



REMOÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO DO BIOGÁS DA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA DE DEJETOS DE SUÍNOS UTILIZANDO ÓXIDO DE FERRO, HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARVÃO VEGETAL

Neiton Silva Machado¹, Jadir Nogueira da Silva², Marcus Vinícius Moraes de Oliveira³, José Márcio Costa⁴ & Alisson Carraro Borges⁵

RESUMO: O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e analisar um sistema, de baixo custo, de filtração de biogás produzido na fermentação anaeróbia de dejetos de suínos. A avaliação foi feita por meio da eficiência de remoção do H₂S e CO₂, das características físicas e químicas do dejetos, da eficiência do biodigestor em reduzir a carga orgânica. Os tratamentos foram: filtração via úmida (0,1 m³ de H₂O mais 20 kg de Ca(OH)₂ e 10 kg de carvão vegetal); filtração via seca (50 kg de arame liso recozido número 6 e 10 kg de carvão vegetal); filtração em série (filtração via úmida seguido da filtração via seca). O biogás para análise foi coletado antes e após os filtros, armazenado em bolsas de polivinil nylon e analisado por meio de cromatografia gasosa. Os filtros funcionaram aproximadamente 300 horas em cada tratamento com vazão média de biogás de 12,0 m³.h⁻¹. Os parâmetros utilizados na caracterização dos dejetos foram: demanda química de oxigênio; pH; sólidos totais; sólidos fixos; sólidos voláteis; alcalinidade medida como bicarbonato; ácidos voláteis totais; sulfato; nitrogênio total; potássio total e fósforo total. Por meio dos resultados encontrados verificou-se que o rendimento do biodigestor em remover a carga orgânica foi de aproximadamente 68,0%; e que o tratamento em série foi o que melhor removeu o H₂S (53,5%).

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, filtração, sulfeto, odores, anaerobiose.

REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM ANAEROBIC BIOGAS OF SWINE MANURE USING IRON OXIDE, CALCIUM HYDROXIDE, AND CHARCOAL

ABSTRACT: This study objective was to develop and analyze a low cost filtering system of anaerobic biogas from swine manure. There were evaluated: the H₂S removal efficiency, the physical and chemical wastes, the efficiency of the digester to remove the organic load. The treatments were: wet filtration (0.1 m³ of H₂O plus 20 kg of Ca(OH)₂ and 10 kg of charcoal); dry filtration (50 kg of smooth wire annealed n°6 and 10 kg of charcoal); filter in series (wet filtration followed by dry filtering). The biogas was collected before and after the filtration, stored in bags of nylon and polyvinyl, and analyzed by a gas chromatography. The filters worked Each filtration was done for 300 hours in each treatment with an average flow of 12.0 m³ h⁻¹. The parameters used in waste characterization were: chemical oxygen demand, pH, total solids, fixed solids, volatile solids, alkalinity measured as bicarbonate, total volatile acids, sulfate, total nitrogen, total potassium, and total phosphorus. The results indicate that the digester organic load removal yield was approximately 68.0%, the filter in series was the best H₂S removal treatment (53.5%).

KEYWORDS: Biogas, filtration, sulfide, odor, anaerobic.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a digestão anaeróbia tornou-se uma escolha importante para o tratamento de resíduos orgânicos em todo o mundo. A opção é bem adequada para diversos resíduos orgânicos biodegradáveis com elevado teor de água (mais de 80%), obtendo-se biogás rico em metano para a produção de energia renovável (ZUPANČIČ; GRILC, 2012). A utilização de biodigestores para tratamento de dejetos em granjas de suínos é uma realidade atual no Brasil, uma vez que possibilita o produtor obter reduções certificadas de emissão (RCEs), também conhecidas como crédito de

carbono. Entretanto, o biogás gerado na fermentação anaeróbia dos dejetos contém alguns contaminantes tais como: água, hidrocarbonetos, uréia, siloxina, nitrogênio, dióxido de carbono e enxofre na forma de gás sulfídrico (H₂S), que é um gás com odor fétido, tóxico e corrosivo, que danifica os equipamentos e aumenta os custos com a manutenção e substituição dos mesmos.

Atualmente, no Brasil são poucas as alternativas de baixo custo para purificação de biogás disponível no mercado. O desenvolvimento de tecnologias e, ou processos para prover o seu aproveitamento podem contribuir com a disseminação de seu uso, além de ser uma alternativa interessante para empresas que queiram produzir e difundir sistemas de purificação de biogás. Em geral, a produção de H₂S em sistemas anaeróbios de tratamento de dejetos é um processo considerado

¹ Universidade Federal do Vale do São Francisco. E-mail: neiton.machado@univasf.edu.br

^{2, 4} e ⁵ Universidade Federal de Viçosa. E-mails: jadir@ufv.br; jcosta@ufv.br; borges@ufv.br

³ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. E-mail: marvin_moroli@yahoo.com.br

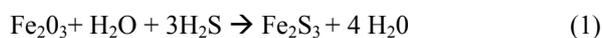
indesejado, dado que sua produção causa uma série de problemas, como toxicidade (O'FLAHERTY; COLLERAN, 2000), corrosão (VINCKE et al, 2001), emissão de compostos odorantes (LENS; KUENEN, 2001), aumento da DQO no efluente líquido, bem como reduz a qualidade e a quantidade de biogás (LENS et al. 1998), entretanto, na degradação anaeróbia do dejetos bruto contendo enxofre a geração de H₂S é um processo inevitável, pois muitos dos compostos intermediários são utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) como substrato (CHERNICHARO, 2007).

