



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

VALTER EUGENIO SAIA JUNIOR

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO USO DO GLICEROL,
SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL, NA
PRODUÇÃO DE BIOFERTILIZANTE PARA APLICAÇÃO NA
AGRICULTURA**

Assis
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

SAIA, VALTER EUGENIO SAIA JUNIOR

Avaliação da Eficiência do uso do glicerol, subproduto da produção de biodiesel, na produção de biofertilizantes para aplicação na agricultura / Valter Eugenio Saia Junior. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2011.

45 p.

Orientador: Gilcelene Bruzon.

Projeto de Iniciação Científica (PIC) – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Biofertilizantes. 2.Glicerol.

CDD:660
Biblioteca da FEMA

RESUMO

O programa Nacional de produção do Biodiesel, na qual foi lançado pelo governo Federal, introduz o biodiesel no setor energético brasileiro com a perspectiva de aumento do glicerol bruto subproduto gerado na obtenção do biodiesel. Uma vez que para cada 100L de biodiesel são produzidos 10K g de Glicerol. Isto implica na busca por estudos para o aproveitamento economicamente viável do glicerol. Este trabalho descreve a aplicação de glicerol bruto, oriundo da produção de biodiesel, na produção de biofertilizante em um Biodigestor caseiro, modelo batelada, de simples construção, onde foi utilizado como base esterco bovino, adicionado com água, em um processo de fermentação anaeróbica. A este esterco foi adicionado glicerol de biodiesel, subproduto industrial. Para avaliar a eficiência desse subproduto foram feitas três amostras contendo 10%, 20% e 30% em cada biodigestor. Um biodigestor foi montado sem adição de nenhum subproduto, apenas água e esterco. Após 45 dias de fermentação, o material foi coletado e as análises físico-químicas foram realizadas para quantificação de nitrogênio, fósforo, potássio e carbono orgânico. Os resultados de NPK e carbono orgânico da adição de glicerol nas proporções de 10%, 20% e 30% foram respectivamente: 10% (0,67%, 0,33%, 1,85% e 3,32%); 20% (0,50%, 0,56%, 2,34% e 9,04%) e 30% (0,37%, 0,24%, 4,43% e 9,16%). Os produtos finais da fermentação com adição de glicerol comprovaram ter características físico-químicas benéficas para ser utilizado como biofertilizante na agricultura, na qual o processo foi otimizado comparado com a mistura de apenas água e esterco.

Palavras-chave: Biofertilizantes; Glicerol.

ABSTRACT

The program of the National Biodiesel production, which was released by the Federal government introduces biodiesel in the Brazilian energy sector with a view to increasing crude glycerol by-product generated in obtaining biodiesel. Once for each 100L of biodiesel are produced 10Kg of glycerol. This implies the search for studies for the economically viable use of glycerol. This paper describes the application of crude glycerol, from the production of biodiesel, the production of biofertilizer in Biodigestor a homemade batch model, simple construction, which was used as a base manure, added to water in an anaerobic fermentation process. The manure that was added biodiesel glycerol, a byproduct industrial. To evaluate the efficiency of such material were made three samples containing 10%, 20% and 30% in each digester. A digester was built without adding any by-product, only water and manure. After 45 days of fermentation, the material was collected and the physical-chemical analysis were performed to quantify nitrogen, phosphorus, potassium and organic carbon. The results of NPK and organic carbon of glycerol in the proportions of 10%, 20% and 30% were respectively: 10% (0.67%, 0.33%, 1.85% and 3.32%) 20 % (0.50%, 0.56%, 2.34% and 9.04%) and 30% (0.37%, 0.24%, 4.43% and 9.16%). The end products of fermentation with glycerol have proven beneficial physical and chemical characteristics to be used as biofertilizer in agriculture, in which the process was optimized compared with the mixture of only water and manure.

Keywords: Biofertilizers; Glycerol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Sabonete com adição de glicerol.....	12
Figura 2	– Biomassas.....	14
Figura 3	– Variadas utilizações para um biodigestor.....	15
Figura 4	– Biodigestor modelo indiano.....	16
Figura 5	– Biodigestor modelo Chinês.....	17
Figura 6	– Biodigestor modelo Batelada.....	18
Figura 7	– Ilustração biodigestor modelo manda de PVC.....	18
Figura 8	– Biodigestor modelo manta de PVC.....	19
Figura 9	– Biofertilizante líquido.....	21
Figura 10	– Estrutura molecular do glicerol.....	23
Figura 11	– Reação de transesterificação.....	24
Figura 12	– Diferenças de fases do biodiesel e glicerol.....	24
Figura 13	– Etapas da digestão anaeróbica.....	25
Figura 14	– Chama de um biodigestor.....	28
Figura 15	– Mini-biodigestores caseiros.....	31
Figura 16	– Biodigestores com vedante nas tampas.....	32
Figura 17	– Biodigestores com garrafas PET para liberação do gás.....	33
Figura 18	– Glicerol Bruto.....	34
Figura 19	– Esterco bovino fresco.....	34
Figura 20	– Vizualização gráfica dos biofertilizantes contendo adição de glicerol.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição do biogás.....	28
Tabela 2	- Relação necessária de Biogás por dia para uma família de 5 pessoas.....	29
Tabela 3	- Resultados do biofertilizante contendo água e esterco.....	40
Tabela 4	- Resultado do biofertilizante contendo 10%, 20% e 30% de glicerol bruto.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH	Potencial de Hidrogênio
GEE	Gases do Efeito estufa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IMESA	Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
FEMA	Fundação Educacional do Município de Assis
CEPECI	Centro de Pesquisa em Ciências

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	10
2.	OBJETIVOS.....	11
2.1	Geral.....	11
2.2	Específico.....	11
3.	JUSTIFICATIVA.....	12
4.	BIOMASSAS.....	14
5.	BIODIGESTORES.....	15
5.1	MODELOS DE BIODIGESTORES.....	16
5.1.1	Modelo Indiano.....	16
5.1.2	Modelo Chinês.....	16
5.1.3	Modelo Batelada.....	17
5.1.4	Modelo Manta de PVC.....	18
6.	BIOFERTILIZANTES.....	20
7.	GLICEROL.....	22
7.1	CARACTERÍSTICAS.....	22
7.2	GLICEROL A PARTIR DE BODIESEL.....	23
7.3	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	24
8.	A QUÍMICA NO BIODIGESTOR.....	25
9.	NUTRIÇÃO DAS PLANTAS.....	27
10.	BIOGÁS.....	28
11.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
11.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	31
11.1.1	Construção dos biodigestores.....	31
11.1.2	Materiais utilizados nas análises físico-químicas.....	34
11.2	SÍNTESE DE BODIESEL PARA OBTERENÇÃO GLICEROL.....	34
11.3	MÉTODOS DE ANÁLISES DO BIOFERTILIZANTE.....	35
11.3.1	Nitrogênio Orgânico Total – N.....	35
11.3.2	Fósforo – P ₂ O ₅	36

11.3.3	Potássio – K ₂ O.....	37
11.3.4	Carbono Orgânico Total.....	38
11.3.5	Matéria Mineral (MM) ou Resíduo Mineral Fixo.....	38
11.3.6	Umidade – U.....	39
12.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
12.1	BIOFERTILIZANTE CONTENDO ÁGUA E ESTERCO (BRANCO).....	40
12.2	RESULTADOS BIOFERTILIZANTES COM ADIÇÃO DE GLICEROL.....	40
8.	CONCLUSÃO.....	42
	REFERÊNCIAS :.....	43

1. INTRODUÇÃO

Mais da metade dos sólidos totais da matéria prima que são adicionados nos biodigestores são convertidos em ácidos orgânicos ou biogás. A parte biogás é utilizada como fonte de energia e o restante da biomassa fermentada, o efluente de biodigestor, consiste de todos os minerais que se encontravam presentes na matéria prima que sofreu digestão, além disso, contém grande quantidade de células microbianas (MORAIS, et al., 1983).

