digestion. **In: LENS PNL & HULSHOF POL L (EDS) ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES TO TREAT SULFUR POLLUTION – PRINCIPLES AND ENGINEERING**. International Water Association, London, p.467–489.
- 55) O'REILLY, C.; COLLERAN, E. (2006). Effect of influent COD/SO₄⁻² ratios on mesophilic anaerobic reactor biomass populations: physico-chemical and microbiological properties. **FEMS. Microbiology Ecology**, v. 56, p.141-153.
- 56) OLIVA, L. C. H. V. (1997). Tratamento de esgotos sanitários com reator anaeróbio de manta de lodo (UASB). **Protótipo: desempenho e respostas dinâmicas às sobrecargas hidráulicas**. (Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, SP.
- 57) OLIVEIRA, P. A. V. (1993). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA**, 188p. (EMBRAPA-CNPSA. Documentos, p.27.
- 58) OMIL, F.; OUDE-ELFERINK, S. J. W. H.; LENS, P.; HULSHOF POL, L.; LETTINGA, G. (1997). Effect of the inoculation with desulfurhabdus amnigenus and pH or O₂ shocks on the competition between sulphate reducing and methanogenic bacteria in an acetate fed UASB reactor. **Bioresource Technology**, 60, p.113-122.
- 59) OSORIO, F.; TORRES, J. C. (2009). Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy** v.34, p.2164 – 2171.
- 60) OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; AKKERMANS-VAN VLIET, W.M.; BOGTE, J.J.; STAMS A.J.M. (1999). Desulfobacca acetoxidans gen. nov. sp. nov., a novel acetate-degrading sulfate reducer isolated from sulfidogenic sludge. **International Journal of Systematic. And Evolutionary Microbiology** 49, p.345-350.
- 61) PARKIN, T. B.; BROCK, T. D. (1980). The Effects of Light Quality on the Growth of Phototrophic Bacteria in Lakes. **Archives of Microbiology**, v. 125, p.19–27.
- 62) PAUL, E.A.; CLARK, F.E. (1989). **Soil Microbiology and Biochemistry**. Academic, SanDiego, CA.

- 63) PIMENTEL GOMES, F. (1990). **Curso de estatística experimental**. 12. ed. São Paulo: Nobel, 467 p.
- 64) PINHEIRO P. C. C. (1999). **Sistemas térmicos**. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 32 p. (Apostila didática).
- 65) PIPATMANOMAI, S.; KAEWLUAN, S.; VITIDSANT, T. (2009). Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm. **Applied Energy**, v.86, p.669 – 674.
- 66) POSTGATE, J. R. (1984) **The sulphate reducing bacteria**, 2 nd. ed.. Universitypress, Cambridge, UK.
- 67) RABUS, R.; HANSEN T.A. e WIDDEL, F. (2000). Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes. **In**: M. Dworkin et al., eds., *The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community*, 3rd edition, Release 3.3, August 9, Springer-Verlag, New York, Disponível em:<<http://141.150.157.117:8080/prokPUB/chaprender/jsp/showchap.jsp?chapnum=274>> Acesso em junho 2009.
- 68) RAWLINGS, D.E. (2002). Heavy metal mining using microbes. **Annual Review of Microbiology** v.56, p.65-91.
- 69) REICHL, J. (2003). Agroindústria vai utilizar o biogás. Uberlândia: **Jornal Correio**, 04 de maio de 2003. p. A8.
- 70) REICHL, J. (2004). Biogás é uma alternativa saudável ao meio ambiente e ao bolso. Ponta Grossa, **Diário dos Campos**, 15 de abril de 2004. p.4D-5D.
- 71) RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of water pollution control federation**, v. 58, . 5, p.406-411.
- 72) SCHULTZ, H. (1996). **Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele. Freiburg**. Ökobuch Verlag, 187p.
- 73) SEREDYCH, M. ; STRYDOM, C.; BANDOSZ, T.J. (2008), Effect of fly ash addition on the removal of hydrogen sulfide from biogas and air on sewage sludge-based composite adsorbents. **Waste Management**, n.28, p. 1983–1992.
- 74) SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. (2002). Sulphateremoval from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, n.9, p.927-935.
- 75) SILVA, M. B. (2008). **Influência do tipo de meio suporte no desempenho de biofiltros aplicados à remoção de H₂S do ar atmosférico e m sistemas de esgoto sanitário**. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo- UFES: Vitória, 156 p.
- 76) SOUZA, C. F.; CAMPOS, J. A.; SANTOS, C. R.; BRESSAN, W. S.; MOGAMI, C. A. (2008). Produção volumétrica de metano em dejetos de suínos. **Ciência Agrotecnologia, Lavras-MG**, v. 32, n. 1, p. 219-224, jan./fev.
- 77) SOUZA, J. (2004). **Desempenho de um motor de combustão interna ciclo Otto operando com gás natural e Biogás**. (Dissertação de mestrado em Engenharia Agrícola). UNIOESTE, Cascavel - PR. p.60.
- 78) SOUZA, S. N. M.; PEREIRA, W. C.; NOGUEIRA, C. E. C.; PAVAN, A. A.; SORDI, A. (2004). Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá - PR, v. 26, n. 2, p. 127-133.

- 79) SPEECE, R.E. (1996). **Anaerobic Biotechnology for Industrial WasteWaters**.EUA: Vanderbij University, 394 p.
- 80) STEUDEL, R. (2000). The chemical sulfur cycle. **In:** Lens PNL, Hulshoff Pol LW (eds). Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering. IWA publishing, London, UK, p.1-31.
- 81) SUBTIL, E. L. (2007). Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real. (Dissertação de mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo-UFES: Vitória, 100 p.
- 82) TACLA, R. M. B. (2004). **Aproveitamento de resíduos industriais para biofiltração do sulfeto de hidrogênio**. (Dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- 83) VALLERO, M.V.G.; LENS, P.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. (2003). Effect of salinity on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing reactors. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 30, n.6 / june.
- 84) VAN HAANDEL, A.C., LETTINGA, G. (1994). **Tratamento anaeróbio de esgotos – um manual para regiões de clima quente**. Editora Eppgraf, 208p.
- 85) VINCKE, E.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. (2001). Analysis of the microbial communities on corroded sewer pipes - case study. **Applied Microbiology and Biotechnology** n°57, p.776-785.
- 86) VISSER, A.; HULSHOFF-POL, L.W.; LETTINGA, G. (1996). Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. **Water Science and Technology**. 33, p.99-110.
- 87) WILSON, G. E.; HUANG, Y. C. e SCHROEPFER, W. (1980). Atmospheric Sublayertransport and odor control. **Journal of the Environmental Engineering Division; Proc. Am.Soc. Civil Eng.** 106, p.989-401.
- 88) XU, C.; ZONDLO, J.W.; GONG, M.; BLANCAS, F.E.; LIU, X.; CELIK, I.B. (2008), Tolerance tests of H₂S-laden biogas fuel on solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**. Disponível em: <doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.078>.
- 89) YUAN, W.; BANDOSZ, T. J. (2007). Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents. **Fuel**, v.86, p.2736 – 2746.
- 90) YUMONO, A. S.; LAMMERS, P. S. (2004). Odor Pollution in the Environment and the Detection Instrumentation. **Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development**, v. 4, jul.

CAPITULO 02

GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA POR MEIO DE CONJUNTO MOTOGERADOR
ALIMENTADO A BIOGÁS DA FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUINO

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica a partir de dejetos de suínos ainda é muito incipiente no Brasil e no mundo. No entanto, é bastante favorável o seu desenvolvimento, em função do ciclo de alta nos preços dos combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, o que poderá tornar viável esta modalidade (LEMOS et al. 2008).

A necessidade de substituição dos combustíveis derivados de petróleo sempre foi impulsionada pela busca de alternativas preferencialmente renováveis, oriundas da biomassa, tanto para os óleos combustíveis como para a gasolina. A procura de alternativas apóia-se nas oscilações de preço e de oferta de petróleo, e também nas previsões de sua escassez (CASTELLANELLI et al. 2008), pois a maior parte da energia consumida no mundo é obtida a partir da queima de carvão, de gás natural e de derivados de petróleo, como a gasolina, o querosene e o óleo diesel, sendo este último um combustível amplamente utilizado para alimentar motores de combustão interna (SORANSO et al, 2008).

Os motores de combustão interna são classificados segundo o tipo de combustível utilizado em motores do ciclo Otto e ciclo Diesel, nomes estes, devido aos seus descobridores Nikolaus August Otto (1832-1891) e Rudolf Diesel (1858-1913). Entretanto um mesmo motor poderá ser configurado para aplicação veicular ou para uma aplicação estacionária.

Motores do ciclo Otto são aqueles que aspiram à mistura ar-combustível preparada antes de ser comprimida no interior dos cilindros. A combustão da mistura é provocada por centelha produzida numa vela de ignição. É o caso de todos os motores a gasolina, álcool, gás, ou metanol, que são utilizados, em geral, nos automóveis.

Motores do ciclo Diesel são aqueles que aspiram ar, que após ser comprimido no interior dos cilindros, recebe o combustível sob pressão superior àquela em que o ar se encontra. A combustão ocorre por auto-ignição quando o combustível entra em contato com o ar aquecido pela pressão elevada. Por suas características construtivas e de desempenho, os motores Diesel são os que melhor se adaptam às condições de aplicação agrícola, industrial e veicular em serviços pesados e marítima (MIALHE, 1996).

Entretanto, as máquinas motoras de combustão interna de êmbolo apresentam características de funcionamento que, para um mesmo espécime, podem variar significativamente dependendo das condições em que forem realizadas as mensurações (MIALHE, 1996). Daí a importância de uma clara e específica referência à metodologia de ensaio, consubstanciada em uma norma técnica.

1.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Ensaio de motores

O ensaio normalizado de motor de combustão interna tem seu início já no momento em que ele é montado na bancada dinamométrica, quando são instalados os sensores do instrumental de mensuração e se tem em mãos as características técnicas fornecidas pelo fabricante. A partir disso, o ensaio passa a ser conduzido estritamente de acordo com o preconizado na norma que for adotada, no caso do Brasil a NBRISO1585.

No ensaio e certificação de motores de combustão interna aplicados na agricultura, deve ser levado em consideração quatro princípios básicos: especificidade, reprodutibilidade, comparabilidade e a confiabilidade, considerando os aspectos abaixo:

- Adequação do motor às condições básicas sob as quais deverá operar (estacionário ou veicular; versão industrial ou agrícola);
- Desempenho como máquina motora (características de torque, potência e consumo específico de combustível) e avaliação de características operacionais sujeitas a especificações, para fins de certificação (nível de ruído, emissões, vibrações, etc). Com relação às condições de instalação do motor, este deve estar amaciado e poderá ser instalado na bancada dinamométrica sob duas condições;
- Para ensaio de potência efetiva líquida, onde se avalia a potência desenvolvida pelo motor com todos os acessórios e equipamentos necessários ao seu funcionamento; e
- Para ensaio de potência efetiva bruta, no qual se avalia a potência desenvolvida pelo motor básico, equipado com apenas os acessórios essenciais ao funcionamento.

Nos ensaios de motores de combustão interna são utilizados diversos tipos de equipamentos e instrumentos de medidas. As principais grandezas medidas durante os ensaios de motores são:

- Momento de força (Torque);
- Velocidade angular (RPM);
- Consumo de combustível;
- Temperatura;
- Pressão;
- Índice de fumaça; e
- Parâmetros psicrométricos.

2.1.1. Medidas do momento de força

Os equipamentos destinados a medidas do momento de força ou torque são genericamente chamados de dinamômetros de torção e podem ser agrupados nas seguinte categorias :

- Equipamentos primitivos:
 - ✓ Freio de Prony;
 - ✓ Freio dinamométrico de corda.
- Dinamômetros de absorção:
 - ✓ Dinamômetro hidráulico ou freio de Froude;
 - ✓ Dinamômetro elétrico ou freio dinamométrico;
 - ✓ Dinamômetro de corrente parasita ou freio de corrente de Foucault;
 - ✓ Dinamômetro eólico ou freio de ventoinha.
- Dinamômetro motor.
- Dinamômetros de transmissão ou torciômetros:
 - ✓ Torciômetro de correias;
 - ✓ Torciômetro de mola;
 - ✓ Torciômetro eletrônico.

- Torquímetro dinâmico óptico em frequência modulada.

2.1.2. Velocidade angular (rpm)

Os equipamentos mais comuns destinados à mensuração da velocidade angular (rotação) dos motores ou de qualquer outra máquina com árvore animada de movimento rotativo, são:

- Conta giros: são equipamentos que contam o número de voltas de um eixo que gira. Quando utilizados juntamente a cronômetro constituem os mais simples instrumentos de mensuração de velocidade angular. Quanto ao princípio de funcionamento, podem ser:
 - ✓ Mecânicos;
 - ✓ Elétricos;
 - ✓ Eletrônico.
- Tacômetros: são instrumentos que medem diretamente a velocidade angular. Quanto ao princípio de funcionamento podem ser:
 - ✓ Mecânicos;
 - ✓ Elétricos;
 - ✓ Gerador tacométrico;
 - ✓ Sincro-tacômetro;
 - ✓ Eletrônicos;
 - ✓ Tacômetros estroboscópicos são instrumentos que medem a rotação sem qualquer contato físico com o eixo que gira.
- Cronotacômetros são instrumentos que reúnem em uma só unidade conta-giros, cronômetros e tacômetros. Quanto ao princípio de funcionamento podem ser:
 - ✓ Mecânicos;
 - ✓ Elétricos;
 - ✓ Eletrônico.

2.1.3. Consumo de combustível

A quantidade de combustível consumida pelos motores de combustão interna pode ser expressa de duas maneiras: em relação ao tempo (consumo horário) ou em relação ao trabalho mecânico desenvolvido (consumo específico).

Desta forma, o consumo horário é uma razão entre o volume e o tempo ou entre a massa e o tempo dada pela Equação 32:

$$C_h = \frac{\text{volume}}{\text{Tempo}} \quad \text{ou} \quad C_h = \frac{\text{massa}}{\text{Tempo}} \quad \text{Equação 32}$$

Os equipamentos mais comuns para mensuração da quantidade de combustível podem ser enquadrados em duas categorias:

- Medidor ponderal;
- Mensuração volumétrica.

Independentemente do método empregado, a medição do consumo de combustível é fundamental para que se conheça a eficiência com que o motor transforma a energia química do combustível em trabalho útil.

Medindo-se o consumo horário sob regime conhecido de carga, pode-se determinar o consumo específico, que é uma variável importante a ser considerada na aplicação do motor. De posse dos valores de massa ou volume de combustível consumido, densidade do combustível, potência medida e tempo, pode-se calcular o consumo específico de combustível em g.CVh^{-1} , g.kWh^{-1} , g.HPh^{-1} ou lb.HPh^{-1} . O consumo específico é dado pela Equação 33:

$$C_s = \frac{\text{massa}}{\text{Potência} \cdot \text{Tempo}} \Rightarrow \frac{\rho \cdot V}{P \cdot t}$$

Equação 33

em que:

- ρ= Densidade do combustível;
- V= Volume de combustível consumido;
- P= Potência do motor em HP; e
- t= Tempo

O consumo específico de combustível é um parâmetro de comparação muito usado para mostrar quão eficientemente um motor está transformando combustível em trabalho.

2.1.4. Consumo de ar

Para ocorrer a combustão completa de cada partícula de combustível, requer-se, da mistura, de acordo com sua composição química, uma determinada quantidade de oxigênio, ou seja, de ar. A falta de ar (mistura rica) produz, em geral, um consumo alto de combustível, e formação de CO (monóxido de carbono) ou fuligem.

A combustão, nos motores, exige um excesso de ar. Estabelece-se a relação entre a quantidade de ar real e teórica, e a partir daí tem-se a relação $\lambda = (Ar_{\text{real}}/Ar_{\text{min}})$, que no motor Otto, fica entre 0,9 e 1,3. No motor Diesel à plena carga, normalmente, a combustão é superior a 1,3 e com o aumento da carga pode subir. Depende da qualidade da mistura, da forma da câmara de combustão, do estado térmico (carga) e de outras circunstâncias.

A quantidade de ar teórico pode ser calculada em função da composição química do combustível. Os filtros de ar, tubulações, passagens e turbocompressor são dimensionados em função da quantidade de ar necessária à combustão e devem ser mantidos livres e desobstruídos, a fim de não comprometerem o funcionamento do motor. A relação ar/combustível real é definida como a relação entre a massa de ar e a massa de combustível em um intervalo de tempo t.

Para determinar a relação ar/combustível é necessário conhecer as quantidades de combustível e de ar consumidas pelo motor. Entretanto, medir a vazão de ar não é muito fácil. Existem processos que permitem medir, quando necessário, a quantidade de ar consumida pelo motor. Um processo normalmente utilizado é o emprego de um reservatório sob pressão controlada, que fornece ar ao motor através de orifícios calibrados. Sabendo-se a vazão permitida por cada orifício, sob a pressão medida, é possível calcular a massa de ar que o motor aspira. O método tem o inconveniente de permitir quedas de pressão no coletor de admissão, na medida em que os orifícios somente são abertos após constatada a necessidade de suprir mais ar ao motor, uma vez que é necessário manter a pressão de coletor constante. Se um único elemento medidor for usado, a queda de pressão no sistema e a pressão no coletor de admissão estarão sujeitas a variações, dependendo da velocidade de escoamento, função direta da rotação do motor. A utilização de vários orifícios em paralelo seria um atenuante eficaz para as dificuldades citadas.

Para pequenas quantidades de ar, um elemento, apenas, seria aberto, sendo os demais progressivamente colocados na linha, à proporção que a quantidade de ar aumentasse, tendo-se atenção à queda total de pressão no sistema, que deve ser mantida aproximadamente constante. O tanque ou reservatório de equilíbrio é indispensável, pois se o ar for aspirado diretamente, o escoamento será pulsante, levando a grandes erros nas medidas de pressão através dos orifícios calibrados.

Em geral, como o conhecimento da quantidade de ar consumida pelo motor só tem importância para o dimensionamento de filtros de ar, turbocompressores e elementos conexos, prefere-se avaliar a quantidade de ar por meio de cálculos. O resultado obtido por cálculos ($Ar_{\text{teórico}}$) é a quantidade mínima de ar que contém as moléculas de oxigênio suficientes para a combustão.

2.1.5. Medida de temperatura e pressão

As normas de ensaio de motores estabelecem que seja mensurada a temperatura do fluido de arrefecimento, do lubrificante, do combustível, dos gases de escape e do ar ambiente (ar de admissão). Com relação à pressão, a norma não especifica a mensuração da pressão média indicada, mas estabelece procedimentos para mensuração da pressão nos tubos coletores de admissão e escape. Em ensaio de motores, considera como referência a pressão atmosférica absoluta, que é medida por meio de um instrumento denominado barômetro.

2.1.6. Efeito das condições atmosféricas

O desempenho dos motores de combustão interna é afetado pelas condições ambientais de temperatura, pressão e umidade. Se o motor estiver trabalhando em local de baixa pressão barométrica, menor será a potência observada, porque piora o enchimento dos cilindros. Da mesma forma, temperaturas elevadas fazem com que menos massa de ar no mesmo volume seja admitida, porém, é desejável um certo aquecimento para proporcionar a vaporização do combustível. Em consequência, a fim de permitir uma base comum de comparação dos resultados, deve ser aplicado um fator de redução para transformar os valores correspondentes às condições da atmosfera padrão.

O método de redução recomendado se baseia na premissa de que a relação ar/combustível, o rendimento térmico indicado, a potência de atrito e a eficiência volumétrica não se alteram com as variações das condições atmosféricas de pressão, temperatura e umidade ou que esse efeito é desprezível. Porém essa suposição só é válida se a faixa das condições ambientais for pequena, de modo a não serem afetadas as características da combustão do motor. A faixa recomendada é:

- Pressão barométrica = 690 a 770mmHg
- Temperatura de admissão do ar = 15°C a 45°C

Em motores do Ciclo Otto, o fator de redução é calculado pela Equação 34 e Equação 35:

$$R_o = \frac{29,92}{P_a} \sqrt{\frac{T_a + 460}{520}} \quad \text{¶ Para } P_a \text{ em inHg e } T_a \text{ em } ^\circ\text{F} \quad \text{Equação 34}$$

$$R_o = \frac{736}{P_a} \sqrt{\frac{T_a + 273}{303}} \quad \text{¶ Para } P_a \text{ em mmHg e } T_a \text{ em } ^\circ\text{C} \quad \text{Equação 35}$$

em que:

R_o = Fator de redução para motores do ciclo Otto;

P_a = Pressão barométrica do ar seco; e

T_a = Temperatura absoluta do ar aspirado (medida a 15 cm da entrada da admissão).

Este fator permite a correção do torque, da potência e da pressão média efetiva observados durante o ensaio. Não deve ser aplicado ao consumo específico de combustível, pois supõe-se que o motor receba a quantidade correta de combustível a ser queimado com o ar aspirado.

Em motores Diesel funcionando com relação ar/combustível constante, o fator de redução é dado pela Equação 36 e Equação 37:

$$R_d = \frac{27,74}{P_a} \cdot \left(\frac{T_a + 460}{520} \right) \quad \text{¶ Para } P_a \text{ em inHg e } T_a \text{ em } ^\circ\text{F} \quad \text{Equação 36}$$

$$R_d = \frac{100}{P_a} \cdot \left(\frac{T_a + 273}{303} \right) \quad \text{¶ Para } P_a \text{ em mmHg e } T_a \text{ em } ^\circ\text{C} \quad \text{Equação 37}$$

em que:

R_d = Fator de redução para motores do ciclo Diesel;

P_a = Pressão barométrica do ar seco; e

T_a = Temperatura absoluta do ar aspirado (medida a 15 cm da entrada da admissão).

A correção devida à umidade atmosférica é mais insignificante quando comparada aos efeitos da pressão e temperatura, cifrando-se em 1%. Por isso é, muitas vezes ignorada.

2.2. Tipos de testes

Pode-se destacar entre os tipos de testes realizados em motores:

- Teste de velocidade variável;
- Teste de velocidade constante;
- Teste de torque e avanço (para motores do ciclo Otto);
- Teste de potência de atrito.

2.3. Índices e parâmetros de avaliação do desempenho

2.3.1. Índice de Elasticidade

As velocidades de torque máximo e de potência máxima delimitam a chamada faixa de utilização do motor. Nesta faixa o motor apresenta funcionamento estável, se auto-regulando para pequenas variações. No torque resistente essa auto-regulação é especificada pelo que Garcia e Brumetti (1989) citado por MIALHE (1996) denominam de índice de elasticidade (Equação 38).

$$IE = \frac{T_{m\acute{a}x}}{T_{pmo}} \cdot \frac{n_{Tm\acute{a}x}}{n_{pmo}} \quad \text{Equação 38}$$

em que:

- IE = Índice de elasticidade;
- $T_{m\acute{a}x}$ = Torque máximo observado;
- T_{pmo} = Torque de potência máxima observada;
- n_{pmo} = Rotação máxima observada; e
- $n_{Tm\acute{a}x}$ = Rotação de torque máximo observado.

2.3.2. Reserva de Torque

Reserva de torque é um parâmetro considerado para caracterizar a faixa de utilização à plena carga, quando o motor é denominado de capacidade de sustentação do conjugado (Equação 39).

$$R_T(\%) = \left(\frac{T_{m\acute{a}x}}{T_{pmo}} - 1 \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 39}$$

em que:

- R_T = Reserva de torque;
- $T_{m\acute{a}x}$ = Torque máximo observado;
- T_{pmo} = Torque de potência máxima observada;

2.3.3. Reserva de Rotação

Diretamente ligado à capacidade de sustentação do conjugado, dado pela Equação 40.

$$R_R = \left(\frac{n_{pmo}}{n_{Tm\acute{a}x}} - 1 \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 40}$$

em que:

- R_R = Reserva de rotação;
- n_{pmo} = Rotação máxima observada; e
- $n_{Tm\acute{a}x}$ = Rotação de torque máximo observado.

2.4. Rendimentos do motor

A energia térmica liberada na combustão não é totalmente aproveitada para a realização de trabalho pelo motor. Na realidade, a maior parcela da energia é desperdiçada de várias formas.

Rendimento, em termodinâmica, define a eficiência com que o calor é transformado em trabalho. Assim, sob esse conceito de indicador de eficiência, podem-se definir diversos rendimentos (MIALHE, 1996).

2.4.1. Rendimento Termo-Mecânico ou Global (η_g)

Expressa a eficiência global do motor como conversor de energia do combustível (expressa pela potência teórica) em energia mecânica no volante (expressa pela potência efetiva) - Equação 41.

$$\eta_g = \frac{P_e}{P_t} \cdot 100 \quad \text{Equação 41}$$

2.4.2. Rendimento Térmico (η_t)

Explicita com que eficiência ocorre a combustão nos cilindros, que se reflete no desenvolvimento da pressão média (indutor da potência indicada) a partir da energia do combustível (expressa pela potência teórica) - Equação 42.

$$\eta_t = \frac{P_i}{P_t} \cdot 100 \quad \text{Equação 42}$$

2.4.3. Rendimento Mecânico (η_m)

Revela a eficiência do motor em termos de adequação dos componentes mecânicos, que se reflete em menores perdas por resistências passivas (indutora de maior potência efetiva) a partir de uma dada disponibilidade de pressão média (expressa pela pressão média indicada) - Equação 43.

$$\eta_m = \frac{P_e}{P_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 43}$$

2.4.4. Rendimento Volumétrico (η_v)

Expressa a eficiência com que o ar flui para dentro dos cilindros. É a relação entre a massa de ar aspirado por um cilindro e a massa de ar que ocuparia o mesmo volume nas condições ambiente, de pressão e temperatura no momento do ensaio (Equação 44).

$$\eta_v = \frac{M_a}{M_t} \cdot 100 \quad \text{Equação 44}$$

em que

Ma = Massa de ar aspirado por hora dividida pelo número de aspirações por hora.

