

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

GABRIEL YUDI MATSUOKA
GABRIELA HIPÓLITO

**PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO POR
TRATAMENTO QUÍMICO E METABOLISMO DE MICROALGAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2015

GABRIEL YUDI MATSUOKA
GABRIELA HIPÓLITO

PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO POR TRATAMENTO QUÍMICO E METABOLISMO DE MICROALGAS

Trabalho de Conclusão de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Real Prado

CURITIBA
2015

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos mestres pela inspiração e pelas ideias, à família e amigos por toda a paciência e apoio prestado durante o processo de elaboração do trabalho.

Deixamos nossos agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho de uma maneira especial. Primeiramente, ao senhor Marcio Rey Fernandes, por possibilitar o nosso acesso ao aterro sanitário e acompanhar os trabalhos realizados em campo; ao senhor Anderson Cardoso Sakuma, e Maria Judite Dzuman pelo suporte fornecido em relação às microalgas, e por todo o auxílio prestado na execução do experimento no aterro sanitário. Ao professor Thomaz Aurélio Pagioro, por gentilmente ceder seu laboratório para a o trabalho de manipulação e repique dos cultivos, à Jessika Arceno Peranceta pelo apoio nas análises à Jade Varallo Corte, por todo o apoio na elaboração do meio CHU e pela consultoria prestada com relação ao processo de cultivo e por fim, aos professores Pedro Ramos da Costa Neto e Marcelo Real Prado, pela orientação, dedicação e pelo aprendizado adquirido por meio deste trabalho.

RESUMO

HIPÓLITO, Gabriela; MATSUOKA, Gabriel Yudi. Purificação de Biogás de Aterro Sanitário por Tratamento Químico e Metabolismo de Microalgas. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

O biogás metabolizado em aterros sanitários possui potencial para utilização energética devido ao seu alto poder calorífico inferior (PCI), o qual está diretamente relacionado com a concentração de metano (CH_4) presente neste gás. Desse modo, com o objetivo de maximizar o teor de CH_4 presente no biogás de aterros sanitários, processos de purificação são empregados, a fim de remover a fração não energética do biogás, notadamente composta por dióxido de carbono (CO_2) e gases traço, aumentando seu valor energético. O biogás de aterros sanitários é composto, em sua maior parte por CH_4 , de 35 a 65%, CO_2 , variando entre 15 e 50%, além de outros componentes em concentrações mais baixas e variáveis, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), vapor d'água, oxigênio (O_2), e amônia (NH_3). Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a purificação do biogás de um aterro sanitário desativado de Curitiba por métodos de purificação químicos, biológicos e combinados, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 3% e 30%; acetato de chumbo 2%; carvão ativado; sílica gel; e cultivos de microalgas do gênero *Chlorella* sp. em fotobiorreatores do tipo kitassato de 1 L e tubular de 2 L, individualmente e em sequência. O sistema de purificação foi montado em campo, o biogás foi coletado e as análises de sua composição foram realizadas em laboratório. Mensuraram-se os teores de CH_4 , CO_2 , H_2S e NH_3 , utilizando um kit comercial para análise do biogás. Em paralelo, ao longo do experimento foi acompanhado o crescimento das microalgas com o biogás do aterro, por meio de análises espectrofotométricas e gravimétricas, para quantificação da biomassa produzida. Os processos de tratamento químico apresentaram eficiência máxima de 23,08%, destacando-se o bom desempenho do NaOH na remoção de CO_2 do biogás. O processo de purificação por microalgas em fotobiorreator do tipo kitassato, alcançou eficiência máxima de 23,08%, quando aplicado individualmente e chegou a 82,05% quando combinando com NaOH 30%, sílica gel e carvão ativado. Em paralelo, a purificação biológica utilizando fotobiorreator tubular resultou em uma eficiência de 74,36%, em individual, e de 89,74% quando combinado com uma coluna de NaOH 30%. Durante um período de 35 dias de permanência no aterro sanitário, o cultivo de microalgas apresentou um ganho líquido de biomassa de $4,0 \text{ g.L}^{-1}$. Os resultados evidenciam a viabilidade da utilização da *Chlorella* sp. como organismo fixador de CO_2 em processos de purificação do biogás, atestando a possibilidade da obtenção de um biogás com maior teor de CH_4 aliado à produção de biomassa microalgal, que pode ser aplicada para extração de lipídeos, carboidratos entre outros nutrientes de valor econômico.

Palavras-chave: Biogás, Aterro Sanitário, Purificação, Microalgas

ABSTRACT

HIPÓLITO, Gabriela; MATSUOKA, Gabriel Yudi. Landfill Gas Purification by Chemical Treatment and Metabolism of Microalgae. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

