

CAPÍTULO 2

Segundo colocado na Categoria "Mestrado e Doutorado" do Prêmio Sanepar de Tecnologias Sustentáveis

PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DE CULTIVO DE MICROALGAS EM EFLUENTES ORGÂNICOS

Bruno Miyawaki^{1*}
*Anderson Cardoso Sakuma*²
*André Bellin Mariano*³
*Beatriz Santos*⁴
*Diego de Oliveira Corrêa*⁵
*José Viriato Coelho Vargas*⁶
*Nelson Fernando Herculano Selesu*⁷
*Wellington Balmant*⁸

¹ Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais – UFPR

² Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFPR

³ Professor Adjunto, Doutor em Ciências (Bioquímica) – UFPR

⁴ Doutoranda em Genética – UFPR

⁵ Doutorando em Bioquímica – UFPR

⁶ Professor Titular, Doutor em Mecânica – UFPR

⁷ Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais – UFPR

⁸ Doutor em Ciências (Bioquímica), Pesquisador – UFPR

* bruno.miyawaki@lactec.org.br

RESUMO

A necessidade de atender à demanda de energia do mundo e reduzir os impactos ambientais causados pelos resíduos provenientes das atividades humanas está entre os principais desafios da atualidade. Diante deste cenário, a captura e a posterior utilização do

biogás produzido na degradação da matéria orgânica como fonte de energia se apresenta como uma alternativa a ser avaliada. Todavia, a presença de impurezas no biogás como o dióxido de carbono (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S) limita sua qualidade para utilização como fonte energética. Uma das possibilidades para melhorar o aproveitamento do biogás consiste em eliminar da sua composição o dióxido de carbono. O CO_2 pode ser biologicamente convertido em matéria orgânica por microrganismos fotossintetizantes, como as microalgas. Desta forma, este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de purificação do biogás produzido pela biodigestão de efluente suíno, através do cultivo da microalga *Scenedesmus disciformis* em fotobiorreator *airlift* (12 L), desenvolvido para essa finalidade. Para este estudo, como meio de cultura alternativo, foram utilizados os efluentes biodigeridos suíno, esgoto sanitário e bovino diluídos em 5%, 25% e 30% respectivamente. Testou-se a capacidade de crescimento das microalgas através da injeção controlada de biogás nos cultivos, assim como a purificação do biogás pela cultura de microalgas. Determinou-se a taxa de crescimento celular e biomassa seca dos cultivos de microalgas diariamente. Os melhores resultados obtidos foram com o meio suíno 5% com injeção de biogás, alcançando a concentração celular de $13.257 \times 10^4 (\pm 430) \text{ cel.mL}^{-1}$ e $2,0 (\pm 0,16) \text{ g.L}^{-1}$ de biomassa seca com teor de 26% de lipídeos. O biogás purificado apresentou uma concentração média de 91% de CH_4 . O poder calorífico do biogás aumentou de $5.592 \text{ kcal.m}^{-3}$ para $8.372 \text{ kcal.m}^{-3}$. Com relação à biorremediação, a microalga *Scenedesmus disciformis* foi capaz de remover 99,3% do nitrogênio amoniacal e 99,2% da concentração de fósforo do efluente suíno. Os resultados demonstram o potencial das microalgas para purificar biogás e biorremediar efluentes, diminuindo os custos de produção concomitantemente a produção de biomassa microalgal.

Palavras-Chave: biogás, microalgas, efluentes, biorremediação, *airlift*.

INTRODUÇÃO

A crise energética enfrentada pelo mundo tem sua origem no esgotamento previsível das fontes de energia atualmente disponíveis, podendo ser citadas o petróleo, o gás e o carvão. Em um curto período de tempo, esses recursos produziram grandes concentrações de poluentes, precursores de diversos problemas ambientais enfrentados pela humanidade.

Diante desse cenário, a utilização de fontes renováveis de energia se mostra uma opção promissora para contornar a crise atual. O biogás produzido a partir da biodigestão anaeróbia de resíduos biológicos é uma mistura de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vários hidrocarbonetos menores. Apresenta-se como um potencial combustível para geração de energia e pode ser utilizado com os mesmos padrões do gás natural fóssil quando purificado.