Mt = Massa de ar, necessária para preencher o volume da cilindrada, de um cilindro, nas condições atmosféricas presentes.

A expressão rendimento volumétrico, na realidade, define uma relação entre massas e não entre volumes, como sugere a denominação.

A Figura 21 representa um diagrama de fluxo térmico para um motor Diesel de grande cilindrada (diagrama SANKEY), onde podemos observar as porcentagens de como o calor é aproveitado.

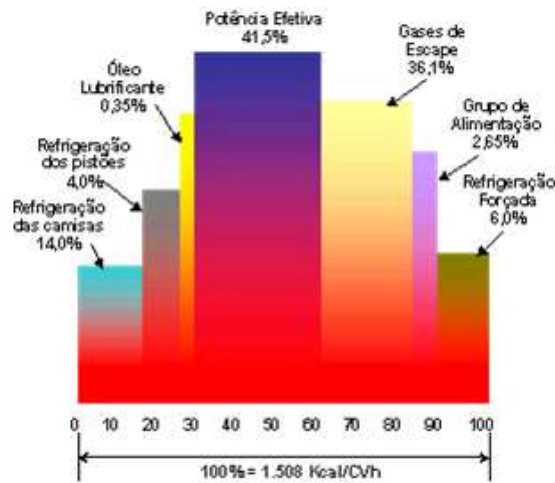


Figura 21 Diagrama de fluxo térmico de um motor Diesel de grande cilindrada com turbocompressor acionado pelos gases de escape e refrigeração forçada. Fonte: (www.joseclaudio.eng.br).

2.5. Comparação de motores

Para se comparar o desempenho dos motores, os seguintes elementos são geralmente considerados:

- Consumo específico de combustível (lb.HPh^{-1} ou g.CVh^{-1});
- Pressão média efetiva (lb.in^{-2} ou kg.cm^{-2});
- Relação peso/potência (peso do motor. HP^{-1}); e
- Potência por unidade de cilindrada (HP.in^{-3} ou HP.cm^{-3}).

A comparação depende do fim a que se destina o motor. Para motores de aviação, por exemplo, os elementos do consumo específico de combustível e relação peso/potência podem ser os mais significativos, enquanto para um motor estacionário, o consumo específico de combustível é de importância fundamental.

A pressão média efetiva é uma variável muito expressiva no julgamento da eficácia com que um motor tira proveito do seu tamanho (Cilindrada), sendo, por isso, muito usada para fins de comparação entre motores.

Somente o torque, por exemplo, não é recomendável para comparar motores, porque depende das dimensões do motor. Os motores maiores produzirão maiores torques. Ademais, somente a potência, também, não é um bom elemento para permitir a comparação de motores, pois dependem das dimensões como da velocidade de rotação. Assim, em um projeto tem-se sempre em mente a construção de um motor de pressão média efetiva elevada.

2.6. Efeitos do sistema de alimentação, ignição e taxa de compressão no rendimento dos motores de combustão interna

Os motores a gás funcionam segundo os mesmos princípios dos motores ciclo Diesel e ciclo Otto com apenas algumas modificações no sistema de alimentação, ignição e na taxa de compressão (ZAREH, 1998 e SOUZA, 2004).

Nos motores de ignição por compressão (ciclo Diesel), a combustão ocorre espontaneamente devido à alta pressão a que fica submetido o ar na câmara de combustão, onde o combustível Diesel

é injetado. Portanto, se um motor Diesel for alimentado apenas por gás natural, não haverá combustão, porque o gás natural tem um elevado índice de octanas e, portanto, suporta a elevada taxa de compressão sem entrar em combustão. Isso configura um problema: um motor de ignição por compressão, em condições normais, não funciona com gás natural.

Os motores a gás, de ignição por centelha, possuem uma eficiência volumétrica menor que o equivalente motor com combustível de petróleo, pelo fato da adição de gás reduzir o volume de ar aspirado. Contudo, a menor eficiência volumétrica é, geralmente, compensada pelo fato de que os motores a gás conseguem funcionar com taxas de compressão elevadas, de 12-13:1. Isto é possível porque o poder antidetonante do gás está ligado ao número de metano, ou seja, quanto maior a quantidade de metano maior será a resistência à detonação. Embora o uso do gás natural veicular (GNV) no ciclo Otto, é mais eficiente quando utilizado em motores a álcool, pois este apresenta em geral taxa de compressão de 12:1, enquanto que nos motores à gasolina mais modernos, a taxa de compressão está em torno de 10:1. Contudo, o GNV pode ser usado com taxa de 16:1, aumentando assim a eficiência térmica do motor (ZAREH, 1998 e SOUZA, 2004).

A taxa de aumento de pressão na câmara de combustão de um motor exerce grande influência no pico de pressão do ciclo térmico, na potência desenvolvida pelo motor e na suavidade em que as forças são transmitidas para o pistão. Uma maior taxa de aumento da pressão geralmente produz um pico de pressão localizado próximo ao ponto morto superior e isto se reflete em uma maior pressão agindo no pistão na fase de expansão dos gases queimados, aumentando assim a potência do motor (GANESAN, 1994). Em contrapartida, GANESAN (1994), OBERT (1971) e TAYLOR (1971) afirmam que uma taxa muito alta de aumento de pressão pode levar o motor a funcionar de forma áspera e que, portanto, um compromisso entre o desempenho e o conforto deve ser levado em consideração no projeto de um motor.

Os dois parâmetros principais que influenciam os picos de pressão dentro da câmara de combustão são: a taxa de compressão e o ponto de ignição, sendo que o ponto de ignição deve ser ajustado para que o pico de pressão coincida com a melhor condição de aproveitamento do mecanismo bielamanivela. Cabe então utilizar os combustíveis de maneira a aproveitar toda energia por ele disponibilizada, a partir da taxa de compressão. Na medida em que o ponto de ignição é adiantado há um acréscimo significativo na pressão, porém este valor é limitado pelo poder antidetonante característico de cada combustível. Os valores de pico de pressão variam com a taxa de compressão e com os índices de octanas e cetano de cada combustível, portanto é necessário projetar os motores de acordo com cada combustível, para obter-se o melhor rendimento térmico.

O índice de octanas é um índice empírico que mede a capacidade de uma mistura estequiométrica de um combustível com o ar, e de suportar a pressões elevadas sem entrar em combustão espontânea. Já o índice de cetano é um índice empírico que mede a facilidade de um combustível comburir espontaneamente na presença de ar, quando submetido à pressão elevada (GIACOSA, 1986).

Embora a eficiência dos motores de combustão interna dependa diretamente do aproveitamento dos fenômenos inerciais e transientes que ocorrem no sistema de admissão e exaustão do motor (SODRÉ, et al 2008), estes sistemas possuem dimensionamento e configurações geométricas diferenciadas, com a finalidade de atender os objetivos do projeto, tais como: curva de potência, curva de torque e curva do consumo específico de combustível, pois a geometria do conduto de admissão está relacionada à energia cinética do fluido, que por sua vez, possui uma influência no rendimento volumétrico do motor. A energia cinética da massa de ar que entra no cilindro possui uma correlação com o comprimento e a área da seção transversal do conduto.

SODRÉ et al (2008), estudando os efeitos do comprimento do conduto de admissão na performance de um motor de combustão interna, concluíram que, para os maiores comprimentos o motor desenvolveu um melhor torque e melhor potência média efetiva em baixas rotações, por outro lado, o conduto de menor comprimento resultou em melhor torque e potência em altas rotações. Os autores afirmam que esses resultados explicam a tendência atual de diversas montadoras de adotar coletores de geometria variável que permitem a variação do comprimento dos dutos de admissão

conforme a rotação do motor. Esse recurso permite um rendimento volumétrico ideal em todas as faixas de utilização.

Segundo MUÑOS et al., (2000), em ensaios realizados com motor Honda 270 cm³, alimentado com biogás bruto e mantidos o ponto de ignição e a taxa de compressão da gasolina, as curvas de torque e potência tiveram um decréscimo de 50% em relação ao combustível original.

HUANG e CROOKES, (1998) simularam biogás injetando metano e gás carbônico em proporções diferentes em um motor de ciclo Otto, e os autores definiram como sendo a melhor taxa de compressão a de 13:1, por atender a todas as misturas. Para uma taxa de 15:1 em algumas composições, ainda houve detonação. Entretanto, conforme ORTIZ-CAÑAVATE et al. (1981), a taxa de compressão não pode exceder a 12:1, pois a composição do biogás não é constante, e isto pode levar à detonação em alguns momentos. Já o ponto de ignição deve ser avançado, pois a velocidade de combustão do biogás é mais lenta.

Com relação ao desempenho de motores a duplo combustível, ORTIZ-CAÑAVATE et al. (1981), trabalhando com um motor FORD, com volume de 3.294 cm³ e razão de compressão de 16,5:1, acionado com 20% a diesel e o restante a biogás com 60% de metano, observaram que a potência do motor assim alimentado (42,5 kW) foi 12% maior que a potência do motor alimentado a 100% com diesel (37,8 kW) na rotação nominal, porém, a eficiência térmica a duplo combustível foi menor. Por outro lado, a temperatura dos gases de exaustão foi maior.

Ademais, MITZLAFF (1988) apresenta valores da temperatura de exaustão de 500 a 700 °C para motores alimentados a duplo combustível. O autor afirma que a temperatura de exaustão em motores a duplo combustível é maior que a temperatura em motores na versão diesel e para preservar as válvulas de exaustão a temperatura na saída do cilindro, não deve exceder 550 °C.

SOUZA (2004), avaliando o desempenho de um motor ciclo Otto, utilizando biogás como combustível, concluíram que a maior potência do motor utilizado para o biogás foi obtida quando utilizou-se a taxa de compressão 12,5:1, mesclador de gases longo e ponto de ignição adiantado em 45°, pois nestas condições obteve-se a potência máxima de 100% superior ao original. O ponto de ignição e a taxa de compressão com os melhores resultados obtidos para o biogás também são os mesmos utilizados com o GNV. A Figura 22 e a Figura 23 representam parte dos resultados encontrados por SOUZA (2004).

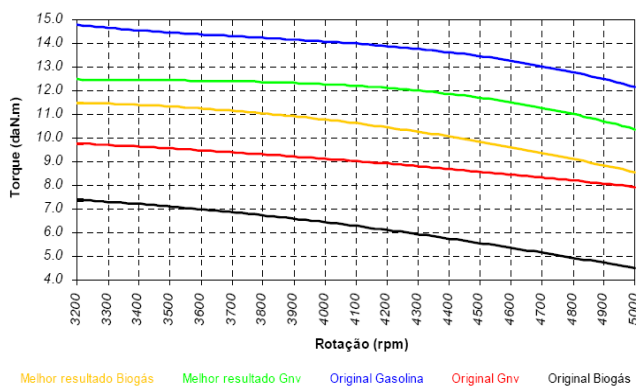


Figura 22 Variação do torque do motor nas condições originais e após a conversão. Fonte: SOUZA (2004).

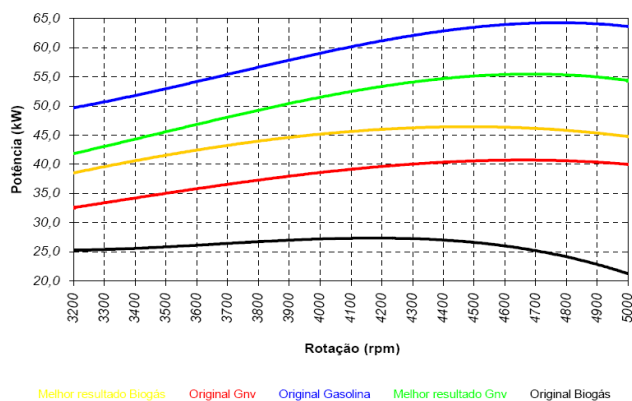


Figura 23 Variação da potência do motor nas condições originais e após a conversão. Fonte: SOUZA (2004).

Ademais, SOUZA (2004) afirma que no Brasil há empresas que produzem e comercializam grupos geradores para utilização do biogás, entretanto sabe-se que algumas destas empresas, apesar de promoverem a alimentação do motor com gás, consideram o rendimento deste baseado nas curvas de torque e potência do motor com o combustível original, que é, normalmente, a gasolina.

2.7. Emissões de gases pelos motores de combustão interna

O processo de combustão é uma reação química de oxidação que se processa em altas temperaturas. Nos motores em geral, o processo de combustão oxida uma parcela dos componentes que são admitidos no interior do cilindro. O combustível, principalmente os derivados de petróleo, é na realidade uma mistura de hidrocarbonetos que contém também outros materiais, tais como enxofre, vanádio, sódio, potássio, etc. O ar, utilizado como comburente, é também uma mistura de gases diversos, como já é conhecido.

O oxigênio contido no ar é o que realmente interessa ao processo de combustão. Os demais gases, como o nitrogênio, ao se combinarem com alguns outros componentes do combustível, podem produzir compostos indesejáveis, os quais são lançados na atmosfera, misturando-se ao ar que respiramos. Alguns desses compostos, como o SO_2 , são prejudiciais e atualmente são objeto de preocupação mundial.

Quando se conhece a concentração de enxofre existente no combustível utilizado, é possível estimar a quantidade de SO_2 emitida pelo motor. Sabendo-se que as massas moleculares de S e SO_2 são, respectivamente, 32 e 64 kg/kmol, e sendo X a quantidade de combustível consumida em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ e Y o conteúdo de enxofre em frações, a quantidade de SO_2 é dada pela Equação 45:

$$[\text{SO}_2] = 2XY \text{ (em } \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 45}$$

As organizações internacionais, como a EPA (Environmental Protection Agency), nos Estados Unidos, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), do Brasil e outras entidades, vêm estabelecendo padrões para controle dos níveis de emissões desses poluentes e, se considerarmos os milhões de motores que existem no planeta, emitindo milhões de toneladas desses produtos diariamente, realmente existem motivos para preocupações.

No Brasil, a Lei Federal 8.723, de 28 de outubro de 1993 estabelece os critérios básicos, prazos e limites de emissão para veículos novos e convertidos, define o percentual de álcool na gasolina e incentiva o planejamento dos transportes como meio de controle ambiental; juntamente à Lei Federal 10.203 de 22 de fevereiro de 2001 que reescreveu os artigos 9º e 12º da lei 8.723, de 28 de outubro de 1993, dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências, além de estabelecer que a partir de 1º de janeiro de 2002, a totalidade de veículos pesados do ciclo Diesel comercializados no Brasil atenderá aos limites de emissão de gases de escapamento definidos no artigo 2º § 4º, II. da Lei nº 8.723 de 28.10.1993, os quais são:

- 4,0 $\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ de monóxido de carbono (CO);
- 1,1 $\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ de hidrocarbonetos (HC);
- 7,0 $\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ de óxidos de nitrogênio (NOx); e
- 0,15 $\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$ de partículas, a critério do CONAMA, até o final de 1994, em função de sua viabilidade técnica.

Neste contexto das emissões e considerando a importância da biomassa (recurso renovável) na substituição de combustíveis fósseis, que contribui indiretamente na redução das emissões de gases de efeito estufa, será abordado a partir de agora a evolução histórica, situação presente e perspectivas futuras das concentrações atmosféricas dos principais gases constituintes do biogás (CO_2 e CH_4).

2.8. Evolução histórica das emissões globais de gases

No final do século XIX, houve a descoberta do uso do petróleo, possibilitando uma maior popularização e utilização de seus subprodutos, devido a uma maior qualidade e versatilidade. Junto

ao aumento do consumo de combustíveis fósseis, veio o aumento de emissões de CO₂ e o conseqüente aumento de suas concentrações na atmosfera.

Desde 1958 o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera vem sendo registrado no Hawaii (pico do Mauna Loa) e na Antártica, além de outros pontos da superfície terrestre, gerando uma grande preocupação entre os cientistas, que afirmavam que a troposfera poderia aquecer, induzindo a uma grande mudança no clima global (KEELING, 1960).

A teoria Gaia, divulgada no início da década de 1970 pelo cientista inglês James Lovelock propõe que a Terra é um sistema cibernético que mantém o ambiente físico-químico sempre em ótimas condições para a existência de vida no planeta. Entretanto, atualmente este sistema está em desequilíbrio e o homem é, sem dúvida, a causa para isso. Como conseqüências estão acontecendo fenômenos fora da normalidade em todo o planeta, e um desses fenômenos é o conhecido aquecimento global (MILAZZO e CARVALHO, 2008).

De uma forma geral, os fatores envolvidos nas modificações climáticas são: irradiação solar ao nível da superfície terrestre; atmosfera - composição e circulação; ciclo hidrológico; oceanos - circulação e biogeoquímica; superfície terrestre - geografia, uso da terra, vegetação, ecossistemas (SILVA, 2006).

Nas décadas de 1970 e 1980, o preço internacional da energia elevou-se significativamente devido à crise do petróleo. As incertezas sobre o abastecimento de energia levaram países do mundo inteiro a adotar estratégias de racionamento, a desenvolver fontes alternativas de energia e a expandir a produção de petróleo. No Brasil, a necessidade de garantir o suprimento básico de energia tornou-se questão de soberania nacional, surgindo vários programas de energias alternativas, entre eles o uso do biogás, em veículos automotores, como substituto da gasolina. Com o fim da crise, esses programas foram desativados e tornou-se novamente prioritário o uso dos derivados do petróleo.

Em 1988, a Organização Meteorológica Mundial (OMM) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) propuseram à Organização das Nações Unidas (ONU) a criação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), com a finalidade de avaliar as informações socioeconômicas, científicas e técnicas relevantes à compreensão das mudanças climáticas. Os inventários passaram a ser publicados e comparados no mundo inteiro, contribuindo para a compreensão do assunto, servindo inclusive para estimular o uso energético do biogás em países em desenvolvimento.

Na década de 1990, os tratados internacionais, como a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima e o Protocolo de Quioto, destacaram o metano como um gás de efeito estufa que contribui para a intensificação do aquecimento global. O Protocolo de Quioto prevê a redução das emissões de gases poluentes, dentre eles o CO₂, resultante principalmente da queima de petróleo, como forma de preservar o meio ambiente. A produção de energia a partir de outras fontes naturais renováveis, como a energia da biomassa, torna-se uma solução de relevante importância para garantir a sustentabilidade do sistema como um todo.

No Protocolo de Quioto foi criado o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), instrumento pelo qual os países desenvolvidos podem auxiliar o desenvolvimento dos países não-inclusos no Anexo I da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima, e ao mesmo tempo promover a redução de suas emissões de gases de efeito estufa, pelo emprego das Reduções Certificadas de Carbono conhecidas como Créditos de Carbono.

A emissão dos gases de efeito estufa, em termos globais, tem crescido desde o período pré-industrial, com um aumento de 70% entre 1970 e 2004 (alta concordância /alta evidência). O maior aumento de emissão global entre 1970 e 2004 deve-se ao setor de fornecimento de energia (aumento de 145%). O aumento de emissões diretas neste período, oriundas do transporte, foi de 120%, indústria 65% e uso da terra, mudança no uso da terra e floresta 40%.

De acordo com estudo realizado pelo PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences) para o período entre 1980 e 2005, em relação a 1990, o aumento das emissões antropogênicas mundiais apresentaram comportamento similar ao crescimento populacional e ao aumento na renda populacional (Figura 24)

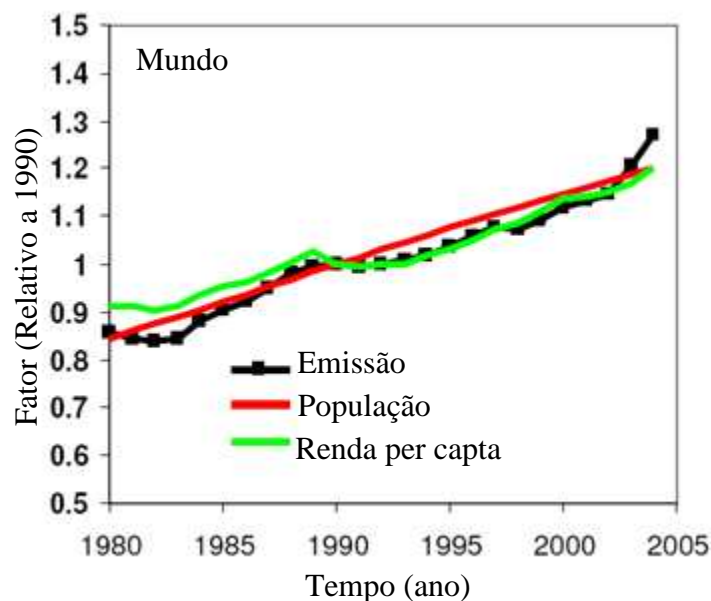


Figura 24 Direção das emissões antropogênicas. Fonte: RAUPACH et al. (2007).

Um estudo comparativo das mudanças ocorridas no ano de 1800 em relação ao ano de 2000 revela que, enquanto a população mundial cresceu em 6 vezes, o consumo de energia primária e as emissões de CO₂ também foram crescentes. O aumento da renda mensal e da mobilidade das pessoas se apresentam como os fatores que mais cresceram e influenciaram as emissões globais de CO₂, uma vez que estão diretamente relacionados ao consumo de combustíveis fósseis.

Considerando as observações relacionadas à emissão de CO₂ em escala global, para três décadas históricas, as projeções para as três décadas futuras indicam que o rendimento per capita será o fator que mais irá contribuir com as emissões de CO₂, devido ao aumento do consumo de energia. Colocar o próximo parágrafo aqui, como continuação.

Ao longo das últimas três décadas, as emissões de CO₂ têm aumentado em média 1,6% ao ano. As emissões provenientes do uso de combustíveis fósseis crescem a uma taxa de 1,9% por ano.

Na ausência de novas medidas políticas, espera-se que estas tendências das emissões continuem. As concentrações atmosféricas de CO₂ aumentaram cerca de 100 ppm em comparação com os seus níveis pré-industriais, atingindo 379 ppm em 2005, com taxas de crescimento médio anual no período 2000-2005 que foram maiores que os da década de 1990.

As concentrações atmosféricas de metano (CH₄) têm aumentado durante a maior parte do século XX, mas as taxas de crescimento ficaram perto de zero durante o período 1999-2005 (SALOMON et al., 2007). Entretanto, há uma previsão de aumento das concentrações de CH₄ até 2030, de acordo com os cenários proposto pelo IPCC: irá de 8,1 GtCO_{2-eq} para 10,3 GtCO_{2-eq} (um aumento de 19-51% em comparação com 2000), e o aumento no âmbito do Fórum de Modelagem da Energia (FEM) é bastante semelhante (7,5 GtCO_{2-eq} a 11,3 GtCO_{2-eq}.ano⁻¹). Em 2100, as previsões de aumento das concentrações de CH₄ vão de 5 GtCO_{2-eq} a 18,7 GtCO_{2-eq} (uma variação de 27% para 175% em relação a 2000).

2.8.1. O Brasil no contexto das emissões de gases de efeito estufa

As diferenças em termos de renda per capita, emissões per capita e intensidade de energia entre os países ainda é significativa. De acordo com o anexo I UNCFCC os países que detêm 20% da população mundial produzem 57% do PIB mundial, baseado na paridade de compra e são responsáveis por 46% da emissão global de GHG. Na Figura 25 é possível observar que os Estados Unidos juntamente à China representam 50% das emissões de GEE mundial, enquanto outros 173 países correspondem a apenas 20%.

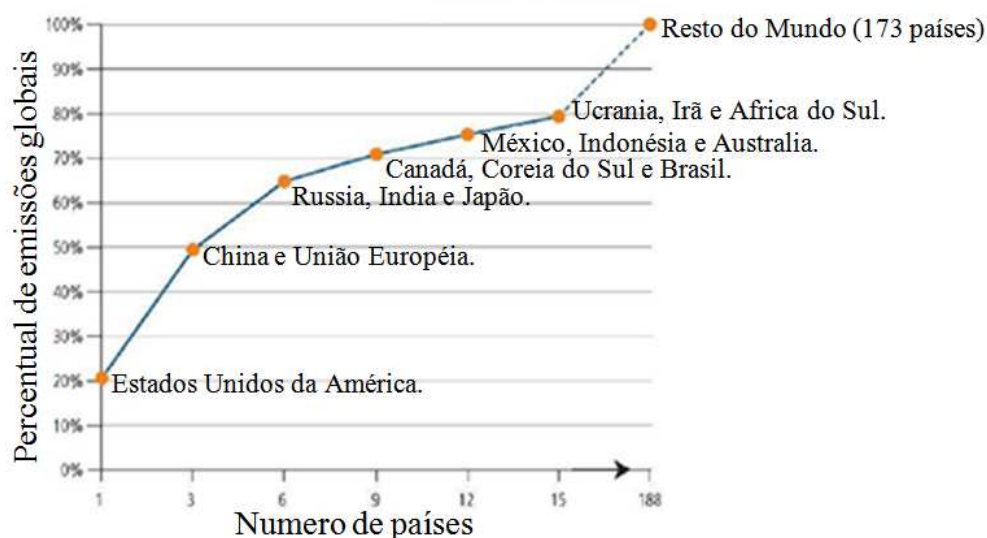


Figura 25 Maiores países emissores de gases de efeito estufa. Fonte: IPCC (2007).