O programa Nacional de produção do Biodiesel, na qual foi lançado pelo governo Federal, introduz o biodiesel no setor energético brasileiro com a perspectiva de aumento do glicerol bruto subproduto gerado na obtenção do biodiesel. Uma vez que para cada 100L de biodiesel são produzidos 10K g de Glicerol. Isto implica na busca por estudos para o aproveitamento economicamente viável do glicerol (LARSEN, 2009).

Nos processos anaeróbicos são empregados microorganismos que degradam a matéria orgânica presente no efluente, na ausência de oxigênio molecular. O processo de digestão anaeróbico pode ser dividido em quatro fases características: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Uma fase alternativa pode ocorrer, quando na presença de sulfato, chamada de sulfetogênese (GUIMARÃES et al 2001).

Devido a composição rica em carbono de fácil degradação, o glicerol apresenta propriedades favoráveis na digestão anaeróbia, junto á resíduos orgânicos como o esterco (LARSEN, 2009).

Uma alternativa de baixo custo é a conversão microbiana de glicerol por processos biotecnológicos, gerando produtos de maior valor agregado, como biomassa e biomoléculas possibilitando uma maior valorização da produção de biodiesel (ITO et al 2005).

O uso de produtos alternativos como os biofertilizantes na agricultura vem crescendo em todo o Brasil. Na tentativa de buscar por insumos menos agressivos ao ambiente e que ao mesmo tempo possibilitem o desenvolvimento de uma agricultura menos dependente de produtos industrializados (MEDEIROS, et al 2007).

A aplicação dos efluentes dos biodigestores como biofertilizantes para as

culturas foram estudadas no Brasil e em também em outros países e mostram que os biofertilizantes além de serem um adubo orgânico, são condicionadores do solo, melhoram as propriedades físico-químicas e biológicas do solo. Os biofertilizantes são adubos orgânicos bem curtidos, sem presença de ovos, sementes de pragas e agentes causadores de doenças (MORAIS, 1983).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Através da fermentação anaeróbica do esterco animal/água, adicionado com o glicerol de biodiesel, produzir o biofertilizante líquido e posteriormente avaliar sua eficiência através de análises físico-químicas, os teores de Nitrogênio, Fósforo, Potássio e Carbono Orgânico.

2.2. Objetivo específico

Avaliar o processo de fermentação anaeróbica de uma mistura água/esterco na proporção de 1:1 por 45 dias adicionado com glicerol bruto (subproduto do biodiesel), em biodigestor modelo batelada e quantificar a composição química para os elementos nitrogênio, fósforo e potássio para avaliar sua eficiência em comparação a uma mistura contendo apenas água e esterco como fertilizante para agricultura.

3. JUSTIFICATIVA

O glicerol derivado do biodiesel poderá levar o preço a grandes reduções, eliminando parte da produção de glicerol de outras fontes, hoje de 0,8 a 1,0 M t/ano. Com as reduções substanciais de preço, deverão também entrar no mercado de outros polióis, em particular o sorbitol. Na Europa, o aumento de biodiesel, para atingir apenas alguns pontos porcentuais do diesel, cobriria grande parte da demanda atual por glicerol. Desta maneira buscam-se novas aplicações de grandes volumes para glicerina no mundo (BIODIESELBR 2004).

Segundo (BIODIESELBR, 2004), já existia um mercado (figura 1), para a produção do glicerol antes da era pré-biodiesel, na qual mostrada abaixo:

As aplicações principais hoje são:

- Síntese de resinas, ésteres 18%
- Aplicações farmacêuticas 7%
- Uso em cosméticos 40%
- Uso alimentício 24%
- Outros 11%



Figura 1 – Sabonete com adição de glicerol (RUANY, 2011).

Uma das opções para preservação do meio ambiente é a produção de energia de baixo custo, a qual pode ser obtida através do biogás. Apesar de ser conhecido ha muito tempo, recentemente os processos de obtenção de biogás vêm se desenvolvendo, objetivando sua utilização como energia. A partir de 1976 os estudos relativos ao seu aproveitamento foram intensificados (DEGANUTTI, et al, 2007).

A problemática dos resíduos sólidos tem sido discutida mundialmente. Várias alternativas vêm sendo estudadas para a resolução desse problema como: compostagem, reciclagem, construção de biodigestores, aterros sanitários, etc (ANDREOLI, 2001).

O aproveitamento simultâneo de resíduos de diferentes processos pode ser uma alternativa para a preservação do meio ambiente. Na produção de biogás a partir de esterco bovino, é gerado um resíduo que pode ser utilizado como fertilizante, o qual pode ser enriquecido com a adição de outras fontes de nutrientes. Uma alternativa é testar a adição de glicerol bruto, subproduto obtido na produção de biodiesel.

4. BIOMASSAS

Todos os materiais que possuem a propriedade de se decomporem por efeito biológico, isto é, pela ação de diferentes bactérias, são considerados biomassas (COLDEBELLA et al., 2008).

De maneira geral podemos descrever a biomassa (figura 2), como a massa total de matéria orgânica que se acumula em um espaço vital. Desta forma são consideradas biomassas todas as plantas e todos os animais, inclusive seus resíduos, as matérias orgânicas transformadas provenientes de indústrias alimentícias e indústrias transformadoras de madeira também são biomassas (COLDEBELLA et al., 2008).

Os biodigestores tem sido alvo de grande destaque tendo em vista a crise de energia e conseqüente busca por fontes alternativas, ressaltando que os biodigestores são importantes no intenso processo de modernização da agropecuária, que demanda energia e gera resíduos animais e de culturas que pode ocasionar problemas de ordem sanitária (COLDEBELLA et al., 2005).

Segundo Cerqueira, (2011), as principais vantagens da biomassa estão:

- Baixo custo de operação;
- Facilidade de armazenamento e transporte;
- Proporciona o reaproveitamento dos resíduos;
- Alta eficiência energética;
- É uma fonte energética renovável e limpa;
- Emite menos gases poluentes.



Figura 02 – BIOMASSAS (MASSADA, 2011)

5. BIODIGESTORES

Na prática a produção de biogás é possível com a utilização de um equipamento denominado de biodigestor (figura 3). O biodigestor constitui-se de uma câmara fechada onde é colocado o material orgânico, em solução aquosa, onde sofre decomposição, gerando o biogás (DEGANUTTI, et al, 2001).

O biodigestor, além de produzir gás, limpa os resíduos não-aproveitáveis de uma propriedade rural e gera fertilizante, é considerado por alguns como um poço de petróleo, uma fábrica de fertilizantes e uma usina de saneamento, unidos em um único equipamento (BARRERA, 1993).