A presença de altas concentrações de CO_2 faz com que o biogás seja mais custoso para ser comprimido e transportado em comparação ao gás natural. Além disso, a captura do CO_2 presente no biogás pode melhorar a eficiência do motor de combustão. Várias estratégias de investigação sobre o sequestro de CO_2 têm sido realizadas, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos.

O CO_2 pode ser biologicamente convertido em matéria orgânica por microrganismos fotossintetizantes, como as microalgas, e essa matéria pode ser transformada em produtos de alto valor agregado como o bioetanol, o biocombustível e os aminoácidos (PULZ e GROSS, 2004; SKJANES *et al.*, 2007). Quando comparadas às plantas terrestres, as microalgas apresentam maiores taxas de fixação de CO_2 (COSTA *et al.*, 2000). A fração lipídica da biomassa de microalgas produzida pode ser extraída e transesterificada para produção de biocombustíveis (MORAIS e COSTA, 2007). Os produtos presentes na biomassa, como proteínas, pigmentos e enzimas, podem ser comercializados com o objetivo de aumentar a viabilidade comercial de tais empreendimentos.

Apesar de todos os avanços tecnológicos nessa área, os custos de produção e de operação dos sistemas de produção de microalgas ainda são muito altos. A combinação da produção de microalgas e remoção de nutrientes de águas residuais se apresenta como alternativa para o crescimento desses organismos, eliminando a necessidade de meios sintéticos, reduzindo os custos de produção, paralelamente ao tratamento de passivos ambientais.

Neste estudo, os perfis de crescimento da microalga cultivada em concentrações de CH_4 e CO_2 foram avaliados, assim como os parâmetros físico-químicos e biológicos do processo. O processo de purificação do biogás foi aplicado com objetivo de aumentar o valor calorífico do gás e sua qualidade. Todos os experimentos foram realizados em ambiente externo e sem controle de temperatura e luminosidade, na cidade de Curitiba - PR.

METODOLOGIA

Neste trabalho foi utilizado um “*mix*” de microalgas com a predominância da espécie *Scenedesmus disciformis*. A manutenção e o repique das cepas, assim como a produção do inóculo, foram realizados em sala de cultivo climatizada.

Os cultivos experimentais foram realizados em escala laboratorial em reator modelo *airlift* com volume de trabalho de 12 L. O sistema foi instalado na parte externa do Núcleo de Pesquisa em Energia Autossustentável – NPDEAS no campus Centro Politécnico na Universidade Federal do Paraná, em ambiente sujeito a

variações climáticas (temperatura, iluminação e foto período). A concentração celular inicial foi da ordem de $400 \times 10^4 \text{ cel. mL}^{-1}$. A homogeneização e a circulação foram realizadas com ar e biogás utilizando compressor da marca *Schulz*, com vazão de 1 L. min^{-1} . Estabeleceu-se o período de 15 dias de cultivo para avaliação dos experimentos.

Para o cultivo das microalgas foram utilizados meios de cultura alternativos provenientes da biodigestão de resíduos suíno, bovino e esgoto sanitário. Para utilização como meio de cultura, os efluentes foram diluídos nos cultivos na proporção de 5% v/v para efluente suíno, 25% v/v para efluente esgoto sanitário e 30% v/v para efluente bovino.

Para a produção de biogás, foi utilizado o biodigestor modular de fluxo ascendente. O biogás produzido diariamente foi coletado na parte superior do reator e armazenado em balão após o pré-tratamento de dessulfurização química. O biogás foi então comprimido para ser utilizado nos experimentos propostos. A determinação dos principais constituintes do biogás foi realizada através do “Kit Biogás” desenvolvido pela *EMBRAPA Suínos e Aves* e a *Alfakit*, segundo método desenvolvido por Kunz e Sulzbach (2007).