No período de 1990 a 1994, segundo IZIQUE (2005), o Brasil estava entre os cinco maiores emissores de gases de efeito estufa no mundo, neste contexto a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) iniciou uma parceria com o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) para realizar o “Inventário nacional de emissões de gases de efeito estufa gerado pela degradação anaeróbia de resíduos. Nesse período, a emissão de gás carbônico aumentou de 976 milhões de toneladas para 1,03 bilhões, sendo que mais de 70% dessas emissões estão relacionadas a queimadas e à conversão de florestas para uso agrícola. Os 13,2 milhões de toneladas de emissões de gás metano em 1994 foram bastante significativos, sobretudo pelo fato desse gás apresentar um potencial 23 vezes maior que o do gás carbônico (CO₂). Outro gás com alto potencial de impacto também resultante das atividades agrícolas é o óxido nitroso (N₂O). Com o aumento das queimadas nos últimos dez anos é possível que o Brasil ocupe no futuro uma posição ainda pior entre os emissores globais de GEE do que a atual posição apresentada na Figura 25, na qual o país está equiparado com o Canadá e a Coreia do Sul no contexto das emissões apresentado pelo IPCC (2007).

Em 1998 a CETESB e o MCT publicaram a primeira versão do inventário de emissões de gases de efeito estufa do Brasil. Vários artigos divulgaram no Brasil e no exterior a experiência obtida com esse trabalho, os dados reunidos durante sua realização e o esboço das propostas iniciais de estudos para a recuperação e o uso energético do metano contido no biogás. Em seguida, alguns seminários trataram dos procedimentos nos inventários de emissões de GEE. Eventos e cursos abordaram a tecnologia de uso do biogás, os impactos socioambientais dessa prática e os instrumentos financeiros disponíveis.

A CETESB e o MCT criaram um banco de dados de locais com geração de metano pelo tratamento de resíduos no país e uma publicação com os resultados da análise desse banco de dados, o “Inventário brasileiro de gás metano gerado por resíduos: relatório dos bancos de dados de resíduos sólidos e efluentes líquidos”. No final de 2001 as duas entidades e a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo firmaram um convênio e produziram um programa de computador que simula a recuperação do biogás. Entre os primeiros projetos de Créditos de Carbono para a redução de emissão de metano gerado por resíduos, os principais foram os de aterros sanitários.

Sobre as emissões geradas pelos resíduos sólidos domésticos urbanos no Brasil existe a possibilidade de geração de 3MW de eletricidade com o biogás gerado pela digestão anaeróbia do lodo dos esgotos domésticos da Região Metropolitana de São Paulo.

2.9. Sumidouros de metano

O metano é um gás combustível produzido por fontes antropogênicas e naturais. Entre as primeiras, que podem ser controladas ou influenciadas pelo homem, em quantidades emitidas são: as plantações de arroz, a fermentação entérica, a queima de biomassa, o manejo de resíduos, o uso de combustíveis fósseis e as perdas de gás natural. O manejo de resíduos considera como fontes principais de emissão de metano o tratamento de efluentes e a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários.

Como fontes naturais podem ser citados os pântanos, os oceanos, as águas doces e os cupins. A concentração de metano na atmosfera tem aumentado nas últimas décadas, provavelmente devido a variações nas fontes ou nos sumidouros. As emissões das fontes naturais mantêm-se razoavelmente constantes, enquanto as antropogênicas aumentaram.

A remoção de metano na troposfera se dá por meio de três processos. Fotodissociação do O₃ e H₂O, fornecendo radicais hidroxilas (HO[•]), oxidação do solo seco (oxidação por microorganismos) e transporte para a estratosfera, onde esse gás é importante fonte de vapor d'água. A oxidação do metano por radicais hidroxilas, ocorrendo eventualmente transformação em monóxido e dióxido de carbono, remove aproximadamente 500Tg.ano⁻¹, correspondendo a 90%, enquanto que a oxidação do solo seco remove aproximadamente 30Tg.ano⁻¹, o que corresponde a 5%. A concentração de NO_x exerce forte influência sobre os passos da reação de oxidação do metano com os radicais hidroxilas. Já o transporte para a estratosfera, de aproximadamente 40Tg.ano⁻¹, corresponde a apenas 5% da remoção (Bengemer e Crutzen, 1987, citados por LEXMOND e ZEEMAN, 1995).

A redução do metano emitido para a atmosfera pode ser obtida também pela combustão simples, com o objetivo de prevenir a emissão do gás. Mas é possível recuperar o metano como fonte de energia, evitando-se a queima de quantidade equivalente de combustível fóssil. Em ambos os casos, forma-se gás carbônico (CO₂).

2.10. Método empregado no inventário das emissões de CO₂ e CH₄

A norma ISO14064 de 2006 orienta a realização de inventários de gases de efeito estufa, entretanto, ela é absolutamente vaga sobre o cuidado com o levantamento e tratamento de incertezas em inventários.

Realizar um inventário de gases de efeito estufa e de remoções de estoques de carbono é um trabalho que requer um bom entendimento e uma boa descrição de processos, seleção e tratamento estatístico de dados industriais. Além das variações naturais do processo produtivo e da qualidade de matérias-primas, há incertezas relacionadas ao método de mensuração e dos instrumentos utilizados em medidas. Atualmente, indústrias não estão preparadas para absorver os dados com tanto detalhe. A equipe que realiza um inventário dessa natureza trabalha com as áreas de suprimentos, controle de processo, manutenção, laboratórios, vendas, logística, meio ambiente, etc. Todo esse trabalho se resume no levantamento de três informações: quanto de um material é utilizado, o que é o material e como ele é medido.

A escolha do método para avaliar as emissões de gases do efeito estufa (GEE) é uma etapa importante para o conhecimento e, ou, desenvolvimento de práticas agrícolas com potencial de mitigação do aquecimento global. O balanço dos estoques de carbono orgânico no solo, em sistemas conservacionistas de manejo, permite avaliar o influxo líquido anual de C-CO₂ atmosférico no solo em comparação a sistemas de manejo convencional.

Maior sensibilidade na determinação direta das emissões de CO₂ in situ pode ser obtida pelo uso de câmaras sobre o solo. Nesse caso, podem ser determinadas taxas diárias com o método da captura do CO₂ em solução alcalina, quantificação por titulação, e com taxas horárias pelo uso de analisadores automáticos de infravermelho ou cromatógrafos a gás. Por meio do uso de cromatografia, é possível também a avaliação das emissões de N₂O e CH₄, os quais apresentam, respectivamente, potenciais de aquecimento global 296 e 23 vezes superior ao do CO₂. A análise

dos três GEE é necessária quando se objetiva avaliar o potencial de um dado sistema de manejo na mitigação do aquecimento global, o qual pode ser expresso em C equivalente. (COSTA, 2005)

2.10.1. O cálculo de emissão

Toda emissão de gases de efeito estufa, de acordo com as recomendações do IPCC (1997), deve ser calculada como um produto de um dado de atividade, por um fator de emissão adequado. Ou seja, a quantidade de combustível utilizado, considerando a maneira como ele é utilizado. Exemplos de dados de atividade e de fatores de emissão serão apresentados a seguir.

2.10.1.1. Dado de atividade

O dado de atividade é uma medida que expressa a intensidade de uma dada fonte emissora. São exemplos de dados de atividade a distância percorrida por caminhões trazendo insumos para uma indústria, o consumo de combustível em uma frota de ônibus de transporte de funcionários, o consumo de óleo diesel em geradores de energia elétrica, o número de horas de trabalho de uma bomba d'água, a quantidade de eletrodos de grafite utilizados em soldas, a quantidade de resíduos orgânicos gerados, e assim por diante. Na medida de atividade, não se leva em consideração a qualidade de combustíveis, insumos, matérias-primas, mas apenas a quantidade consumida, percorrida ou produzida.

2.10.1.2. Fator de emissão

O fator de emissão é uma expressão da emissão associada a uma unidade de atividade da fonte. Os fatores de emissão reportam a quantidade de CO₂ equivalente emitida por unidade de atividade. Assim, expressam o quão intensiva é uma dada atividade em emissão de gases de efeito estufa, ou seja, é uma medida da taxa de emissão. Por exemplo, um fator de emissão médio resultante da combustão da gasolina é 2.135 kgCO₂.m⁻³ de gasolina. Este fator de emissão depende da composição do combustível e das condições do motor (PROCONVE, 2004).

É importante entender os componentes que influenciam o valor de um dado fator de emissão. O cálculo do fator de emissão da gasolina é um exemplo. Ela contém concentrações distintas de álcool de país para país, e ainda no Brasil, varia de região para região, e da época do ano. Estes fatores trazem incertezas para a estimativa do fator de emissão e, por conseguinte, para a emissão das fontes poluidoras.

O fator de atividade será tanto melhor quanto mais informações se dispuserem a respeito da qualidade do material em questão. Por exemplo, conhecer bem um produto que contenha carbono é importante para o fator de emissão de um processo produtivo que contenha ou consuma este material. Quando não se dispõe de informação detalhada, há a opção de se utilizarem fatores de emissão disponíveis na literatura. Neste caso, é importante que se tenha cuidado para empregar fatores o mais próximos da realidade e, se possível, conservadores.

São fatores conservadores aqueles que superestimem alguma emissão em razão do desconhecimento de alguma informação. Por exemplo, se não se conhece o teor de álcool na gasolina deve-se considerar como o menor valor possível, pois este resulta na maior emissão de GEE possível. Desta forma, paga-se um preço pelo desconhecimento, sem prejuízo do cenário de emissão da empresa.

2.11. Clatratos: uma perspectiva futura para fornecimento de energia

Hidrato de gás ou clatrato é um sólido cristalino composto de água e gases de peso molecular pequeno. Os hidratos de metano são abundantes em sedimentos submarinhos nas margens continentais. A distribuição dos clatratos pode ser mapeada por meio de perfilagem sísmica, perfis de poço, e amostragem geoquímica.

A quantidade estimada de hidratos de gás submarinos no mundo equivale aproximadamente a duas vezes o total de todos os recursos convencionais de óleo e gás (CLENELL, 2000).

Entretanto, a exploração de hidratos de gás submarino como fonte de energia ainda não é viável em termos técnicos ou econômicos. Deslizamentos de grandes proporções podem ser desencadeados pela dissociação dos hidratos. O gás liberado durante um evento dessa natureza pode entrar na atmosfera, estimulando o efeito estufa.

O talude continental do Brasil apresenta, em várias localidades, assinaturas geofísicas da presença de hidratos de gás, e isto não é incomum, uma vez que as condições geológicas adequadas para a formação deste mineral são encontradas em outras áreas da margem continental. Apesar da existência de recursos como os hidrocarbonetos não-convencionais em águas brasileiras, esses também apresentam um risco desconhecido quanto às operações de exploração e de produção em campos de óleo e gás já em desenvolvimento em águas profundas (CLENNELL, 2000).

A espessura da zona de estabilidade de hidratos de gás na margem continental é controlada pela pressão hidrostática e pelo gradiente em temperatura que existem dentro dos sedimentos. Com uma lâmina de água mais profunda, a temperatura de derretimento dos hidratos fica mais alta, e a espessura da camada de sedimentos que pode suportar a ocorrência de hidratos fica mais extensa. O limite de profundidade necessário para encontrar hidratos de gás é aproximadamente 500 m, e depende da temperatura no fundo marinho. Pode ser observado na Figura 26 os limites de estabilidade: a presença de hidratos depende também do conteúdo de metano nos sedimentos.

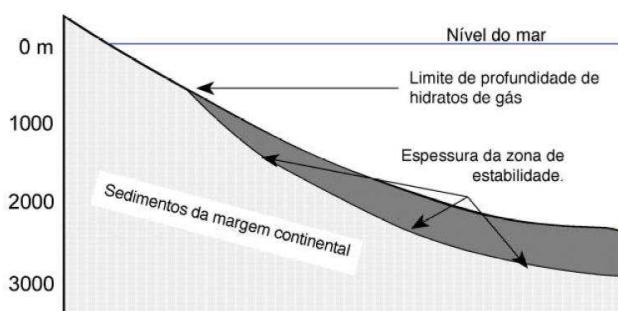


Figura 26 A espessura da zona de estabilidade de hidratos de gás na margem continental. Fonte: CLENNELL (2000).

A zona de estabilidade de hidratos de gás está limitada pela intersecção da curva de estabilidade do clatrato com a curva de temperatura dentro dos sedimentos marinhos (Figura 27). Abaixo da zona com hidratos de gás existe normalmente uma zona de gás livre, liberada pela desassociação do clatrato. A camada de sedimentos com gás dentro do espaço poroso cria uma zona de baixa velocidade sísmica, que produz um refletor paralelo ao fundo marinho, o qual chama-se BSR.

A foto ao lado da Figura 27 representa cristais de hidrato de gás recuperados, de 300 m abaixo do fundo marinho, em sedimentos finos da margem ativa da Costa Rica.

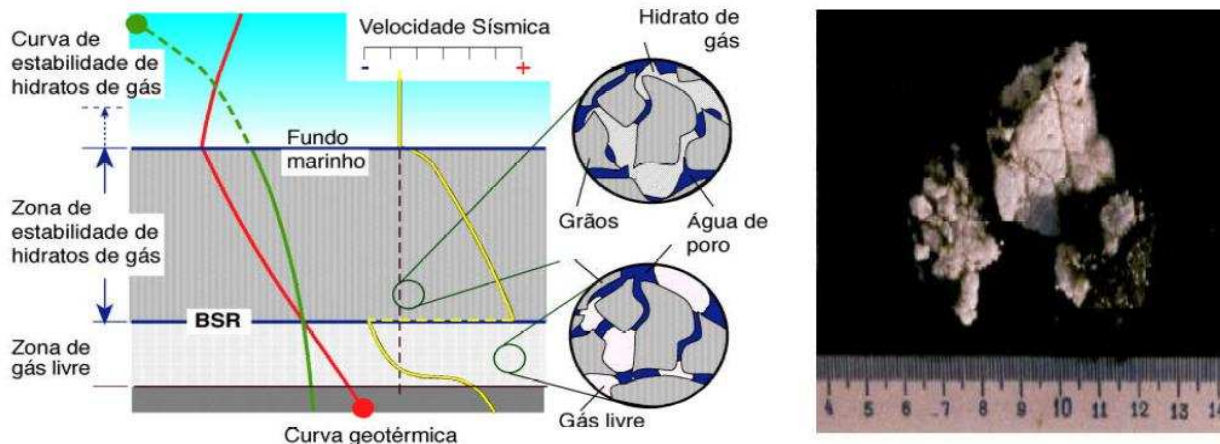


Figura 27 A zona de estabilidade e a curva de estabilidade do clatrato. Fonte: CLENNELL, (2001).

2.12. Geração de calor, frio e energia elétrica por meio de biogás

2.12.1. Geração de Calor

O biogás produzido em biodigestores rurais normalmente é armazenado a baixa pressão em gasômetros e vem sendo utilizado por meio da combustão em equipamentos para geração de calor, como queimadores de fogões, fornalhas, campânulas de aquecimento, etc. (SILVA et al., 2005). Ademais, quanto à pressão do biogás armazenado em biodigestores, AMESTOY e FERREYRA (1987) citam os limites de 80 a 500 mm H₂O. ORTOLANI et al. (1986) recomendam 150 e 200 mm H₂O, respectivamente, para pressão de serviço de biodigestores nos modelos indiano e chinês.

AMESTOY e FERREYRA (1987) avaliaram equipamentos para o aquecimento de água com biogás e recomendam que a velocidade de saída da mistura de biogás e ar nos orifícios da grelha seja aproximadamente de 0,5 a 0,8 m.s⁻¹, com taxa de ar primário de 0,8 a 0,9. SANTOS (1990) utilizou, para o dimensionamento, taxa de ar primário em torno de 0,6. Mesmo sob essa menor aeração, a área total dos orifícios da grelha foi da ordem de 1.384 mm².

Estudos foram desenvolvidos por SILVA et al. (2005) para dimensionar e adaptar o injetor do queimador principal de um aquecedor de água, tipo acumulação de 75 L. O diâmetro do injetor foi redimensionado em função da pressão de serviço de 100 mm de coluna d'água e do poder calorífico inferior do biogás de 21.600 kJ m⁻³, garantindo a manutenção da potência calorífica do equipamento de 20.900 kJ h⁻¹. Os resultados demonstraram que o queimador adaptado operou com biogás adequadamente, apresentando chama estável. A eficiência média do aquecedor foi de 68%, para ganho térmico de 36,7 °C, correspondendo à temperatura final da água igual a 62,7 °C, sendo consumido 0,796 m³ de biogás, aquecendo 75 L de água em 72 minutos.

SANTOS et al. (2007) avaliaram a adaptação (diâmetro do injetor) e o desempenho (consumo e eficiência de aquecimento) de um aquecedor tipo campânula, adaptado para queimar biogás. Foram avaliados cinco injetores com perfurações de 1,0053; 1,5080; 1,5708; 1,7672 e 1,980 mm². As pressões do biogás na entrada do aquecedor foram 100; 120; 150; 170 e 200 mm de coluna d'água. Os resultados indicaram a viabilidade da utilização dos aquecedores já existentes em granjas e no mercado, e que as temperaturas do ar foram semelhantes às obtidas com o combustível GLP (gás liquefeito de petróleo).

Inúmeros projetos vêm sendo implementados por empresas privadas visando a comercialização de créditos de carbono, dentre estes, a comercialização do metano proveniente de dejetos de suínos produzidos em biodigestores. Porém, na maioria dos casos, o metano gerado não é aproveitado pelos agricultores como fonte energética, sendo queimado em queimadores específicos.

2.12.2. Geração de Frio

Processos agro-industriais envolvendo resfriamento, podem ser citados no trabalho de SILVA e CORTEZ (1991), no qual foi utilizado um biodigestor instalado na Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, alimentado por dejetos bovinos, para acionamento de um sistema de refrigeração por absorção.

Pouco conhecidas no Brasil, as bombas de calor são empregadas no aquecimento de residências e processos industriais em países mais desenvolvidos. São equipamentos muito eficientes, pois utilizam racionalmente a energia que as aciona, podendo gerar um efeito de 3 a 5 vezes superior à energia elétrica utilizada, e assim recuperam calor de uma fonte térmica como o ar ou a água, fazendo pouco uso de trabalho mecânico (CORTEZ e NEVES FILHO, 1996). Entretanto, não se trata de uma tecnologia recente conceito de utilização do “efeito quente”, produzido em sistemas de refrigeração que tiveram início em 1852 com William Thompson (Lord Kelvin), a quem é creditada tal invenção. No entanto, as primeiras utilizações comerciais de bombas de calor datam do início do século XX. Hoje, no mundo, existem muitos tipos e aplicações já conhecidas e comercialmente bem estabelecidas.

JORDAN (2005) desenvolveu três bombas de calor água/água com fluido refrigerante R22 acionada a biogás, gás natural e eletricidade. A bomba de calor alimentada a biogás foi utilizada em processos de aquecimento e resfriamento em sistemas de produção de leite, sendo que as demais

foram apenas testadas em laboratório para efeito de comparação. O motor utilizado no experimento realizado por Jordan (2005) foi do ciclo Otto, originalmente à gasolina, da marca Honda, modelo GXV 240, monocilindro, resfriado a ar, e com potência de 8 CV. O consumo de biogás pelo motor, para acionamento da bomba de calor, foi aproximadamente $1,92 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. O autor afirma que em laboratório, para uma condição inicial com a temperatura da água do banco de gelo igual a $3,5 \text{ }^\circ\text{C}$, e a temperatura da água do reservatório quente igual a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a capacidade estimada de produção de energia térmica para a bomba de calor, com 10 horas de operação, foi de aproximadamente 219 kg de gelo, $0,414 \text{ m}^3$ de água fria próximo de $0 \text{ }^\circ\text{C}$, e 1 m^3 de água quente a aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos por JORDAN (2005) mostraram um potencial de economia, com a redução dos custos com energia da ordem de 92%, quando comparou-se o desempenho econômico da bomba de calor a biogás em relação ao equipamento de refrigeração e ao aquecedor elétrico.

Segundo OLIVEIRA e MATA (1999) as fórmulas utilizadas para determinação do coeficiente de performance e do fator de performance de bombas de calor são: Equação 46 e Equação 47:

$$\text{COP} = \frac{n_2 - n_4}{h_2 - h_1} \quad \text{Equação 46}$$

$$\text{FP} = \frac{n_1 - n_3}{h_2 - h_1} \quad \text{Equação 47}$$

em que:

h_1 = entalpia na entrada do compressor, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

h_2 = entalpia na saída do compressor, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

h_4 = entalpia na saída do condensador, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

h_5 = entalpia na entrada do evaporador, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

2.12.3. Geração de Energia Elétrica

Existem diversas tecnologias para efetuar a conversão energética do biogás. Entende-se por conversão energética o processo que transforma um tipo de energia em outro. No caso do biogás, a energia química contida em suas moléculas é convertida em energia mecânica por um processo de combustão controlada. Essa energia mecânica aciona um gerador que a converte em energia elétrica. As turbinas a gás e os motores de combustão interna do tipo “Ciclo – Otto” são as tecnologias mais utilizadas para esse tipo de conversão energética. Embora os motogeradores, de modo geral, possuam maior eficiência de conversão elétrica, as turbinas a gás podem apresentar aumento de sua eficiência global de conversão quando operadas em sistemas de cogeração (calor e eletricidade). Entretanto, a adaptação de motores automotivos de combustão interna vem sendo cada vez mais usada pelos produtores rurais, devido ao menor custo de aquisição, comparado a conjuntos motogeradores vendidos comercialmente.

O consumo de biogás de um conjunto motogerador é aproximadamente $0,646 \text{ m}^3 \cdot \text{cv}^{-1}$, considerando que 1 kWh equivale a $0,7355 \text{ cv}$, temos um consumo de $0,4751 \text{ m}^3 \cdot \text{kWh}^{-1}$. Para AISSE e OBLADEN (1982) citado por COLDEBELLA et al., (2006) o consumo de biogás em motores de combustão interna é de $0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{HP} \cdot \text{h}^{-1}$.

Segundo SILVEIRA (1994), sistemas de cogeração, utilizando motor de combustão interna, podem aproveitar de 50 a 70% da energia do combustível, na forma de calor, e de 23 a 30% na forma de eletricidade. De maneira contrária, SANTOS (2000) afirma que 1 m^3 de biogás é equivalente a 6,5 kWh de energia elétrica e que a eficiência dos sistemas de cogeração varia entre 30 e 38%, ou seja, 2,0 – 2,5 kWh, condizendo com os resultados encontrados por COLDEBELLA et al., (2006) que foram de 32,3% de eficiência e 2,1 kWh.

O poder calorífico inferior do biogás é de $6,5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ e a eficiência de conversão do biogás em energia elétrica com grupos geradores (motores ciclo Otto) é de aproximadamente 25% (CCE, 2000). A equivalência energética entre o biogás altamente purificado e a eletricidade é de $1 \text{ m}^3 \cdot 1,43 \text{ kW}^{-1}$ (SORDI, 2004). Partindo desse princípio, tem-se que a eficiência de transformação de biogás em energia é dada pela razão entre a energia produzida, pela equivalência de 1 m^3 de biogás, de acordo com a Equação 48.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{energia produzida kwh/m}^3}{6,5 \text{ kWh/m}^3} \cdot 100$$

Equação 48

BEBER (1989) afirma que valores de eficiência energética menores que 1, demonstram que o sistema importa, praticamente, toda a energia consumida no processo produtivo. O rendimento pode ser calculado de acordo com a Equação 49.

$$\eta = \frac{\sum E_{\text{Saída}}}{\sum E_{\text{Consumo}}}$$

Equação 49

em que

$\sum E_{\text{Saída}}$	= $\sum (ED_{\text{Saída}} + EI_{\text{Saída}})$
$\sum E_{\text{Consumo}}$	= $\sum (ED_{\text{Consumo}} + EI_{\text{Consumo}})$
ED	= Estimativa de energia direta
EI	= Estimativa de energia indireta
$E_{\text{Saída}}$	= Estimativa de energia que sai no processo de produção (em forma de produto)
E_{Consumo}	= Estimativa de energia consumida no processo de produção

THOMAS e DELVAL (1987) estudaram as características do biogás obtido a partir da digestão anaeróbia de resíduos vegetais e dejetos animais, como combustíveis em sistemas microgeradores numa suinocultura com 3.000 matrizes em Taiwan. O estudo baseou-se em duas alternativas de microcogeração: a primeira utilizando o sistema TOTEM; a segunda alternativa usando o sistema Duvant-Crepelle, que utiliza motor diesel-gás com capacidades de produção elétrica entre 196 a 894 kW. O balanço energético foi realizado considerando o biogás com poder calorífico inferior de 23.020 kJ.m⁻³. Os resultados obtidos do balanço de energia para a unidade de cogeração Totem são mostrados na Tabela 21, para o sistema Duvant-Crepelle na Tabela 22.

Tabela 21 Balanço energético para o Totem, segundo Angonese (2006)

Porcentagem CH ₄	62	74
PCI (kJ.Nm ⁻³)	22.600	29.031
Consumo introduzida (kW)	8,33	6,51
Energia introduzida (KW)	52,2	52,5
Energia mecânica (kW)	15,2	12,6
Rendimento do motor (%)	29	24
Potência elétrica (kW)	13,8	11,5
Calor recuperado (kW)	36,8	37,2
Rendimento global (%)	97	93

Fonte: ANGONESE et al.,(2006)

Tabela 22 Balanço energético de sistemas Duvant-Crepelle

Tipo de motor	4VJG		5VJG	
Versão	(1)	(2)	(1)	(2)
Consumo de gás (m ³ .h ⁻¹)	80,8	153,1	101,0	191,4
Energia introduzida (kW)	583,5	1.065,2	729,5	1.331,6
Energia mecânica (kW)	216,3	397,8	271,0	494,6
Rendimento do motor (%)	37,1	37,4	37,2	37,2
Potência elétrica (kW)	196	368	248	460
Calor recuperado (kW)	249,4	454,9	311,7	568,6
Rendimento glogal (%)	76,4	77,3	76,7	77,3

(1) Aspirado; (2) Sobrealimentado;

Fonte: ANGONESE et al., (2006).