The metabolized biogas in landfills has the potential for energetic use due to its high Inferior Calorific Power (ICP), which is directly related to its methane (CH₄) content. Hence, aiming to maximize the content of CH₄ in landfill gas, purification processes are applied, in order to remove the non energetic fraction of biogas, which is notably composed of carbon dioxide (CO₂) and trace gases, increasing its calorific power. Landfill gas is composed mostly by CH₄, from 35 to 65%, CO₂, ranging between 15 and 50%, and other compounds found in lower concentrations, such as hydrogen sulfide (H₂S), nitrogen (N₂), water steam, oxygen (O₂) and ammonia (NH₃). In that context, the present research evaluated the biogas purification of a deactivated landfill in Curitiba - Paraná, through chemical, biological and combined treatments, by using sodium hydroxide (NaOH) in the concentrations of 3% and 30%, lead acetate in 2% concentration, activated carbon, silica gel and a microalgae cultivation of *Chlorella* sp. in two types of photobioreactors, one kitassato with one liter of capacity and the other a tubular reactor with two liters of capacity, individually and sequentially. The purification system was placed in field; the biogas was collected and the analysis of its composition were made in the laboratory. The CH₄, CO₂, H₂S and NH₃ contents were measured, with a commercial kit, especially developed for biogas analysis. In the same time, during the experiment, a work of follow up of microalgae's growth with landfill injection was developed, through spectrophotometric and gravimetric analysis, for the quantification of the produced biomass. Chemical treatment processes resulted in maximum efficiency of 23.08%, highlighting the good performance of NaOH in the CO₂ removal. Microalgae-based purification process in the kitassato photobioreactor reached a maximum efficiency of 23.08% when applied individually. When the biological process was applied with NaOH 30%, silica gel and activated carbon resulted in the efficiency of 82.05%. At the same time, the purification system with the tubular photobioreactor reactor was able to remove 74.36% of the CO₂. During a 35 day period of permanence in the landfill, the microalgae cultivation showed a liquid biomass gain of 4.0 g.L⁻¹. The results demonstrate the viability of using *Chlorella* sp. for the CO₂ fixation in landfill gas purification processes, proving the possibility of obtaining a biogas richer in CH₄ and producing microalgae's biomass, which can be applied for oil, carbohydrates, and another economically valued nutrients extraction.

Keywords: Biogas, Landfill, Purification, Microalgae

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE SAÍDA DE GÁS NO ATERRO SANITÁRIO NO QUAL O SISTEMA DE PURIFICAÇÃO FOI INSTALADO.....23
- FIGURA 2. IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DA CEPA DE CHLORELLA SP. FORNECIDA PELO TECPAR UTILIZADA NESTE TRABALHO.....24
- FIGURA 3. FOTO DO CULTIVO DA CEPA DE CHLORELLA SP. NO LABORATÓRIO25
- FIGURA 4. ESQUEMA DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO ADOTADOS NO TRABALHO.....27
- FIGURA 5. FOTO DO SISTEMA I INSTALADO NO ATERRO SANITÁRIO30
- FIGURA 6. FOTO DO SISTEMA II - FOTOBIOREATOR TUBULAR UTILIZADO EM PARALELO AO EXPERIMENTO FIXO DO ATERRO.....31
- FIGURA 7. FOTO DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO COMBINANDO COLUNA DE NAOH 3% SEGUIDO DE CULTIVO DE MICROALGAS E DEMONSTRAÇÃO DO PROCESSO DE COLETA EM BAGS.33
- FIGURA 8. FOTO DOS BAGS PLÁSTICOS UTILIZADOS NA COLETA DO BIOGÁS BRUTO E PURIFICADO34
- FIGURA 9. FOTO DO “KIT BIOGÁS” UTILIZADO PARA ANÁLISE DO BIOGÁS35
- FIGURA 10. ESQUEMA DOS MÉTODOS DE ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DE MICROALGAS ADOTADOS.....36
- FIGURA 11. ESPECTRO DE VARREDURA OBTIDO DA CEPA DE CHLORELLA SP., EVIDENCIANDO PICO MÁXIMO DE ABSORÇÃO EM 685 NM.37
- FIGURA 12. FOTO DAS MEMBRANAS APÓS A FILTRAÇÃO.38
- FIGURA 13. IMAGEM DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO MONTADO NO ATERRO SANITÁRIO NO DIA 16/04/2015 COM COLUNA DE SÍLICA GEL, CARVÃO ATIVADO, NAOH 30% E CULTIVO DE MICROALGAS. OBSERVA-SE A ALTA CONCENTRAÇÃO DE BIOMASSA DO CULTIVO NESTA DATA.44
- FIGURA 14. GRÁFICO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE CO₂ DOS SISTEMAS AVALIADO45
- FIGURA 15. IMAGENS COMPARATIVAS DO CULTIVO *CHLORELLA* SP. NO ATERRO SANITÁRIO AO LONGO DOS 35 DIAS DO EXPERIMENTO. (A) 19/03/2015; (B) 23/03/2015; (C) 31/03/2015; (D) 09/04/2015; (E) 16/04/2015; (F) 23/04/2015.....48
- FIGURA 16. CURVA DE CRESCIMENTO DO CULTIVO DE *CHLORELLA* SP. NO ATERRO SANITÁRIO.....50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA, GÁS NATURAL E BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO.....	9
TABELA 2. COMPARAÇÃO ENTRE SISTEMAS ABERTOS E FECHADOS PARA CULTIVOS DE MICROALGAS.....	22
TABELA 3. COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PARA ELABORAÇÃO DE 1 L DO MEIO CHU.....	26
TABELA 4. RESULTADOS DOS TEORES DE CH ₄ , NH ₃ , CO ₂ E H ₂ S OBTIDOS NAS ANÁLISES DE BIOGÁS E EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE CO ₂	41
TABELA 5. RESULTADOS DAS ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS E GRAVIMÉTRICAS DA MICROALGA CHLORELLA SP. DURANTE O PERÍODO DE EXPERIMENTO NO ATERRO SANITÁRIO DA CAXIMBA.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
2	OBJETIVOS	7
2.1	OBJETIVO GERAL.....	7
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1	BIOGÁS DE ATERRO.....	8
3.2	PODER CALORÍFICO DO BIOGÁS.....	10
3.3	MICROALGAS	11
3.3.1	<i>Chlorella</i> sp.	13
3.4	MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	13
3.4.1	Purificação química do biogás.....	16
3.4.2	Purificação do biogás por metabolismo de microalgas.....	18
3.5	MÉTODOS DE ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DA DENSIDADE CELULAR DE MICROALGAS.....	20
3.6	FOTOBIOREATORES PARA CULTIVO DE MICROALGAS	21
4	METODOLOGIA.....	23
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	23
4.2	CULTIVO DA CEPA DE <i>Chlorella</i> sp.	24
4.3	PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS.....	27
4.3.1	Purificação química do biogás.....	27
4.3.2	Purificação do biogás por microalgas.....	28
4.3.3	Purificação do biogás por processos combinados	32
4.4	COLETA E ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS.....	33
4.5	ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DO CULTIVO DE MICROALGAS	36
4.5.1	Análise espectrofotométrica	36
4.5.2	Análise gravimétrica – biomassa	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1	ANÁLISES DO BIOGÁS BRUTO E EFLUENTE DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO.....	39
5.2.	ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DO CULTIVO DE MICROALGAS NO ATERRO SANITÁRIO.....	47
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
6.1.	CONCLUSÕES	52
6.2.	TRABALHOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

