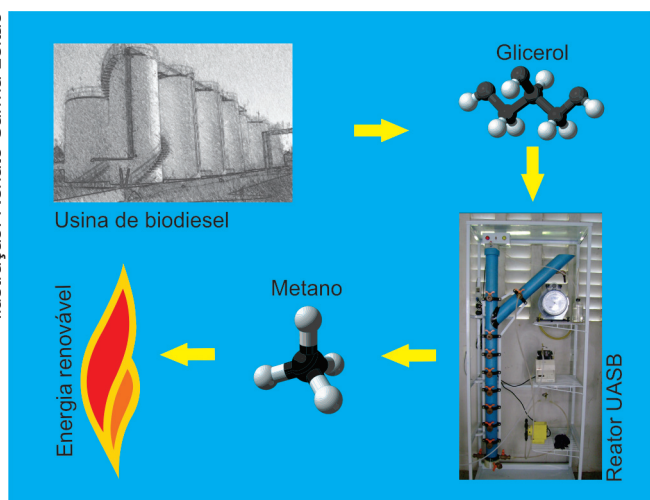


Ilustração: Renato Carrhá Leitão



Produção de Biogás a Partir do Glicerol Oriundo do Biodiesel

Renato Carrhá Leitão¹
Michael Barbosa Viana²
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto³
Alexsandro Viana Freitas⁴
Sandra Tédde Santaella⁵

Diversos países têm comercializado óleo diesel contendo uma fração de biodiesel em sua constituição. No Brasil, desde 2010, o teor de biodiesel no óleo diesel é de 5% (BRASIL, 2009), enquanto nos EUA e em países europeus o valor mínimo é de 20% (ASTM, 2008) e 5% (EUROPA, 2003), respectivamente. Para cada quilo de biodiesel produzido pela rota de transesterificação, aproximadamente 100 gramas de glicerol são gerados como subproduto da reação (YAZDANI; GONZALEZ, 2007). Assim, estima-se que 300.000 t desse subproduto foram geradas pelas usinas brasileiras de biodiesel em 2011, e esse valor deve chegar a 1.630.000 t/ano até 2020 (VIANA et al., 2011).

Atualmente, o glicerol proveniente do processamento do biodiesel é vendido para a indústria química, porém

a produção de glicerol está se tornando superior à demanda (SILES LÓPEZ et al., 2009), o que justifica a procura de novas tecnologias para o emprego deste subproduto. Além disso, o glicerol residual possui um teor elevado de impurezas, em torno de 20%, que afeta e encarece seu processo de purificação. Sendo assim, é necessário encontrar usos alternativos para o glicerol residual para manter a sustentabilidade econômica e ambiental da produção de biodiesel.

Uma das alternativas para reaproveitar e agregar valor ao glicerol é usá-lo como substrato em reatores anaeróbios para produção de energia renovável a partir do metano (SILES LÓPEZ et al., 2009; HUTÒAN et al., 2009). O potencial teórico de produção de metano a partir da digestão anaeróbia de glicerol é de $0,426 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1}$ de glicerol, sob condições

¹Engenheiro Civil, D. Sc. em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, renato@cnpat.embrapa.br

²Tecnólogo em Gestão Ambiental, M. Sc. em Hidráulica e Saneamento, professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus Sobral, Sobral, CE, viana@ifce.edu.br

³Químico, D. Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, gustavo@cnpat.embrapa.br

⁴Graduando em Engenharia Química na Universidade Federal do Ceará, Bolsista de graduação UFC/Embrapa, Fortaleza, CE, alex_vfreitas@yahoo.com.br

⁵Química, D. Sc. em Hidráulica e Saneamento, professora associada da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, sandra@ufc.br

normais de temperatura e pressão (CNTP). No entanto, esse valor é bem menor na prática devido a alguns problemas que podem ocorrer durante a digestão anaeróbia de glicerol residual, como o acúmulo de metabólitos por causa da elevada concentração de matéria orgânica e a inibição do consórcio metanogênico devido a algumas impurezas provenientes do processo produtivo, tais como ácidos graxos de cadeia longa, cloretos, sulfatos e sulfetos.

Nesta pesquisa, o processo de produção de metano a partir do glicerol residual oriundo da cadeia produtiva do biodiesel foi realizado por meio de um reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), em escala de laboratório (altura de 1,82 m e volume útil de 14,85 L). O reator foi operado durante 400 dias, com carga orgânica volumétrica (COV) de até 10 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, conforme mostrado na Figura 1A.

O reator foi inoculado com uma mistura de lodos anaeróbios provenientes de um reator UASB tratando esgoto de cervejaria, de outro tratando esgoto

doméstico e de outro tratando efluente sintético (glicose e nutrientes).

Após a inoculação, o reator anaeróbio passou por uma etapa de adaptação, na qual a concentração do glicerol foi aumentada gradativamente, reduzindo, conseqüentemente, a diluição. A alimentação do reator foi feita com glicerol residual após decantação, diluído com razão mínima de 1:5, e com adição de solução de nutrientes, conforme apresentado na Tabela 1. Adicionou-se alcalinizante com concentração mínima de 0,1 g NaHCO₃.g⁻¹ DQO_{aplicada}.