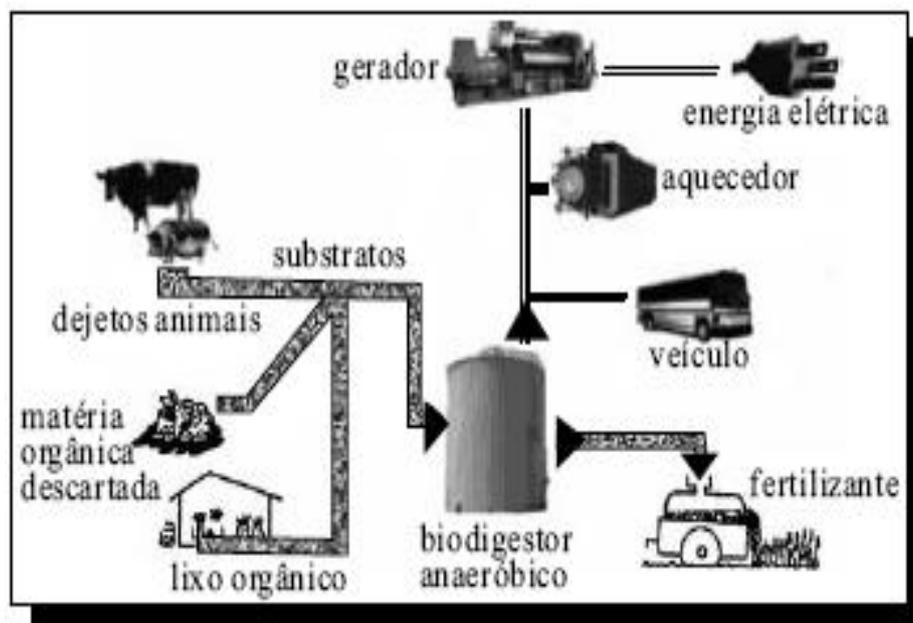


Figura 03 – Variadas utilizações de um biodigestor (MEDEIROS, 2011).

5.1 MODELOS DE BIODIGESTORES

Entre os biodigestores de uso agrícola, pode-se destacar o modelo indiano e o modelo chinês. Esses biodigestores talvez sejam os mais antigos que existem. Além desses existe o biodigestor modelo batelada. Sua forma de operação é simples, bem como sua construção (BALMANT, 2009).

5.1.1 Modelo Indiano

Este modelo de biodigestor caracteriza-se por possuir uma campânula como gasômetro (figura 4), na qual encontra-se sobre a biomassa em fermentação, e uma parede central que divide o tanque de fermentação em duas câmaras (DEGANUTTI, et al, 2001).

Do ponto de vista construtivo, apresenta-se de fácil construção, contudo o gasômetro de metal (figura 4) pode encarecer o custo final, e também à distância da propriedade pode dificultar e encarecer o transporte inviabilizando a implantação deste modelo de biodigestor (DEGANUTTI, et al, 2001).

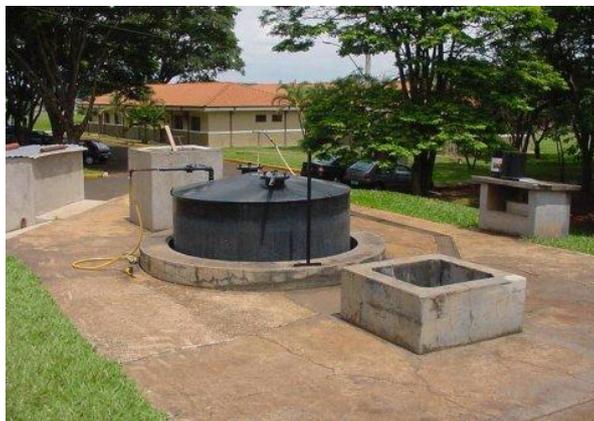


Figura 04 – Biodigestor modelo indiano (FAUSTINO, 2007).

5.1.2 Modelo Chinês

O modelo Chinês é construído quase totalmente em alvenaria (figura 5), dispensando o uso de gasômetro em chapa de aço, reduzindo os custos, porém pode ocorrer problemas com vazamento do biogás caso a estrutura não

seja bem vedada e impermeabilizada (DEGANUTTI, et al, 2001).

Neste tipo de biodigestor uma parcela do gás formado na caixa de saída é liberado para a atmosfera, reduzindo parcialmente a pressão interna do gás, por este motivo as construções de biodigestor tipo chinês não são utilizadas para instalações de grande porte (DEGANUTTI, et al, 2001).



Figura 05 – Biodigestor modelo chinês (BAGANHA, 2010)

5.1.3 Modelo Batelada

O modelo Batelada trata-se de um sistema simples e de pequena exigência operacional. Sua instalação poderá ser apenas um tanque anaeróbio (figura 6), ou vários tanques em série. Esse tipo de biodigestor é abastecido de uma única vez, portanto não é um biodigestor contínuo, mantendo-se em fermentação por um período adequado, sendo o material descarregado posteriormente após o término do período efetivo de produção de biogás (DEGANUTTI, et al., 2001).



Figura 06 - Biodigestor Modelo Batelada (CURUPIRA, 2009).

5.1.4 – Modelo Manta de PVC

Existe ainda o biodigestor com manta de PVC (figura 7), na qual é um tanque revestido e coberto pela manta impermeável de PVC, totalmente vedado podendo ser abastecido de forma contínua ou por batelada. O biodigestor feito com a manta PVC (figura 8) pode ser considerado o mais difundido no Brasil, destacando a vantagem de poder ser usado tanto em pequenas, quanto grandes propriedades e projetos agro-industriais (FERREIRA et al., 2009).

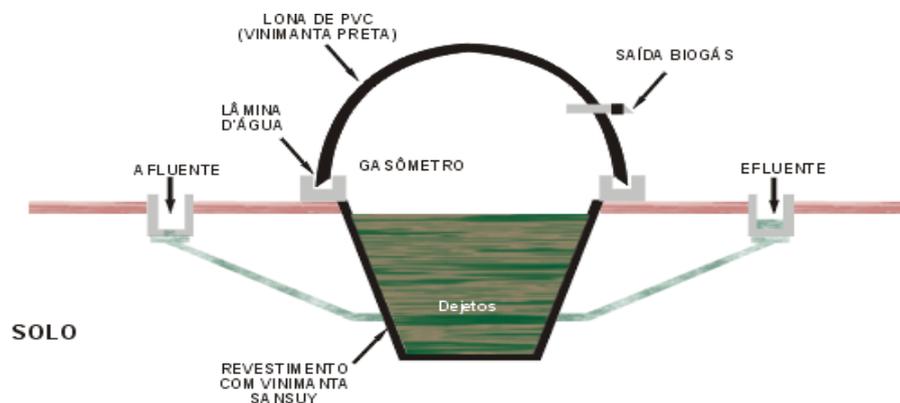


Figura 07 – Ilustração Biodigestor Modelo Manta de PVC (FERREIRA et al., 2009).