A intensa exploração dos combustíveis fósseis iniciada logo após a revolução industrial e persistente até os dias de hoje, trouxe diversos efeitos negativos para o meio ambiente. Devido à grande utilização desses recursos não renováveis, as emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera aumentaram, provocando desequilíbrios neste meio e acarretando em alterações da temperatura média da Terra. De acordo com Mendonça (2003) e Pacala & Socolow (2004) a elevação das temperaturas da atmosfera, especificamente na troposfera, resulta-se da alta emissão dos gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera, principalmente do CO₂. Se comparado o ano de 2004 com a era pré-industrial, nota-se que a concentração de CO₂ duplicou, sendo em 2004 igual a 375 ppm enquanto nos anos pré-industriais não ultrapassavam a metade deste valor. Outro distúrbio decorrente da utilização excessiva de combustíveis fósseis é a expressiva redução das reservas naturais, que tendem ao esgotamento caso continuem sendo utilizados tão acentuadamente nas próximas décadas (SACHS, 2007).

De acordo com dados do Balanço Energético Nacional de 2013, a matriz energética mundial é composta majoritariamente por combustíveis fósseis, tais como o carvão mineral e o petróleo (MME, 2013). No final de 2011, as reservas mundiais provadas de petróleo eram equivalentes a 1652,6 bilhões de barris, suficientes para suprir 54,2 anos da produção global de energia (BP, 2012).

Nesse cenário, os recursos renováveis, fontes de energia limpa, ganham espaço e importância na economia recente, uma vez que estes possuem na sua utilização um baixo impacto ambiental e não são esgotáveis, especialmente aqueles cuja matéria-prima para geração de energia é proveniente de resíduos, como é o caso do biogás oriundo de aterros sanitários.

Com o crescimento da industrialização, além da exploração de recursos naturais e a crescente liberação de GEE, ocorreu paralelamente o aumento da quantidade e complexidade de resíduos sólidos gerados, aumentando a demanda por áreas de disposição. Em consequência disso, as áreas disponíveis para a disposição de resíduos sólidos gerados pelo homem estão cada vez mais escassas (TSUHAKO, 2004). Hoje, nas grandes cidades do país, a maior parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados são destinados em aterros sanitários, devido ao

melhor controle dos efeitos negativos causados pelo estoque desses resíduos. Os aterros sanitários de RSU produzem grandes quantidades de biogás, o qual é comumente queimado sem qualquer aproveitamento. A composição do biogás proveniente de aterros pode ser variável, estando em função das características dos resíduos dispostos, a umidade da massa de resíduos, e das condições estruturais e operacionais do aterro (OKAMURA, 2013).

O biogás é um subproduto da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, com elevado potencial de aproveitamento energético, o qual vem sendo amplamente estudado quanto a sua aplicabilidade (SALOMON, 2007). Sua composição volumétrica em aterros sanitários é, de maneira geral, metano (CH_4), que corresponde de 35 a 65%, CO_2 variando entre 15 e 50%, e outros componentes em concentrações mais baixas e variáveis, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), vapor d'água, oxigênio (O_2), amônia (NH_3) e siloxanas, dependendo da origem do resíduo (STARR et al., 2012).

A geração de biogás é uma das principais causas de poluição ambiental encontrada em aterros sanitários. Enquanto a matéria orgânica aterrada estiver em processo de decomposição, a geração de biogás será contínua, até mesmo após o encerramento das atividades do aterro (FEAM, 2010).

A falta de controle sobre a geração e liberação deste gás pode contribuir para o agravamento do efeito estufa e, as mudanças locais e regionais de clima, problemas dos quais o CH_4 , principal componente do biogás, é um dos protagonistas (KARAPIDAKIS, 2010).

A simples queima do biogás nos *flares*, tradicionalmente realizada na maioria dos aterros sanitários, é uma alternativa para mitigar o impacto do CH_4 no meio ambiente. No entanto, representa o desperdício de um gás combustível de alto valor energético, que pode ser aplicado para diversos fins (ICLEI, 2009).