QUESADA et al. (1987) obtiveram uma eficiência energética de 6%, avaliando um sistema de produção de suínos no Rio Grande do Sul, entretanto esse estudo não apresenta sistema de tratamento com obtenção de biogás e os autores não consideraram a utilização dos fertilizantes. A possibilidade de integração de atividades dentro de uma mesma propriedade e aproveitamento total dos resíduos, proporciona maior sustentabilidade, em termos de eficiência energética e ambiental.

Muitos estudos têm sido realizados visando o uso do biogás como combustível em sistemas de cogeração nas áreas rurais. STAHL (1981) descreveu a utilização de um sistema de cogeração de 22,5 kVA com posterior adequação de cargas térmicas e elétricas, para suprir os usos finais de uma propriedade agrícola. KOELSCH e JEWELL (1986) elaboraram estudo de um sistema de cogeração de 15 kVA em uma propriedade rural, com resíduos de gado leiteiro e detalhes das variações das cargas e das misturas do biogás como combustível para o moto gerador. SIEBENMORGEN (1988) apresentou trabalho de produção de eletricidade e aquecimento de água, utilizando unidade de cogeração de 40 kVA em uma propriedade rural com resíduos de gado leiteiro.

FISCHER e SCHRATTENHOLZER (2001) estabeleceram estudo de caso sobre o uso de biogás como combustível alternativo em uma propriedade rural, com um rebanho suíno de 3.200 cabeças em fase de terminação, e tratamento de dejetos por meio de digestor anaeróbico.

SOUZA (2004), avaliando o desempenho de um motor ciclo Otto, do modelo AP 1.8 l, utilizando biogás como combustível, encontrou resultados que mostram bom desempenho desse motor trabalhando com taxas de compressão de 12,5:1 e ponto de ignição adiantado em 45°; esta taxa de compressão é a mesma de motores que utilizam álcool como combustível. Os resultados mostraram que o motor convertido a biogás pode produzir potência máxima acima de 45 kW, podendo com isso ser acoplado a um gerador de 35 kVA, tornando uma propriedade rural, com disponibilidade de biogás, auto-suficiente em energia elétrica.

Entretanto, um fator muito importante e não contabilizado por SOUZA (2004), que pode comprometer o uso de sistemas geradores a biogás para energia elétrica, é a vida útil dos sistemas, uma vez que na composição do biogás existem componentes corrosivos (H₂S) que degradam as partes metálicas do sistema. Isto faz com que o tempo de retorno do capital, superior a cinco anos, ou seja, na prática, seja maior que a vida útil do motor usado no conjunto gerador.

COLDEBELLA et al. (2006), avaliando a viabilidade técnica e econômica da utilização de biogás de dejetos de bovinocultura e de suinocultura, concluiu que as eficiências dos processos foram 11,7 % na produção de energia elétrica, no conjunto motobombutilizado para irrigação, e de 4,14% no conjunto motogerador, ambos acionados com o biogás da fermentação anaeróbia dos dejetos de bovinocultura. Para o biogás dos dejetos de suinocultura, os valores foram 14,5% para o conjunto motobomba utilizado para irrigação e 10,3 no conjunto motogerador.

ANGONESE et al. (2006), avaliando a eficiência energética de sistema de produção de suínos com tratamento dos resíduos em biodigestor, conclui que a participação percentual dos coeficientes energéticos (MJ), dos itens resultantes do sistema produtivo (Saída), são 13% para o biogás 30,2 para o biofertilizante e 56,8 para os suínos e que a eficiência energética do sistema de produção de suínos em terminação é 0,38.

SIRIPORNAKARACHAI e SUCHARITAKUL (2007), na Tailândia, fizeram modificações e regulagens em um motor diesel Hino K-13CTI, de 13.000 cilindradas, e com 24 válvulas para funcionar com biogás, acoplado a um motor de indução trifásico 4 pólos, para geração de energia elétrica.

Segundo LEMOS et al., (2008) a energia gerada (por meio do biodigestor) pelos dejetos de um rebanho de mil suínos, foi estipulada em 2,5 kWh, em média - o suficiente para atender à demanda de uma escola ou três casas, conforme estudos do Centro de Pesquisas em Energias Alternativas e Renováveis (CPEAR).

TREVISAN e MONTEGGIA (2009) desenvolveram técnicas para maximizar a produção de biogás enriquecido com hidrogênio, em condições anaeróbicas, por meio da remoção de matéria orgânica, com potencial de aplicação ao tratamento dos efluentes líquidos da suinocultura, realizado em dois reatores sequenciais em batelada, um acidogênico e outro metanogênico, operados em série. O sistema apresentou eficiência de 60 a 69% na remoção da matéria orgânica. As

concentrações de hidrogênio variaram de 7 a 9% no gás produzido do reator acidogênico, nos períodos de aumento da carga orgânica. No reator metanogênico, a concentração de metano variou de 65 a 70%. A vantagem deste processo é que biogás enriquecido com hidrogênio gera maior energia por unidade de massa.

De forma geral, podemos afirmar que o rendimento dos equipamentos de transformação da energia contida no biogás de dejetos agrícolas é relativamente baixo e variável, conforme observado nos resultados dos trabalhos científicos consultados. Entretanto, SALOMON (2007) afirma que o potencial de geração de eletricidade, a partir do biogás, corresponde de 1,17 a 1,26% do total da potência instalada no país que, de acordo com o Balanço Nacional Energético (MME, 2004), é aproximadamente 90.732 MW.

2.13. Corrosão associado ao sulfeto de hidrogênio

A corrosão associada ao H₂S pode ser definida como a deterioração total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais, por ataque químico ou eletroquímico associado ou não aos efeitos mecânicos, sendo, então, classificada como corrosão química e corrosão eletroquímica.

2.13.1. Corrosão química associada ao sulfeto de hidrogênio

A corrosão química, associada ao sulfeto de hidrogênio, é um processo que corresponde ao ataque do sulfeto de hidrogênio anidro diretamente sobre o material metálico, sem a presença de água e sem a transferência de elétrons de uma área para outra. Inicialmente, ocorre a adsorção do gás (H₂S), na superfície do metal ou liga e, posteriormente, o ataque, formando uma película de sulfeto. As propriedades da película de sulfeto formadas na superfície dependerão de vários fatores tais como: a afinidade do metal ao H₂S, rugosidade, temperatura e pressão. O aumento da temperatura, da pressão e altas concentrações de sulfeto de hidrogênio, aceleram a taxa de corrosão e conseqüentemente a película fica porosa e não aderente. Alguns aços-carbono de baixa liga podem formar uma película protetora, que acaba funcionando como uma "barreira" útil contra o intemperismo, o que torna este material mais resistente do que outros aços. Também se observa em gasodutos a formação de uma camada escura de sulfeto ferroso (FeS), preferencialmente, na geratriz superior.

2.13.2. Corrosão eletroquímica associada ao sulfeto de hidrogênio

Trata-se de um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas. A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e uma difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no cátodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do anodo para o cátodo.

Neste caso, o eletrólito é uma solução de sulfeto de hidrogênio em água, dissociando-se segundo as reações apresentadas pela Equação 50, Equação 51 e Equação 52:



Com base nas constantes de dissociação que mostram a fração molar das espécies químicas: H₂S (aq), HS⁻ (sulfeto ácido) e S²⁻ (sulfeto) em função do pH, verifica-se que a probabilidade do acontecimento da reação de dissociação (A) é muitas vezes maior (cerca de 108) do que a reação (B), significando que a pouca probabilidade da existência de íons S²⁻ (sulfeto) em pH ácido, no entanto, é uma fração HS⁻ (sulfeto ácido) que ocupa uma faixa de pH entre 4,5 a 12.

A corrosão eletroquímica associada ao sulfeto de hidrogênio pode ser classificada em:

- corrosão por pite em presença de H₂S;
- corrosão gráfica em ferro fundido na presença de H₂S;
- corrosão microbiológica por ação das bactérias redutoras de sulfato;
- corrosão sob tensão; e
- corrosão sob fadiga.

2.14. Benefícios e dificuldades da geração de energia elétrica por meio de biogás

Segundo o CENBIO (2001), de uma forma geral, a produção de energia elétrica a partir de biogás apresenta as seguintes vantagens:

- **Para a sociedade:**
 - ✓ Geração de empregos e eliminação ou redução de subempregos;
 - ✓ Geração descentralizada e próxima aos pontos de carga, a partir de uma fonte renovável que vem sendo tratada como resíduo; e
 - ✓ Colaboração para a viabilidade econômica do saneamento básico.
- **Para as prefeituras:**
 - ✓ Possibilidade de receita extra, proveniente da energia gerada com biogás e vendida às concessionárias;
 - ✓ Contribuição para a viabilidade econômica do tratamento do lixo;
 - ✓ Menor rejeição social das instalações de saneamento, uma vez que elas passam a ser gerenciadas de forma melhor, representando um exemplo a ser seguido;
- **Para as estações de tratamento de esgotos, gerenciadoras de aterros e outras:**
 - ✓ Redução na quantidade de eletricidade comprada da concessionária;
 - ✓ Possibilidade eventual de venda de eletricidade à rede; e
 - ✓ Possibilidade de uso de processos de cogeração, ou seja, a geração de eletricidade tem como subproduto calor, a ser usado no tratamento do esgoto, ou mesmo, ser vendido a terceiros.
- **Para o meio ambiente:**
 - ✓ Redução das emissões de metano para a atmosfera, pois este é um importante gás de efeito estufa. O seu potencial de aquecimento global é muito maior que o de CO₂;
 - ✓ Redução do consumo de combustíveis fósseis, principais responsáveis pelo efeito estufa;
 - ✓ Redução na geração de odor para as vizinhanças, de chorume e de contaminação do lençol freático; e
 - ✓ Melhoria nas condições dos lixões, que representam mais de 70% da condição de disposição nacional do lixo.

AS PRINCIPAIS BARREIRAS EXISTENTES SÃO:

- **Tecnológicas:**
 - ✓ Limpeza do gás; e
 - ✓ Necessidade de planta de demonstração no país.
- **Econômicas:**
 - ✓ Investimento elevado, dependendo da fonte de biogás;
 - ✓ A análise econômica convencional, desconsidera benefícios ambientais (emissões de metano – saneamento).

3. OBJETIVO

Analisar a viabilidade técnica da utilização de um conjunto motogerador monofásico e de 30 kVA, para geração de energia elétrica, por meio da combustão de biogás purificado da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos, utilizando três processos físico-químicos de remoção do sulfeto de hidrogênio.

3.1. Objetivos específicos

- Quantificar os parâmetros tensão corrente e potência na saída do gerador;
- Analisar o desempenho do motor de combustão interna, adaptado para funcionar com biogás, por meio da rotação, da taxa de compressão, temperatura do fluido refrigerante, temperatura do ar ambiente, temperatura do óleo lubrificante, concentração dos gases de escape (H_2S , SO_2 , NO_2 , CO , CO_2 , O_2 e CH_4), da análise físico-química do óleo lubrificante (Viscosidade Cinemática, Ponto de Fulgor, Índice de Base, ignorar esta correção: nsolúveis em entano, pH e Porcentagem de Água) e da análise de desgaste e aditivação (Alumínio, Bário, Boro, Cálcio, Chumbo, Cobre, Cromo, Estanho, Ferro, Fósforo, Níquel, Magnésio, Molibdênio, Prata, Silício, Sódio, Titânio, Vanádio, Zinco e quantidade de poeira);
- Quantificar os desgastes e fazer uma análise visual nas seguintes partes do motor: cilindro, pistão, eixo virabrequim, biela, bucha da biela, válvulas e eixo virabrequim;
- Comparar o rendimento teórico e o rendimento observado do conjunto motogerador, para os diversos sistemas de filtragem do biogás.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental do trabalho foi realizada no Sítio Panorama, localizado no município de Teixeira – MG, onde está montado um sistema de produção de biogás que utilizabiodigestores de fluxo contínuo alimentados com dejetos de suínos. A suinocultura é composta por um plantel de 500 matrizes. O biodigestor tem produção estimada de $800 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de biogás, para fins de tratamento de resíduos e geração de créditos de carbono.

Avaliaram-se as condições e o desempenho do conjunto motogerador (motor Ford 6 cilindros e gerador síncrono da marca KOHLBACH, com 4 pólos monofásico de 30 kVA) em função do tempo de funcionamento. O tempo total do teste foi de 1.200 horas, fracionado em quatro baterias de 300 horas. A verificação das condições e análise de desempenho foram feitas diariamente.

Foram adotados quatro tratamentos em função da qualidade do combustível do motor. O biogás de alimentação do motor foi submetido a três sistemas de filtragem diferentes, mais uma testemunha. A descrição dos sistemas e a ordem dos testes de filtragem seguem abaixo:

- 1º Tratamento (Trat 01) → Filtragem via úmida, utilizando $0,1 \text{ m}^3$ de água mais 20 kg de óxido de cálcio (cal) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;
- 2º Tratamento (Trat 02) → Testemunha (Queima do biogás bruto);
- 3º Tratamento (Trat 03) → Filtragem via seca, utilizando 50 kg de arame liso recozido nº 06 (aproximadamente 3.000 metros) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;
- 4º Tratamento (Trat 04) → Filtragem em série: via úmida com óxido de cálcio seguido da via seca com arame liso recozido nº 06 e carvão vegetal, nas mesmas proporções.

O conjunto motogerador foi equipado com um sistema de chave seccionadora manual que permitia fornecer a energia gerada na rede elétrica da propriedade, em substituição à energia fornecida pela concessionária (CEMIG). A Figura 28 mostra um medidor de fluxo da marca TECHMETER, modelo DELTA G40, Tipo 2040/65 (vazão mínima de $3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e vazão máxima de $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e pressão máxima de trabalho de 1200 kPa) e uma válvula reguladora de pressão do biogás da marca MAXITROL, com uma pressão máxima de entrada de 5 PSI (Figura 29).

O carburador do motor foi adaptado segundo a metodologia de SOUZA (2004), para trabalhar nas condições ideais de razão de mistura do ar/biogás (Figura 28). O óleo do filtro de ar e as velas foram trocados a cada 300 horas de funcionamento do motor, ou seja, ao final de cada teste.

O painel de controle do conjunto motogerador era composto por um mostrador de temperatura, tensão, corrente, frequência e horas de funcionamento. O mostrador de frequência permitia fazer ajuste fino para alcançar os 60 Hz, entretanto, para isso, a rotação do motor deveria ser ajustada para o valor mais próximo de 1800 RPM (Figura 28). A rotação foi monitorada manualmente com o tacômetro da marca ICEL, modelo TC 5600.

A temperatura do óleo, água, ar/biogás foram coletadas por meio de sondas termométricas acopladas a um termômetro digital da marca ICEL, modelo TDM890. A temperatura e a umidade relativa do ambiente foram determinadas com o equipamento multifunção digital da marca INSTHUTHERM, modelo THDL400 (%RH, °C, Lux, dB) - Figura 30.

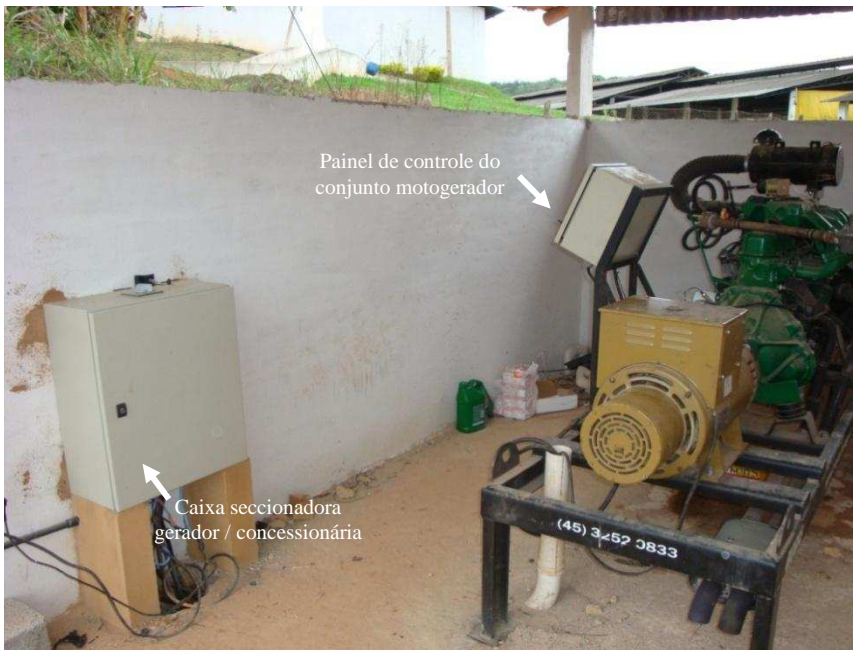


Figura 28 Vista geral e detalhes do conjunto motogerador.

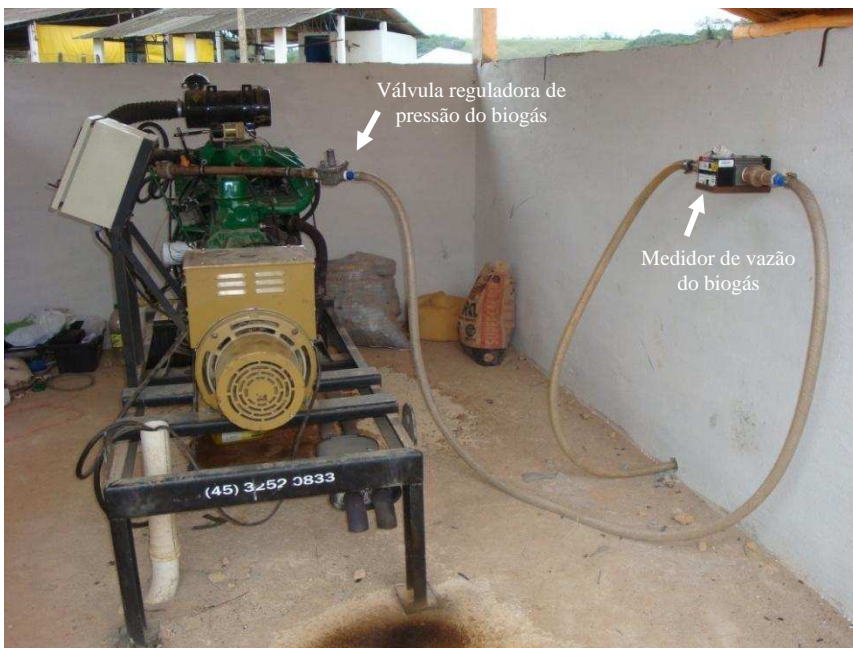


Figura 29 Vista geral do conjunto motogerador e detalhes de alguns equipamentos.



Figura 30 Equipamentos utilizados no monitoramento da rotação, temperatura e umidade relativa: A) Tacômetro da marca ICEL, modelo TC 5600; B) Termômetro digital da marca ICEL, modelo TDM890; C) Multifunção Digital da marca INSTHUTHERM, modelo THDL400 (%RH, °C, Lux, dB).

As primeiras 100 horas de funcionamento do motor, antes dos testes de longa duração, foi considerado como período de amaciamento. Durante este período de amaciamento, o conjunto motogerador estava comutado com a concessionária, fornecendo toda a energia necessária aos galpões de maternidade da granja. O período de maior demanda energética neste setor da granja era a noite, para realizar o aquecimento dos leitões. Este foi o motivo pelo qual optou-se por coletar os valores de Tensão, Corrente e Potência, na saída do gerador, das 18:00 até às 6:00 da manhã do dia seguinte, totalizando 720 minutos consecutivos de coleta de dados. Utilizou-se o Medidor Universal de Grandezas (MUG), calibrado para armazenar dados a cada segundo.

No período de amaciamento foi possível fazer os ajustes da tensão de saída do gerador, para 240 V , no intuito de atender a queda de tensão dos ramais de distribuição. Entretanto, quando foram realizados os testes de longa duração com o sistema de filtragem acoplado, por motivo de falhas no sistema elétrico da propriedade, não foi possível continuar comutado com a concessionária Desta forma, adotou-se uma bateria de lâmpadas para consumir a energia gerada.

A energia gerada pelo conjunto motogerador durante o período de teste de longa duração foi utilizada para acionar 54 lâmpadas 200W / 220V, totalizando uma carga de 10,8 kVA e uma corrente de 50 Ampares (Figura 31).



Figura 31 Vista geral do sistema de filtragem do biogás e do conjunto de lâmpadas incandescentes para consumo da energia elétrica gerada.

Após o período de amaciamento, realizou-se uma limpeza do motor, trocaram-se as velas de ignição os filtros de óleo e ar, coletou-se uma amostra do óleo lubrificante para análise da deposição de metais, e deu início aos testes de longa duração.

4.1. Avaliação do conjunto motogerador

A potência teórica do motor foi calculada por meio da Equação 53.

$$P_t = k \cdot P_c \cdot C_h \quad \text{Equação 53}$$

em que

P_t = potência teórica do motor, em cv;

k = constante de ajuste de unidades, $k = \frac{427}{3600 \cdot 75} = 0,00158$

427 é o equivalente mecânico do calor, em $\text{kg} \cdot \text{kcal}^{-1}$

P_c = poder calorífico do combustível, em $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$

C_h = consumo horário de combustível, em $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

Os rendimentos do conjunto motogerador foram calculados pela razão entre a potência elétrica de saída e a potência teórica disponível pelo combustível (% de Metano no Biogás) na entrada. Considerou-se o poder calorífico inferior do metano, de $8570 \text{ kCal} \cdot \text{m}^{-3}$, e a massa específica do mesmo, de $0,6504 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ - Equação 54.

$$\eta_{cg} = \frac{P_s}{P_e} \cdot 100 \quad \text{Equação 54}$$

No cálculo do rendimento teórico do conjunto motogerador considerou-se a potência de saída igual a potência total do gerador, multiplicada por um fator de potência de 0,92. Já no cálculo do rendimento observado de conversão do sistema motogerador, considerou-se a potência de saída 10,8KVA igual à potência da bateria de lâmpadas instaladas (54 lâmpadas de 220V/200W).

Foi calculado o consumo horário, por meio da Equação 55 e da Equação 56.

$$C_h = \frac{V}{t} \quad \text{Equação 55}$$

$$C_h = \frac{M}{t} \quad \text{Equação 56}$$

em que

- C_h = consumo horário, $m^3 h^{-1}$;
- V = volume de combustível consumido, m^3 ;
- M = massa de combustível consumido, kg;
- T = tempo de duração do ensaio, h.

4.1.1. Análise do lubrificante do motor

O lubrificante foi substituído de acordo com a recomendação do fabricante, assim como todas as outras manutenções preventivas. A fim de verificar o estado do lubrificante, foram realizadas análises em laboratório para verificar as condições físicas e químicas e se o lubrificante se encontrava em condições de uso, conforme as especificações do fabricante. A cada 300 horas foi retirada uma amostra do óleo lubrificante, para análises físico-químicas, no Laboratório de Ensaios de Motores do CETEC-MG, em Belo Horizonte (Figura 32).



Figura 32 Amostras do óleo lubrificante limpo e usado, embaladas para serem enviadas para o laboratório do CETEC - MG.

As análises físico-químicas realizadas foram: Viscosidade Cinemática, Ponto de Fulgor, Índice de Base (TBN), Insolúveis em rejeitar esta correção: entano, pH e Porcentagem de Água.

A Viscosidade Cinemática foi determinada segundo os critérios da norma ASTM D-445. No âmbito deste método de ensaio, o mesmo cobre a determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, e mede o tempo para um volume de líquido fluir por gravidade, através de um viscosímetro calibrado, constituído de um capilar de vidro.

O Ponto de Fulgor foi determinado segundo os critérios da norma ASTM D92, que atende a NBR 11341. Este método é utilizado para determinação da temperatura de fulgor e inflamação em líquidos pouco voláteis e com temperaturas de fulgor acima $79^{\circ}C$ ($175^{\circ}F$) e abaixo de $400^{\circ}C$ ($752^{\circ}F$), exceto óleos combustíveis. Neste método de ensaio, uma determinada quantidade de óleo "amostra" é aquecida em um aparelho do tipo Cleveland, que utiliza um vaso de acondicionamento de amostra aberto à atmosfera. Desta forma, conforme a amostra é aquecida em uma pequena chama "fonte de ignição", é passada a uma distância padrão sobre a superfície da amostra. Quando a amostra desprender vapores inflamáveis que, em mistura com o ar, são suficientes para que ocorra uma chama rápida "Flash" na superfície da amostra, ou seja, ela não se estabiliza e apaga rapidamente, é determinado o ponto ou temperatura de fulgor. Segue-se o aquecimento e a passagem da chama até que a amostra inflame e a chama não se apague. Nesta temperatura é determinado o ponto ou temperatura de inflamação da amostra,

Índice ou Número de Base, o TBN foi determinado segundo a norma ASTM D664, que atende a NBR 14448. Este método é realizado por meio de titulação potenciométrica, mg KOH.g⁻¹. É indicado para quantificar as mudanças que ocorrem em um óleo lubrificante durante o uso sob condições oxidantes. Este método também é aplicável para óleos escuros, nos quais a titulação colorimétrica torna-se inviável.

Os Insolúveis em Pentano foram determinados segundo os critérios da norma ASTM D893, que atende a NBR 14953. Este método se caracteriza por dois procedimentos de análise distintos:

- Procedimento A: abrange a determinação dos insolúveis em pentano, sem o uso de coagulantes. Este procedimento indica os materiais que podem ser facilmente separados da mistura óleo/solvente por centrifugação;
- Procedimento B: abrange a determinação de frações insolúveis em óleos contendo aditivos detergentes e emprega um coagulante, tanto na determinação dos insolúveis em Pentano quanto em Tolueno.