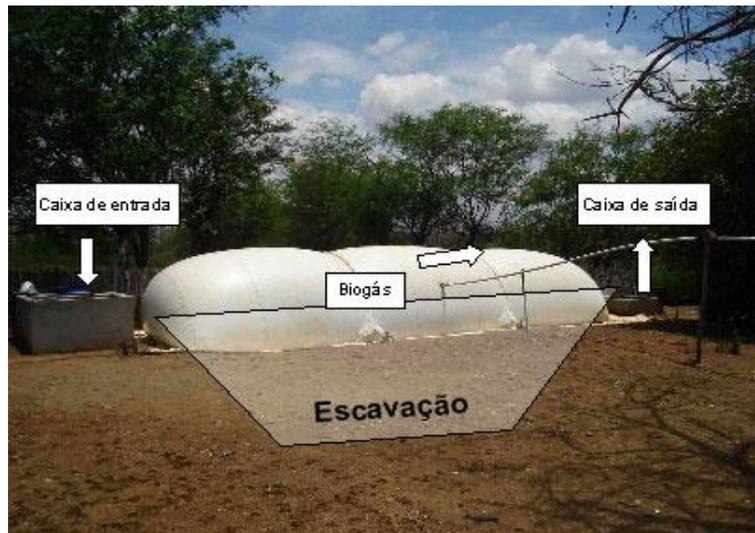


Figura 08 – Biodigestor Modelo Manta de PVC (LEME, 2007).

6. BIOFERTILIZANTES

A fermentação pode ser concluída em 30 dias no verão ou 45 dias no inverno. Um dos fatores importantes para a fermentação é a temperatura da pança (rúmen), dos animais que pastam, seja coelho, vaca, camelo. No Nordeste, há regiões que permitem ter o produto em 14 dias. Em lugares onde a temperatura média do dia é de 18°C, pode levar até 90 dias, quando feito no inverno (MEDEIROS et al., 2008).

Depois da passagem pelo biodigestor, os resíduos apresentam alta qualidade para uso como fertilizante agrícola, devido principalmente aos seguintes aspectos: diminuição do teor de carbono do material, pois a matéria orgânica ao ser digerida perde exclusivamente carbono na forma de gás metano e dióxido de carbono, aumentando o teor de nitrogênio e demais nutrientes e diminuindo a relação (C/N), o que melhora as condições do material para fins agrícolas; maiores facilidades de imobilização do biofertilizante pelos microorganismos do solo, devido ao material já se encontrar em grau avançado de decomposição o que vem aumentar a eficiência do biofertilizante e solubilidade parcial de alguns nutrientes (MEDEIROS et al., 2008).

“Bio” quer dizer vida e fertilizante significa adubo, ou seja, biofertilizante é um adubo vivo, na qual contém organismos vivos (figura 9), que ajudam no controle de doenças e possuem minerais que irão nutrir as plantas (WEINGARTNER et al., 2006).

Nos processos de fermentação é possível utilizar produtos para aumentar a velocidade de fermentação, ou seja, produtos que vão alimentar as bactérias que farão a decomposição da matéria orgânica. Tais produtos são chamados de catalisadores (soro de leite, caldo de cana, açúcar mascavo, melão) WEINGARTNER, et al., 2006).

Em muitos casos o comportamento dos biofertilizantes é considerado como adubos orgânicos. Após a fermentação anaeróbica são retirados os seguintes elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio e efluente o qual tem uma relação carbono/nitrogênio (C/N) que pode variar de 1 a 12. Os adubos orgânicos curtidos em esterqueiras apresentam no final de uma relação (C/N) que oscila entre 10 a 15. Os resultados mostraram comportamento idêntico entre os

biofertilizantes e os adubos orgânicos convencionais bem curtidos, sobre o desenvolvimento das plantas (MORAIS, et al., 1983).



Figura 09 – Biofertilizante líquido.

6.1 CARACTERÍSTICAS DO BIOFERTILIZANTE

Segundo (Oliver et. al, 2008), o Biofertilizante apresenta alta qualidade devido:

- Ao aumento do teor de nitrogênio, fósforo e demais nutrientes, em consequência da liberação do carbono;
- Ao biofertilizante podendo também ser aplicado no controle de pragas e doenças de culturas agrícolas;
- Aumenta a produtividade das lavouras;
- O biofertilizante também favorece multiplicação das bactérias, dando vida à solos já degradados.

7. GLICEROL

O glicerol, conhecido também como 1,2,3 propanotriol, foi descoberto por Scheele em 1779, durante o processo de saponificação do azeite de oliva. Atualmente, o glicerol possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos, pastas de dentes. O glicerol também é utilizado em grandes quantidades no processamento de tabaco e alimentos. Este álcool com três hidroxilas, incolor, viscoso, higroscópico e de sabor adocicado é um importante intermediário no metabolismo dos organismos vivos, sendo encontrado naturalmente na forma combinada como glicerídeos em animais, gorduras vegetais e óleos. O glicerol também pode ser recuperado como um subproduto quando estes óleos são saponificados no processo de fabricação industrial de sabão, separado diretamente de gorduras na produção de ácidos graxos ou na produção de biodiesel (ARRUDA, et al., 2007).

Segundo Bernesson, (2007), o glicerol não tem valor como fertilizante, a menos que contém resíduos de potássio oriundo do catalisador (cerca de 0,6%) utilizado no processo de transesterificação, e possivelmente também os resíduos de fósforo (cerca de 0,16%) a partir do ácido fosfórico, que pode ser usado para neutralizar o catalisador.

7.1 CARACTERÍSTICAS

Dentre as principais características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol (figura 6) é uma substância com grande variedade de aplicações (ARRUDA, et al., 2007).

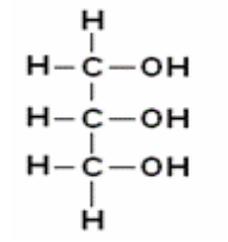


Figura 10 - Estrutura Molecular do Glicerol

7.2 GLICEROL A PARTIR DE BODIESEL

A produção de biodiesel no Brasil está bastante acelerada, já que o governo brasileiro estabeleceu a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel mediante a lei 11097/2005. No ano 2013, a quantidade de biodiesel a ser adicionado deverá alcançar 5 % do volume total de diesel utilizado. O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, sendo que aproximadamente 10 % do volume total de biodiesel produzido correspondem a glicerol (RIVALDI et al., 2000).

Com o objetivo de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, é necessária a busca por alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. O glicerol obtido resultante da transesterificação de triglicerídios com álcool apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que lhe conferem um baixo custo (OOI et al., 2010).

A rentabilidade de muitos processos químicos depende em parte, da venda dos subprodutos, na qual permite a redução dos custos de produção e conseqüentemente, do preço final do produto. Dessa maneira, existe um grande interesse na purificação do glicerol ou no seu reaproveitamento direto, sem tratamento, o que proporcionará à viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo o biodiesel se torne mais competitivo no mercado de bicomcombustíveis (RIVALDI et al., 2000).

7.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O Biodiesel é fabricado através de um processo químico chamado transesterificação (figura 11) onde a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal (figura 12), (os trigliceróis de origem animal/vegetal reagem com o álcool na presença de um catalisador, produzindo o glicerol (subproduto) e o éster metílico de ácido graxo (biodiesel)). O processo gera dois produtos, ésteres (o nome químico do biodiesel) e glicerina (SAIA, 2010).