O biogás bruto liberado dos maciços dos aterros sanitários, trás consigo muitos constituintes não energéticos, considerados contaminantes, que deverão ser removidos a fim de melhorar a eficiência na geração de energia, bem como a não causar danos aos motores e demais equipamentos utilizados neste processo (MANN et al., 2009; MONNET, 2003).

O poder calorífico inferior (PCI) do biogás é função do teor de CH_4 em sua composição. Portanto, para fins de aproveitamento energético, especialmente para

sua conversão em eletricidade, é importante que o biogás seja submetido a um processo de purificação. No entanto, salienta-se que a importância do grau de pureza do biogás varia de acordo com o requisito de uso ao qual será destinado, sendo que na utilização como fonte de energia térmica, em caldeiras e aquecedores, por exemplo, os requisitos são menos exigentes.

Os processos de purificação do biogás têm como objetivo incrementar a concentração de CH_4 , por meio, por exemplo, da remoção do CO_2 , empregando processos físicos, químicos e biológicos. No entanto, em função do requisito de uso do biogás em questão, os componentes alvo a serem removidos no processos purificação podem variar, sendo o H_2S e N_2 outros exemplos de aplicação. O método biológico, utilizando microalgas é uma alternativa vantajosa de purificação, uma vez que tais organismos possuem elevadas taxas de fixação de CO_2 , além de produzir uma biomassa de valor agregado que pode ser utilizada para diversos fins, como na indústria de alimentos para produção de diversas substâncias com importância nutricional; na produção de rações animais; na produção de biodiesel e etanol e na produção de ácidos graxos essenciais para a dieta humana (COSTA & MORAIS, 2008; COSTA et al., 2006). Outra alternativa viável de purificação é a utilização de reagentes químicos no tratamento do biogás, que permitem alcançar altos níveis de pureza (SALOMON, 2007).

Dentre os processos de purificação do biogás, a purificação biológica por microalgas tem se mostrado uma alternativa bastante viável, devido à alta capacidade destes organismos em remover o CO_2 presente, aumentando o valor calorífico do gás, além de produzir uma biomassa de valor, passível de ser aproveitada em diversas aplicações. Segundo Salomon (2007), o biogás purificado pode apresentar até 60% do poder calorífico do gás natural.

A purificação utilizando reagentes químicos é outra alternativa interessante, pois por meio desta é possível aplicar reagentes para remoção de contaminantes específicos, obtendo um biogás de alta pureza (SALOMON, 2007).

Em geral, o estudo de alternativas de tratamento do biogás por diferentes processos é uma demanda da atualidade, que pode servir como base para a consolidação de novas tecnologias e para atestar a viabilidade da sua aplicação. A utilização de microalgas se destaca em diversos países da Ásia, mas ainda é incipiente no Brasil, o que confere a este trabalho um caráter de produção de

conhecimento preliminar sobre o assunto, precedendo o desenvolvimento de estudos posteriores.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o grau de purificação do biogás proveniente de um aterro sanitário desativado de Curitiba, por processos químicos e por meio de cultivos de microalgas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e aplicar métodos experimentais em campo e em laboratório a fim de promover a purificação do biogás proveniente de uma das células do aterro sanitário da Caximba, utilizando-se o método de tratamento químico por hidróxido de sódio (NaOH), acetato de chumbo (PbAc), sílica gel, carvão ativado e utilizando microalgas do gênero *Chlorella sp.* como organismos fixadores de CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição do biogás bruto do aterro e, em seguida, sua composição após passar por diferentes processos de tratamento;
- Realizar o tratamento do biogás por sistemas químicos, utilizando soluções de NaOH nas concentrações de 3% e 30%; solução de acetato de chumbo 2%; utilizando sílica gel e carvão ativado como adsorventes;
- Realizar o tratamento biológico do biogás por meio do metabolismo de microalgas do gênero *Chlorella sp.*;
- Realizar tratamentos químicos seqüenciais e tratamentos biológicos com pré-tratamento químico;
- Avaliar o crescimento da biomassa de microalgas produzida ao longo do experimento, através de análises gravimétricas e espectrofotométricas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOGÁS DE ATERRO

O biogás é um dos subprodutos da digestão anaeróbica da matéria orgânica, e apresenta elevado potencial de aproveitamento energético (MONNET, 2003). É composto majoritariamente por CH_4 (35 – 65%) e CO_2 (15 – 50%), apresentando menores concentrações de H_2S , e N_2 , além de outros componentes traço, como o vapor d'água, O_2 , NH_3 e siloxanas, variando de acordo com a origem do resíduo decomposto (STARR et al., 2012).

Recentemente, o biogás deixou de ser considerado apenas um subproduto da decomposição anaeróbica da biomassa para ser encarado como um importante insumo na geração de calor e energia, que pode ser fonte de receita quando devidamente aproveitado, além de ser uma alternativa ecoeficiente (SALOMON, 2007).

Em razão de seu poder calorífico, o CH_4 é considerado o componente mais importante do biogás (CATAPAN et al., 2011). Desta forma, processos de purificação para remover as impurezas deste biocombustível são aplicados, com o objetivo de alcançar o maior teor de CH_4 possível no produto final.