Para determinar a capacidade de remoção de CO_2 presente no biogás e sua purificação pelo cultivo de microalgas em fotobiorreator, a cultura de microalgas foi aerada com 100% de biogás a uma taxa de fluxo de 1 L. min^{-1} . Amostras de entrada e saída de biogás foram coletadas para avaliação a cada 30 minutos até saturação total do gás em relação à concentração de dióxido de carbono inicial.

A avaliação dos cultivos foi realizada em função da determinação dos seguintes parâmetros: caracterização da cinética de crescimento, quantificação de biomassa seca, produtividade diária de biomassa seca e determinação de pH. Neste trabalho, após o processo de separação da biomassa de microalgas, o líquido clarificado recuperado, assim como o efluente suíno biodigerido escolhido para o teste de biorremediação, foram submetidos à avaliação de cargas de fosfato, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, DBO e DQO para determinação da biorremediação do efluente conforme metodologia do *Standard Methods*, 2005.

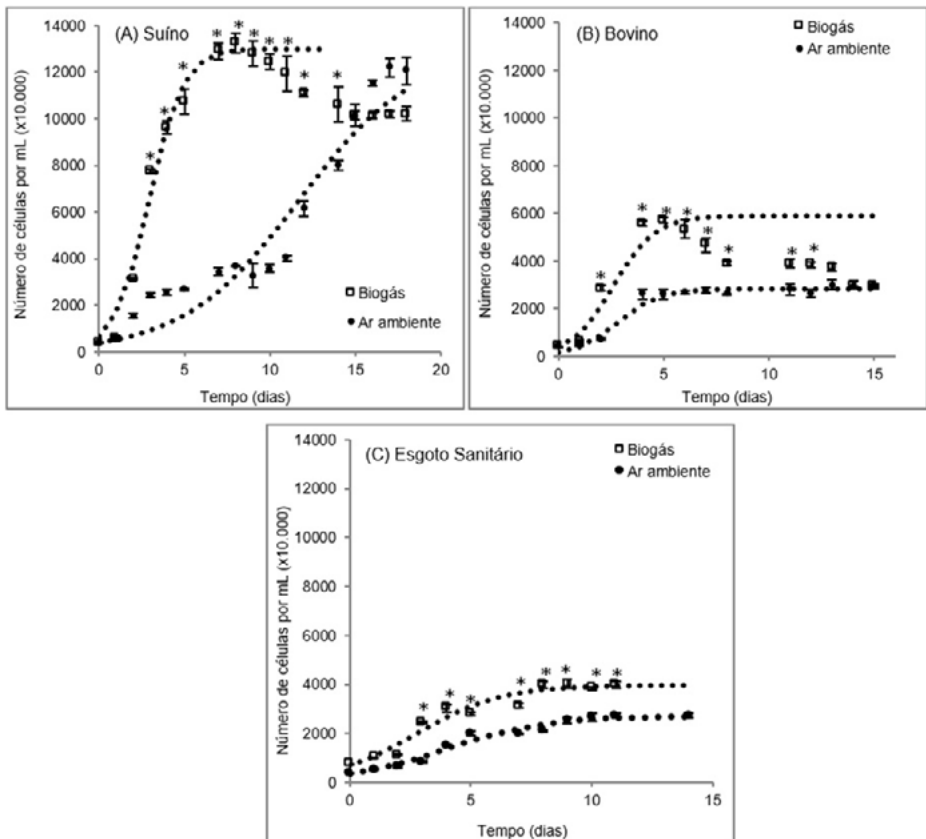
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de crescimento celular do *mix de Scenedesmus disciformis* aerado com a mistura de biogás e ar ambiente em comparação ao cultivo utilizando apenas ar ambiente em diferentes meios de cultivos (suíno, bovino e esgoto sanitário). Os resultados ilustrados demonstram o melhor desempenho da microalga cultivada com injeção de CO_2 proveniente da mistura biogás/ar ambiente em comparação ao crescimento apenas com ar ambiente.