Tippayawong e Thanompongchart (2010) trabalhando na melhoria da qualidade do biogás por meio da remoção simultânea de CO₂ e H₂S em um reator de coluna, utilizando soluções aquosas de hidróxido de sódio [NaOH], hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] e mono-etanolamina [MEA] em fluxo contracorrente ao biogás, concluíram que as soluções foram eficazes em reagir com o CO₂ do biogás, com eficiência de remoção mais de 90%. O H₂S foi removido para limite inferior a detecção. A Saturação foi alcançada em cerca de 50 min para o Ca(OH)₂, e 100 min para NaOH e MEA, respectivamente. Hernández et al (2011) ao avaliarem a remoção de enxofre e compostos halogenados do biogás de aterro sanitário por meio de técnicas de adsorção utilizando seis adsorventes comerciais concluiu que nenhum dos adsorventes atualmente disponíveis no mercado pode reduzir, por si só, as concentrações de enxofre e dos compostos halogêneos a níveis ideais para utilização do biogás em células de combustível de carbonato fundido. Embora, os autores afirmam que uma eficaz solução poderia ser proposta apenas para o caso de dessulfurização, ou seja, remoção do H₂S. Lin, et al. (2013) avaliando a eficiência de remoção do H₂S do biogás da fermentação anaeróbica de dejetos de bovinos, por meio de processo químico biológico, em escala piloto, concluíram que para uma concentração média de H₂S de 3542 ppm na entrada e tempo de retenção do biogás no filtro de 288 segundos a eficiência de remoção foi de 95%. Ademais, os autores afirmam que o processo químico-biológicos é um sistema viável para a purificação de biogás.

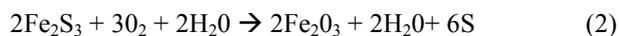
Pipatmanomai et al. (2009) realizaram avaliação econômica do uso de biogás para produção de eletricidade com e sem sistema de remoção de H₂S, por meio de carvão ativado impregnado com 2% de iodeto de potássio, em pequenas explorações suínicas na Tailândia, concluíram que a eficiência de remoção de H₂S pode chegar a 100% com adsorção de 0,062 kg de H₂S/kg do adsorvente. Cervi, et al. (2010) avaliaram a viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granjas suínicas no Brasil, para geração de energia elétrica, concluíram que são gerados excedentes de biogás e de energia elétrica, que não são aproveitados no sistema biointegrado. Assim, é necessário analisar as alternativas para a utilização deste excedente bem como sua viabilidade técnica e econômica. Este estudo demonstrou que o sistema de produção de biogás é potencialmente viável do ponto de vista econômico, mas depende diretamente do dimensionamento técnico da

demanda de energia elétrica. Ademais, Martins e Oliveira (2011) ao realizar a análise econômica da geração de energia elétrica a partir do biogás na suinocultura concluíram que há viabilidade econômica e que é mais vantajoso, o uso desta energia na propriedade rural, substituindo ou reduzindo a aquisição da energia elétrica distribuída pela concessionária. Estes afirmam que o aumento da demanda de energia elétrica na propriedade aumenta o Valor Presente Líquido e diminui o tempo de retorno do investimento.

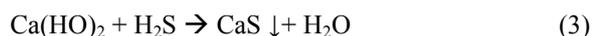
Neste contexto, o uso de arame liso recozido nº18 como enchimento de filtros para remoção do H₂S do biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos é visto como uma alternativa bastante interessante, pelo fato de ser um produto facilmente encontrado comercialmente e de custo relativamente baixo. O óxido de ferro, em contato com o H₂S, reage e transforma-se em sulfeto de ferro, conforme a Equação 1.



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 2.



Outro componente facilmente encontrado no mercado, e que possui capacidade de reagir com H₂S, é o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂, também conhecido como cal hidratada. Sua reação com o H₂S resulta em sulfeto de cálcio e água (Equação 3).



O sulfeto de cálcio pode ser oxidado a sulfato de cálcio e usado na agricultura. Diante das opções de remoção do ácido sulfídrico do biogás, o método mais indicado está atrelado aos custos de instalação, facilidade de obtenção, manutenção e operação, além da eficiência de remoção. Nesta ótica, tanto o arame liso recozido nº6 quanto o hidróxido de cálcio (cal hidratada) destacam-se, principalmente no que diz respeito ao custo e facilidade de obtenção. Dias, et al. (2013) estudando a viabilidade econômica do uso do biogás proveniente da suinocultura, em substituição a fontes externas de energia concluiu que aperfeiçoar o uso dessa importante fonte de energia renovável, constituindo assim, foco de novos estudos. Além de que, Quadros, et al. (2015) analisando economicamente biodigestores para aproveitamento dos dejetos da caprinocultura na agricultura familiar nordestina concluíram que difundir meios de financiamento de biodigestores, sejam reembolsáveis, ou a fundo perdido em condições de extrema pobreza, pode-se constituir na revolução energética no campo.

Diante do exposto o objetivo geral desta pesquisa foi construir um sistema de purificação do biogás oriundo da

fermentação anaeróbia de dejetos de suínos e avaliar a viabilidade técnica da utilização de três processos físico-químicos de baixo custo, para remoção do H₂S contido no biogás, com vista, a utilização em motores de combustão interna para geração de energia elétrica. A eficiência do biodigestor em remover a carga orgânica, o desempenho e as condições de funcionamento do sistema de purificação de biogás desenvolvido também foram avaliados.

2 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 tubular e alimentação contínua “Plug-Flow”. A suinocultura é composta por um plantel de 500 matrizes. O biodigestor tem produção de biogás de 800 m³dia⁻¹, para fins de tratamento de resíduos e geração de créditos de carbono.