A presença de CO_2 em teores elevados reduz o poder calorífico do biogás. Portanto, sua remoção é um dos principais objetivos dos processos de purificação existentes. O H_2S , por sua vez, representa uma fração prejudicial porque pode causar a corrosão de estruturas de armazenamento e dos equipamentos destinados à geração de energia (MONNET, 2003). Além disso, a presença do CO_2 faz com que a compressão do biogás seja menor, ocasionando maiores despesas para transporte e manuseio (KAO et al., 2012).

O biogás é gerado a partir da decomposição da biomassa e pode apresentar variações em suas características, de acordo com o resíduo que o originou. Para tanto, são adotadas diferentes denominações mais específicas para os gases gerados em processos de digestão anaeróbica, tais como gás de aterro, gás de esgoto, dentre outras (ZANETTE, 2009). A Tabela 1 apresenta um comparativo entre as composições do gás natural, e do biogás de aterro sanitário.

Tabela 1. Composição do biogás da digestão anaeróbia, gás natural e biogás de aterro sanitário

Constituinte	Unidade	Gás natural	Biogás de aterro sanitário
Metano (CH ₄)	Vol %	91	45-58
Etano (C ₂ H ₆)	Vol %	5,1	0
Propano (C ₃ H ₈)	Vol %	1,8	0
Butano (C ₄ H ₁₀)	Vol %	0,9	0
Pentano	Vol %	0,3	0
CO ₂	Vol %	0,61	32-45
Nitrogênio (N ₂)	Vol %	0,32	0-3
Compostos Orgânicos Voláteis (COV)	Vol %	0	0,25-0,50
Hidrogênio (H ₂)	ppm	~1	10-200
Amônia (NH ₃)	ppm	0	0
Monóxido de Carbono (CO)	ppm	0	traço

Fonte: Adaptado de Monnet (2003), *apud* Jensen & Jensen (2000).

Como pode ser observado, o biogás proveniente de aterros sanitários se diferencia do gás natural principalmente pelo seu teor volumétrico de metano, bem como pelo excesso de CO₂ presente no biogás (MONNET, 2003).

Por consistir em uma forma economicamente viável e ambientalmente segura de tratamento, os aterros sanitários têm sido historicamente a forma mais utilizada de disposição final de RSU (LINO & ISMAIL, 2012). Esta prática é comum até mesmo em países mais desenvolvidos nos quais tecnologias mais avançadas de tratamento já são predominantes.

Mesmo com todos os princípios de engenharia executados adequadamente e os controles operacionais devidamente aplicados sempre estarão associados à atividade de aterramento de resíduos dois aspectos ambientais muito significativos: a geração de biogás e de chorume (KARAPIDAKIS, 2010). O chorume deve passar por um tratamento antes de seu lançamento em corpo hídrico e o biogás, destinado

aos queimadores, onde pelo processo de combustão o CH_4 é transformado em CO_2 , diminuindo o impacto de suas emissões na atmosfera.

O biogás de aterros sanitários apresenta uma composição diferenciada em relação ao biogás proveniente da digestão anaeróbia de outros tipos de biomassa, devido à imensa variedade dos resíduos aterrados, tempo de residência dos resíduos, temperatura, pH, entre outros fatores, podendo estar presentes até mesmo compostos orgânicos voláteis, em baixas concentrações.

Gomes et al. (2012), encontraram concentrações de CH_4 de 6 a 33% em um lixão desativado em Juazeiro – CE.

Tendo o CH_4 como componente majoritário em sua composição, as emissões diretas de biogás para a atmosfera causam um impacto muito grande neste meio, uma vez que o CH_4 impacta 25 vezes mais que o CO_2 no agravamento do efeito estufa, devido a sua maior capacidade de absorver o calor irradiado para a atmosfera (LINO & ISMAIL, 2012; IPCC, 2014).

Dados do quarto relatório do Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC, apresentado em 2007, demonstram que os aterros sanitários são responsáveis por cerca de 5 a 20% das emissões de CH_4 por fontes antropogênicas para a atmosfera, tendo assim um importante papel na problemática do efeito estufa. Dessa forma, todo esforço para evitar que este subproduto seja liberado para a atmosfera e, além disso, seja reaproveitado, promovendo ganhos ambientais e sustentabilidade no processo de aterros, é válido e deve ser implantado.

Mesmo após seu encerramento, os resíduos sólidos dispostos em aterro sanitário continuam em processo de decomposição por longos períodos, gerando chorume e biogás (FEAM, 2010).

3.2 PODER CALORÍFICO DO BIOGÁS

A quantidade de energia liberada por um combustível no processo de combustão de uma unidade de massa ou volume deste material é entendida como seu poder calorífico. Este se subdivide em Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Superior (PCS). O PCI corresponde à quantidade de energia efetivamente disponibilizada por unidade de massa ou volume de combustível, sem considerar a

energia desprendida com a evaporação da água presente na mistura. Já o PCS é a medida da potência calorífica total presente em um combustível, correspondendo à energia liberada pelo combustível e pela água condensada na mistura (ATKINS & JONES, 2001).

O poder calorífico do biogás depende diretamente da quantidade de CH₄ presente em sua composição (SALOMON, 2007). O gás natural possui um PCI de 39 MJ/m³. Já o biogás de aterro sanitário contendo entre 35 – 65 % de CH₄, possui um PCI de 19 MJ/m³ (SGC, 2012).