A fase exponencial de crescimento dos cultivos com suplementação de CO₂ proveniente do biogás se deu logo no início do cultivo (2.º dia), demonstrando que a microalga cresceu mais nessa condição em relação aos ensaios que utilizaram apenas ar ambiente. A microalga apresentou maior crescimento celular no meio suíno, seguido do meio bovino e por seguinte o meio esgoto sanitário.

Os crescimentos celulares máximo alcançados nos cultivos aerados com biogás foram de $13.257 \times 10^4 (\pm 430)$ cel.mL⁻¹ no 8.º dia de cultivo no meio suíno, $5.337 \times 10^4 (\pm 400)$ cel.mL⁻¹ no 5º dia de cultivo no meio bovino e $4.020 \times 10^4 (\pm 183)$ cel.mL⁻¹ no 9º dia de cultivo no meio esgoto sanitário.

Figura 1 – Curvas de crescimento celular em diferentes meios de cultivo utilizando ar ambiente e biogás como fonte de carbono, mostrando os ajustes da equação logística (●●●) aos dados. (A) meio suíno; (B) meio bovino; (C) meio esgoto sanitário.

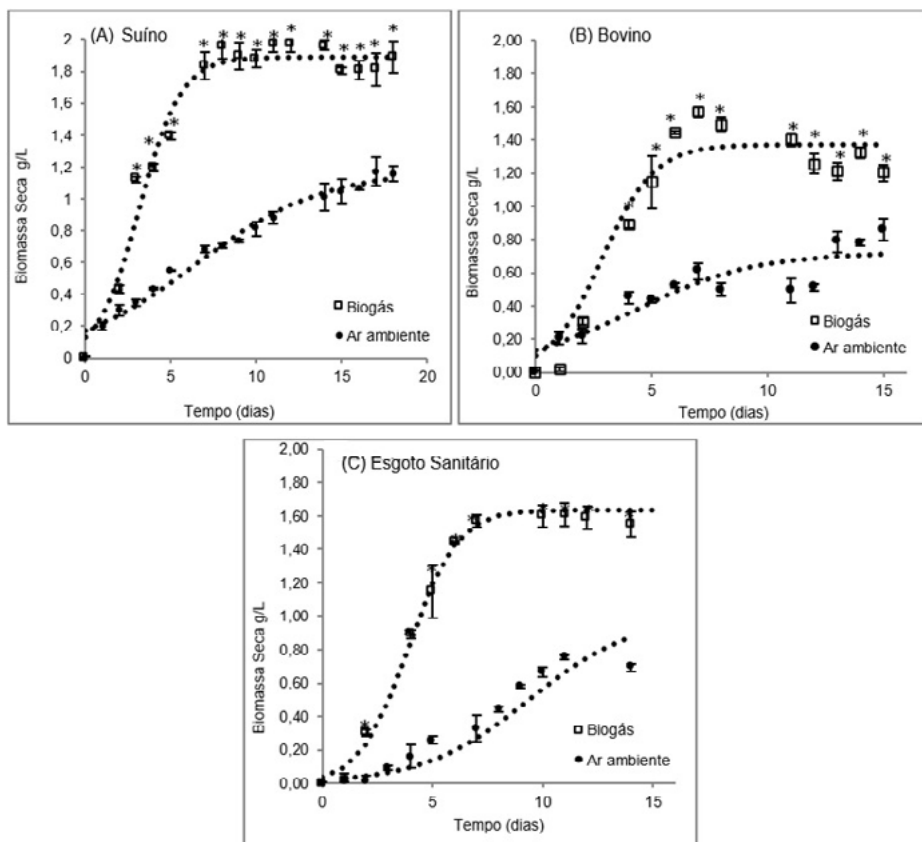


Fonte: O autor (2013).

Comparando os resultados com os controles que foram aerados somente com ar ambiente, percebe-se que a utilização do biogás como fonte extra de carbono interfere diretamente no crescimento da microalga. Tanto nos resultados de divisão celular quanto no aumento da biomassa, verificou-se que a fase inicial dos cultivos foi acelerada indicando a ótima adaptação da microalga às condições impostas e também a dependência do crescimento frente ao CO₂ disponível.