Além dos materiais separados pelo procedimento A, este processo de coagulação separa alguns materiais que podem estar em suspensão no óleo. Resultados obtidos pelos procedimentos A e B não devem ser comparados, uma vez que geralmente dão valores diferentes.

A Porcentagem de Água por Destilação foi determinada pelo critério da norma ASTM D95, que atende a NBR 14236. Este método de ensaio utiliza a técnica de destilação por arraste de vapor de água na presença de um solvente imiscível em água. Neste ensaio, uma massa conhecida de amostra é aquecida em conjunto com um solvente imiscível em água. A água contida na amostra é vaporizada e destilada em conjunto com o solvente imiscível, os dois vapores são condensados e separados em um coletor apropriado, onde, devido à imiscibilidade, permanecem separados em duas fases (solvente/água). Desta forma, é possível a determinação do percentual de água presente na amostra.

As Análises de Desgaste Metálico e rejeitar aditivção aqui: aditivção foram realizadas com base nos seguintes elementos: Alumínio, Bário, Boro, Cálcio, Chumbo, Cobre, Cromo, Estanho, Ferro, Fósforo, Níquel, Magnésio, Molibdênio, Prata, Silício, Sódio, Titânio, Vanádio, Zinco e quantidade de poeira.

Em função dos resultados das análises do lubrificante do motor, alguns dos metais encontrados tiveram sua origem identificada, em função da Tabela 23 apresentada pelo MINISTÉRIO DA DEFESA (2003).

Tabela 23 Exemplos de origens de desgastes metálicos

Metais	Origem do desgaste
Ferro	Cilindros, engrenagens, anéis, eixo, virabrequim, rolamentos, bomba de óleo, compressor de ar, eixo de comando de válvulas, guias e sedes;
Cromo	Anéis, rolamentos, cubos de freio, cilindros e partes de sistemas hidráulicos;
Cobre	Buchas, rolamentos, discos de transmissão, aditivos, arruelas de encosto, mancais, casquilhos;
Chumbo	Buchas em bronze (quando encontrado juntamente com cobre);
Alumínio	Pistões, rolamentos, bombas, rotores, tuchos de bombas injetoras.

4.1.2. Análise dos gases de exaustão

A caracterização dos gases de exaustão teve como finalidade conhecer as proporções e os tipos de gases que foram emitidos pelo motor. Os gases de maior interesse foram: H_2S , SO_2 , NO_2 , CO , CO_2 , O_2 e CH_4 . As análises foram feitas durante os testes de desempenho de longa duração, sendo os gases monitorados por meio de detectores portáteis GasAlert, do modelo MICRO5 e MICRO5IR, cujas características estão representadas na Figura 33 e na Tabela 24.

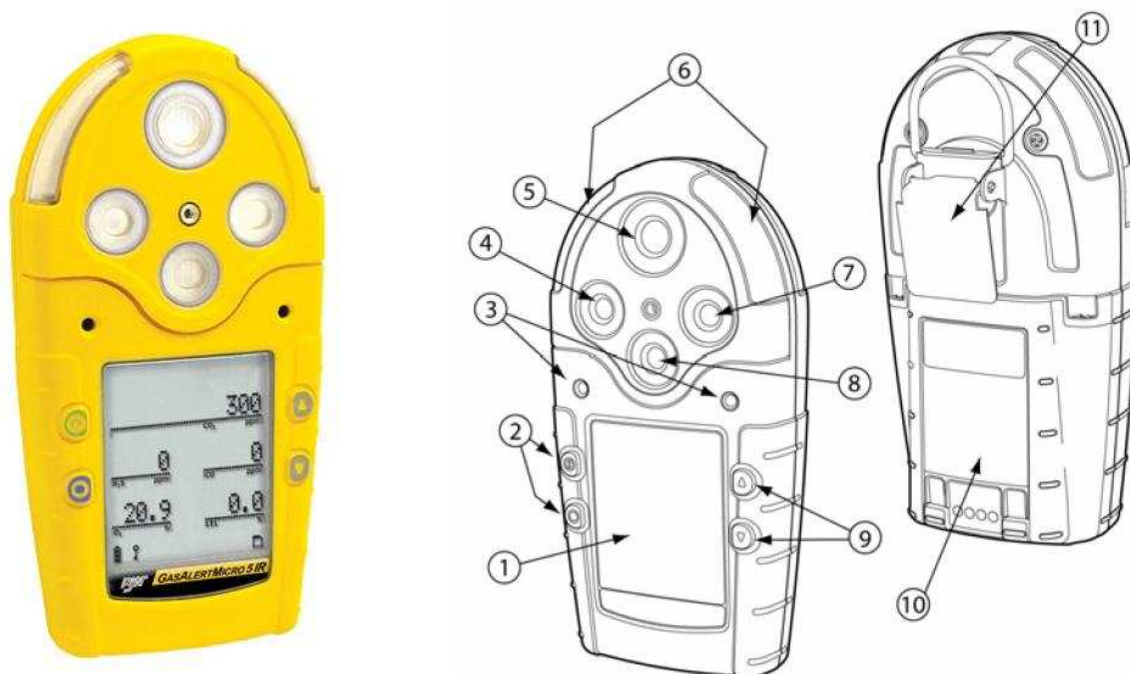


Figura 33 Ilustração dos detectores portáteis de gases da marca GasAlert, modelo Micro 5 e Micro 5IR

Tabela 24 Descrição dos itens dos detectores portáteis de gases da marca GasAlert, modelo Micro 5 e Micro 5IR

ITENS	DESCRIÇÃO
1	Display de Cristal Liquido “LCD”
2	Botões liga/desliga e ajuste das configurações
3	Alarme sonoro
4	Sensor de SO_2
5	Sensor de CO_2 e H_2S
6	Alarme luminoso “LED”
7	Sensor de CH_4
8	Sensor de Oxigênio
9	Botões de ajuste das configurações
10	Bateria
11	Presilha

4.1.3. Análise visual e física das partes interna do motor

Após o término das 1.200 horas de funcionamento do motor, o mesmo foi enviado à oficina para análise e manutenção. A oficina realizou a desmontagem do motor, fotografando as principais peças e emitindo um laudo técnico.

A oficina contratada para realizar os serviços foi a Retífica Rio Branco, situada na cidade de Visconde de Rio Branco-MG (Figura 34). A manutenção preventiva do grupo gerador foi realizada de acordo com o manual do fabricante, pela equipe do Portal do Agronegócio.



Figura 34 Vista geral da abertura do motor na retífica Rio Branco.

As medições foram realizadas para verificação dos desgastes no cilindro, pistão, eixo virabrequim, biela, bucha da biela e válvulas. A análise visual foi realizada para verificação de alguma anormalidade nas peças e formação de resíduos causados pela combustão do motor.

Os dados referentes à avaliação de desempenho do motor foram analisados por meio de estatística descritiva.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Testes preliminares para amaciamento do conjunto motogerador

Na Tabela 25 pode-se observar os valores mínimos, máximos e médios dos parâmetros tensão, corrente e potência, medidos com o Medidor Universal de Grandezas “MUG”, no intervalo de tempo referente ao amaciamento do motor. Verifica-se que o coeficiente de variação para todos os parâmetros foi inferior a 15, o que segundo Pimentel Gomes (1990), é classificado como uma variação média a baixa. Com isso, podemos inferir que o sistema de geração conseguiu alimentar as cargas de forma constante e uniforme, independente das oscilações ocorridas na produção do biogás.

Por meio da Figura 35 é possível verificar as pequenas oscilações registradas nos parâmetros tensão, corrente e potência, durante os teste de amaciamento do conjunto motogerador. A tensão apresentou valores médios inferiores a 219 Volts durante os testes preliminares, caracterizando a necessidade de aumentar a mesma para suprir as quedas de tensão na linha de transmissão. Esta última liga o conjunto motogerador às cargas consumidoras, as quais exigem tensão de alimentação de 220V. Esta regulagem foi feita ajustando-se os potenciômetros “*trimpot*” da placa eletrônica do gerador de forma que a tensão gerada aumentasse para 240V, atendendo assim as quedas de tensão da linha de transmissão da propriedade.

Tabela 25 Parâmetros medidos com o Medidor Universal de Grandezas MUG

Estatística	Tensão (V)	Corrente (A)	Potência (kVA)
Mínimo	199	15	3,3
Máximo	253	93	22
Média	219	82	18
CV (%)	5,4	14,2	14,4

Sendo: CV- Coeficiente de variação

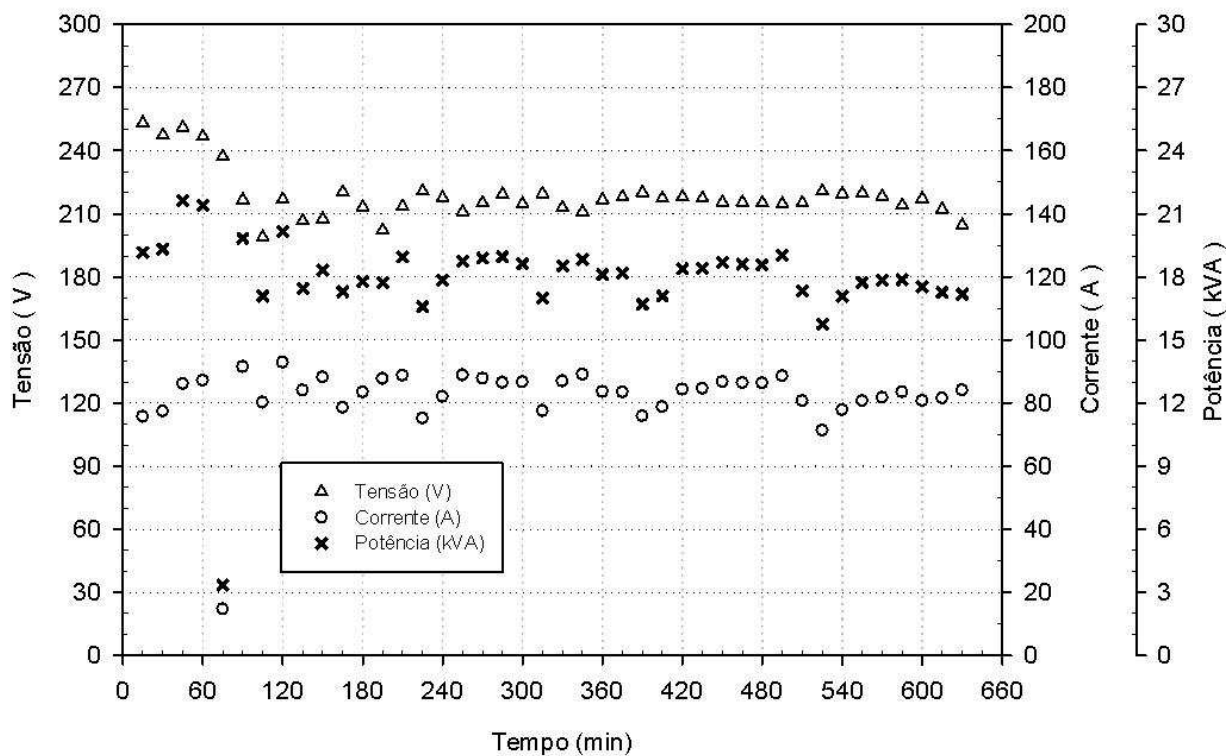


Figura 35 Tensão, corrente e potência em função do tempo de funcionamento do conjunto motogerador.

5.1 Testes de longa duração do conjunto motogerador

Por meio da Figura 36 pode-se observar o comportamento médio da temperatura do ar ambiente, temperatura do óleo lubrificante e da água de resfriamento do motor. Verifica-se que não houve alterações expressivas no comportamento das temperaturas ao longo do período experimental, para ambos os tratamentos.

Figura 36 Temperatura média do ar ambiente, óleo lubrificante e água de resfriamento do motor, para cada tratamento.

Lubrificantes e fluidos hidráulicos são cruciais para o bom funcionamento de muitos tipos de máquinas. A maioria dos lubrificantes são simples hidro-óleos à base de carbono ou gorduras, que têm certos aditivos para evitar o desgaste e abrasão dos componentes (anéis de pistão, rolamentos, etc) ou degradação de oxidação do óleo. Esses aditivos são tipicamente sabonetes feitos a partir de um ácido orgânico e um metal (geralmente, o Bário, Zinco, Cálcio, ou Magnésio).

Na Tabela 26 encontram-se representados os resultados das análises e a metodologia utilizada para caracterização das propriedades físico-químicas do óleo lubrificante utilizado em cada tratamento. O laudo do Laboratório de Ensaio de Óleos Lubrificantes - LEOL, do SENAI-MG relatou que todos os parâmetros físico-químicos analisados encontram-se dentro dos limites considerados normais, exceto a porcentagem de água no tratamento 02.

Tabela 26 Análise físico química do lubrificante

Ensaio	Método	Óleo Limpo	Amaciamento	Trat 01	Trat 02	Trat 03	Trat 04
Viscosidade cSt a 40° C	ASTM-D-445	154,36	153,85	150,27	150,21	151,94	146,64
Ponto de Fulgor VA °C	ASTM-D-92	237,00	224,00	235,00	231,00	231,00	234,00
TBN mg KOH.g ⁻¹	ASTM-D-664	3,83	1,51	1,04	1,13	2,70	1,98
pH Inicial (TBN)		8,20	6,90	6,68	6,68	6,74	7,00
Insolúveis em Pentano	ASTM-D-893	0,40	0,23	0,22	0,20	0,22	0,46
Água % volume	ASTM-D-95	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00

O valor de TBN, para ambos os tratamentos, foi considerado normal pelo laudo do laboratório, entretanto, verifica-se que no tratamento 01 este parâmetro apresentou valor inferior aos demais tratamentos. Isso justifica-se pela composição química do recheio do filtro (Hidróxido de Cálcio), pois a medida do TBN indica a quantidade de ácido, expressa em mg equivalente de KOH, necessária para neutralizar todos os constituintes básicos (alcalinos) em 1,0 g de óleo. Qualquer óleo, cujo pH esteja compreendido entre valores 4,0 e 11,0, apresentará um TBN, expresso em mg KOH.g⁻¹, equivalente à quantidade de ácido necessária para levar o pH do valor em que está até o pH 4,0, e um TAN expresso em mg KOH.g⁻¹ necessário para elevar o pH até o limite superior, pH 11,0.

O resultado das análises de desgaste metálico e aditivação está representado na Tabela 27. O laudo emitido pelo laboratório reprovou todas as amostras de todos os tratamentos, sugerindo a substituição imediata do óleo lubrificante, pois o óleo apresentava concentrações de metais acima dos limites considerados normais.

Tabela 27 Análise de Desgaste Metálico e Aditivação

Parâmetros	Óleo Limpo	Amaciamento	Trat 01	Trat 02*	Trat 03	Trat 04
-----ppm-----						
Alumínio	0,40	11,70	13,50	14,40	15,60	3,80
Bário	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Boro	0,10	0,00	0,10	0,20	0,10	0,10
Cálcio	144,00	222,00	211,00	229,00	250,00	135,00
Chumbo	0,00	1,40	9,70	3,30	0,80	0,00
Cobre	0,00	3,90	12,40	3,50	2,50	0,70
Cromo	0,00	3,70	5,30	4,00	4,00	1,30
Estanho	0,00	0,00	3,70	0,00	0,00	0,00
Ferro	0,00	40,60	56,60	45,60	40,40	26,00

Fósforo	1299,00	1236,00	1041,00	1315,00	1376,00	1236,00
Magnésio	767,00	871,00	691,00	885,00	992,00	770,00
Molibdênio	1,10	0,00	0,30	0,00	0,60	0,00
Níquel	0,00	0,30	0,70	0,60	0,90	0,10
Prata	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Silício	3,30	14,10	44,80	12,70	9,30	6,00
Sódio	1,30	16,60	30,30	11,80	8,20	3,60
Titânio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vanádio	0,20	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00
Zinco	1372,00	1670,00	1371,00	1708,00	1807,00	1347,00
Quantidade de Poeira	Ausente	Ausente	Grande	Ausente	Ausente	Ausente

*Tratamento 02 motogerador alimentado com biogás bruto

Observa-se que a concentração de Alumínio, Cálcio, Chumbo, Cobre, Cromo e Ferro, Níquel, Silício e Sódio presentes no óleo lubrificante foi a que apresentou maiores acréscimos quando comparada ao óleo limpo. Entretanto, observou-se que Bário, Boro, Fósforo, Magnésio, Prata, Titânio, Vanádio e Zinco apresentaram pequenas ou nenhuma variação na concentração entre tratamentos e também quando os tratamentos foram comparados à testemunha (óleo limpo).

Ademais, apenas o Estanho e o Molibdênio apresentaram um comportamento diferente dos demais elementos. O Estanho apresentou valor alto para o tratamento 01, fato que possivelmente pode ser explicado pela quantidade de poeira encontrada no óleo para este tratamento. Já o Molibdênio apresentou um comportamento que não conseguimos explicar, pois apresentou concentrações muito distintas entre os tratamentos e a testemunha.

A Tabela 28 representa a concentração média e o coeficiente de variação dos gases de escape para todos os tratamentos. Observou-se que houve pouca variação na concentração do oxigênio, fato que caracteriza a ocorrência de uma boa combustão, tendo em vista que a concentração média de metano nos gases de escape foi baixa.

Tabela 28 Concentrações dos gases de escape

Tratamentos	Estatística	O ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂ S	SO ₂	NO ₂
		----- % -----		----- ppm -----				
Trat 01	Média	16,9	0,3	18320,0	171,7	18,8	35,6	6,0
	CV (%)	7,7	47,1	30,2	25,2	70,2	49,2	52,6
Trat 02	Média	17,7	0,5	17100,0	146,6	18,1	63,1	5,7
	CV (%)	4,9	47,1	17,6	20,8	55,2	117,0	35,2
Trat 03	Média	17,6	0,3	16250,0	225,7	18,8	49,3	3,8
	CV (%)	5,2	79,5	27,9	54,4	59,4	55,7	55,7
Trat 04	Média	17,9	0,3	15075,0	123,5	16,4	47,9	4,0
	CV (%)	4,6	94,3	19,2	5,2	66,8	83,1	42,8

Sendo: CV- Coeficiente de variação

A Figura 37 ainda representa a variação das concentrações do metano, ácido sulfídrico e dióxido de enxofre, e pode-se observar que ambos os tratamentos reduziram a emissão de metano na saída do escapamento, assim como reduziram a emissão de dióxido de enxofre, embora a concentração de ácido sulfídrico na saída tenha-se mantido aproximadamente constante para ambos os tratamentos e a testemunha.

Figura 37 Comportamento da concentração média dos gases de escape SO₂ H₂S e CH₄ em cada tratamento

A Tabela 29 representa o desgaste das peças constituintes do motor. Embora as folgas entre haste e cilindro, folga do óleo da bucha de comando e a folga do óleo do eixo fixo (virabrequim) tenham apresentado valores superiores aos nominais, o laudo da retifica caracterizou o desgaste como normal para o tempo de uso do motor.

Entretanto, foi verificado um grande calo no cilindro numero 01, fato este, atribuído ao desalinhamento da biela, sendo que os demais cilindros apresentaram características visuais normais. Desta , optou-se por não fazer retifica no motor.

Tabela 29 Desgastes das peças constituintes do motor durante o período experimental

Folgas Peças	Medidas Nominais (mm)	Medidas Observadas (mm)
Diâmetro dos Pistões	101,60	101,57
Diâmetro do Eixo Fixo (Virabrequim)	60,91 - 60,93	
Diâmetro do Eixo Movel (Virabrequim)	53,91 - 53,93	
Diâmetro do Eixo Comando de Válvulas		51,25
Folga entre Pistão e Cilindro	0,04	0,08 - 0,10
Folga entre Haste e Guia	0,02 -	0,05 - 0,06
Folga do Óleo Bucha de Comando	0,02 - 0,12	0,09
Folga do Óleo Eixo Fixo (Virabrequim)	0,02 - 0,06	0,07
Folga do Óleo Eixo Movel (Virabrequim)	0,02 - 0,04	0,04 - 0,07

Observação: O primeiro cilindro estava danificado com 0,4 mm de folga

A Tabela 30 corresponde ao tempo de funcionamento, volume e massa de biogás, volume de metano consumido e energia teórica disponível. Verificou-se uma pequena variação na quantidade de energia teórica disponível entre os tratamentos, devido à variação no tempo de funcionamento do sistema. O tratamento 04 funcionou somente 92,6 horas, porque a partir deste tempo o filtro já estava considerado saturado, não justificando mais o funcionamento do sistema.

Tabela 30 Tempo de funcionamento, volume e massa de biogás e metano consumidos, e energia teórica disponível.

Tratamentos	Tempo de Funcionamento do Motor (h)	Volume de Biogás Consumido (m ³)	Volume de Metano Consumido (m ³)	Massa de Metano Consumido (kg)	Energia Teórica Disponível (kWh)
Trat 01	302,6	3474,1	2991,0	1945,4	29811,2
Trat 02	315,3	3825,5	3332,2	2167,3	33211,5
Trat 03	274,8	3425,3	2769,8	1801,5	27606,5
Trat 04	92,6	1141,6	987,0	642,0	9630,0

A Tabela 31 indica o consumo de biogás e de metano, e a potência teórica do motor. Embora verifica-se uma pequena diferença no consumo de combustível do tratamento 01, quando comparado aos demais, pode-se afirmar que o consumo de combustível foi praticamente constante, para ambos os tratamentos, caracterizando um bom funcionamento do conjunto, já que a carga do sistema era praticamente constante (10,8 KVA).

A diferença de consumo de combustível no tratamento 01 é atribuída às oscilações na produção e na pressão do biogás dentro do biodigestor, que afetou diretamente a alimentação do conjunto motogerador. Entretanto, este problema foi corrigido adicionando-se uma válvula reguladora de pressão após o sistema de filtragem.

Tabela 31 Consumo de biogás, consumo de metano e potência teórica do motor

Tratamentos	Consumo horário de Biogás (m ³ .h ⁻¹)	Consumo horário de Metano (m ³ .h ⁻¹)	Consumo horário de Metano (kg.h ⁻¹)	Potência Teórica do Motor (cv)
Trat 01	11,5	9,9	6,4	87,1
Trat 02	12,1	10,6	6,9	93,1
Trat 03	12,5	10,1	6,6	88,8
Trat 04	12,3	10,7	6,9	93,9

Sendo: Massas específicas calculadas para temperatura média de 27°C e pressão de 1 atm CH₄ (0,6504; kg.m⁻³); CO₂ (1,7886 kg.m⁻³); H₂S (1,3821 kg.m⁻³) e Biogás (0,9142 kg.m⁻³);

A Tabela 32 representa a potência teórica disponível e o rendimento teórico observado em cada tratamento, enquanto que a Figura 38 corresponde apenas às informações de rendimento em forma gráfica, ao longo do período experimental.

Tabela 32 Rendimento teórico e observado em cada tratamento

Tratamentos	Estatística	Potência Teórica Disponível (kW)	Rendimento Teórico	Rendimento Observado
Trat 01	Média	99,85	0,29	0,12
	CV (%)	30,11	24,28	26,31
Trat 02	Média	103,52	0,28	0,11
	CV (%)	18,69	21,55	21,55
Trat 03	Média	99,02	0,28	0,11
	CV (%)	38,65	38,66	38,66
Trat 04	Média	113,99	0,25	0,10
	CV (%)	20,42	22,94	22,94

Sendo: CV- Coeficiente de variação

O tratamento 01 (filtragem com hidróxido de cálcio) apresentou maior rendimento médio quando comparado aos demais tratamentos, fato explicado pelo aumento na concentração de metano e redução de dióxido de carbono, constatados após a filtragem do biogás neste tratamento.

Embora o coeficiente de variação esteja acima de 10 para ambos os tratamentos, podemos afirmar que o sistema comportou-se bem quanto ao parâmetro rendimento. Tendo em vista que SOUZA (2010), avaliando o desempenho de um conjunto motogerador adaptado a biogás, concluiu que a eficiência média do conjunto foi de 8,22%, enquanto que o mesmo conjunto, operando com gasolina, obteve uma eficiência de 12,3%.