3.3 MICROALGAS

Microalgas são organismos capazes de realizar fotossíntese pela presença de clorofila-a e outros pigmentos fotossintéticos, amplamente estudadas nos dias de hoje devido às suas aplicações na obtenção de produtos de interesse para a indústria de alimentos e também para a tecnologia de produção de biodiesel, em função do seu alto teor de lipídeos (MULITERNO et al., 2005).

A escolha de utilizar microalgas, em vez de plantas terrestres de maior porte no objetivo da fixação de CO₂, baseia-se na superioridade das microalgas em importantes pontos: melhor adaptação a condições menos exigentes e extremas; maior facilidade de cultivo, podendo ser cultivadas em pequenas áreas; rápida taxa de crescimento quando comparada com as plantas superiores; maior sequestro de GEE (BENEMANN, 1997).

A biomassa da microalga apresenta cerca de 50% de carbono na sua composição, dessa maneira a presença deste nutriente para o crescimento da microalga é essencial. Para que haja a produção de 1 kg de biomassa, as microalgas necessitam entre 1,8 kg a 2,0 kg de CO₂ (SANTOS, 2012).

A principal rota de biofixação de carbono pelas microalgas é a fotossíntese. Neste processo a energia necessária para que o CO₂ seja convertido em moléculas orgânicas de maior utilidade, como a glicose, provém majoritariamente da radiação solar incidente, em conjunto com o meio de cultivo e o CO₂ (SCHMITZ et al., 2012). Isto ocorre devido a presença de pigmentos fotossintéticos nas células desses micro-organismos, que absorvem da radiação eletromagnética em comprimentos

de onda na faixa de 400 a 720 nm (espectro visível), transformando a energia luminosa em energia química. Deste modo, as microalgas produzem o seu próprio alimento, constituído essencialmente de açúcares, como a glicose (FRANCISCO, 2010).

O cultivo desses micro-organismos fotossintéticos pode ser realizado tanto em tanques de áreas abertas como em biorreatores fechados, sendo a luz incidente natural ou artificial. O cultivo em tanques abertos requer uma vasta área e o controle das condições de cultivo não é a mais eficiente (COSTA et al., 2006). O uso de fotobiorreatores é o meio mais seguro para tal método, pois possibilita o controle das condições de cultivo e aumenta o tempo de residência do CO₂ no meio de cultivo, aumentando, conseqüentemente, a eficiência na biofixação do CO₂ (ONO & CUELLO, 2004).

Para o cultivo desses organismos, são utilizados meios contendo os nutrientes necessários para o crescimento das microalgas. O meio de cultivo CHU (CHU, 1942), extensamente utilizado em ensaios ecotoxicológicos. De acordo com a norma técnica da ABNT NBR 12648:2005, o meio CHU é adequado para cultivos de algas verdes. A fonte de carbono preferencial para as microalgas é o CO₂. A difusão desse gás do meio de cultura para o interior das células acontece de maneira passiva e, portanto, lenta. Assim, inserindo o CO₂ continuamente no cultivo, através de um compressor de ar, garante-se que o carbono esteja disponível para a reprodução dos organismos, acelerando a ocorrência da biofixação (LAM et al., 2012). Segundo Ishida et al. (2000), pela adição de CO₂ no meio de cultivo, a multiplicação celular pode ser sete vezes maior do que sem esta adição direta.

A variedade de espécies de microalgas existentes é grande, devido a isso se deve levar em conta o objetivo do projeto para a escolha correta da cepa de microalga, levando em conta se a finalidade é obter um subproduto lipídico de valor para o mercado, se esse óleo é para biocombustível ou para outros produtos de menor qualidade, se o objetivo é apenas a purificação do gás alimentado no cultivo, ou obter uma maior produção de biomassa da microalga (SCHMITZ et al., 2012).

3.3.1 *Chlorella* sp.

A microalga *Chlorella* sp. é um organismo esférico e unicelular, possui diâmetro de 2,0 até 10,0 μm , pertencente à divisão Chlorophyta. De acordo com Doucha et al. (2005), testes preliminares indicaram que gases provenientes de queima podem ser usados como fonte de carbono para cultivo de microalga *Chlorella* sp. em fotobiorreatores de fina camada em céu aberto, sem a ocorrência de efeito negativo. As microalgas do gênero *Chlorella* sp. possuem grande capacidade de fixação do CO_2 , rápido crescimento, elevada tolerância a ambientes não favoráveis e, ainda, produzem grandes quantidades de lipídeos, apresentando bom potencial para a produção de biodiesel (CONCEIÇÃO et al., 2009; LAM et al., 2012).

3.4 MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Os processos de purificação ou melhoria do biogás tem por objetivo principal a remoção de CO_2 e dos demais componentes considerados contaminantes – H_2S , NH_3 , etc. - de modo a obter um biogás cuja composição se assemelhe a do gás natural, aumentando seu poder calorífico e seu valor comercial (LOMBARDI & CORTI et al., 2011 *apud* PERSSON, 2006). Além disso, esses processos são necessários para que não ocorra dano aos equipamentos de queima. Para tanto, o CH_4 deve ser isolado dos outros componentes presentes no biogás, aumentando seu poder energético e diminuindo o CO_2 e outros poluentes de serem liberados para a atmosfera.