O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos e 15 coletas por tratamento. Os tratamentos foram:

Tratamento 1: Filtragem via úmida (FVU) utilizando-se 0,1 m³ de água mais 20 kg de hidróxido de cálcio (cal hidratada) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;

Tratamento 2: Testemunha - queima do biogás bruto (Bb);

Tratamento 3: Filtragem via seca (FVS) utilizando-se 50 kg de arame liso recozido nº6 (aproximadamente 3.000 metros) e 10 kg de carvão vegetal como materiais de recheio do filtro;

Tratamento 4: Filtragem em série (FS): via úmida com hidróxido de cálcio seguida da via seca com arame liso recozido nº18 e carvão vegetal, nas mesmas proporções.

1.1. 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 0,1 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento. Os tubos foram vedados com tampões de PVC e silicone e interligados com mangueiras e registros.

Na bancada foram coletadas amostras do biogás antes e depois dos filtros em intervalos de uma hora, por um período de 8 horas seguidas, durante 5 dias, ou seja foram coletadas 40 amostras para cada teste. Juntamente com as amostras do biogás registrava-se a temperatura e umidade relativa local e a vazão do biogás. Os equipamentos utilizados foram um termo-higrometro digital e um medidor de gás G0.6 LAO.

1.2. Construção dos filtros

Após o dimensionamento dos filtros por meio dos dados coletados na bancada de teste canalizou-se o biogás do biodigestor até o local onde os filtros foram instalados. Utilizou-se tubos de PVC de 40 mm de diâmetro e a cada 200 m instalou-se um dreno para retirada da água que condensava no interior da tubulação.

Realizou-se a automação da alimentação dos filtros por meio de 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 3 mmca. A segunda válvula abria quando a pressão da lona do biodigestor alcançava 12 mmca, liberando o fluxo de biogás para o queimador da propriedade, e fechava quando a pressão era inferior a 10 mmca conforme ilustrado na Figura 1.

Na saída da tubulação do biodigestor foi instalado um medidor de fluxo e após as válvulas solenóides foi acoplado um compressor CRO592 com vazão de 2,8 m³.min⁻¹, para aumentar a pressão do biogás na rede de alimentação do filtro para 2,5 mca.

O sistema de filtragem real foi construído com dois tambores plástico com volume útil de 0,15 m³ e diâmetro interno de 0,60 m interligados por meio de tubos e registros de PVC de 0,5 m de diâmetro (Figura 1).

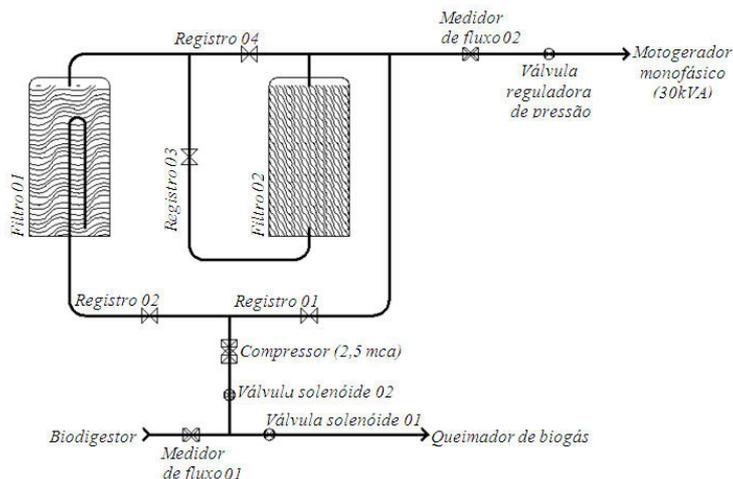


Figura 1 - Esquema de ligação do sistema de filtragem.

Na filtragem via seca utilizou-se apenas o primeiro tambor (filtro 01) preenchido com 50 kg de arame liso recozido nº6 para remoção do H_2S e 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás.

Na filtragem via úmida utilizou-se os dois tambores sendo que o primeiro tambor (Filtro 01) foi preenchido com 20 kg de cal hidratada mais $0,1m^3$ de água, constituindo assim a calda de hidróxido de cálcio para remoção do H_2S , e o segundo tambor (filtro 02) foi preenchido com 10 kg de carvão vegetal para remoção da umidade do biogás.

Na filtragem em série a seqüência de purificação inicializou-se pelo filtro com calda de hidróxido de cálcio (filtro 01), seguido do filtro com arame liso recozido nº6 e carvão vegetal (filtro 02).

Nos tratamentos com hidróxido de cálcio, foi instalado um sistema de agitação, por meio do borbulhamento do biogás na calda de hidróxido de cálcio para melhorar a cinética da reação e evitar a sedimentação.

O tempo de efetividade dos filtros foi monitorado diariamente para determinação da vida útil. Para tal, a concentração de CH_4 , CO_2 e H_2S na entrada e saída dos filtros foi monitorada a cada 20 h de funcionamento, por um período de aproximadamente 300 h, totalizando assim 15 coletas para cada tratamento.

Todas as amostras do biogás foram coletadas e armazenadas em bolsas plásticas de polivinil nylon e analisadas no cromatógrafo a gás, 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.

A quantidade de biogás que passou pelos filtros, em ambos os tratamentos, foi controlada por registros de esfera e quantificada por meio de um medidor de fluxo com precisão de $0,001 m^3$, da marca Techmeter, modelo

Delta G40, tipo 2040/65 (vazão mínima de $3m^3h^{-1}$ e vazão máxima de $65 m^3h^{-1}$ e pressão máxima de trabalho de 1200 kPa). A temperatura do biogás foi medida por meio de sonda termométrica tipo K.

1.3. Caracterização físico-química dos dejetos

Os parâmetros analisados para caracterização dos dejetos foram: sólidos totais (ST); sólidos fixos totais (SFT); sólidos voláteis totais (SVT); demanda química de oxigênio (DQO); sulfato; nitrogênio total; potássio total; fósforo total; alcalinidade a bicarbonato e ácidos voláteis totais.