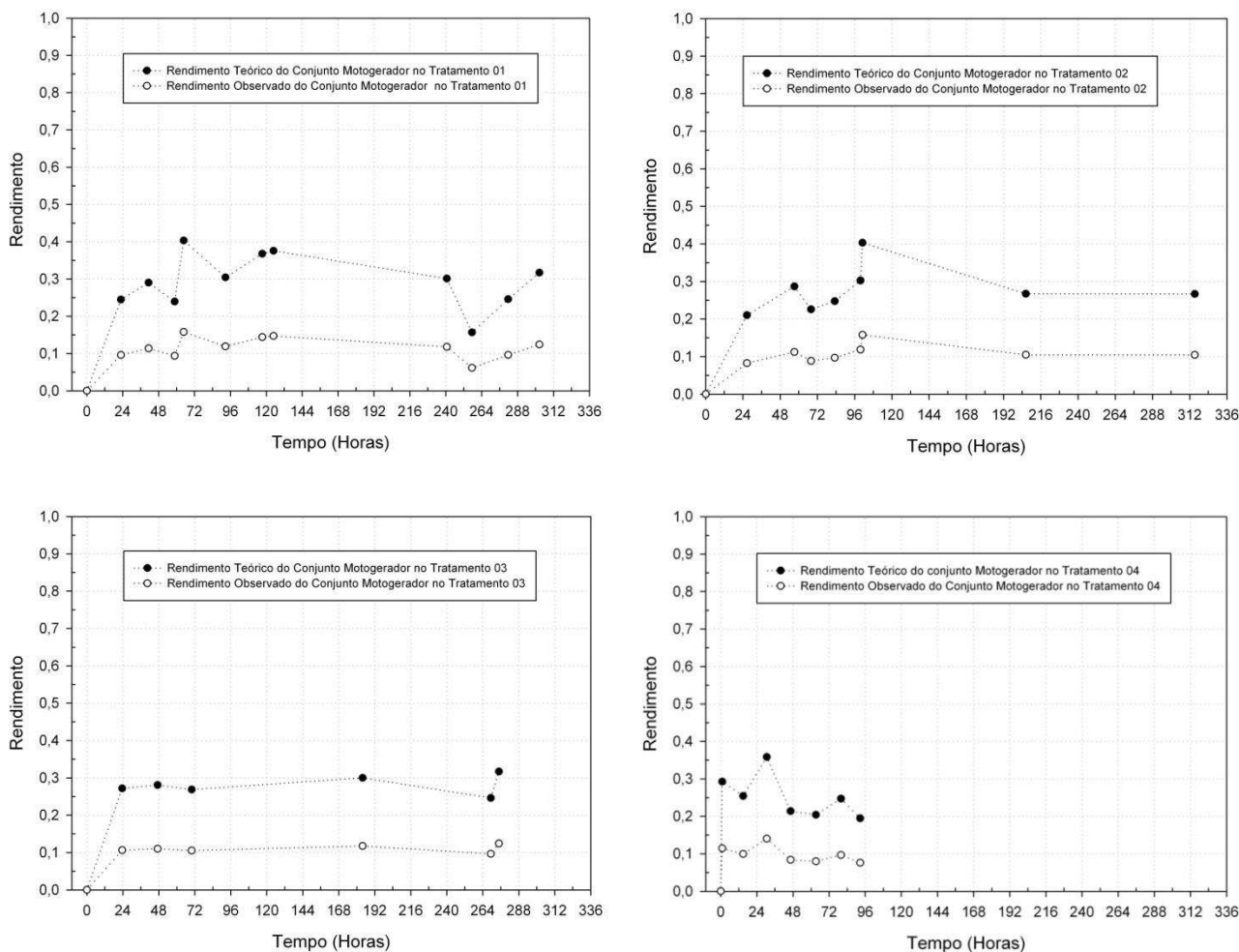


Figura 38 Representação gráfica do rendimento teórico e observado para cada tratamento.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que:

- A tensão, corrente e potência média geradas pelo sistema motogerador , durante o período do testes preliminares, (amacramento do motor) foram 253V, 99 A e 22KVA;
- A rotação, a taxa de compressão, e a temperatura do fluido refrigerante e do óleo lubrificante do motor não apresentaram variações significativas para nenhum dos tratamentos de filtragem do biogás, caracterizando assim uma boa condição para o perfeito funcionamento do motor;
- A análise físico-química do lubrificante não apresentou diferença entre os tratamento e a testemunha (óleo limpo), exceto os insolúveis em pentano, que reduziram para ambos os tratamentos quando comparados com o óleo limpo;
- Os sistemas de filtragem, em média, reduziram a emissão de CH_4 e SO_2 e mantiveram constante a emissão de H_2S , sendo que os demais gases não apresentaram resultados conclusivos;
- O desgaste e aditivação apresentaram-se normais, não apresentando diferença significativa entre os tratamentos e a testemunha, constatando-se apenas uma pequena anormalidade visual no primeiro cilindro do motor, devido ao desalinhamento da biela;
- A filtragem com hidróxido de cálcio possibilitou o maior rendimento médio teórico e observado do conjunto motogerador de 29% e 12%.

7. REFERÊNCIAS

- 1) **ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas:**
 - _____ NBR 11341:2008 Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustível em vaso aberto Cleveland.
 - _____ NBR 14448:2009 Versão Corrigida:2009 Produtos de petróleo -Determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica.
 - _____ NBR 14953:2007 Óleos lubrificantes usados - Determinação de insolúveis.
 - _____ NBR ISO-1585:1996 -Veículos rodoviários - código de ensaio de motores - potência líquida efetiva.
 - _____ NBR 14236:2006 Produtos de petróleo e materiais betuminosos - Determinação do teor de água por destilação.
- 2) **ASTM- American Society for Testing and Materials**
 - _____ ASTM D445 - 09 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).
 - _____ ASTM D664 - 09a Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.
 - _____ ASTM D893-97(2002)e1 Standard Test Method for Insolubles In Used Lubricating Oils.
 - _____ ASTM D92 - 05a Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester.
 - _____ ASTM D95 - 05e1 Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation.
- 3) AMESTOY, E. A.; FERREYRA, R. D. (1987). Utilização del biogas. **In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA**, 1987, Montevideo. **Anais...** Montevideú: Comisión de Agroenergia, FAO., 63 p.
- 4) ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. C.; ZACARKIM, C. E.; MATSUO, M. S.; CUNHA, F. (2006). Eficiência energética de sistema de produção de suínos com tratamento dos resíduos em biodigestor. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande -PB, v.10, n.3, p.745–750.
- 5) BEBER, J. A. C. (1989) **Eficiência energética e processos de produção em pequenas propriedades rurais**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola)Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria-RS, p. 295.
- 6) BRASIL - Lei Federal n.º 8.723, de 28 de outubro de 1993. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id601.htm>>. Acessado em 26 de maio de 2010.
- 7) BRASIL - LEI Nº 10.203, DE 22 DE FEVEREIRO DE 2001. Disponível em: <http://www.dji.com.br/leis_ordinarias/l-010203-22-02-2001.htm> .Acessado em 26 de maio de 2010.
- 8) BRASIL - Ministério das Minas e Energia, MME. Portaria 45 de 30 de março de 2004. Colocar referência da internet

- 9) CASTELLANELLI, M.; SOUZA, S.N.M. ; SILVA, S.L.; KAILER, E.K. (2008). Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal-SP, v.28, n.1, p.145-153, jan./mar.
- 10) CCE - CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA (2000). **Guia Técnico de Biogás**. Amadora - Portugal, p.117.
- 11) CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa (2001). **Levantamento do Potencial Real de Geração de Excedentes no Setor Sucroalcooleiro** - BIO.COM. São Paulo.
- 12) CLENNELL, M.B. (2000). Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p.397-411.
- 13) COLDEBELLA, A.; SOUZA, S. N. M.; SOUZA, J.; KOHELER, A. C. (2006). Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bovinocultura de leite **In: 6º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL (AGRENER GD)**. **Anais...** UNICAMP:Campinas.
- 14) CORTEZ, L. A. B.; NEVES FILHO L. C. (1996). Aplicação de bombas de calor na agricultura e na agroindústria brasileira. **Anais..III CONGRESSO NACIONAL DE ENERGIA**. LA SERENA, Chile. 17-19 de abril, p. 337-343.
- 15) COSTA, F. (2005). **Estoques de carbono orgânico e efluxos de dióxido de carbono e metano de solos em preparo convencional e plantio direto no subtropical brasileiro**. (Tese de Doutorado) Universidade do Rio Grande do Sul. p145.
- 16) FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. (2001). Global bioenergy potentials through 2050. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 20, no3, p.151-159.
- 17) GANESAN, V.(1994).**Internal Combustion Engines**, McGraw-Hill Publishing Company Limited, U.S.A.
- 18) GIACOSA, D. (1986). **Motores endotérmicos**. Madrid: Editorial Dossat, 722 p.
- 19) HUANG, J.; CROOKES, R.J.(1998) Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine. Elsevier Science **Fuel**, v.77, nº 15, pp. 1793-1801.
- 20) HUANG, J.; CROOKES, R.J.; (1998) Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine. Elsevier Science, **Fuel**, v.1.77, n.15, p. 1793-1801.
- 21) IPCC (2000). Sumário para os formuladores de políticas. good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories.
- 22) IPCC (2007), Working group ii contribution to the intergovernmental panel on climate change. **Climate change 2007: climate change impacts, adaptation and vulnerability**, summary to policymakers, Bruxelas.
- 23) ISO 14064 – 2006 Greenhouse gases -- **Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals**.
- 24) ISO 14064(2006) Greenhouse gases. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- 25) IZIQUE, C. (2005) O preço do desmatamento. **Revista Política e C&T: Ambiente**. Edição Impressa 107 - Janeiro. Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=2662&bd=1&pg=1&lg=> >. Acesso em: junho de 2009.

- 26) JORDAN, R. A. (2005). **Desenvolvimento de uma bomba de calor água-água acionada a biogás para utilização em processos de aquecimento e resfriamento em sistemas de produção de leite.** (Tese de doutorado) Universidade de São Paulo-USP: Campinas.
- 27) KEELING, C.D. (1960). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. **Scripps Institution of oceanography**, University of California, La Jolla, California.
- 28) KOELSCH, R.; JEWELL, W. (1986). Cogeneration of electricity and heat from biogas. **Trans. ASAE**, St Joseph, v. 2, n. 2, p. 220 - 224 – 227.
- 29) LEMOS, B. P.; CATAPAN, D. C.; CATAPAN, E. A.; CASTRO, N. J. (2008). Geração de energia elétrica a partir de dejetos suínos: um enfoque sobre os aspectos técnicos e econômicos. In: III Seminário Internacional do Setor de Energia Elétrica – SISEE. **Anais...** UFRJ: Rio de Janeiro.
- 30) LEXMOND, M.J.; ZEEMAN, G. (1995). Potential of controlled anaerobic wastewater treatment in order to reduce the global emissions of the greenhouse gases methane and carbon dioxide. Wageningen. Agricultural University of Wageningen.
- 31) MIALHE, L.G. (1996). **Máquinas agrícolas: ensaio e certificação.** Piracicaba - SP: ESALQ - Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz.
- 32) MILAZZO, A.D.D.; CARVALHO, A.A.F (2008) Uma relação entre a teoria gaia, o aquecimento global e o ensino de ciências. **Revista de Educação em Ciência e Tecnologia**, ISSN 1982-5153 v.1, n.2, p.107-120, jul.
- 33) MINISTÉRIO DA DEFESA – Exército Brasileiro (2003). **Trabalho técnico sobre manutenção preditiva em Vtr da Família Leopard 1 e em Vbtp M113 por meio da análise química de óleos lubrificante.** Disponível em <www.dmnt.eb.mi.br/trab_tec/trab_tec.htm>. Acesso em 31 de outubro de 2008.
- 34) MITZLAFF, K.V. (1988). **Engines for biogas.** Viesbaden: Veiweg, 133p.
- 35) MUNÓZ, M; MORENO, F.; MOREA-ROY, J.; RUIZ, J.; ARAUZO, J.; (2000). Low heating value gas on spark ignition engines. **Biomass e bioenergy**, v. 18, p. 431-439.
- 36) OBERT, E.F. (1971). **Motores de combustão interna.** Porto Alegre: Editora Globo, 618 p.
- 37) OLIVEIRA, J.R.; MATA, M. E. R. M. C. (1999). Desenvolvimento experimental de uma bomba de calor: simulação de secagem de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), variedade ‘carioca’. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.1, n.1, p.73-77.
- 38) ORTIZ-CAÑAVATE, J.; HILLS, D.J.; CHANCELLOR, W.J. (1981). Diesel engine modification to operate on biogas. **Trans. of the ASAE**, St. Joseph, p.808-13.
- 39) ORTOLANI, A.F.; BENINCASA, M.; LUCAS JÚNIOR, J. (1986). **Biodigestores rurais indiano e chinês.** FCAV/UNESP: Jaboticabal.(Boletim Técnico, 9), 25 p. PROCONVE, Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, 2004. Disponível em <<http://servicos.ibama.gov.br/cogeq>>Acesso em: 26 de maio de 2010
- 40) QUESADA, G. M.; BEBER, J. A. C.; SOUZA, S. P. (1987). **Balances energéticos - uma proposta metodológica para o Rio Grande do Sul.** **Ciência e Cultura.** v.39, n.1, p.20-28.
- 41) RAUPACH, M.R.; MARLAND, G.; CIAIS, P.; LE QUÉ RÉ, C.; CANADELL, J.G.; KLEPPER, G. AND FIELD, C.B. (2007). Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – PNAS.** v. 104, n. 24. June 12.

- 42) SALOMON K.R, (2007). **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade.** (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá, 247 p.
- 43) SANTOS, A.M. (1990). **Queimadores de gás com ar induzido - teoria e projeto.** São Carlos: EESC/USP, 29 p.
- 44) SANTOS, P. (2000). **Guia Técnico de Biogás.** CCE – Centro para a Conservação de Energia, Portugal.
- 45) SANTOS, T.M.B.; LUCAS JR, J.; SILVA, F.M. (2007). Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível. **Engenharia Agrícola.**v.27 n.3 Jaboticabal, sept.\dec.
- 46) SIEBENMORGEN, T. J. (1988). Integration of a cogeneration system into a swine operation: 1. Model development and system description. **Trans. ASAE**, St Joseph, v. 31, n. 5, p. 1556-1565.
- 47) SILVA, A.; CORTEZ, L. A. B. (1991). **Projeto integrado de utilização de biogás e energia solar visando a operação de um sistema de refrigeração de leite por absorção.** Dissertação de mestrado. UNICAMP: Campinas, 39 p.
- 48) SILVA, F. M.; LUCAS JUNIOR, J.; BENINCASA, M.; OLIVEIRA, E. (2005). Desempenho de um aquecedor de água a biogás. **Revista de Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.3, p.608-614, set./dez.
- 49) SILVA, R. G. da. (2006). **A biometeorologia e o desafio das mudanças climáticas.** Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/artigos/ambiente/biometeorologia/index.htm>>. Acesso em: junho de 2009.
- 50) SILVEIRA, J.L. (1994). **Cogeração disseminada para pequenos usuários: Estudo de casos para o setor terciário.** (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade de Campinas-UNICAMP; Campinas – SP, p.193.
- 51) SIRIPORNAKARACHAI, S.; SUCHARITAKUL, T. (2007). Modification and tuning of diesel bus engine for biogás electricity production . **International Journal Of Science and Technology Thailand**, v. 1, n.2, p. 194-207, jan./mar.
- 52) SODRÉ, J.R.; COSTA, R.C.; SILVA, R.H. (2008). Efeitos do comprimento do conduto de admissão no desempenho de um motor de combustão interna **In: I JORNADA CIENTÍFICA E VI FIPA DO CEFET BAMBUÍ**, Bambuí-MG.
- 53) SORANSO, A. M.; GABRIEL FILHO, A.; LOPES, A.; SOUZA, E. G.; DABDOUB, M. J.; FURLANI, E.A.; F. T., CAMARA. (2008). Desempenho dinâmico de um trator agrícola utilizando biodiesel destilado de óleo residual. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** Campina Grande - PB, UAEAg/UFCG v.12, n.5, p.553–559.
- 54) SORDI A. (2004). **Potencial de conservação de energia nos processos de produção em uma propriedade rural.** (Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola) UNIOESTE – PR.
- 55) SOUZA, J. (2004). Desempenho de um motor de combustão interna ciclo Otto operando com gás natural e Biogás. (Dissertação de mestrado em Engenharia Agrícola). UNIOESTE, Cascavel - PR. p. 60.
- 56) SOUZA, R.G.; SILVA, F.M.; BASTOS, A.C. (2010) Desempenho de um conjunto motogerador adaptado a biogás. **Ciência e agrotecnologia.**, v. 34, n. 1, p. 190-195, jan./fev., Lavras - MG.

- 57) STAHL, J. R. (1981). An internal combustion engine fueled with biogas integrated into an Ethanol Plant. **Trans. ASAE**, St. Joseph, v. 24, n. 1, p. 202-205.
- 58) TAYLOR, C.F. (1971). **Análise dos motores de combustão interna**. São Paulo: Edgard Blucher,. v.1. 558 p.
- 59) THOMAS, D. G. et DELVAL, P. (1987). Utilization du biogaz dans les moteurs thermiques. **Informations Chimie**, Paris, France, v. 283, p. 147-149,.
- 60) TREVISAN, V.; MONTEGGIA, L. O. (2009) Produção de biogás a partir de efluente da suinocultura utilizando digestão anaeróbia em dois estágios. **In: I SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS DE ANIMAIS GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS ANIMAIS**. Florianópolis –SC.
- 61) World Energy Council (2004). **Survey of Energy Resources**. ISBN 0 946121 16 8.
- 62) ZAREH, A. (1998). Motores a Gás -**Lubrificação**, Rio de Janeiro, v. 81, n.4 , p. 2-4.

CAPITULO 03

REVISÃO DE MÉTODO PARA ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS PRODUZIDO NA FERMENTAÇÃO DE DEJETOS DE SUÍNOS.

1. INTRODUÇÃO

A suinocultura moderna tem se transformado e evoluído substancialmente nas últimas décadas. Os sistemas produtivos têm passado por um processo de industrialização, com aumento de escala, e com vistas à redução dos custos de produção. Estes sistemas de produção de animais confinados, à medida em que a escala de produção tem aumento, cria também problemas ambientais que requerem um manejo dos resíduos diferenciado do adotado tradicionalmente pela atividade, sob risco de um alto impacto ambiental (KUNZ et. al, 2006)

A ratificação do protocolo de Kyoto pela Rússia, em fevereiro de 2005, teve reflexos diretos na suinocultura, despertando o interesse na atividade pela possibilidade da inserção no mercado de carbono, através da estratégia de flexibilização possível de ser adotada pelos países fora do Anexo I, conhecido como mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL) (KUNZ et. al, 2006).

O MDL possibilita a obtenção de reduções certificadas de emissão (RCEs), também conhecidas como crédito de carbono. A utilização de biodigestores para este propósito tem impulsionado a instalação de vários destes sistemas em granjas produtoras, principalmente as de médio e grande porte. Isto tem apresentado conseqüências positivas para a redução do impacto ambiental, quando comparado às esterqueiras, que correspondem ao sistema utilizado pela grande maioria dos produtores. No entanto, os biodigestores não são a única tecnologia que pode ser utilizada pela suinocultura, para obtenção das RCEs(KUNZ et. al, 2006).

Os sistemas compactos de tratamento, que compreendem unidades para estabilização dos dejetos, quando ocupam pequenas áreas e operam a altas taxas de degradação, com tempo de retenção hidráulico inferiores a uma semana, também podem ser usados para este fim. Para os sistemas compactos de tratamento de dejetos, compreendendo a estratégia de MDL, pode ser utilizada a metodologia aprovada pela United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), AM0006, a qual permite a combinação de processos aeróbios em complementação aos processos anaeróbios (KUNZ et al, 2006).

O processo de obtenção de RCEsvia processos anaeróbios (ex.: AM0016)baseiam-se na redução da emissão dos gases de efeito estufa (GEE),pela queima medida e controlada destes gases, principalmente metano com poder estufa 23 vezes maior que o CO₂.

Pela utilização de processos aeróbios, temos a degradação da matéria orgânica na presença de oxigênio gerando CO₂ que, no caso da suinocultura, é considerado carbono biogênico, ou seja, estava previamente fixado, principalmente em plantas. Logo, não está contribuindo para o aumento do efeito estufa.

Objetivou-se com este capítulo realizar uma revisão do conceito e da metodologia de estimativa dos custos de purificação do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos. Além disso, objetivou-se a realização de uma abordagem sobre custo ambiental, comparação dos custos de tratamento dos dejetos de suínos com manejo seco e manejo úmido e verificação do potencial de redução de emissão de equivalente de carbono de uma unidade suinícola.

2. CONCEITOS DE CUSTOS

Segundo HORNGREN (1986), custos em geral significam sacrifício ou renúncia, mas não existe classificação única e correta dos custos que se apliquem a todas as situações e finalidades.

SANTOS e MARION (1993), afirmam que custos são todos os gastos do processo de produção e criação, mão-de-obra, energia elétrica, desgaste das máquinas utilizadas para a produção, embalagem, etc.

LEONE (1997) determina que custos dizem respeito ao valor dos fatores de produção consumidos por uma firma, para produzir ou distribuir produtos ou serviços, ou ambos.

MARTINS (1998) considera custos como gastos relativos a bens ou serviços utilizados na produção de outros bens e serviços, ou seja, o valor dos insumos usados na fabricação dos produtos da empresa. Este autor ainda diz que o custo é também um gasto, só que reconhecido como tal, isto é, como custo, no momento da utilização dos fatores de produção (bens e serviços) para fabricação de um produto ou execução de um serviço.

Para SÁ (2000), os custos podem ser definidos como tudo o que se investe para conseguir um produto, um serviço ou uma utilidade. O mesmo afirma que a maioria dos mestres e por custos as aplicações para mover atividade, seja ela direta ou indiretamente, feita na produção de bens de vendas.

Percebe-se que os autores não apresentam um conceito unânime acerca de custos, no entanto, há semelhanças. Estes mencionam os termos bens e serviços utilizados no processo produtivo para obter outros bens e ou serviços, e referem-se aos termos como gasto ou sacrifício para obter um bem ou serviço.

2.1. Correlações para estimativas de custos

As correlações para estimativas de custos, geralmente, são utilizadas nos cálculos denominados de preliminares e possuem uma precisão que se situa na faixa de -15 a +30%. Já as estimativas chamadas de definitivas, são realizadas quando se dispõe de uma maior quantidade de informações específicas do projeto e possuem uma precisão entre - 5 a +15% (TURTON et al., 2003).

2.1.1. Análise econômica de um processo

O desenvolvimento ou o projeto de um processo só se justifica, em termos financeiros, quando for mais atrativo que outras formas de investimento. Como por exemplo, aplicações no mercado financeiro.

Os investimentos são considerados como desembolso inicial, cujo horizonte representa a data futura mais distante para a qual se faz a previsão do fluxo de caixa do investimento e em sua análise podem ser aplicados vários métodos, como Valor Periódico Equivalente, Vida de Retorno de Investimento, Período de Retorno do Capital e os dois principais o Valor Presente Líquido – VPL e a Taxa de Investimento de Retorno – TIR.

De acordo com SAMANEZ (2002), o método do Custo Anual Equivalente (CAE) permite encontrar o custo anual (ou mensal), que equivale ao investimento inicial, ou seja, mostra qual é a quantia uniforme que deve ser investida a cada ano (ou mês), durante a vida útil que iguale o investimento inicial. Para calcular o valor do CAE é necessário a determinação do investimento no processo e a vida útil do projeto. A Equação 57 ilustra como efetuar o cálculo do valor do CAE.

$$CAE = I_T \left[\frac{(1+j)^t \cdot j}{(1+j)^t - 1} \right]$$

Equação 57

em que

CAE = custo anual equivalente, em R\$ ou US\$;

I_T = investimento total;

t = vida útil média dos equipamentos em anos; e

j = equivale aos juros anuais praticados no mercado financeiro.

O tempo de vida útil de um projeto é uma decisão voluntária, baseada na identificação do possível resultado econômico-financeiro do negócio. Mesmo que se imagine uma vida útil infinita, para fins de estudo, é necessário fixar um horizonte temporal, não muito distante, que permitirá efetuar as análises desejadas e verificar se os empreendimentos são economicamente viáveis. Normalmente, este período pode coincidir com o tempo de vida útil dos principais equipamentos a serem utilizados.

SAMANEZ (2002) apresenta para máquinas e equipamentos uma taxa de depreciação e uma vida útil estimada de 10% e 10 anos, respectivamente.

2.1.2. Custo de produção de eletricidade via biogás

Segundo AVELLAR et al.(2000), o custo de produção de energia elétrica, usando-se biogás, é continuamente menor do que o de gás natural, e ainda, é mais baixo do que o valor estabelecido pela concessionária. O tempo de amortização do custo do investimento na planta leva 7,8 anos com gás natural e 3,8 anos com o biogás, mesmo com a utilização de tecnologia de dessulfurização do biogás.

O custo do m³ de biogás está relacionado à capacidade de produção de biogás e ao custo do investimento necessário. SANTOS (2000) relata que em uma propriedade, cuja demanda de energia elétrica seja de 40kW, são necessárias 258 cabeças de suínos (matrizes), o que resultaria em uma produção de 200 m³.dia⁻¹ de biogás, com um rendimento de R\$ 200,00 por animal, para a instalação do biodigestor e do conjunto motogerador R\$ 440,00.kW⁻¹. Para essa produção e esse investimento, o custo do m³ seria de 0,21; 0,13; 0,11; e 0,10 reais para um tempo de amortização de 5, 10, 15 e 20 anos, respectivamente.

De acordo com a metodologia descrita por SOUZA et al. (2004), COLDEBELLA et al., (2006) determinou a viabilidade do uso do biogás de suinocultura e bovinocultura para geração de energia elétrica e bombeamento, para irrigação no oeste do Paraná. O autor utilizou uma taxa de desconto de 8%, a qual seria a taxa usual de financiamento do governo federal nas atividades de produção agrícola. Para os gastos com operação e manutenção durante o ano, com cerca de 4% do investimento total, e por meio da tarifa de energia paga pela propriedade, obtiveram o tempo de retorno do investimento. O custo de produção de energia elétrica via biogás foi calculado pela Equação 58.

$$C_e = \frac{CAG + CAB}{PE} \quad \text{Equação 58}$$

em que

Ce = Custo de energia elétrica produzida via biogás (R\$.kWh⁻¹)

CAB = Gasto anual com biogás (R\$.ano⁻¹): Equação 60

PE = Produção de eletricidade pela planta de biogás (kWh.ano⁻¹)

CAG = Custo anualizado do investimento no conjunto motor gerador (R\$.ano⁻¹): Equação

59

em que

$$CAG = CIG \cdot FRC + \frac{CIG + OM}{100} \quad \text{Equação 59}$$

$$CAB = CB \cdot CNB \quad \text{Equação 60}$$

em que

CIG = Custo do investimento no motor gerador (R\$)

OM = Custo com organização e manutenção (%.ano⁻¹)

CB = Custo do biogás (R\$.m⁻³)

CNB = Consumo de biogás pelo conjunto motor gerador (m³.ano⁻¹).