A maior concentração de biomassa alcançada foi obtida no meio suíno aerado com biogás, com concentração máxima de 2,0 (± 0,16) g.L⁻¹ ao 8.º dia de experimento, seguido pelo meio esgoto sanitário que alcançou 1,6 (± 0,17) g.L⁻¹ no 10.º dia e pelo meio bovino com 1,6 (± 0,22) g.L⁻¹ no 7.º dia de cultivo, ambos aerados com biogás (Figura 2).

Figura 2 – Comparação das curvas de biomassa seca em diferentes meios de cultivo utilizando ar ambiente e biogás como fonte de carbono, mostrando os ajustes da equação logística aos dados. (A) meio suíno; (B) meio bovino; (C) meio esgoto sanitário.



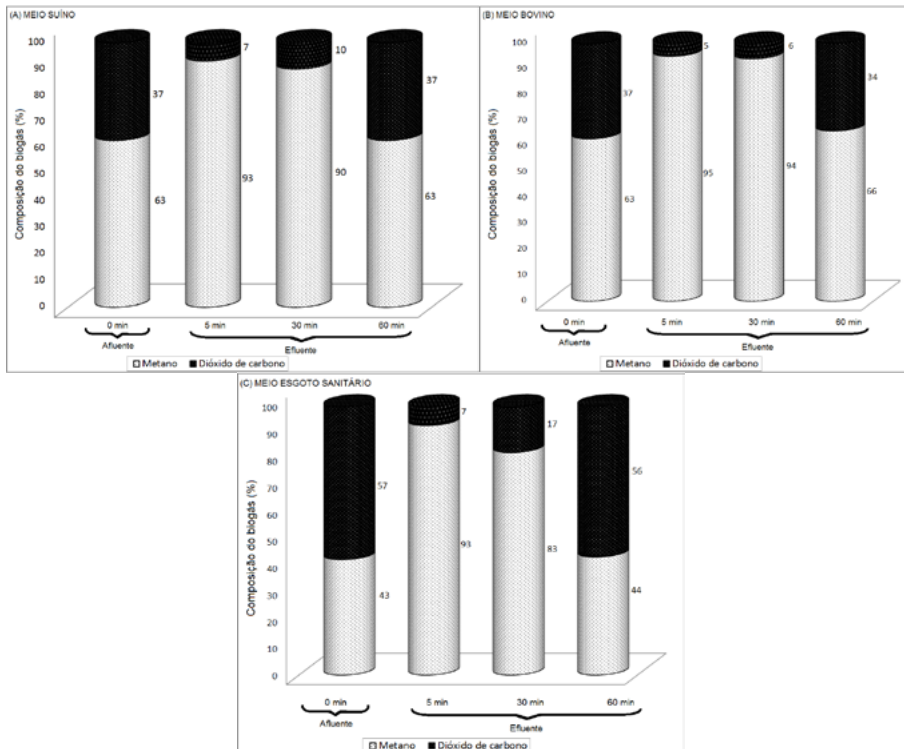
Fonte: O autor (2013).

A suplementação de uma fonte de carbono no sistema aumentou de forma relevante a produtividade em biomassa dos cultivos, demonstrando que a utilização de biogás como fonte de carbono é eficiente. Segundo Mata *et al.* (2010), cerca de 50% da biomassa seca das microalgas é composta por carbono e, na maioria dos casos, todo este carbono é obtido a partir do dióxido de carbono (RICHMOND, 2010). Assim sendo, a microalga *Scenedesmus disciformis* mostrou grande potencial na capacidade de fixação de CO₂.

Purificação de biogás por microalgas

A capacidade de purificação do biogás pelas culturas de microalgas em fotobiorreator *airlift* se mostrou eficiente. A concentração de CH₄ presente no biogás aumentou após 5 minutos de injeção do gás em todos os experimentos realizados, estendendo-se por 30 minutos até a saturação do sistema. Foram detectadas reduções de CO₂ e uma proporção mais elevada de CH₄ após sua passagem pelo fotobiorreator (Figura 3).