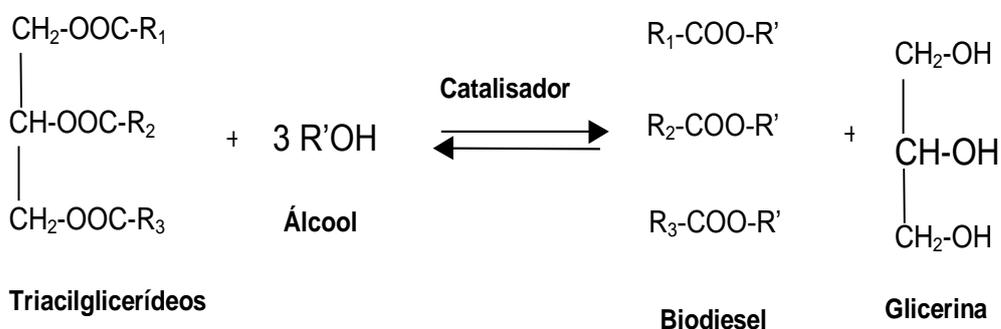


Figura 11 – Reação de Transesterificação.



Figura 12 – Diferenças de Fases do Biodiesel e Glicerol.

8. A QUÍMICA NO BIODIGESTOR

Na decomposição anaeróbia de resíduos (figura 13), muitos microorganismos trabalham em conjunto para converter a porção orgânica de tais resíduos em produtos estáveis. Em uma primeira fase, denominada hidrólise, um grupo de microorganismos é responsável por hidrolisar material orgânico polimérico, lipídios e outras moléculas de alto peso molecular, transformando-os em açúcares, aminoácidos, peptídios e compostos relacionados, em um processo no qual a atuação de enzimas é de fundamental importância. A segunda fase consiste na transformação dos produtos da primeira etapa em ácidos graxos de cadeia longa, ácidos propiônico e butírico, além de uma certa quantidade de ácidos fórmico e acético. Nessa etapa, a razão entre as formas protonada e desprotonada dos ácidos será fruto da constante de ionização de cada ácido envolvido e do Ph do meio. A terceira etapa, denominada de acetogênese, envolve a transformação dos ácidos de cadeias que contêm mais do que três átomos de carbono em ácidos acético e fórmico, além de acetato, dióxido de carbono e hidrogênio. Por fim, um quarto grupo de bactérias, denominadas metanogênicas, converte os produtos da terceira etapa em gás metano além de CO₂ e H₂O (FADINI, et al., 2001).

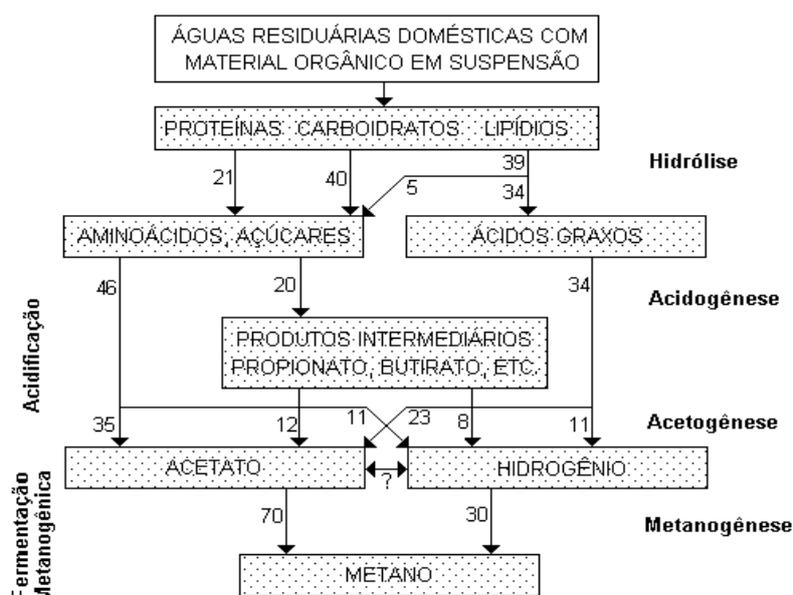


Figura 13 - Etapas da digestão anaeróbia (FERNANDES, 2011).

A descrição do processo em quatro etapas é uma simplificação dos complexos mecanismos envolvidos no metabolismo anaeróbico. A estimativa é de que mais de 130 espécies de diferentes microorganismos podem coexistir dentro de um mesmo reator, dentre eles espécies de bactérias, fungos, leveduras e actinomicetos (FADINI, et al., 2001).

Uma outra etapa que pode ocorrer, é quando existe a presença de sulfatos, sendo a sulfetogênese, ou seja, formação de H_2S no meio, oriundo da atuação das bactérias redutoras de sulfato que competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, o acetato (GUIMARÃES et al., 2001).

Segundo Guimarães et al., (2001), a matéria orgânica normalmente presente em águas residuais é composta basicamente por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre e outros elementos em menor proporção, porém essenciais para a ocorrência dos processos biológicos desse material.

No processo anaeróbico são empregados microorganismos que degradam a matéria orgânica presente no efluente, sem a presença de oxigênio molecular. Nesse tipo de processo, a grande maioria de microorganismos que compõem a microfauna também é de bactérias, basicamente as acidogênicas e as metanogênicas (GUIMARÃES et al., 2001).

9. NUTRIÇÃO DAS PLANTAS

Na ausência do elemento essencial a planta não completa seu ciclo de vida. Os sintomas de deficiência dos macronutrientes primários (N, P, K), apresentado pelas plantas são:

- N: folhas amareladas, senescência precoce e menor número de folhas verdes.
- P: cor amarelada nas folha, número reduzido de frutos e sementes, atraso no florescimento.
- K: amarelecimento das margens das folhas, crescimento não uniforme das folhas, murchamento e morte das gemas terminais, deformação dos tubérculos, pequena frutificação com reduzida ou nula produção de sementes.
- C: Redução da fertilização do solo, dificultando a capacidade de retenção d'água e nutrientes para as plantas, prejudicando as características químicas, físicas e biológicas do solo (OLIVER et al., 2008).

10. BIOGÁS

O principal componente do biogás é o gás metano representando cerca de 60 a 80% (tabela 1) na composição da mistura total. O metano é um gás incolor, altamente combustível, queimado com chama azul lilás (figura 14), sem deixar fuligem e com um mínimo de poluição (DEGANUTTI, et al, 2001).



Figura 14 – Chama de um Biodigestor (CARMONA, 2009).

Outros gases presentes têm um cheiro semelhante ao do ovo podre, porém como a participação dos mesmos é pequena, esse odor é muito discreto e imperceptível na queima, ou seja, após o gás ser utilizado, o cheiro desaparece (BARRERA, 1993).

Gás	% do volume de gás produzido
Metano (CH ₄)	50 – 70%
Gás Carbônico (CO ₂)	25 – 50%
Hidrogênio (H ₂)	0 – 1%
Gás sulfídrico (H ₂ S)	0.1 – 3%
Oxigênio (O ₂)	0 – 2%
Amoníaco (NH ₃)	0 – 1%
Nitrogênio (N ₂)	0 – 7%

Tabela 1 - Composição do biogás (ITACRETO, 2009).