O glicerol utilizado durante a pesquisa foi produzido em uma usina de biodiesel da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) na unidade denominada Usina de Biodiesel de Quixadá (UBQ), localizada no Município de Quixadá, Ceará. Essa usina emprega um processo produtivo que utiliza HCl como neutralizante do catalisador. O glicerol foi pré-decantado para remoção da borra, resultando em pureza maior que 80%, teor de matéria orgânica não glicerídica (MONG) de no máximo 1,5% e concentração máxima de cloretos de 45 g Cl.L⁻¹.

Tabela 1. Composição das soluções de nutrientes e micronutrientes utilizadas na operação do reator UASB.

Nutriente	Concentração (g.g DQO ⁻¹)	Solução de micronutriente	Concentração (mg.g DQO ⁻¹)
NH ₄ Cl	0,15	FeCl ₂ .4H ₂ O	1,62
K ₂ HPO ₄	0,10	H ₃ BO ₃	0,06
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,04	ZnCl ₂	0,02
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,13	CuCl ₂ .2H ₂ O	0,02
Extrato de levedura	0,008	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,05
Solução de micronutrientes	100 mL/L	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,41
		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,84
		AlCl ₃ .6H ₂ O	1,78
		CoCl ₂ .6H ₂ O	0,80
		Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O	0,08
		EDTA	0,23

Fonte: Viana et al. (2011).

Os resultados obtidos com o reator mostraram que o sistema se manteve estável e sem acúmulo significativo de ácidos graxos voláteis (AGV). A remoção de matéria orgânica foi quase sempre superior a 90% (Figura 1B), mesmo quando o reator foi alimentado com glicerol residual diluído 1:5 em água, e com concentração de cloretos de aproximadamente 14 g/L. Os valores de pH permaneceram, na maior parte do tempo, dentro da faixa ideal para digestão anaeróbia, entre 6,3 e 7,8,

mostrando que a suplementação de alcalinidade na taxa de 0,1 g NaHCO₃.g⁻¹ DQO foi suficiente para evitar a acidificação do reator. Quando o reator foi operado com COV de 10 kg DQO.m⁻³.dia⁻¹, produziu em média 61,5 L.dia⁻¹ de biogás (Figura 1-C), com concentração média de CH₄ de aproximadamente 60%. Com isso, é possível produzir aproximadamente 0,300 m³CH₄.kg⁻¹ de glicerol. Essa produção de metano possibilita a geração teórica de 200 kW térmicos por tonelada de glicerol.