Os parâmetros foram avaliados de acordo com o preconizado pela (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 saída do biodigestor, a cada 15 dias.

1.4. Avaliação do rendimento do biodigestor

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 total.

1.5. Análise dos dados

A composição média do biogás na entrada e saída do sistema de filtragem foi avaliado por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de média. Utilizou-se o teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade.

A eficiência do biodigestor em remover a carga orgânica e os parâmetros físicoquímicos dos dejetos foram avaliados por meio de estatística descritiva (coeficiente de variação).

A eficiência do sistema de filtragem foi avaliada por meio de regressão não linear. Foram ajustados os modelos Weibull 4 parâmetros (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), Gaussian 3 parâmetros

(**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e Log Normal 3 parâmetros (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), aos dados de remoção de H₂S e CO₂ em função do tempo de funcionamento dos filtros

$$[H_2S]_{\%} \text{ ou } [CO_2]_{\%} = A \cdot \left(\frac{C-1}{C}\right)^{\frac{1-C}{C}} \cdot \left| \frac{T-T_0}{B} + \left(\frac{C-1}{C}\right)^{\frac{1}{C}} \right|^{C-1} \cdot e^{-\left| \frac{T-T_0}{B} + \left(\frac{C-1}{C}\right)^{\frac{1}{C}} \right|^C} + \left(\frac{C-1}{C}\right) \quad (4)$$

$$[H_2S]_{\%} \text{ ou } [CO_2]_{\%} = A \cdot \text{EXP} \left\{ -0,5 \cdot \left[\frac{(T-T_0)^2}{B} \right] \right\} \quad (5)$$

$$[H_2S]_{\%} \text{ ou } [CO_2]_{\%} = \frac{A \cdot \text{EXP} \left\{ -0,5 \cdot \left[\frac{\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^2}{B} \right] \right\}}{T} \quad (6)$$

Em que:

[H₂S]_% = Remoção do gás H₂S, em %;

[CO₂]_% = Remoção do gás CO₂, em %;

T = Tempo de funcionamento do filtro, em horas;

T₀ = Tempo que ocorre a remoção máxima, em horas;

A = Remoção máxima estimada, em %;

B = Parâmetro de escala.

C = Parâmetro de forma.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.6. Testes preliminares para caracterização inicial do biogás e dimensionamento do sistema de filtragem

Observou-se que a produção média de biogás foi próxima de 800 m³d⁻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 m³, totalizando um volume acumulado ao final de 42 dias de 33.272 m³ (

Figura 2).

Verificou-se que não houve variação expressiva das concentrações (v/v) dos gases ao longo do dia, pois a concentração do CH₄ variou entre 75 e 77%, a do CO₂ de 20 a 23%, e a do H₂S, de 2,2 a 2,5% do volume de biogás gerado para uma variação de temperatura ambiente local de 27 a 35 °C. Com isso, inferiu-se que a temperatura ambiente apresentou pouca influência na

concentração dos gases constituintes do biogás; fato este, justificado pelo grande volume de biogás armazenado no gasômetro do biodigestor e pelo intervalo entre as coletas ter sido durante um horário que houve pouca amplitude térmica (Figura 3).

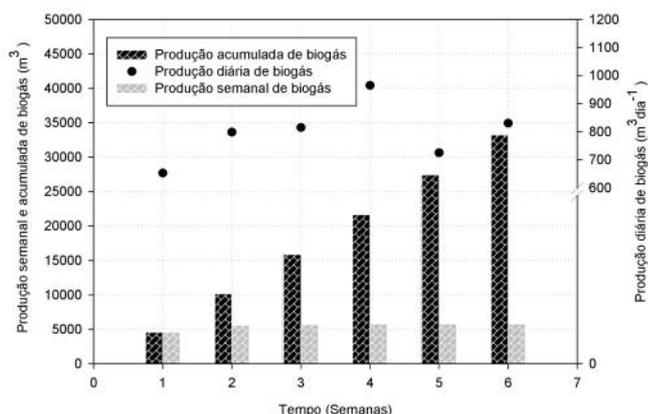


Figura 2 - Produção de biogás registrada durante o período dos testes preliminares.

verificação da variação da concentração do H_2S e demais gases constituintes do biogás na entrada do filtro, antes mesmo que os filtros reais fossem construídos. Isto porque se houvesse uma grande variação na concentração do H_2S 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 para efetuar os testes de longa duração. O tempo de filtragem de longa duração foi estipulado em 300 horas em função do tempo da troca de óleo do motor gerador, tempo este recomendado pelo fabricante.

1.7. Teste de longa duração do sistema de filtragem

Dado início aos testes de filtragem de longa duração, ou seja, os testes de 300 horas manteve-se o sistema funcionando, da forma mais precisa e exata possível. Verificou-se uma pequena diferença na vazão média do biogás entre o primeiro tratamento e os demais (

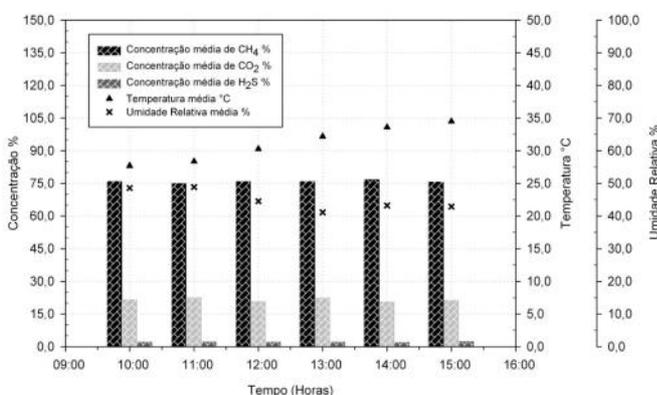


Figura 3 - Variação da composição média do biogás, temperatura e umidade relativa ao longo do dia.