Figura 3 - Purificação de biogás em cultivo foto autotrófico de microalgas. (A) meio suíno, (B) meio bovino (C) meio esgoto sanitário.

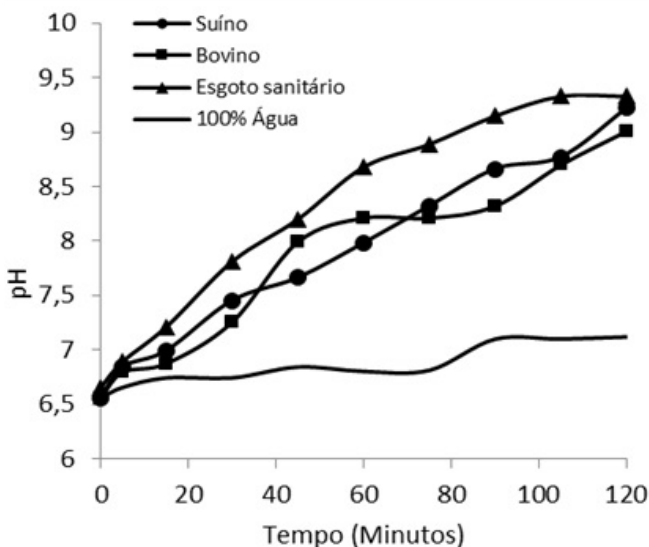


Fonte: O autor (2013).

Os resultados da remoção de CO₂ demonstram a eficiência na remoção de CO₂ no sistema num período de 30 minutos, ocorrendo a redução na capacidade de eliminação de carbono inorgânico após esse tempo. Nesse sentido, o aumento da escala se apresenta como saída para se atingirem níveis maiores de purificação e de tempo de operação.

Dentre os métodos com a finalidade de purificar o biogás, a absorção por lavagem de gás é o que mais se assemelha ao processo realizado neste trabalho, pois utiliza a água como um absorvente do CO₂, que é descartado após o processo de purificação. Nesse trabalho, o sistema biológico de purificação de biogás tem como foco a fixação instantânea do CO₂. Para ter a confirmação do consumo de CO₂ pelas microalgas nos ensaios realizados, foram feitas medições do pH a cada 10 minutos após o processo de purificação (Figura 4).

Figura 4 - Comportamento do pH após a purificação do biogás por cultivo de microalgas em diferentes meios de cultivo.



Fonte: O autor (2013).

Conforme a Figura 4, percebe-se o aumento do pH durante 120 minutos nos cultivos com microalgas, alcançando o pH=9,0 depois deste período. Por outro lado, na ausência de microalgas no sistema o pH não apresentou alteração. A recuperação do pH após a purificação se deve ao fato de que o CO₂ dissolvido no cultivo foi utilizado pelas células de microalgas para o crescimento por meio da fotossíntese.

Segundo NOGUEIRA (1986), o poder calorífico do biogás é dependente da concentração de metano no gás. Frequentemente, o valor para o biogás com 60%

de metano é de $5.500 \text{ kcal.m}^{-3}$. Entretanto, após os processos de purificação, o valor pode se aproximar ao do metano puro, ou seja, $9.000 \text{ kcal.m}^{-3}$.

O valor calorífico do biogás foi estimado tendo em conta a percentagem de metano existente no biogás. Em se tratando do poder calorífico, o biogás *in natura* apresentou uma concentração média de 61% de CH_4 com poder calorífico de $5.592 \text{ kcal.m}^{-3}$, enquanto o biogás purificado apresentou uma concentração média de 91% de CH_4 com poder calorífico de $8.372 \text{ kcal.m}^{-3}$.

A Tabela 1 apresenta as características do biogás antes e depois da purificação com cultivos de microalgas.

Tabela 1 – Características do biogás antes e depois da purificação.