O biogás, ao contrário do álcool de açúcar e biodiesel, não compete com a produção de alimentos em busca de terras disponíveis. Aliás, ele pode ser inteiramente obtido de resíduos agrícolas, ou de excrementos de animais até mesmo dos homens. Dessa forma, ao contrário de ser um fator de poluição, transforma-se em um auxiliar do saneamento ambiental (BARRERA, 1993).

Segundo (DEGANUTTI, et al, 2001), a relação da porcentagem com que o metano participa na composição do biogás, o seu poder calorífico pode variar de 5.000 a 7.000 kcal por metro cúbico. Esse poder calorífico pode chegar a 12.000 kcal por metro cúbico desde que seja eliminado todo o gás carbônico da mistura.

Traduzindo em termos práticos, abaixo se encontra uma relação comparativa de equivalência de 1 metro cúbico de biogás com os combustíveis usuais:

1 m³ de biogás corresponde

0,61 litros de gasolina

0,57 litros de querosene

0,55 litros de óleo diesel

0,45 kg de gás liquefeito

0,79 litros de álcool combustível

1,538 kg de lenha

1,428 kWh de energia elétrica

COZINHA	2,10 m ³
ILUMINAÇÃO	0,63 m ³
GELADEIRA	2,20 m ³
BANHO QUENTE	4,00 m ³
TOTAL DE BIOGÁS NECESSÁRIO	8,93 m ³

Tabela 2 – Relação necessária de Biogás por dia para uma família de 5 pessoas (DEGANUTTI, et al., 2001)

Essa quantidade de gás metano mostrada anteriormente (tabela 2) corresponde a $\frac{1}{4}$ de um bujão de gás de 13 kg e pode ser obtida com a produção de esterco de 20 a 24 bovinos (DEGANUTTI, et al., 2001).

11. MATERIAIS E MÉTODOS

11.1 MATERIAIS UTILIZADOS

11.1.1 Construção dos mini-biodigestores

Para a realização desse trabalho, foi construído mini-biodigestores, modelo batelada (figura 15), em garrafas PET, na qual foi utilizado:

- Garrafas PET de 1,5L e 600mL;
- Mangueira de gás;
- Vedante utilizado nas tampas;
- Esterco Bovino Fresco;
- Água destilada;
- Glicerol de Biodiesel



Figura 15 - Mini-Biodigestores caseiros

Observação 1: Nas tampas, foi vedado (figura 16) para que o gás produzido dentro do recipiente não fosse liberado, comprometendo os testes.



Figura 16 – Biodigestores, com vedante nas tampas

Observação 2: Foi acoplado junto ao mini-biodigestor, garrafas PET pequenas de 600mL, na qual as mesmas possuíam água destilada para que o gás metano produzido no processo de digestão, fosse liberado (figura 17).



Figura 17 – Biodigestores, com garrafas PET para liberação do gás metano

11.1.2 Materiais para as análises físico-químicas

Na execução das análises físico-químicas, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- Peneira Tamis
- Tubo de digestão kjeldahl
- Erlenmeyer 250mL
- Pipeta Graduada de 15 mL e 50 mL
- Proveta Graduada de 10 mL
- Bureta de 25mL
- Filtro de vidro (Filtração à vácuo)
- Bomba á vácuo
- Destilador de Proteína
- Dessecador
- Balão Volumétrico de 100 mL e 500 mL
- Agitador Magnético
- Fotômetro de Chamas
- Cadinho de Porcelana
- Cadinho de Alumínio
- Balança semi-analítica
- Hidróxido de Sódio 50%
- Ácido Clorídrico 0,1M
- Ácido Nítrico P.A.
- Quimociac
- Mistura Catalítica

11.2 SÍNTESE DE BIODIESEL PARA OBTENÇÃO DE GLICEROL

Foram realizadas várias reações de transesterificação com óleo residual, para obtenção do glicerol (figura 18), subproduto do biodiesel. Cerca de 10% do volume total em uma reação de transesterificação é constituído de glicerol.



Figura 18 – Glicerol Bruto

Após realizar a pesagem do esterco (figura 19) junto com água destilada, nas proporções 10%, 20% e 30%, foi adicionado o glicerol, na qual foi pesado em balança semi analítica, para ter a precisão necessária para o processo.



Figura 19 – Esterco Bovino Fresco

Após ter cumprido o prazo proposto, as garrafas foram abertas e o subproduto foi coletado.

As análises foram feitas no laboratório CEPECI (Centro de Pesquisa e Ciências), localizado na FEMA – Fundação Educacional do Município de Assis.

11.3 METÓDOS DE ANÁLISES DO BIOFERTILIZANTE

Para a realização deste trabalho, foram feitas análises físico-químicas determinando os teores de Nitrogênio, Fósforo, Potássio e Carbono Orgânico Total

11.3.1 Nitrogênio Orgânico Total - N

Pesou-se $\pm 0,3g$ da amostra em um tubo de digestão kjeldahl, acrescentou 10 mL de mistura digestora e deixou no bloco de aquecimento até que toda a amostra se encontrava digerida (± 02 horas e 30 minutos até coloração verde).

Esperou esfriar e posteriormente foi adicionada água destilada no tubo e levado ao destilador, no destilador colocou-se em excesso Hidróxido de sódio 50% ± 30 mL, no qual foi observada a mudança de coloração.

Foi recolhido o destilado em um erlenmeyer contendo 35 mL de uma solução de Ácido Bórico 4% com indicador misto até completar ± 150 mL.

Titulou-se o destilado com solução de Ácido Clorídrico 0,1M e anotou-se o volume gasto.

$$\text{Cálculo: \%N} = \frac{14,007 \times \text{fator do ácido HCl} \times \text{mL gasto na Titulação}}{100} \times \text{Peso da amostra}$$

11.3.2 Fósforo – P₂O₅

Foi pesado cerca de 1g da amostra em um copo plástico, com a ajuda de um funil transferiu a amostra para um balão volumétrico de 500 mL. Retirar uma alíquota de 15 mL e transferiu-a para um erlenmeyer de 250 mL, acrescentou-se 50 mL de água destilada e 5 mL de ácido Nítrico P.A. e levou até a chapa de aquecimento.

Marcou-se 10 minutos após a ebulição. O erlenmeyer foi retirado da chapa de aquecimento e acrescentou-se 35 mL de QUIMOCIAC, voltou a chapa até a ebulição (± 1 minuto).

Foi retirado o erlenmeyer da chapa, esfriado e posteriormente filtrado em cadinho previamente tarado. Após filtrado o cadinho foi levado a estufa por aproximadamente 2 horas.

Levou ao dessacador e após ter esfriado, foi pesado.

Cálculo:

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5: \text{PF} - \text{PI} \times \text{B.A} \times 3,207 \quad \text{Resultado}$$

$$\frac{\text{-----}}{\text{Alíquota}} = \frac{\text{-----}}{\text{P.A}}$$

OBSERVAÇÃO: Conversão de P₂O₅ em P:

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$\text{-----} = \% \text{ P}$$

$$2,29$$

P.F: peso final

P.I: peso inicial

B.A: balão da avolumação – 100 mL

Alíquota: 15 mL

P.A: peso da amostra

11.3.3 Potássio – K₂O

Pesou-se cerca de 0,5 g da amostra em um erlenmeyer de 250mL. Adicionou-se 200 mL de água destilada (na qual havia sido avolumada num balão volumétrico de 200 mL).