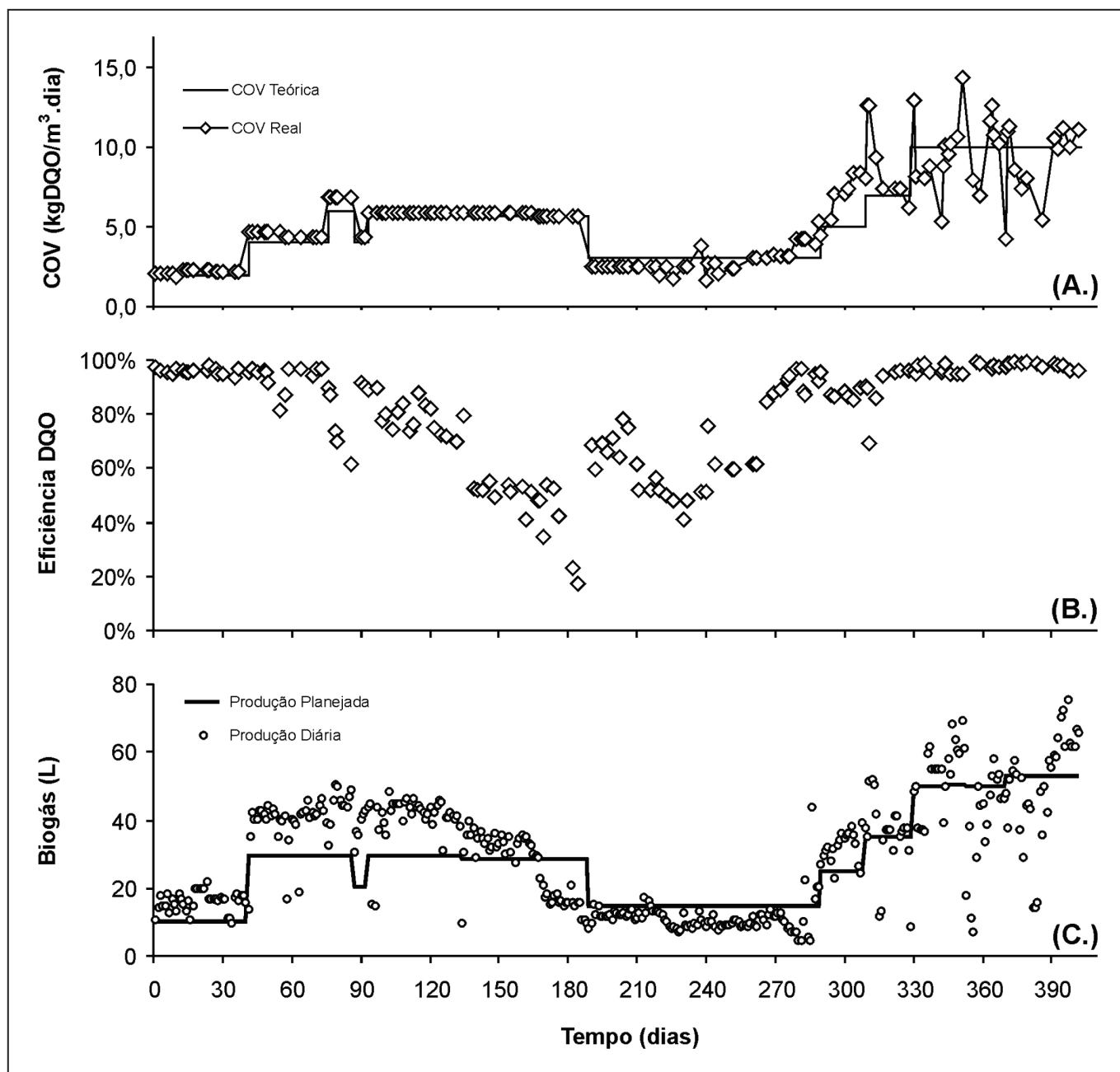


Figura 1. Variação da eficiência de remoção de matéria orgânica (B) e da produção de biogás (C) de acordo com a COV aplicada (A) ao longo do tempo de operação.

Para aplicação em escala real, a produção de biogás a partir do glicerol deve ser realizada em um reator UASB, operado com carga orgânica de COV de 10 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹. O reator deve, primeiramente, ser inoculado com lodo anaeróbio proveniente de outros reatores já em funcionamento, como, por exemplo, sistemas de tratamento de esgotos domésticos, estações de tratamento de efluentes de cervejarias, fecularias, laticínios etc. O lodo anaeróbio deve, preferencialmente, ser do tipo granular e ter atividade metanogênica específica maior que 0,3 kgDQO.m⁻³.dia⁻¹. Após a inoculação, o reator

anaeróbio deve passar por uma etapa de adaptação, na qual a concentração do glicerol deve ser aumentada gradativamente, de acordo com o aumento da atividade metabólica do lodo.

O glicerol a ser utilizado para esse sistema deve ser proveniente de um processo produtivo que não utilize H₂SO₄ ou qualquer outro composto à base de enxofre. Além disso, ele deve ser pré-decantado para remoção da borra e diluído com razão mínima de 1:5. O glicerol deve ter pureza mínima de 80%, teor de matéria orgânica não glicerídica (MONG) máximo de 1,5% e concentração máxima de cloretos de 45 g Cl.L⁻¹.

Durante a alimentação, deve-se adicionar a solução de nutrientes descrita na Tabela 1 e bicarbonato de sódio (alcalinizante) na razão de 0,1 g $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ DQO_{aplicada} (esse valor pode variar, de acordo com a operação do reator).

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa, Edital 01/2009 PAC-Embrapa – Macroprograma 2, e do CNPq, Edital MCT/CNPq 14/2009, Projeto nº 471861/2009-0.

Referências

ASTM. Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2008. (Method D6751).

BRASIL. Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no Art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, de 26 out. 2009, n. 204, s.1, p.99. 2009.

EUROPA (2003). Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 8 de maio de 2003, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. **Jornal Oficial da União Européia**. Bruxelas, 17/05/2003, L 123/45., 5 p. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0042:PT:PDF>>. Acesso em: 18 set. 2011.

HUTŇAN, M.; KOLESÁROVÁ, N.; BODÍK, IGOR; ŠPALKOVÁ, V.; LAZOR, M. Possibilities of anaerobic treatment of crude glycerol from biodiesel production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF SLOVAK SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING, 36., 2009. Tatranske. **Anais...** Tatranské Matliare: Slovak Society of Chemical Engineering, 2009. p.156-1 - 156-13. Editado por J. Markos.

SILES LÓPEZ, J. A.; MARTÍN SANTOS, M. D. L. A.; CHICA PÉREZ, A. F.; MARTÍN MARTÍN, A. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 23, p. 5609-5615, 2009.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 213-219, 2007.

VIANA, M. B.; FREITAS, A. V.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Anaerobic biodegradability, methane production potential and toxicity of the glycerol generated on biodiesel industry. In: OFICINA E SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 10., 2011, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: UFOP, 2011.

Comunicado Técnico, 180

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroindústria Tropical
Endereço: Rua Dra. Sara Mesquita 2270, Pici,
CEP 60511-110 Fortaleza, CE
Fone: (0xx85) 3391-7100
Fax: (0xx85) 3391-7109 / 3391-7141
E-mail: vendas@cnpat.embrapa.br

1ª edição (2011): on-line

Comitê de Publicações

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley Herbster Moura.

Expediente

Revisão de texto: Marcos Antonio Nakayama
Editores eletrônicos: Arilo Nobre de Oliveira
Normalização bibliográfica: Rita de Cassia Costa Cid