Meio de cultura utilizado	Efluente suíno			Efluente bovino			Efluente esgoto sanitário		
Tempo de purificação (minutos)	5	30	60	5	30	60	5	30	60
% Afluente de CO_2	37	37	37	37	37	37	43	43	43
% Efluente de CO_2	7	10	37	5	6	34	7	17	56
% Eficiência de remoção de CO_2	82	77	9	86	84	7	88	71	1
% Afluente de CH_4	63	63	63	63	63	63	57	57	57
% Efluente de CH_4	93	90	63	95	94	66	93	83	4
% Eficiência de enriquecimento de CH_4	82	77	9	86	84	7	88	71	1
Valor calorífico do biogás “in natura” (kcal.m^{-3})	5775	5775	5775	5775	5775	5775	5225	5225	5225
Valor calorífico do biogás purificado (kcal.m^{-3})	8525	8525	5775	8708	8616	6050	8525	7608	4033
Ácido sulfídrico (ppm)	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100

Observou-se um aumento médio do poder calorífico de $2.780 \text{ kcal.m}^{-3}$, o que representa um aumento de aproximadamente 33% no poder calorífico do biogás após purificação com cultivos de microalgas, aproximando-se do valor calorífico do metano puro. Desta forma, o sistema utilizado foi capaz de capturar o CO_2 presente no biogás, alcançando elevado nível no desempenho de purificação do biogás.

Biorremediação de efluentes

Os resultados experimentais obtidos confirmam que a espécie de microalga *Scenedesmus disciformis* pode contribuir ao processo de biorremediação de efluentes. Os valores médios da concentração de Fósforo, Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-) e Nitrogênio amoniacal (NH_3) no início e no final dos experimentos com a microalga *Scenedesmus disciformis* estão representados na Tabela 2. Para a determinação da biorremediação foi escolhido o cultivo em meio suíno com injeção de biogás, o qual apresentou maior produtividade em biomassa.

Tabela 2 –Biorremediação de efluente suíno após separação da biomassa de microalgas.

Nutrientes	Efluente Suíno 5% + Biogás (mg.L^{-1})		
	Quantidade Inicial	Quantidade Após o Cultivo	Remoção de Nutrientes (%)
Fósforo	5	<0,04	99,2
Nitrato (NO_3^-)	<0,125	0,19	---
Nitrito (NO_2^-)	<0,025	<0,01	60
Nitrogênio amoniacal (NH_3)	144	<1,00	99,3

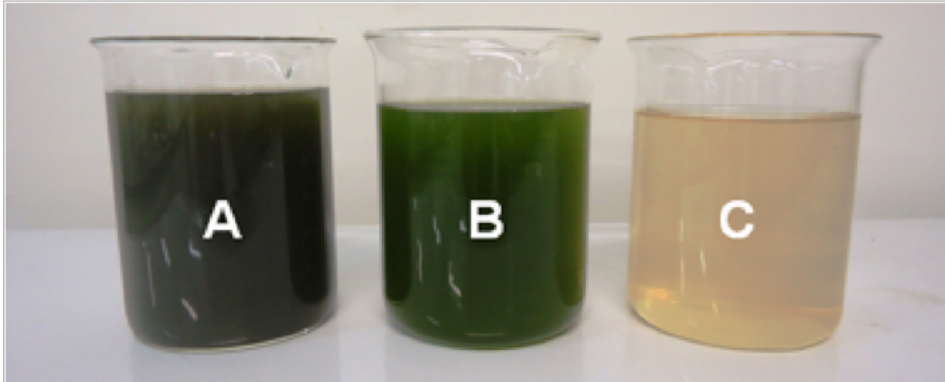
Fonte: O autor (2013).

Com a aplicação da biorremediação utilizando a microalga *Scenedesmus disciformis*, pôde-se observar uma eficiente remoção de nutrientes do efluente, chegando a 99,3% (143 mg.L^{-1}) de NH_3 ; 99,2% ($4,96 \text{ mg.L}^{-1}$) de Fósforo; 60% ($0,015 \text{ mg.L}^{-1}$) de NO_2^- . Assim, a utilização deste processo se mostrou eficiente para amenizar a poluição causada no ambiente pelo efluente, enquadrando-se aos padrões requeridos pela Resolução CONAMA n.º 430/2011, que complementa a Resolução CONAMA n.º 357/2005.