A análise dos resultados apresentados na Figura 3 foi realizada antes da montagem dos filtros de longa duração (300 horas), uma vez que houve a necessidade de

Tabela 1). Fato este explicado pela mudança de local do compressor de biogás e a adição de uma válvula

reguladora de pressão após os filtros para melhorar o funcionamento do motogerador.

Tabela 1 - Tempo de funcionamento, volume consumido e fluxo médio do biogás, nos sistemas de filtragem.

Tratamentos	Tempo real de funcionamento (h)	Volume do biogás consumido (m³)	Massa do biogás consumido (kg)	Vazão média	
				(m³ h⁻¹)	(kg h⁻¹)
FVU	302,6	3474,1	3176,1	11,5	10,5
Bb	315,3	3825,5	3497,4	12,1	11,1
FVS	274,8	3425,3	3131,5	12,5	11,4
FS	92,6	1141,6	1043,7	12,3	11,3

Sendo: Massa específica do biogás 0,914 kg.m⁻¹; Massa específica do metano 0,650 kg m⁻³ a temperatura de 27 °C e pressão de 1 atm. FVU = Filtragem via úmida; Bb = Biogás bruto (testemunha); FVS = Filtragem via seca; FS = Filtragem em série.

O tempo de funcionamento do filtro do tratamento FS foi inferior ao estimado de 300 horas e o volume acumulado de biogás que passou pelo mesmo foi menor que 3.400 m³. Entretanto, isto não comprometeu a avaliação do desempenho deste sistema de filtragem, pois, o mesmo, já apresentava remoção de H₂S inferior a 10% da concentração de entrada, antes mesmo de completar às

Tabela 2). De acordo com a classificação sugerida por 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%.

90 horas de funcionamento, ou seja, o filtro já estava saturado.

Observa-se que houve um acréscimo na concentração de CH₄ após a filtragem nos tratamentos FVU e FS, e que o coeficiente de variação para este parâmetro, em ambos os tratamentos, tanto na entrada como na saída, apresentaram valores inferior a 10 (

A concentração de H₂S na saída dos sistemas de filtragem que utilizaram hidróxido de cálcio na composição do recheio do filtro (FVU e FS) diferiu-se da testemunha ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste Duncan, já o Tratamento FVS que utilizou arame liso recozido nº6 como recheio do filtro não diferiu da testemunha.

Tabela 2 - Composição média do biogás na entrada e saída dos sistemas de filtragem.

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
FVU	Média	87,0a	10,5b	2,5a	91,0a	7,2a	1,7a
	CV (%)	3,5	25,8	17,6	5,3	55,2	52,3
Bb	Média	87,4a	10,2b	2,5a	87,4ab	10,2ab	2,5b
	CV (%)	1,6	12,0	12,5	1,6	12,0	12,5
FVS	Média	83,4b	14,1a	2,5a	84,5b	13,5b	1,9ab
	CV (%)	3,5	20,2	5,9	5,8	33,5	27,6
FS	Média	86,4a	11,0b	2,6a	89,2a	9,1a	1,7a
	CV (%)	0,5	3,5	6,1	1,2	9,0	24,2

Sendo: CV = Coeficiente de Variação; FVU = Filtragem via úmida; Bb = Biogás bruto (testemunha); FVS = Filtragem via seca; FS = Filtragem em série. * Médias seguidas de mesma letra na coluna não apresentam diferença estatística significativa pelo teste Duncan a 5% de probabilidade.

O acréscimo na concentração de CH₄ na saída do sistema de filtragem pode ser explicado quando se observa o que

Tabela 2 que a concentração de CO₂ na saída dos sistemas de filtragem, que utilizavam calda de hidróxido de cálcio no recheio dos filtros, (Tratamento FVU e FS) apresentou reduções, devido ao fato do CO₂ ser solúvel em água, ou seja, o borbulhamento do biogás em solução aquosa de hidróxido de cálcio fez com que o CO₂ fosse retido. Desta forma, ao reduzir a concentração de CO₂, houve o aumento da concentração de CH₄ na mistura do biogás, melhorando o poder calorífico do mesmo.

O fato do coeficiente de variação da concentração de CO₂ na saída do filtro do tratamento FVU 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 CO₂ no volume de água, que ao longo do tempo foi

ocorreu com a concentração de CO₂ na entrada e saída dos respectivos tratamentos. Verifica-se por meio da diminuindo, evidenciando assim uma grande diferença nos valores de concentração de CO₂ observados.

A maior eficiência de remoção do H₂S foi no 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 nº6 foram sendo consumidos na reação com o H₂S, o que fez com que a eficiência da remoção diminuísse com o tempo.