O erlenmeyer junto a solução foi levado até o agitador magnético, na qual o mesmo ficou sob intensa agitação por cerca de 2 horas.

Após 2 horas o erlenmeyer foi deixado em repouso.

Posteriormente retirou-se uma alíquota de 10 mL e transferiu-a para um balão de 100mL.

Foi feita a leitura no fotômetro de chamas.

Cálculo:

$$b.a / P.A \times Aliquota / b.a^2 \times 1.000.000 = C$$

$$ppm / C \times 100 = \% \text{ ou } g/100g \text{ de K} \times 1,2 = \% \text{ ou } g/100g \text{ de K}_2\text{O}$$

OBSERVAÇÃO :

b.a: balão da avolumação.

b.a²: balão da avolumação depois de retirar a alíquota

P.A: peso da amostra

c: concentração

ppm: leitura do fotômetro de chama

11.3.4 Carbono Orgânico Total

Para esta análise foi feito o procedimento normal da Matéria Mineral e Umidade. Deixou-se primeiramente a umidade na estufa de ar forçado, durante 2 horas na temperatura de 50°C. Posteriormente, o cadinho de umidade foi colocado na estufa de 105°C na qual o mesmo só foi retirado após 3 horas.

Cálculo:

$$\frac{\text{Matéria Mineral + Umidade} - 100}{\text{-----}}$$

1,8

11.3.5 Matéria Mineral ou Resíduo Mineral Fixo (MM)

Deixou-se o cadinho de porcelana por ± 30 min. na estufa de 105°C, posteriormente foi levado ao dessecador, esperou-se esfriar e tirou-se a tara.

Pesou-se ± 1 g da amostra, colocou-se na mufla deixando concluir o processo a 600°C. Após terminado o processo, retirou-se o cadinho da mufla levando ao dessecador para resfriamento. O cadinho foi pesado e seu peso final anotado.

Cálculo:

$$\text{MM} = \text{Peso Final} - \text{Peso Inicial} \times 100 / \text{Peso da Amostra} = \% \text{ ou g/100g}$$

11.3.6 Umidade

Colocou-se um cadinho de alumínio na estufa de 105°C por ± 30 min. Transferiu-se para o dessecador e esperou ser esfriado por (± 15 a 30 min.). O cadinho foi pesado e retirado a sua tara.

Pesou-se $\pm 2g$ no cadinho, no qual foi levado novamente à estufa de 105°C e deixado por aproximadamente 6 horas. Retirou-se o cadinho, resfriou-o em dessecador pesando-o novamente.

Cálculo:

$U\% = \frac{\text{Peso inicial do cadinho (Tara) + Peso da amostra} - \text{Peso final do cadinho}}{\text{Peso do cadinho tarado mais a amostra seca}}$

----- x100

Peso da Amostra

12. RESULTADOS E DISCUSSÃO

12.1 BIOFERTILIZANTE CONTENDO ÁGUA E ESTERCO (BRANCO)

Foi montado o biodigestor contendo apenas água e esterco, para que fosse possível a comparação dos resultados das análises físico-químicas do mesmo (tabela 3), com os biodigestores contendo adição de glicerol bruto.

Nitrogênio	1,05%
Fósforo	0,67%
Potássio	0,60%
Carbono Orgânico	0,42%

Tabela 3 – Resultados do Biofertilizante contendo água e esterco (Branco).

12.2 RESULTADOS BIOFERTILIZANTES COM ADIÇÃO DE GLICEROL

A adição de glicerol apresenta uma característica de acordo com os resultados (tabela 4), de quanto maior a adição de glicerol no esterco, maior será a sua concentração de potássio e carbono orgânico (figura 20), sendo excelentes para o solo e para as raízes das plantas. Porém a concentração de nitrogênio dos mesmos é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior for a adição de glicerol, menor será sua concentração de nitrogênio.

	10%	20%	30%
Nitrogênio	0,67%	0,50%	0,37%
Fósforo	0,33%	0,56%	0,24%
Potássio	1,85%	2,34%	4,43%
Carbano Orgânico	3,32%	9,04%	9,16%

Tabela 4 – Resultados do biofertilizante contendo 10%, 20% e 30% de glicerol bruto.

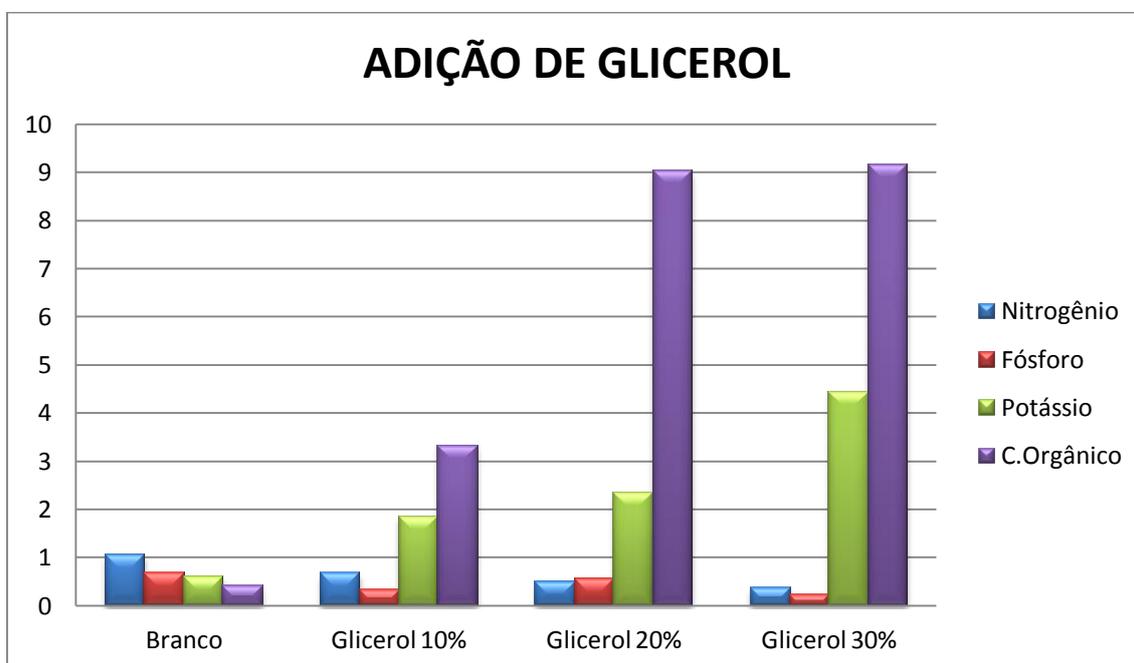


Figura 20 – Visualização gráfica dos biofertilizantes contendo adição de Glicerol

13. CONCLUSÃO

Os produtos finais da fermentação com adição de glicerol comprovaram ter características físico-químicas benéficas para ser utilizado como biofertilizante na agricultura, na qual o processo foi otimizado comparado com a mistura de apenas água e esterco.