A produção de eletricidade (PE) é dada pela Equação 61:

$$PE = Pot \cdot T$$

Equação 61

em que:

Pot = Potência nominal da planta (kW)
T = Disponibilidade anual da planta (horas.ano⁻¹).

O fator de recuperação de capital é dado pela Equação 62:

$$FRC = \frac{J \cdot (1 + J)}{(1 + J)^{n-1} - 1}$$

Equação 62

em que:

FRC = Fator de recuperação de capital
J = Taxa de desconto (% ano)
N = Anos para amortização do investimento.

O custo do biogás é dado pela Equação 63:

$$CB = \frac{CAB}{PAB}$$

Equação 63

em que:

CAB = Custo anualizado do investimento no biodigestor (R\$.ano⁻¹): Equação 64
PAB = Produção anual de biogás (m³.ano⁻¹)

$$CAB = CIB \cdot FRC + \frac{CIB \cdot OM}{100}$$

Equação 64

CIB = Custo de investimento no biodigestor (R\$)

Para se verificar a viabilidade de geração de energia elétrica, determina-se o tempo de retorno do investimento (TRI) Equação 65.

$$TRI = \frac{\ln \left(-\frac{A}{j-k} \right)}{\ln(1+j)}$$

Equação 65

em que:

$$k = \frac{A}{CI} - \frac{OM}{100}$$

Equação 66

$$A = CI \cdot \left(FRC + \frac{OM}{100} \right)$$

Equação 67

em que:

TRI = Tempo de retorno (anos)
CI = Custo de investimento no sistema biodigestor/motor-gerador (R\$)
A = Gasto anual com energia elétrica adquirida na rede (R\$.ano⁻¹): Equação 67
OM = Gastos com amortização e manutenção da planta (R\$.ano⁻¹)

Os resultados das análises econômicas da viabilidade do uso do biogás de bovinocultura e suinocultura, para geração de energia elétrica e acionamento de bombas para irrigação, realizado por COLDEBELLA (2006), segundo a metodologia de SOUZA et al. (2004), encontra-se representado na Tabela 33, Tabela 34, Tabela 35 e Figura 39.

Tabela 33 Custo do biogás (m^3), de acordo com o tempo de amortização do investimento para bovinocultura e suinocultura.

Tempo de amortização (Anos)	Custo do biogás da bovinocultura ($R\$.m^{-3}$)	Custo do biogás da suinocultura ($R\$.m^{-3}$)
5	0,394	0,107
10	0,229	0,063
15	0,184	0,050
20	0,164	0,045

Fonte: COLDEBELLA (2006)

Tabela 34 Custo de eletricidade (MWh) para a propriedade 1, com biogás da bovinocultura, de acordo com o tempo de amortização e o tempo de operação do gerador.

Tempo de amortização (anos)	Custo da eletricidade ($R\$. MWh^{-1}$)				
	4 horas de operação	6 horas de operação	8 horas de operação	10 horas de operação	12 horas de operação
5	856,71	818,72	799,72	788,33	780,73
10	498,21	476,11	465,07	458,44	454,02
15	400,19	382,44	373,57	368,24	364,69
20	356,79	340,97	333,06	328,31	325,15

Fonte: COLDEBELLA et al., (2006)

Tabela 35 Custo de eletricidade (MWh) para a propriedade 2, com biogás da suinocultura, de acordo com o tempo de amortização e o tempo de operação do gerador.

Tempo de amortização (anos)	Custo da eletricidade ($R\$. MWh^{-1}$)				
	4 horas de operação	6 horas de operação	8 horas de operação	10 horas de operação	12 horas de operação
5	239,83	193,39	170,18	156,25	146,96
10	139,47	112,47	98,96	90,86	85,46
15	112,03	143,91	79,49	72,99	68,65
20	99,88	80,54	70,87	65,07	61,20

Fonte: COLDEBELLA et al.,(2006)

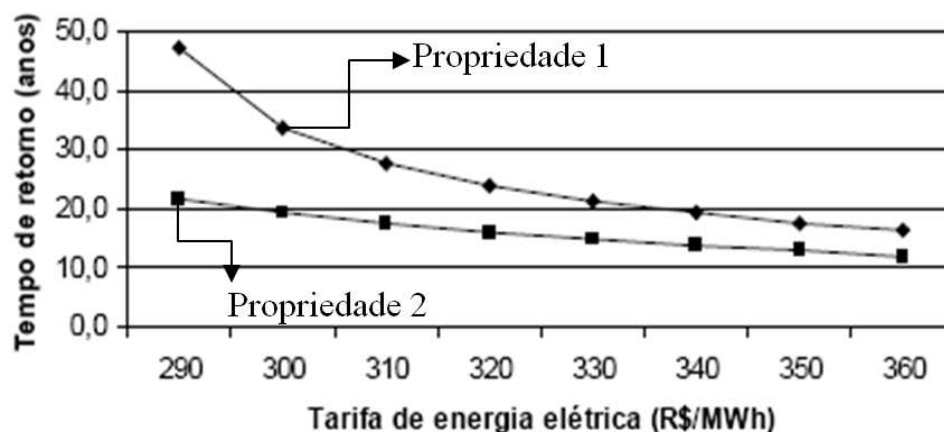


Figura 39 Tempo de retorno do investimento para as propriedades 1 e 2, utilizando o biogás no sistema de irrigação. Fonte: COLDEBELLA et al. (2006).

2.1.3. Custo de remoção do H₂S do biogás

FRARE et al. (2006), estudando as correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás, concluíram que o método do Custo Anualizado Equivalente mostrou-se adequado para a estimativa do custo do metro cúbico do biogás purificado, para tanto, foram utilizados valores indicados por autores brasileiros, como sendo os mais comuns nos projetos de novos processos. Os autores também afirmam que as metodologias apresentadas, tanto por GUTHRIE (1969) quanto por TURTON et al. (2003), permitem uma rápida estimativa dos custos dos equipamentos e/ou de instalação de uma nova planta de processo. Embora as correlações de GUTHRIE (1969) e de TURTON et al. (2003) sejam intensivamente utilizadas em programas de otimização e de simulação de plantas industriais, o uso de correlações envolvendo equipamentos nacionais torna possível a modificação ou o projeto de um novo processo, com dados mais adequados à realidade nacional. Os resultados deste trabalho estão representados na Figura 40, Figura 41 e Figura 42.

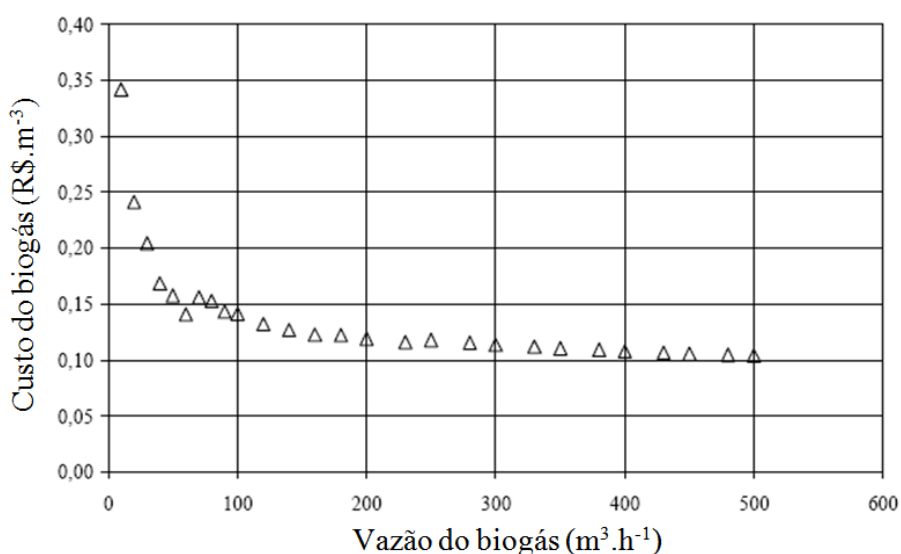


Figura 40 Custo do biogás purificado em função da vazão alimentada, considerando os custos de compra de GUTHRIE (1969) e o método de PERLINGEIRO (2005). Fonte: FRARE et al., (2006).

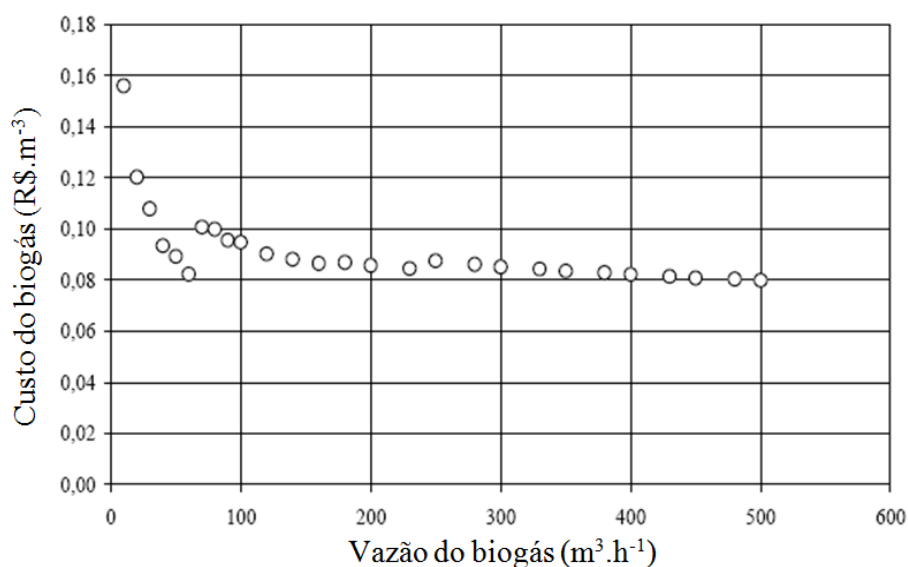


Figura 41 Custo do biogás purificado em função da vazão alimentada, considerando o valor de equipamentos nacionais. Fonte: FRARE et al. (2006).

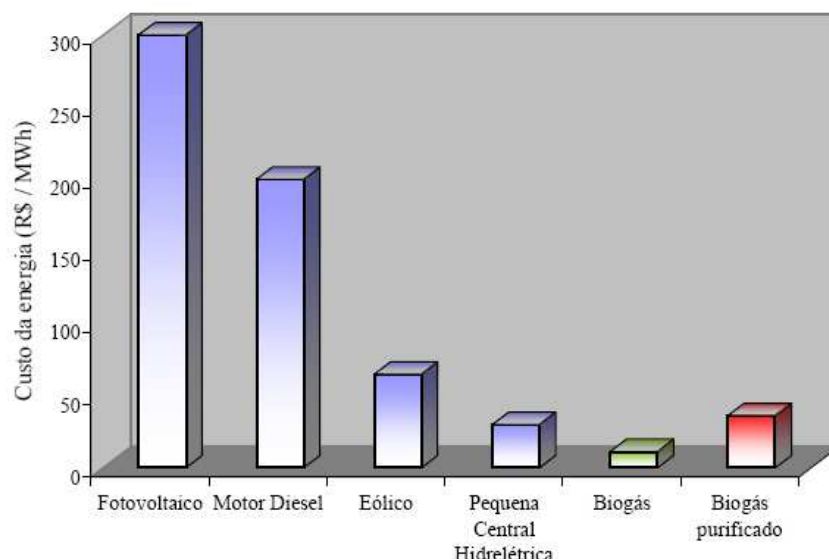


Figura 42 Estimativa de custos na geração de energia, incluindo os custos do biogás purificado.
Fonte: FRARE et al. (2006).

3. ABORDAGEM SOBRE CUSTO AMBIENTAL

3.1. Definição de Custo Ambiental

Historicamente, a contabilidade do meio ambiente passou a ter status de um novo ramo da ciência contábil. Isso se deu em fevereiro de 1998, com a finalização do Relatório Financeiro e Contábil sobre Passivo e Custos Ambientais pelo Grupo de Trabalho Intergovernamental das Nações Unidas de Especialistas, em Padrões Internacionais de Contabilidade e Relatórios (ISAR – United Nations Intergovernmental Working Group of Experts on International Standards of Accounting and Reporting).

Segundo CARVALHO et al. (2000) os custos ambientais compreendem todos aqueles gastos relacionados direta ou indiretamente com a proteção do meio ambiente e que serão ativados em função de sua vida útil, ou seja:

- Amortização, exaustão e depreciação;
- Aquisição de insumos para controle, redução ou eliminação de poluentes;
- Tratamento de resíduos de produtos;
- Disposição dos resíduos poluentes;
- Tratamento de recuperação e restauração de áreas contaminadas e
- Mão-de-obra utilizada nas atividades de controle, preservação e recuperação do meio ambiente.

Entretanto, na literatura, não existe uma definição precisa e amplamente aceita acerca de custo ambiental, mas alguns autores tratam-no como externalidade, e outros, como custo da qualidade.

3.1.1. Custo Ambiental como Externalidade

Para PINDYCK e RUBINFELD (1994), uma externalidade ocorre quando um produtor ou consumidor influencia as atividades de produção ou de consumo de outros, de uma maneira que não esteja diretamente refletida no mercado. As externalidades ocasionam desvios de eficiência de mercado, porque inibem a possibilidade de seus preços refletirem de modo exato, informações relativas à quantidade que deverá ser produzida e consumida.

De uma forma mais simples, externalidade é o efeito externo causado por uma atividade de um agente econômico. Dentro da ótica da externalidade do custo ambiental, há a divisão de enfoque deste em bem comum e custo social.

Um bem comum é aquele em que há o livre acesso, por não ter um proprietário, sendo comum o uso desse tipo de bem, em excesso (PINDYCK e RUBINFELD, 1994).

O custo social é a soma do custo de produção com o custo externo de degradação do ambiente PINDYCK e RUBINFELD (1994). Segundo CAMPOS (1996), o custo social é o sacrifício, de perda de bem-estar, que a sociedade tem que fazer devido aos efeitos maléficos causados pelas externalidades não absorvidas de algum processo de produção.

A partir do apresentado, é possível perceber que a abordagem do custo ambiental como externalidade considera que a sociedade é a única a pagar pelos custos causados, não apresentando uma forma prática de mensuração para ajudar os agentes causadores destes custos a tomarem as decisões corretas.

3.1.2. Custo Ambiental como Custo de Qualidade

Com a intenção de tornar mais fácil a tomada de decisão dos gerentes das empresas, surge a proposta dos custos ambientais como custo de qualidade. Eles são tratados de uma forma semelhante ao modelo da qualidade total dos produtos, que procura identificar as falhas existentes e os custos para a prevenção de problemas provenientes dessas falhas (CAMPOS, 1996).

No modelo de qualidade ambiental total, o estado ideal é de danos zero para o meio ambiente, onde dano é a degradação direta (como exemplo, despejamento de resíduos) e indireta (consumo desnecessário de energia, por exemplo) ao meio ambiente, podendo, então, os custos ambientais serem chamados de custos da qualidade ambiental (HANSEN e MOWEN, 2003).

Os custos de qualidade ambiental podem ser divididos em quatro categorias, conforme HANSEN e MOWEN (2003), por serem decorrentes da criação, detecção, correção e prevenção da degradação ambiental.

MOURA (2000) mostra em um fluxograma uma forma de classificação dos custos ambientais (adaptando os conceitos de qualidade total), enquadrando-se de maneira mais específica na realidade das empresas brasileiras.

- **Custos Ambientais de Controle:**
 - ✓ Custos de prevenção;
 - ✓ Custos de avaliação.

- **Custos Ambientais da falta de Controle:**
 - ✓ Custos de falhas internas;
 - ✓ Custos de falhas externas;
 - ✓ Custos intangíveis.

3.2. Despesas e Perdas Ambientais

De acordo com RIBEIRO (1998), despesas ambientais são aquelas empregadas em atividades inerentes à proteção ambiental, como por exemplo, os insumos envolvidos no processo de definição da política ambiental da empresa e os insumos antipoluentes, a movimentação e estocagem de material utilizado no processamento dos efluentes e dos resíduos sólidos, seja para reaproveitamento, reciclagem ou venda, nas auditorias ambientais.

Perdas Ambientais: para CARVALHO et al. (2000), são os recursos empregados sem benefício algum. Podem ser multas punitivas, devido à inadequação, à legislação vigente e também àqueles dispêndios na recuperação de áreas degradadas pelos resíduos e efluentes provenientes da atividade da empresa.

3.3. Ativos Ambientais

Para DE LUCA e MARTINS (1994), são fatores de produção a serem consumidos, visando à preservação ambiental, ou seja, bens de longa vida útil empregados para preservação ambiental, investimentos em tecnologia de reparação ambiental, “reservas” para desvalorização de bens sujeitos a ação ambiental, e parcelas dos bens ou direitos intangíveis da empresa relativos ao desempenho ambiental.

3.4. Passivos Ambientais

Primeiramente, faz-se necessário que se reconheça um passivo ambiental. Dos quais podemos citar três tipos de obrigações: a legal, a construtiva e a equitativa.

- A legal é aquela requerida pela Lei (legislação), ou por contrato, por exemplo, o reflorestamento de terras degradadas;
- A construtiva ocorre quando a empresa coloca em seus relatórios, ou seja, anuncia publicamente suas ações de responsabilidade;
- A equitativa decorre da mora sem que a empresa seja obrigada a fazer aquilo que o senso julga correto.

3.5. Mensuração do Custo Ambiental

A importância da identificação e mensuração dos custos ambientais está na criação de informações para o gerenciamento de custos, programas de qualidade e melhorias contínuas na empresa, ou seja, essas informações tendem a tornar mais claro se um investimento é válido e ajudam a identificar possíveis áreas de redução de custos.

HANSEN e MOWEN (2003) apresentam duas razões para a medição de custos ambientais. A primeira diz respeito à crescente regulamentação ambiental em alguns países; com isso, a medição dos custos ambientais da empresa informaria a forma menos onerosa para o cumprimento dos objetivos da empresa. A segunda razão é a percepção, por parte de reguladores e gerentes, de que é mais dispendioso remediar do que prevenir a poluição. Esses autores ainda afirmam que empresas que são ambientalmente corretas acabam por ser preferidas por consumidores e trabalhadores, resultando em maior produtividade e fidelidade de clientes, o que, por fim, resulta em criação de vantagem competitiva.

Todavia, RIBEIRO e MARTINS (1995) dizem que o fato é que alguns gastos realizados com a conservação do meio ambiente já são contabilizados, embora encobertos entre os custos operacionais e no capital imobilizado. Estes mesmos autores propõem o método de custeio baseado em atividades de natureza ambiental. Este abrange empresas de diversos ramos (indústria, comércio, prestação de serviços e empresas públicas), desde que suas atividades estejam relacionadas a potenciais impactos ambientais. Para a sua aplicação, devem ser elaborados estudos referentes a direcionadores de custos, às atividades da empresa e sobre como atribuir os custos às atividades. No que concerne a implantação deste método, de acordo com RIBEIRO (2000), é preciso apurar os custos de todas as atividades inerentes à empresa de um modo geral e também é preciso encontrar o direcionador de custos de todas as atividades.

RIBEIRO (2000) acredita que a contabilidade por atividades tem grande importância para a gestão ambiental e econômica da empresa, pois permite a separação dos gastos ambientais em investimentos, custos, despesas e perdas, além da visualização dos benefícios trazidos.

TECHIO DA SILVA (2003) afirma que o método Custeio Baseado em Atividades (ABC) é, no conjunto, o que melhor se ajusta às necessidades de informações para apuração de custos ambientais, pois oferece ampla aplicabilidade, uma vez que pode ser utilizado em empresas de qualquer segmento e porte e em todas as áreas, produtivas ou de apoio. Ademais, o ABC é o melhor método para a obtenção dos custos ambientais, por dois motivos: o primeiro, porque foi

desenvolvido para analisar custos indiretos, os quais representam uma parcela relevante quando se trata de custos ambientais; segundo, porque tem uma estrutura diferente dos demais métodos de custeio, fazendo uso do mapeamento de processo.

Este método tenta superar um problema crônico dos sistemas tradicionais, que é a imprecisão causada pela atribuição, de acordo com bases de rateio associadas e volume de produção, tais como horas de mão-de-obra direta, horas máquinas ou custo da mão-de-obra direta. Tal método apresenta como objetivo principal aprimorar a alocação dos custos e despesas indiretos e fixos aos produtos. O método ABC tenta reconhecer as exigências diferenciadas que os produtos fazem da estrutura da empresa, dos custos de complexidade, e, a partir de bases de alocação ou de relação, tenta também relacionar os custos dos produtos às atividades e estas aos recursos engajados.

4. COMPARAÇÃO DOS CUSTOS DE TRATAMENTO DE DEJETOS DE SUINOCULTURA

JASPRER et al. (2007), avaliando os custos de dois sistemas de tratamento de água residuária de suinocultura, apresenta os resultados mostrados na Tabela 36, Tabela 37, Tabela 38 e Tabela 39.

Tabela 36 Área necessária para implantação dos sistemas naturais de tratamento de dejetos para suinocultura.

Número de animais	Área dos Sistemas de Tratamento de Dejetos			
	Alagados construídos (ha)		Lagoas facultativas (ha)	
	Manejo úmido	Manejo seco	Manejo úmido	Manejo seco
100	0,075	0,026	0,188	0,075
200	0,150	0,053	0,375	0,150
400	0,300	0,105	0,750	0,300
600	0,450	0,158	1,125	0,450
800	0,600	0,210	1,500	0,600
1000	0,750	0,263	1,875	0,750

Fonte: JASPRER et al., (2007)

Tabela 37 Custo para implantação dos sistemas naturais de tratamento de dejetos para suinocultura.

Capacidade de granja (número de suínos)	Custo de implantação dos alagados construídos (R\$)					
	Manejo úmido			Manejo seco		
	Mão-de-obra	Materiais	Total	Mão-de-obra	Materiais	Total
100	1.670,18	14.014,24	15.684,42	592,89	5.085,90	5.678,79
200	3.296,44	27.637,20	30.933,64	1.163,00	9.906,74	11.096,74
400	6.532,44	54.755,09	61.287,53	2.195,45	19.472,68	21.768,12
600	9.759,17	81.801,06	91.560,23	3.423,54	28.996,07	32.419,61
800	12.981,10	108.809,80	121.790,90	5.673,77	38.497,44	43.046,81
1000	16.199,97	135.794,75	151.994,72	5.673,77	47.984,73	53.658,50

Capacidade de granja (número de suínos)	Custo de implantação da lagoa facultativa (R\$)					
	Manejo úmido			Manejo seco		
	Mão-de-obra	Materiais	Total	Mão-de-obra	Materiais	Total
100	2.931,50	12.836,11	15.767,61	1.183,83	6.031,66	7.215,49
200	5.797,32	23.442,20	29.239,52	2.330,88	10.630,71	12.961,59
400	11.504,58	43.755,74	55.260,32	4.612,57	19.260,44	23.873,01
600	17.198,14	63.564,48	80.762,62	6.887,28	27.570,92	34.458,19
800	22.884,61	83.111,92	105.996,54	9.158,37	35.716,13	44.874,51
1000	28.566,55	102.492,38	131.058,94	11.427,17	43.755,74	55.182,90

Fonte: JASPRER et al., (2007)

Tabela 38 Custo anual do sistema de alagados construídos e combinados e da lagoa facultativa, por propriedade e manejo

Capacidade da granja (nº. de suínos)	Custo anual dos alagados construídos (R\$)									
	Manejo úmido					Manejo seco				
	Depreciação	Juros	M.C.*	C.O.**	Total	Depreciação	Juros	M.C.*	C.O.**	Total
100	784,22	941,07	313,69	26,50	2.065,48	283,94	340,73	113,58	9,28	747,52
200	1.546,68	1.586,02	618,67	53,00	4.074,38	553,49	664,18	221,39	18,55	1.457,62
400	3.064,38	3.677,25	1.225,75	106,01	8.073,39	1.088,41	1.306,09	435,36	37,10	2.866,96
600	4.578,01	5.493,61	1.831,20	159,01	12.061,84	1.620,98	1.945,18	648,39	55,65	4.270,20
800	6.089,55	7.307,45	2.435,82	212,02	16.044,83	1.152,34	2.582,81	860,94	74,21	5.670,29
1000	7.599,74	9.119,68	3.039,89	265,02	20.024,33	2.682,92	3.218,51	1.073,17	92,76	7.068,36

Capacidade de granja (no. de suínos)	Custo anual da lagoa facultativa (R\$)									
	Manejo úmido					Manejo seco				
	Depreciação	Juros	M.C.*	C.O.**	Total	Depreciação	Juros	M.C.*	C.O.**	Total
100	788,38	946,06	315,35	66,26	2.116,04	360,77	432,93	144,31	26,50	964,52
200	1.461,98	1.754,37	584,79	132,51	3.933,65	648,08	777,70	259,23	53,00	1.738,01
400	2.763,13	3.315,62	1.105,21	265,02	7.448,86	1.193,65	1.432,38	477,46	106,01	3.209,50
600	4.038,13	4.845,76	1.615,25	397,53	10.896,67	1.722,91	2.067,49	689,16	159,01	4.638,58
800	5.299,83	6.359,79	2.119,93	530,04	14.309,59	2.692,47	2.692,47	897,49	212,02	6.045,70
1000	6.552,95	7.863,54	2.621,18	665,55	17.700,21	3.310,97	3.310,97	1.103,66	265,02	7.438,80

*M.C. – Custo de manutenção e conservação

**C.O. – Custo de oportunidade da área

Fonte: JASPRER et al., (2007)

Tabela 39 Custos anuais dos sistemas de tratamento de dejetos, por kg de carne de suíno e porcentagem desse custo em relação ao custo total de produção.