Além da concentração de nutrientes, avaliou-se a redução da DBO e da DQO do efluente após a recuperação das microalgas ao final do cultivo. De acordo com os resultados, houve uma redução de 96% da DBO (628 mg.L^{-1} para $23,3 \text{ mg.L}^{-1}$) e 91% da DQO (1262 mg.L^{-1} para 132 mg.L^{-1}).

A Figura 5 apresenta o aspecto da turbidez do efluente antes e depois do cultivo com microalgas. Percebe-se claramente uma grande redução na turbidez indicando a eficiência do processo de tratamento de efluentes com as microalgas.

Figura 5 – Aspecto da turbidez do efluente antes e depois do cultivo com microalgas. (A) efluente suíno + microalgas; (B) cultivo de microalgas 15 dias, (C) efluente final após recuperação da biomassa de microalgas do cultivo.



Fonte: O autor (2013).

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, o sistema biológico utilizando a microalga *Scenedesmus disciformis* foi capaz de purificar o biogás. O biogás purificado apresentou uma concentração média de 91% de CH_4 com poder calorífico de $8.372 \text{ kcal.m}^{-3}$. Os ensaios realizados com injeção de biogás apresentaram os resultados mais satisfatórios em relação à densidade celular e biomassa seca produzida. O crescimento celular máximo alcançado foi de $13.257 \times 10^4 (\pm 430) \text{ cel.mL}^{-1}$ no 8.º dia de cultivo no meio suíno. A maior concentração de biomassa foi obtida no meio suíno com suplementação de dióxido de carbono, com concentração máxima de $2,0 (\pm 0,16) \text{ g.L}^{-1}$ ao 11.º dia de experimento. Foi possível observar eficiente remoção de nutrientes do efluente suíno por parte da microalga *Scenedesmus disciformis*, chegando a remover 99,3% de NH_3 ; 99,2% de Fósforo e 60% de NO_2^- . A utilização deste processo permite amenizar a poluição causada no ambiente pelo efluente, enquadrando-se aos padrões requeridos pela Resolução CONAMA n.º 430/2011.

Para a continuação deste trabalho apresentam-se as seguintes sugestões: escalonamento da purificação de biogás para foto biorreatores de maior volume; exploração de subprodutos de interesse, como pigmentos e proteínas das microalgas; testar o CO_2 proveniente dos processos de combustão como fonte de carbono, a fim de diminuir custos nos cultivos.

REFERÊNCIAS

- COSTA, J. A. V.; LINDE G. A.; ATALA, D. I. P. Modelling of growth conditions for cyanobacterium *Spirulina platensis* in microcosms. *World J Microbiol/Biotechnol*; 2000.16:15–8.
- KUNZ, A.; SULZBACH, A. Kit biogásportátil. Concórdia: EMBRAPA – CNPSA, 2007. 2 p. Disponível em: http://www.cnpsa.mbrapa.br/down.php?tipo=publicacoes&cod_publicacao=1068. Acesso em 20/02/2013.
- NOGUEIRA, L. A. H. Biodigestão a Alternativa Energética. Editora Nobel, São Paulo. 1986. 93p.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010. v. 14, n. 1, p. 217-232.
- MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V.; Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina* sp. And *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. *Journal of Biotechnology*, 2007. v. 129, p. 439-445.
- PULZ, O.; GROSS, W. Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology Biotechnology*, 2004. v.65, p.635-648.
- Resolução CONAMA n.º 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 053, p. 58-63, 18 mar. 2005.
- Resolução CONAMA n.º 430 de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 mai. 2011.
- RICHMOND, A. (Ed.). *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. John Wiley & Sons, 2008.
- STANDARD METHODS. *For the Examination of Water and Wastewater*, 21.^a ed. 2005
- SKJANES, K.; LINDBLAD, P.; MULLER, J. BiOCO₂ – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO₂ while producing H₂ and high value products. *Biomolecular Engineering*, v. 24, p. 405-413, 2007.