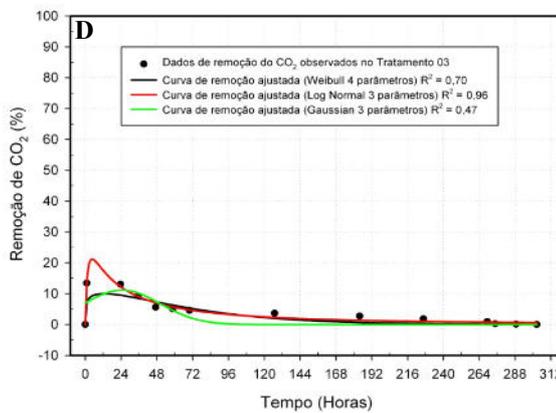
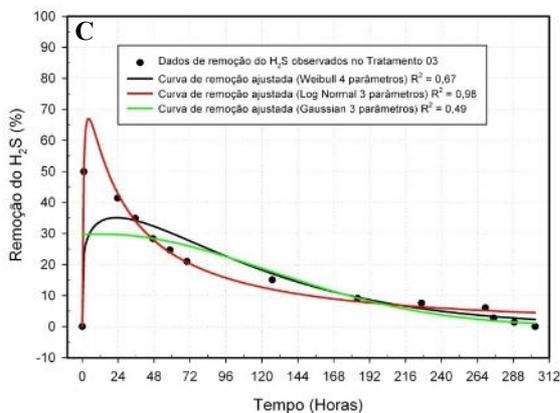
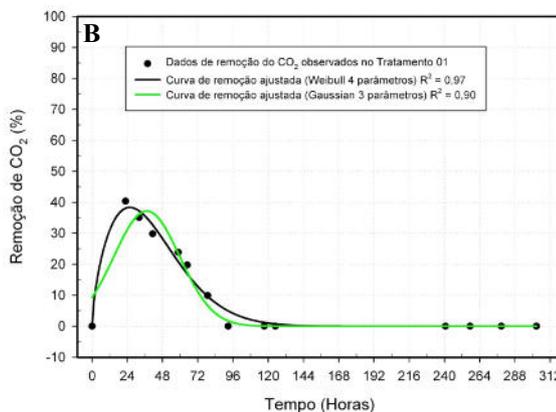
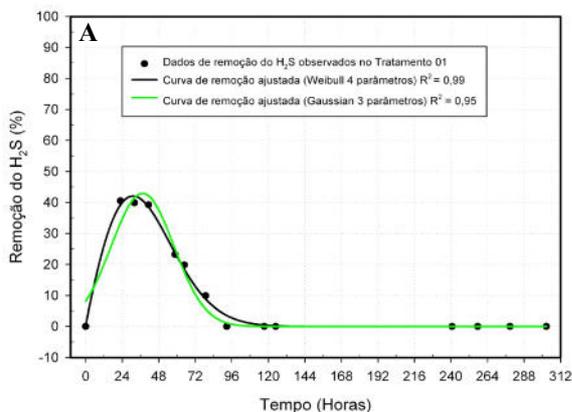
Quando compara-se as concentrações de H₂S na entrada e saída para ambos os tratamentos, exceto o tratamento Bb, que é a testemunha, observa-se que houve redução na concentração de saída e que o coeficiente de variação foi superior a 20%. Este alto valor do coeficiente de variação da concentração de saída do H₂S é explicado

pelo fato dos filtros terem saturados. A Figura 4 ilustra este fato, porque é possível observar que realmente ocorre um decréscimo na porcentagem de remoção do H₂S e CO₂ ao longo do tempo, para ambos os tratamentos.

Por meio da análise de variância da concentração do H₂S 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 H₂S na entrada foi igual para ambos os tratamentos no decorrer do dia. Ademais, nos testes preliminares representados pela Figura 3, constatou-se que não houve diferença significativa na concentração horária de H₂S. Desta forma, pode-se afirmar que a concentração de H₂S permaneceu constante na entrada dos filtros para ambos os tratamentos, durante todo o período experimental. Entretanto, a concentração de CH₄ e CO₂ não apresentou diferença horária (Figura 3), mas apresentou diferença significativa ao nível de 5 %, pelo teste F, entre os dias de observação. Este fato possibilitou afirmar que a concentração de CH₄ e CO₂, 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.

Na Figura 4, constata-se que nas primeiras 24 horas de testes, ambos os filtros apresentaram remoção do H₂S superior a 40%. Entretanto, somente o tratamento FS, que utilizou hidróxido de cálcio em calda + arame liso recozido nº6 + carvão vegetal como recheio do filtro, apresentou remoção superior a 40% por um período de 70 horas de funcionamento. Estes valores de remoção são considerados satisfatórios considerando que a concentração de H₂S de entrada era muito alta e que o sistema de filtragem foi construído de forma artesanal e manejado manualmente.

O Tratamento FVU 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 FVS, que utilizou somente arame liso recozido nº6 após 58 horas de funcionamento, já apresentava remoção inferior a 30 %. Ademais, o tratamento FVU, com aproximadamente 90 horas de funcionamento, já estava completamente saturado, enquanto os demais que utilizavam arame liso recozido nº6, como constituintes do recheio, conseguiram chegar ao final das trezentas horas de teste removendo uma pequena parte do H₂S de entrada.