Produção de carne de suíno ao ano (kg)	Custo anual dos sistemas de tratamento de dejetos							
	Alagados construídos (R\$.kg ⁻¹)				Lagoas facultativas (R\$.kg ⁻¹)			
	Manejo úmido		Manejo seco		Manejo úmido		Manejo seco	
33.040,00	0,0625	2,49%	0,0226	0,91%	0,0639	2,54%	0,0291	1,17%
66.080,00	0,0616	2,45%	0,0220	0,89%	0,0594	2,37%	0,0262	1,06%
132.160,00	0,0610	2,43%	0,0217	0,88%	0,0562	2,24%	0,0242	0,98%
198.240,00	0,0608	2,42%	0,0215	0,87%	0,0548	2,19%	0,0233	0,94%
264.320,00	0,0606	2,41%	0,0214	0,87%	0,0540	2,16%	0,0228	0,92%
330.400,00	0,0605	2,41%	0,0214	0,87%	0,0534	2,13%	0,0225	0,91%

Fonte: JASPRER et al., (2007)

LONGO (2007), estudando a viabilidade econômica na geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente da suinocultura, na comunidade da Linha Aparecidinha – Santa Helena – PR, concluiu que o tempo de retorno de capital é de 6 anos, com viabilidade econômica na geração de energia elétrica a partir do biogás, e que a geração distribuída tem futuro promissor para a atividade de suinocultura.

Ademais, os custos totalizados no estudo de LONGO (2007) foram R\$ 499.253,89 referentes ao sistema de tratamento compostos por biodigestor, lagoa secundária e kit de segurança, como é mostrado na Figura 43.

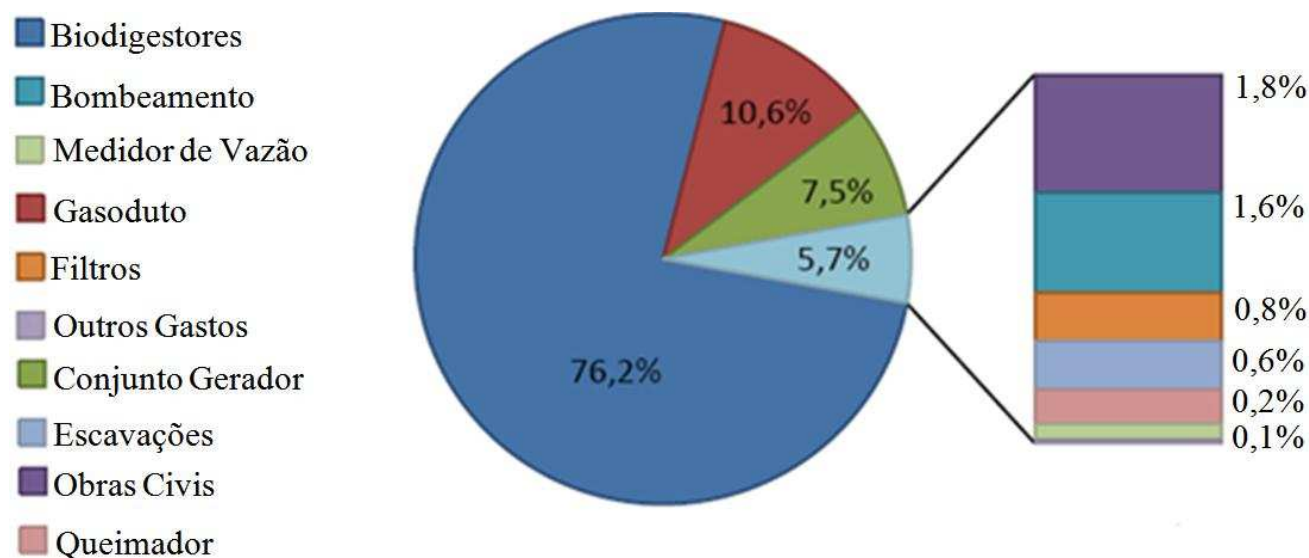


Figura 43 Distribuição percentual do investimento no sistema de tratamento de dejetos de suínos, por meio de biodigestor seguido de lagoa secundária. Fonte: LONGO (2007).

NORONHA e GIMENES (2006), mensurando os custos de implantação de biodigestores na suinocultura, com objetivo de avaliar-se a geração de energia elétrica produzida pelo biogás de origem do dejetos suíno, perceberam que a quantidade de energia produzida influencia os custos de produção a ponto de ser um diferencial competitivo para as cooperativas que operam em sistemas integrados (Tabela 40). Os autores concluíram que a energia elétrica não influencia os custos da suinocultura a ponto de ser considerada diferencial competitivo, mas a implantação do biodigestor poderá ser viável, visto os ganhos adicionais que poderão ser gerados.

Tabela 40 Demonstrativo dos custos por animal em granja de ciclo completo para 22 terminados por matriz ano.

Variáveis de Custo	Custo.Animal ⁻¹ (R\$)	Δ (%)
Custos fixos		
Depreciação das instalações	6,70	27,92
Depreciação dos equipamentos	1,92	8,00
Remuneração / Capital médio	11,28	47,00
Remuneração / reprodutores	1,52	6,33
Remuneração / Capital de giro	2,58	10,75
Custos Fixos Total	24,00	15,75
Custos Variáveis		
Alimentação	93,54	72,86
Mão de obra	11,37	8,86
Produtos veterinários	5,04	3,93
Transporte	4,10	3,19
Energia e combustível	2,16	1,68
Manutenção e conservação	2,30	1,79
Funrural	3,95	3,08
Eventuais	5,93	4,62
Custos Variáveis total	128,39	84,25
Custo Total	152,39	

Fonte: NORONHA e GIMENES (2006)

4.1. Exemplo das reduções certificadas de emissão (RCEs) na suinocultura

Abaixo tem-se os resultados de um exemplo de cálculo de RCEs para um sistema compacto de tratamento, para 1913 suínos. Estes dados foram calculados por KUNZ et al. (2005), a partir de dados experimentais do sistema de tratamento instalado na Embrapa Suínos e Aves, e seguindo a metodologia AM0006, como pode ser demonstrado pela Tabela 41 e Tabela 42.

Tabela 41 Emissões de GEE sem tratamento

Emissão na Linha de Base	Ton CO ₂ eq. ano ⁻¹
Emissão de CH ₄ em lagoa	1.512,00
Volatilização de N ₂ O em lagoa	28,12
N ₂ O não volatilizado	11,45
N ₂ O não volatilizado por aplicação no solo	143,10
N ₂ O lixiviado por aplicação no solo	85,87
Total	1.780,54

Tabela 42 Emissões de GEE com tratamento dos dejetos via sistema compacto.

Atividade do projeto	ton CO ₂ eq. ano ⁻¹
Emissão de CH ₄ por reator UASB	53,00
Emissão de CH ₄ por reator RBA	0,32
CH ₄ lagoa de estocagem	0,25
N ₂ O por volatilização em lagoa de estocagem	3,05
N ₂ O não volatilizado em lagoa de estocagem	1,22
N ₂ O lixiviado por aplicação no solo	9,15
N ₂ O não volatilizado por aplicação líquida no solo	15,24
N ₂ O não volatilizado por aplicação do sólido no solo	38,64
N ₂ O lixiviado por aplicação de sólido no solo	77,27
Total	198,14

Fonte: KUNZ et al., (2005)

Os autores concluíram com este trabalho que a geração de RCEs (créditos de carbono) por sistemas compactos de tratamento abre um novo flanco para a possibilidade de utilização destes sistemas, para o tratamento de dejetos de suínos. Entretanto, estes afirmam que o objetivo principal destes sistemas é o tratamento dos dejetos e não a geração de RCEs. No entanto, verifica-se que é uma alternativa para agregação de valor e redução dos impactos ambientais, contribuindo para a sustentabilidade ambiental, social e sobretudo econômica da atividade.

Entretanto, o mercado de créditos de carbono tem expandido, como pode ser verificado na Figura 44, que representa os mercados emergentes de carbono.

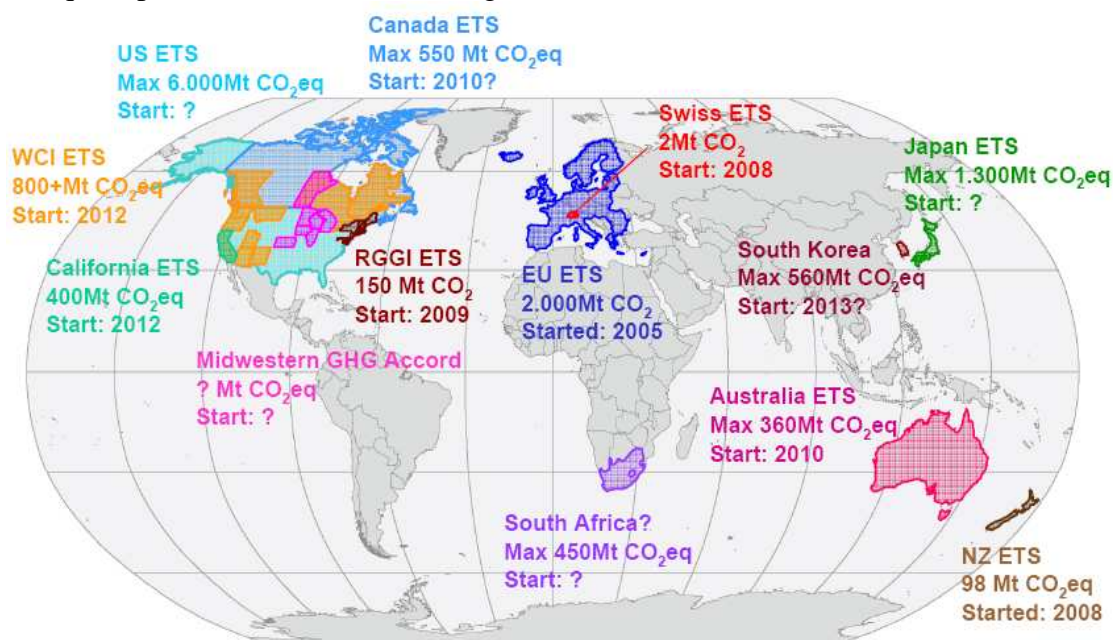


Figura 44 Mercados emergentes de carbono. Fonte: IPCC (2007).

Segundo ANGONESE et al. (2007) o potencial de redução da emissão do equivalente de carbono de uma unidade suinícola com 600 animais e dejetos tratados com biodigestor, e os cálculos realizados de acordo com a metodologia AM0006, aprovada pelo Conselho Executivo do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo do IPCC, é de 325,16 t, correspondendo à redução de emissão de 0,54 tCO₂ eq animal⁻¹ ano⁻¹, e a possibilidade de ganho financeiro com a comercialização desses créditos de carbono, de aproximadamente R\$ 5,31 animal⁻¹ ano⁻¹.

5. CONCLUSÕES

Com base nessa revisão de literatura verificou-se os seguintes aspectos:

- O problema da gestão dos dejetos de suínos é complexo e não existe, a priori, uma única solução para o mesmo, mas diversas possibilidades que apresentam pontos positivos e negativos;
- As pesquisas desenvolvidas até o momento oferecem resultados motivadores que integram o aumento da produtividade com a preservação ambiental. Entretanto, muita atenção deve ser direcionada para ações de prevenção a médio e longo prazo;
- Verificou-se que o Método do Custo Anualizado Equivalente tem-se mostrado o mais adequado para a estimativa do custo do metro cúbico do biogás purificado;
- A quantificação dos custos ambientais decorrentes da criação de suínos ainda é insipiente, pois na literaturanão existe uma definição precisa e amplamente aceita sobre custo ambiental, sendo que alguns autores abordam o assunto como externalidade e outros como custo de qualidade;
- O método ABC - Custeio Baseado em Atividades para a mensuração dos custos ambientais, tem sido o mais recomendado por diversos autores;
- O manejo úmido é mais caro quando comparado com o manejo seco, para o mesmo sistema de tratamento dos dejetos de suínos;
- Verificou-se que a possibilidade de ganho financeiro com a comercialização dos créditos de carbono, gerados por meio do tratamento de dejetos de suínos com biodigestor, é de aproximadamente R\$ 5,31 animal⁻¹ ano⁻¹.

6. REFERÊNCIAS

- 1) ANGONESE, A. R.; CAMPOS, A. C.; ZACARKIM, C. E.; MATSUO, M. S.; CUNHA, F. (2006). Eficiência energética de sistema de produção de suínos com tratamento dos resíduos em biodigestor. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande -PB, v.10, n.3, p.745–750.
- 2) AVELLAR, L. H. N., CARROCCI, L. R., SILVEIRA, J. L. (2000). A utilização de subprodutos agro-industriais na geração de energia em unidades co-geradoras; **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 13; março/abril.
- 3) CAMPOS, L.M. de S. (1996). **Um estudo para definição e identificação dos custos da qualidade ambiental**. Florianópolis, SC. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina.
- 4) CARVALHO, N. L.; MATOS, E. R. J.; MORAES, R. O. (2000). Contabilidade Ambiental. **Pensar Contábil**, Rio de Janeiro, ano III, n. 8, mai/jul.
- 5) COLDEBELLA, A.; SOUZA, S. N. M.; SOUZA, J.; KOHELER, A. C (2006). Viabilidade da cogeração de energia elétrica com biogás da bovinocultura de leite **In: 6º CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL (AGRENER GD)**. **Anais...** UNICAMP: Campinas.
- 6) DE LUCA, M.M.M.; MARTINS, E. (1994). Ecologia via Contabilidade. **Revista Brasileira de Contabilidade**, Brasília, ano 24, n. 86.
- 7) FRARE, L.M.; GIMENES, M.L.; PEREIRA, N.C. (2006). Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá - PR, v. 28, n. 1, p. 29-37, jan./jun.
- 8) GUTHRIE, K.M. (1969). Data and techniques for preliminary capital cost estimation. **Chem. Eng.** New York, v. 76, n. 6, p. 114-142.
- 9) HANSEN, P.; MOWEN, M.M. (2003). **Gestão de custos: contabilidade e controle**. São Paulo: Pioneira, 783 p.
- 10) HORNGREN, C. T. (1986). **Contabilidade de custos: um enfoque administrativo v-1-2**. São Paulo: Atlas.
- 11) IPCC (2007), Working group ii contribution to the intergovernmental panel on climate. **Change climate change 2007: climate change impacts, adaptation and vulnerability, summary to policymakers**, Bruxelas, abril.
- 12) JASPER, S.P.; BIAGGIONI, M.A.M.; LOPES, A.B.C. (2007). Análise de custo de dois sistemas naturais de tratamento de água residuária na suinocultura. **Energ. Agric.** Botucatu-SP, v.22, n.1, p.112-124.
- 13) KUNZ, A.; CHIOCHETTA, O.; MIELI, M.; GIROTTO, A.F.; SANGOI, V. (2005). Comparativo de custos de implantação de diferentes tecnologias de armazenagem/tratamento e distribuição de dejetos suínos, EMBRAPA, Circular Técnica 42, ISSN 0102-3713, Concórdia, SC, junho.
- 14) KUNZ, A.; SCHIERHOLT, G.; MENOZZO, G.F.; BORTOLI, M.; RAMME, M.; COSTA, R. (2006). Estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS) como alternativa na redução do impacto ambiental da suinocultura **In: COMUNICADO TÉCNICO 452 Versão eletrônica** ISSN 0100-8862, Concórdia, SC 6p
- 15) LEONE, G. S. G. (1997). **Curso de Contabilidade de Custos**. São Paulo: Atlas.

- 16) LONGO, E.S. (2007) **Estudo da viabilidade econômica na geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente da suinocultura - Comunidade da linha Aparecidinha – Santa Helena – PR.** (Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Ambiental) Faculdade União das Américas. Foz do Iguaçu – PR.
- 17) MARTINS, E. (1998). **Contabilidade de custos:** inclui o ABC, 6. ed. São Paulo: Atlas.
- 18) MOURA, L. A. A. (2000). **Economia ambiental:** gestão de custos e investimentos. São Paulo: Juarez de Oliveira.
- 19) NORONHA, A.C.G.; GIMENES, R.M.T. (2006). Mensuração dos custos de implantação de biodigestores na suinocultura - Gestão econômica e social de cooperativas **In: V ENCONTRO DE PESQUISADORES LATINO-AMERICANO DE COOPERATIVISMO.**
- 20) PERLINGEIRO, C.A.G. (2005). Engenharia de processos – análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. São Paulo: Edgard Blücher.
- 21) PINDYCK, R.S.; RUBINFELD, D.L. (1994). **Microeconomia.** São Paulo: Makron Books. p. 968.
- 22) RIBEIRO, M. de S. e MARTINS, E. (1995). A informação como instrumento de contribuição da contabilidade e para a compatibilização do desenvolvimento no envolvimento econômico e a preservação do meio ambiente. **Revista Interamericana de Contabilidade,** v. 60, p.31-40.
- 23) RIBEIRO, M. de S.. (2000) A contabilidade como instrumento do gerenciamento ambiental. **In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CUSTOS, 6, Anais...**Braga (Portugal), Universidade de Minho, p. 1-30.
- 24) RIBEIRO, M. S. (1998). **Custeio das atividades de natureza ambiental.** (Tese Doutorado em Ciências Contábeis) – Faculdade de Economia e Administração, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 25) SÁ, A. L. (2000). Ativo intangível e potencialidades dos capitais. **Revista Brasileira de Contabilidade,** n. 125, p. 48, set/out.
- 26) SAMANEZ, C.P. (2002). **Matemática financeira – aplicações à análise de investimentos.** 3. ed. São Paulo: Prentice Hall.
- 27) SANTOS, G. J; MARION, J. C. (1993). **Administração de custos na agropecuária,** São Paulo: Atlas.
- 28) SANTOS, P. (2000). **Guia técnico de biogás.** Centro para a conservação de energia. Portugal.
- 29) SOUZA, S. N. M.; PEREIRA, W. C.; NOGUEIRA, C. E. C. PAVAN, A. A.; SORDI, A. (2004). Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. **Acta Scientiarum Technology.** Maringá- PR, v. 26, n. 2, p. 127-133.
- 30) TECHIO DA SILVA, I.S. (2003). **Um estudo da utilização do custeio baseado em atividades (ABC) na apuração de custos ambientais.** Porto alegre, RS. (Dissertação de mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 173 p.
- 31) TURTON, R. et al. (2003). **Analysis, synthesis, and design of chemical processes.** New Jersey: Prentice Hall.

ANEXOS

Tabela 43 Variações da composição do biogás, temperatura e umidade relativa durante os testes preliminares.

% CH ₄ no Biogás							
Datas de coleta das amostras do biogás em 2008							
Horário	12/nov	18/nov	21/nov	1/dez	9/dez	Média	CV
10:00	86,8	74,3	61,1	75,8	82,2	76,0	12,8
11:00	82,7	74,3	60,2	75,3	82,3	75,1	14,0
12:00	85,5	77,1	63,9	75,7	78,4	76,1	10,2
13:00	82,3	73,6	63,5	76,8	84,6	76,1	10,9
14:00	86,7	74,5	62,0	77,7	83,7	76,9	12,5
15:00	86,0	71,8	65,8	73,3	82,2	75,8	10,8
Média	85,0	74,3	62,8	75,8	82,2	-	-
CV	2,4	2,9	3,3	2,0	2,9	-	-
% CO ₂ no Biogás							
10:00	10,9	23,9	36,8	21,7	15,5	21,7	45,3
11:00	15,0	23,9	37,4	21,8	15,3	22,7	40,3
12:00	12,4	21,0	33,8	21,7	15,4	20,9	39,3
13:00	15,2	24,5	34,0	20,5	18,9	22,6	31,8
14:00	11,4	23,6	35,9	19,6	13,5	20,8	53,3
15:00	12,0	26,4	31,7	23,0	14,3	21,5	38,4
Média	12,8	23,9	34,9	21,4	15,5	-	-
CV	14,3	7,2	6,2	5,6	12,0	-	-
% H ₂ S no Biogás							
10:00	2,3	1,9	2,1	2,5	2,5	2,3	12,2
11:00	2,3	1,9	2,3	2,8	2,3	2,3	15,0
12:00	2,1	1,9	2,3	2,5	2,7	2,3	15,2
13:00	2,5	1,9	2,4	2,7	1,9	2,3	15,9
14:00	1,9	1,9	2,2	2,7	2,1	2,2	15,5
15:00	1,9	1,8	2,6	3,7	2,3	2,5	34,9
Média	2,2	1,9	2,3	2,8	2,3	-	-
CV	10,9	3,3	7,3	15,2	12,7	-	-
Temperatura Ambiente °C							
10:00	31,3	27,9	24,3	26,3	28,7	27,7	50,4
11:00	32,3	24,2	27,0	28,1	30,2	28,4	52,0
12:00	30,6	27,9	33,2	29,6	30,1	30,3	48,3
13:00	32,4	27,5	31,5	36,5	33,0	32,2	51,7
14:00	38,9	29,8	29,0	39,8	30,5	33,6	54,1
15:00	38,7	30,0	28,6	44,7	30,5	34,5	56,1
Média	34,0	27,9	28,9	34,2	30,5	-	-
CV	11,0	7,5	10,9	21,4	4,6	-	-
Umidade Relativa %							
10:00	44,0	74,3	45,7	52,8	56,0	48,6	31,4
11:00	50,2	66,2	41,9	49,0	59,0	48,9	16,5
12:00	55,5	52,8	50,0	52,8	65,6	44,6	6,2
13:00	47,6	67,4	41,0	48,5	56,0	41,2	18,3
14:00	40,3	58,0	45,0	41,0	55,0	43,2	18,9
15:00	45,0	54,8	62,0	31,0	56,5	42,9	32,0
Média	47,1	62,8	49,5	40,3	56,5	-	-
CV	11,3	15,0	18,4	22,4	2,7	-	-

Sendo: CV - Coeficiente de variação

Tabela 44 Composição do biogás na entrada e saída do sistema de filtragem durante o período experimental.

	% CH ₄ Entrada				% CH ₄ Saída			
	Trat 01	Trat02	Trat 03	Trat 04	Tra01	Trat 02	Trat 03	Trat 04
	88,6	87,5	84,9	86,1	92,9	87,5	88,3	90,4
	88,2	89,5	85,7	86,1	97,3	89,5	88,5	90,5
	81,8	89,1	85,4	86,6	86,1	89,1	87,4	89,3
	89,3	86,3	85,7	86,8	95,8	86,3	87,3	89,0
	89,5	86,8	79,1	85,9	92,5	86,8	77,3	87,5
	83,6	85,7	79,5	86,2	84,8	85,7	77,8	88,6
	88,2	87,0	83,8	87,2	87,9	87,0	85,1	89,1
Média	87,0	87,4	83,4	86,4	91,0	87,4	84,5	89,2
CV	3,5	1,6	3,5	0,5	5,3	1,6	5,8	1,2
	% CO ₂ Entrada				% CO ₂ Saída			
	9,0	10,2	12,5	11,1	5,6	10,2	10,4	8,3
	9,9	8,4	12,1	11,2	2,3	8,4	10,2	8,1
	14,9	8,7	12,3	10,7	11,4	8,7	10,8	9,2
	8,5	11,4	11,8	10,9	3,4	11,4	10,7	9,7
	8,2	10,5	18,4	11,4	5,9	10,5	20,3	10,5
	13,7	11,5	17,9	11,1	12,8	11,5	19,8	9,3
	9,1	10,3	13,5	10,2	9,3	10,3	12,3	8,6
Média	10,5	10,2	14,1	11,0	7,2	10,2	13,5	9,1
CV	25,8	12,0	20,2	3,5	55,2	12,0	33,5	9,0
	% H ₂ S Entrada				% H ₂ S Saída			
	2,4	2,3	2,6	2,8	1,5	2,3	1,3	1,3
	2,0	2,1	2,2	2,7	0,4	2,1	1,3	1,4
	2,2	2,2	2,3	2,7	2,5	2,2	1,7	1,5
	2,3	2,3	2,5	2,3	0,9	2,3	2,0	1,4
	2,7	2,8	2,6	2,7	1,6	2,8	2,4	2,1
	2,8	2,8	2,6	2,6	2,5	2,8	2,5	2,1
	3,3	2,7	2,6	2,6	2,8	2,7	2,6	2,3
Média	2,5	2,5	2,5	2,6	1,7	2,5	1,9	1,7
CV	17,6	12,5	5,9	6,1	52,3	12,5	27,6	24,2

Sendo: CV- Coeficiente de variação; Trat – Tratamento

Tabela 45 ANOVA da composição do biogás na entrada e saída do sistema de filtragem durante o período experimental.

Amostra	FV	GL	SQ	QM	Valor-P
CH ₄ Entrada	Tratamento	3,00	68,22	22,74	0,011
	Resíduo	24,00	119,49	4,98	
	Total	27,00	187,71		
CH ₄ Saída	Tratamento	3,00	161,59	53,86	0,015
	Resíduo	24,00	302,78	12,62	
	Total	27,00	464,37		
CO ₂ Entrada	Tratamento	3,00	68,52	22,84	0,006
	Resíduo	24,00	101,46	4,23	
	Total	27,00	169,98		
CO ₂ Saída	Tratamento	3,00	144,78	48,26	0,008
	Resíduo	24,00	232,05	9,67	
	Total	27,00	376,83		
H ₂ S Entrada	Tratamento	3,00	0,12	0,04	0,706
	Resíduo	24,00	2,01	0,08	
	Total	27,00	2,13		
H ₂ S Saída	Tratamento	3,00	2,43	0,81	0,098
	Resíduo	24,00	8,28	0,35	
	Total	27,00	10,71		

Sendo: FV-Fonte de variação; GL - Gral de Liberdade; SQ - Soma de Quadrado; QM - Quadrado Médio ; Valor-P - Valor de Probabilidade