Atualmente, utilizam-se vários métodos para realizar tal tarefa, com foco na remoção de CO_2 , porém a mais promissora é a purificação biológica utilizando cultivo de microalgas, por se tratar de uma metodologia sustentável que se comparada com outras possui menor custo, fácil instalação e manutenção. Além disso, esse método produz uma biomassa de possível valor comercial como subproduto. No entanto, por ser um novo método necessita de mais estudo para maior aprimoramento (METCALF & EDDY, 2013; SILVA FILHO, 2009).

Outras metodologias para a purificação e melhoramento do biogás são: purificação por membrana, por absorção físico-química, purificação por adsorção, purificação criogênica e purificação biológica (IEA, 2006).

A purificação do biogás utilizando membranas para separação do CH₄ dos demais componentes funciona com base no princípio da diferença nos tamanhos das partículas e suas permeabilidades na membrana, sendo a diferença de pressão parcial entre os gases a variável que permite que ocorra essa purificação. As partículas de CH₄ são menores se comparadas com as de CO₂ e H₂S, assim a velocidade de difusão do CH₄ é maior que as demais (SPILLMAN, 1989). Para uma membrana sólida de polímero de acetato de celulose, a permeabilidade para CO₂ e H₂S é de 20 até 60 vezes, respectivamente, superior quando comparado com o CH₄, com pressão requerida entre 25 e 40 bar (SILVA FILHO, 2009).

Utilizando purificação por absorção, um dos métodos mais simples para melhoramento do biogás é a lavagem de gás, dá-se pela solubilização dos contaminantes em água. A água pressurizada é geralmente aplicada no sentido descendente e em contracorrente à alimentação do gás a ser purificado que está em sentido ascendente, assim tendo um melhor rendimento do processo e podendo coletar os contaminantes no fundo da torre de absorção. A água utilizada como solvente pode ser reciclada, assim utilizando-a novamente na primeira etapa da purificação do biogás. É um método muito utilizado por ser de baixo custo e ser bastante eficiente para as baixas vazões encontradas em plantas de biogás (ZANETTE, 2009; IEA, 2006).

Outra forma de purificação por absorção é a química, que, atualmente, é o processo mais importante de purificação de CO₂ em escala industrial. Podendo escolher qual substância química utilizar na coluna de purificação, purificar-se elementos traços ou até grandes concentrações do contaminante (BEGGEL et al., 2010). Porém, sua desvantagem está na perda do agente absorvente por evaporação, pelo intenso contato entre gás e líquido, e também pela inflexibilidade nas mudanças de fluxo (FAVRE, 2007).

Purificação por adsorção baseia-se na utilização de materiais adsorventes (por exemplo: carvão ativado, sílica gel, alumina e zeólitos) que em um meio pressurizado fixam o CO₂, tendo ao final do processo um biogás purificado que pode chegar a concentrações de 95% de CH₄ (MITARITEN, 2005). Esse método utiliza-

se de algumas colunas de purificação trabalhando em paralelo, com o objetivo de assegurar um funcionamento contínuo, não necessitando de pausas no processo para a regeneração da coluna de adsorção. Quando o material adsorvente na coluna fica saturado de impurezas, há a despressurização da coluna até a pressão atmosférica e, posteriormente, até próximo do vácuo, assim ocorrendo limpeza do material adsorvente (JÖNSSON & PERSSON, 2003).

A tecnologia de purificação criogênica possui a vantagem de recuperar o componente puro na forma líquida, assim transportando-o de forma convencional. Porém, o seu custo de investimento e operação são altos pela exigência do uso de vários equipamentos e dispositivos. Além disso, esse método possui uma eficiência térmica baixa devido à variação de fluxo (SILVA FILHO, 2009). Esse método consiste no arrefecimento da mistura do biogás em elevada pressão, sendo o biogás comprimido em cerca de 80 bar e a purificação ocorrendo em múltiplos estágios, tendo por volta de 97% de CH₄ puro obtido. A separação é realizada pela condensação e destilação fracionária a baixas temperaturas do biogás. É necessária a ausência de umidade no gás comprimido para evitar o seu congelamento na fase de refrigeração. O gás é, então, resfriado a -45 °C, condensando o CO₂ e removendo-o em separador de gases. O CO₂ é processado, assim recuperando o CH₄ dissolvido, que é então reciclado na entrada de gás (HAGEN & POLMAN, 2001).

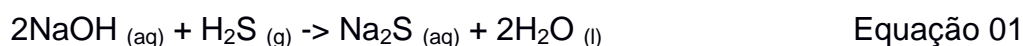
A purificação biológica consiste na passagem do biogás por uma massa vegetal, servindo como fonte de carbono para o organismo fotossintético (plantas, microalgas, cianobactérias), fazendo com que o CO₂ do biogás seja removido. Devido à simplicidade de sua estrutura celular, e por apresentar altas taxas de crescimento, as microalgas podem ser até 50 vezes mais eficientes que as plantas terrestres no processo de biofixação de CO₂ (LAM et al., 2012). É o método que mais tem atraído atenção na atualidade, por ser um meio efetivo na mitigação do CO₂, ser sustentável e quando realizada por microalgas, tem como subproduto uma biomassa que, posteriormente, pode ser comercializada dando maior viabilidade à utilização deste método. Quando além da purificação do biogás, a finalidade é também a extração do óleo da biomassa para a produção de produtos comerciais, tende-se a utilizar as microalgas, devido à sua maior eficiência, menor demanda por área para a realização do processo quando comparadas com plantas de maior

porte, além da possibilidade de usar terras não agriculturáveis para seu cultivo (YEN et al., 2013).