É importante ressaltar que a utilização do biofertilizante, bem como qualquer outro fertilizante seja ele orgânico ou não, depende da necessidade nutricional das culturas agrícolas, ou seja, nem sempre o agricultor necessita de um fertilizante com excelentes resultados de NPK e carbono orgânico em um único produto. Por exemplo, se em uma determinada cultura agrícola as folhas estiverem amareladas, ele necessitará aplicar nitrogênio, porém se não existir um atraso no florescimento, nem o crescimento não uniforme das folhas, não é necessário a aplicação de fósforo e potássio; portanto, isto mostra a importância da adição dos subprodutos industriais para serem utilizados como fertilizantes na agricultura, pois cada plantaçãõ necessita geralmente de um elemento nutricional específico. Os resultados alcançados nos permite concluir que a utilização destes biofertilizantes pode ser benéfica em variadas plantações.

É de grande importância a busca por novas alternativas de biofertilizantes agrícolas na qual subprodutos que seriam descartados no meio ambiente degradando-o, pode ser utilizado para um importante fim agrícola, contribuindo para a sustentabilidade ambiental e melhorando a qualidade dos alimentos, bem como a qualidade de vida das pessoas que os consomem.

REFERÊNCIAS

ANDREOLI CV, **Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final**, Rio de Janeiro, Rima, Abes, 2001.

BARRERA, Paulo. **Biodigestores: Energia, Fertilidade e Saneamento para a Zona Rural**. 2ªed. Coleção Brasil Agrícola, São Paulo. Editora Icone, 1993.

BALMANT, **Concepção, Construção e Operação de um Biodigestor e Modelagem Matemática da Biodigestão Anaeróbica** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009

BAGANHA, **Biodigestores: Uma Solução Simples para Grandes Problemas**, postado 19 de janeiro de 2010, <http://luisbaganha.blogspot.com/>, visitado 01/08 – 00:29, 2010

BERNESSON; Sven, Användningsområden för biprodukterna vid pressning och rapsolja av omförestning - **Revista Rapport**. Miljö, lantbruk och teknik - Suécia, 2008, p.06-10.

CARMONA, **Biodigestor.Net**, Disponível em: <http://brasil.biodigestor.net/>, acesso em: 03 agosto 2009.

CERQUEIRA, Wagner. BIOMASSA. disponível em: <http://www.brasilecola.com/geografia/biomassa.htm>. acesso em:16/08/2011.

COLDEBELLA; SOUZA; FERRI; KOLLING, **Viabilidade da Geração de Energia Elétrica Através de um Motor Gerador Utilizando Biogás da Suinocultura** - Informe Gepec,- Vol.12, nº2, Jul/Dez, 2008.

DEGANUTTI, R; PALHACI, M.C.J.P; ROSSI, M; TAVARES, R; SANTOS, C. **Biodigestores Rurais: Modelo Indiano, Chinês e Batelada**. 2009. 55p. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Artes e Representação Gráfica, FAAC – Faculdade de Arquitetura, Artes e Comunicação, UNESP – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2001.

FADINI, Pedro Sérgio; Barbosa Fadini; BARBOSA FADINI, Almerinda Antonia. Lixo: Desafios e Compromissos. Revista Cadernos Temáticos de **Química Nova na Escola**, Edição Especial – Maio 2001, p.09-17.

GUIMARÃES, José Roberto Guimarães; NOUR, Edson Aparecido Abdul Nour. Tratando Nossos Esgotos: Processos que Imitam a Natureza, Revista Cadernos Temáticos de **Química Nova na Escola**, Edição Especial – Maio 2001, p.19-29.

FAUSTINO, João **Vibe de Biodigestores**. Disponível em: <http://www.vibeflog.com/biodigestores/p/19264200>. acesso em: 19/07/2009.

FERNANDES, Carlos. Digestão Anaeróbica. disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/DigeAnae.html>. acesso em: 16/08/2011.

FERREIRA; SILVA, **Biodigestor: Aplicações e Potencialidades, Um Estudo de caso deo IFMG campus Bambuí** – II Semana de Ciência e tecnologia do IFMG campus Bambuí – II Jornada Científica, 19 a 23 de Outubro, 2009.

GUIMARÃES; NOUR, **Tratando Nossos Esgotos: Processos que Imitam a Natureza**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição Especial – Maio 2001.

LARSEN, Christina. **Co-Digestão Anaeróbia de Glicerina Bruta e Efluente de Fecularia**. 2009. 88p. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas – Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOSTE – Campos Cascavel, 2009.

MEDEIROS, M. B.; LOPES; J. S, Biofertilizantes Líquidos e Sustentabilidade Agrícola – **Revista Bahia Agrícola**, v. 07, n.3, Novembro, 2006, p.24-26.

LEME, **Biogás: Uma saída de Sustentabilidade**, agronomia e Agronegócio, Disponível em: http://www.peabirus.com.br/redes/form/post?topico_id=4942. acesso em: 03/08/2010.

MEDEIROS, Dc; LIMA, Bab; BARBOSA, Mr; CAVALCANTE, Neto Jg; MARQUES, Lf. Produção de Mudas de Alface com Biofertilizantes e Substratos. **Revista:Horticultura Brasileira**, Julho-Setembro, 2007, p. 09-14.

MEDEIROS, **Processos de Transição Agroecológicas: O uso de Biofertilizantes Líquidos no manejo de Pragas Agrícolas**, III Jornada de Agroindústria, Bananeiras, 2008.

MEDEIROS, Adriano. TERRA: QUESTÃO DE VERSO. disponível em: http://parasaberhistoriaegeografia.zip.net/arch2009-12-13_2009-12-19.html. acesso em:16/08/2011.

MORAIS; SILVA; GNANAVATHY; PRAKASAN, **Estudo Comparativo entre Biofertilizantes e Adubos Orgânicos Convencionais**. 1983. 38p. Trabalho realizado no LEB/CAA, com apoio do CNPQ, 1983.

OLIVER, Paula Moniz; NETO, Aurélio de Andrade Souza; QUADRO, Danilo Gusmão; VALLADARES, Renata Everett. Cartilha de Práticas Agroecológicas - **Manual de Treinamento em Biodigestão** – Instituto Winrock, Fevereiro, 2008. p. 08-31.

OOI, T.L.; YONG, K.C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; WAN-YUNUS, W.M.Z.; J. Oleo Sci. Purificação da glicerina bruta derivada de resíduos de plantas de éster metílico de óleo usado - **Jornal Coreano de Engenharia Química**, v.27, n°.3, 2010, p. 944-949.

RIVALDI, Juan Daniel Rivaldi; FOUAD, Boutros Fouad Sarrouh; FIORILO, Rodolfo Fiorilo; SILVA, Silvio Silvério da Silva. Glicerol de Biodiesel, Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel – **Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**. v. 12, abril, 2000, p. 37-49.

RUANY, Luis. **BIOMASSA**. disponível em: <http://ocanaldaquimica.blogspot.com/2009/11/saponificacao.html>. acesso em:04/10/2011.

SAIA, Valter, **Glicerol – Adote Uma Molécula**, FEMA – Faculdade Educacional Municipal de Assis, p.10-11, 2010.

WEINGARTNER, Marimônio Alberto; ALDRIGHI, César Fernando; PERERA, Apes Falcão, **Cartilha de PRÁTICAS AGROECOLÓGICAS – CALDAS E BIOFERTILIZANTES**, Pelotas – RS, 2006, p. 09-22.