E

F

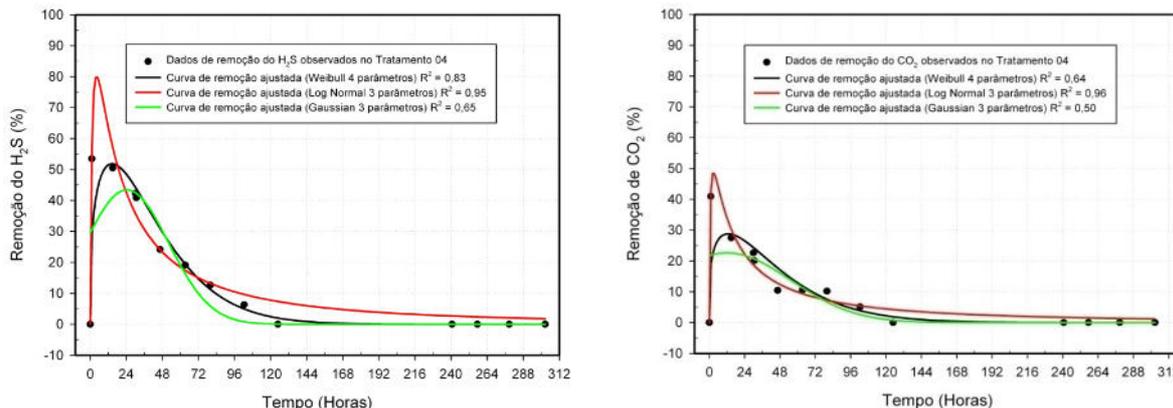


Figura 4 - Gráficos das equações ajustadas aos dados de remoção de H₂S e CO₂, em função do tempo de funcionamento de cada filtro: **A)** Remoção do H₂S no Tratamento 1 - FVU; **B)** Remoção do CO₂ no Tratamento 1 - FVU; **C)** Remoção do H₂S no Tratamento 3 - FVS; **D)** Remoção do CO₂ no Tratamento 3 - FVS; **E)** Remoção do H₂S no Tratamento 4 - FS; **F)** Remoção do CO₂ no Tratamento 4 - FS.

Embora, Plaza et al. (2007) ao avaliarem alternativas físico-químicas para atenuação do odor de sulfeto de hidrogênio emitido de aterros sanitários por meio de cobertura com solo argiloso, solo arenoso, solo arenoso alterado com cal, resíduos de demolição com partículas de diferentes tamanhos e com concentrações de H₂S medidas a partir do meio da camada de resíduos de 50.000 a 150.000 ppm concluíram que o solo arenoso

alterado com cal e o resíduo de demolição fino foram os mais eficazes para o controle das emissões de H₂S e que o solo argiloso e arenoso exibiram eficiências de remoção média de 65% e 30%, respectivamente, valores estes de remoção do H₂S similares aos encontrados neste trabalho.

Na

Tabela 3 e na .

Tabela 4 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 - FVU, que não foi possível ajustar o modelo Log Normal tanto para remoção de H₂S quanto de CO₂.

Tabela 3 - 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 FVU	Valor-P	Trat.03 FVS	Valor-P	Trat.04 FS	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
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; R² = coeficiente de determinação; FVU = Filtragem via úmida; FVS = Filtragem via seca; FS = Filtragem em série.

Tabela 4 - 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 FVU	Valor-P	Trat. 03 FVS	Valor-P	Trat. 04 FS	Valor-P
Weibull 4 parâmetros	A	38	<0,0001	10	<0,0001	29	<0,0001
	erro padrão	1,8		1,6		4,4	
	T ₀	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	
T ₀		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	
	R ²	0,90		0,47		0,50	
							Continuação Tabela 4
Log Normal 3 parâmetros	A	-		335	<0,0001	596	<0,0001
	erro padrão			20,6		54,0	
	T ₀	-		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; R² = coeficiente de determinação; FVU = Filtragem via úmida; FVS = Filtragem via seca; FS = Filtragem em série.

1.8. Caracterização dos dejetos

Os dejetos de suínos possuem algumas características que representam tanto um potencial poluidor como um

Tabela 5 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. As

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 aeróbios 108.g⁻¹; anaeróbios 107.g⁻¹ e enterobactérias 6x10⁵.g⁻¹ (Souza et al. 2008). Na variações nas concentração podem ser explicadas pela variação no volume de água utilizado na lavagem das baias da suinocultura, uma vez que o número de animais era constante em cada baía, conseqüentemente a quantidade de dejetos excretados é praticamente constante, ademais, há escala de horários dos funcionários da granja para realização do manejo dos animais e higienização das baias.

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.

Tabela 5 - 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
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
Δ (%)		35,3	29,9	14,5	28,5	2,2	- 27,6

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; Δ = média de entrada – média de saída.

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, respectivamente. Entretanto os valores de redução de sólidos foram ambos inferiores ao encontrados por Miranda et al. (2012) que avaliaram a produção e a qualidade do biogás e do biofertilizante obtidos em biodigestores abastecidos com dejetos de suínos, nas fases inicial, crescimento e

Tabela 6 - Concentrações médias da DQO - 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 (%)
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.

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).

A relação DQO/S-SO₄⁻² média na saída do biodigestor foi 105,34 justificando a alta produção de metano ao

Além disso, constatou-se que não houve oscilações nos valores de pH de entrada e saída, como pode ser observado ao analisar os valores de coeficiente de variação.

terminação, alimentados com dietas formuladas à base de milho ou sorgo e concluíram que as reduções médias de ST é de 57,7 a 64,7% e de SVT de 61,7 a 69,0% respectivamente.

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

resolução COPAM de 01 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%.

longo do período experimental, pois segundo Chernicharo (2007) e Lens et al. (1998) na prática para relação DQO/SO₄⁻² maior do que 10 não há problema de toxicidade no reator anaeróbio. Além de que, a completa remoção da matéria orgânica somente pode ser alcançada se além da redução de sulfato, também ocorrer a metanogênese. Desta forma, pode-se inferir que a alta relação DQO/SO₄⁻² 541,96 na entrada e 105,34 na saída do biodigestor favoreceu a liberação do H₂S da fase líquida para a fase gasosa.

A

Tabela 7 representa as concentrações médias dos principais macro nutrientes (Nitrogênio, Potássio e Fósforo) do dejetos, 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.

Tabela 7 - 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.

Verifica-se que o coeficiente de variação tanto na entrada como na saída apresentou valores considerados altos, segundo 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-se mais ou menos água na lavagem das baias durante o período experimental.

Metais alcalinos e alcalinos-terrosos, tais como Na, K, Ca e Mg, podem estar presentes nos resíduos ou serem adicionados para a correção do pH, embora em determinadas concentrações podem ser considerados tóxicos no processo de digestão anaeróbia. Entretanto nos metais pesados somente a fração solúvel é tóxica à digestão anaeróbia, embora a precipitação de metais na forma de sulfetos ou carbonatos é uma maneira efetiva de evitar a inibição do processo de digestão anaeróbia. Igualmente, os sulfetos se ligam a metais como ferro e ficam na forma precipitada, diminuindo a concentração final de H₂S. Ademais, concentrações fora da faixa inibitória no digestor são desejáveis. Além dos sulfetos, os carbonatos de metais são pouco solúveis.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados pode-se concluir que: A produção média de biogás da propriedade foi 800 m³ dia⁻¹; A concentração média afluente de CH₄, CO₂ e H₂S no biogás foi 80, 10 e 2,5% (v/v), respectivamente; A eficiência média de remoção da carga orgânica dos efluentes do biodigestor foi 68% valor este que não atende a legislação atual; A filtragem em série com hidróxido de cálcio seguida do óxido de ferro e carvão vegetal foi a que apresentou maior remoção do H₂S, cerca de 53,5% (v/v); A equação Weibull 4 parâmetros foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de remoção de H₂S e CO₂ da filtragem via úmida, e nos demais tratamentos a equação Log Normal 3 parâmetros foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais;

Em condições de campo, o sistema de purificação do biogás desenvolvido apresentou viabilidade técnica quando se utilizou a filtragem via úmida e a filtragem em série (via úmida seguida da via seca) com desumidificador (carvão vegetal). De modo geral, o desempenho e as condições de funcionamento do sistema de purificação de biogás da fermentação anaeróbia de dejetos de suínos foram bons no decorrer de 1200 horas, ou seja, durante de todo o período experimental.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, pelo apoio financeiro, a equipe do Portal do Agronegócio, ao Dr. Ediney Alves Magalhães, a Dra Lidiane Faria Santos, e aos demais colaboradores pelo apoio.

6 REFERÊNCIAS

Apha. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**: American Public Health Association. 2005

CERVI, R. G.; ESPERANCINI, M. S. T.; BUENO, O. C. viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granja suínica para geração de energia elétrica **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.30, n.5, p.831-844, set./out. 2010.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de água residuária: Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v.5. 380 p. 2007.

DIAS, A. I. A.; COLEN, F.; FERNANDES, L. A.; SOUZA, R.M.; BUENO, O.C. Viabilidade econômica do uso do biogás proveniente da suinocultura, em substituição a fontes externas de energia. **Energia na**

Agricultura, Botucatu, vol. 28, n.3, p.155-164, julho-setembro, 2013.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. São Paulo-SP, Brasil: Nobel. 1990. 467 p.

HERNÁNDEZ, S.P.; SCARPAB, F.; FINOB, B.; CONTIB, R. Biogas purification for MCFC application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p.8112–8118 July 2011,.

LENS, P. N. L. e KUENEN, J. G. The biological sulfur cycle: novel opportunities for environmental biotechnology. **Water Science and Technology**, v.44, n.8, p.57-66. 2001.

LENS, P. N. L.; VISSER, A.; JANSEN, A. J. H.; HULSHOFF-POL, L. W.; LETTINGA, G. Biotechnological treatment of organic sulphate-rich wastewaters. **Environmental Science and Technology**, v.28, p.41-88. 1998.

LIN, W. C.; CHEN, Y. P.; TSENG, C. P. Pilot-scale chemical–biological system for efficient H₂S removal from biogás. **Bioresource Technology**, v.135, p.283–291. 2013

MARTINS, F. M. E OLIVEIRA, P. V. Análise econômica da geração de energia elétrica a partir do biogás na suinocultura. **Engenharia Agrícola**. Jaboticabal, v.31, n.3, p.477-486, maio/jun. 2011.

MIRANDA, A. P.; LUCAS JUNIOR, J.; THOMAZ, M. C.; PEREIRA, G. T.; FUKAYAMA, E.H. Anaerobic biodigestion of pigs feces in the initial, growing and finishing stages fed with diets formulated with corn or sorghum. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.23, n.1, p.47-59. 2012.

O'flaherty, V. e E. Colleran. Sulfur problems in anaerobic digestion. **Secondary Sulfur problems in anaerobic digestion**. London: International Water Association. 467-489 2000.

PLAZA, C.; XU, Q.; TOWNSEND, T.; BITTON, G.; BOOTH, M. Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (CeD) debris landfills. **Journal of Environmental Management**, v.84, p.314-322. 2007.

PIPATMANOMAI, S.; KAEWLUAN, S.; VITIDSANT, T. 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, 2009

QUADROS, D. G.; OLIVER, A. P. M.; REGIS, U.; VALLADARES, V. Análise econômica do biodigestor para aproveitamento dos dejetos da caprinocultura na agricultura familiar nordestina. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v.30, n.1, p.01-10, janeiro-março, 2015.

RIPLEY, I. E., BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal of water pollution control federation**, v.58, n.5, p.406-411. 1986.

SOUZA, C. F.; CAMPOS, J. A.; SANTOS, C. R.; BRESSAN, W.S.; MOGAMI, C.A. Produção volumétrica de metano em dejetos de suínos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.32, n.1, p.219-224. 2008.

TIPPAYAWONG, N.; THANOMPONGCHART, P. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. **Energy**, v.35, p.4531-4535. 2010.

VINCKE, E.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. Analysis of the microbial communities on corroded sewer pipes - case study. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.57, p.776-785. 2001.

ZUPANČIČ, G. D.; GRILC, V. Anaerobic treatment and biogas production from organic waste. In: **Management of organic waste**. Editado por Sunil Kumar e publicado por INTECH, cidade de Rijeka, Slovenia: Institute for Environmental Protection and Sensors, 198 p. 2012. Disponível em <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/27154.pdf>> acessado em 26 de novembro de 2015.