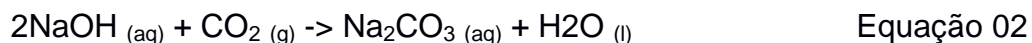
3.4.1 Purificação química do biogás

A purificação química consiste na reação entre a substância química, que atua como agente purificador, e os contaminantes a serem removidos do biogás. Seu processo se dá primeiramente por absorção física seguida da reação química entre o absorvido e o absorvente.

A utilização de soluções alcalinas, como hidróxido de sódio (NaOH), são eficientes na remoção de CO₂ e H₂S. Segundo Silva Filho (2009), o NaOH possui uma alta eficiência e rápida remoção de H₂S de gás natural sintético, tendo também um baixo custo para o funcionamento. Este método, porém, produz um sal (sulfeto de sódio – Na₂S) solúvel em água que contém um certo nível de risco, pois causa queimaduras e irritações no contato direto com a pele e pode formar sulfeto de hidrogênio em reação com certos ácidos. O sulfeto de sódio pode ser usado na indústria metalúrgica, depilação de couro e no processo kraft de celulose. A reação de purificação pelo NaOH é dada pela Equação 01 a seguir:



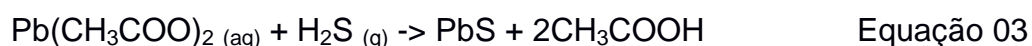
Já a atuação do NaOH na purificação do CO₂ (Equação 02), segundo Campos et al. (2002), não é tão eficiente quando comparado com outras soluções absorventes (Na₂CO₃ e KOH), o NaOH possui uma remoção moderada de CO₂ de valor médio de 68,19%, enquanto o Na₂CO₃ de 78,82% e o KOH 74,55%.



Essa remoção é verificada na reação utilizando a fenolftaleína. A reação do CO₂ com o NaOH altera a coloração da solução para rosa, sendo a fenolftaleína um indicador de saturação da purificação.

Outro bom absorvente de H₂S presente no biogás é o PbAc, devido a sua alta reatividade. Em reação com sulfeto de hidrogênio tem como produto o sulfeto de

chumbo (Equação 03), e pela reação com NaOH (Equação 04), pode ser realizada a reciclagem do chumbo metálico (CHACÓN-SANHUEZA & FONTANETTI, 2006). Para a verificação da saturação da coluna de PbAc, é monitorada a coloração da solução, que se torna marrom escura quando em reação com o sulfeto de hidrogênio.



Empregando KOH como reagente químico para a purificação de biogás de aterro sanitário, com concentração inicial de CH₄ de aproximadamente 50%, Lombardi et al. (2011), obtiveram uma concentração volumétrica final de CH₄ de até 97% muito próximo da composição do gás natural. O reagente KOH foi utilizado em concentrações entre 48 e 53% com vazão de 50 a 60 L.h⁻¹.

Nos processos de purificação química por adsorção, as moléculas do líquido ou gás que se deseja purificar ficam retidas nos poros do sólido adsorvente envolvendo apenas forças físicas. Essas moléculas (adsorvatos) podem ser recuperadas por meio da dessorção, pela simples diminuição de pressão ou aumento da temperatura, podendo ocorrer a regeneração do adsorvente para reutilização (ALVES, 2007).

Métodos de purificação por adsorção utilizando-se de sílica gel são bastante empregadas em gases. Sílica gel é um polímero inorgânico, inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, podendo ser regenerada ao final das purificações. Possuem diversas finalidades como troca catiônica, pré-concentração, adsorção de pesticidas, catálise, entre outros (PRADO et al., 2005). Uma importante utilização da sílica gel é na desumidificação de substâncias, que juntamente com um indicador de saturação, podem ser restaurados após um aquecimento em estufa a 100 °C (OKAMURA, 2013).

Para os processos de tratamento de efluentes em geral, o carvão ativado tem sido o mais utilizado devido a sua alta capacidade de adsorção e facilidade no uso. O carvão ativado é um material de carbono, de porosidade bastante desenvolvida. Ele pode ser de origem mineral ou produzido de carbonização a partir de diversas biomassas, tais como a madeira, casca de coco, cascas de nozes, ossos de

animais e materiais carbonáceos (CLAUDINO, 2003). Segundo Ruthven (1984), a ativação é realizada com vapor de água ou CO₂ à elevada temperatura (700 – 1100 °C). Essa ativação é um processo que envolve a remoção de resíduos provenientes da pirólise da biomassa, ou seja, é a abertura dos poros no sólido.

3.4.2 Purificação do biogás por metabolismo de microalgas

Microalgas são organismos bastante sensíveis, por isso exigem que um controle rigoroso seja realizado sobre os fatores que influenciam seu crescimento. Segundo Russo (2011), os principais fatores que influenciam o desenvolvimento de cultivos de microalgas são: concentração de nutrientes, pH, temperatura, concentração de CO₂, presença de oxigênio e as condições de luminosidade.

Cultivos realizados em laboratórios, utilizando reatores do tipo fermentador, mantêm todas as variáveis ambientais sob controle, otimizando o crescimento das microalgas (RUSSO, 2011). Já em cultivos externos, executados em locais abertos, este controle não pode ser feito com tal rigor, ficando os organismos sujeitos às condições ambientais. Assim, é imprescindível que a escolha do organismo utilizado seja acertada, a fim de que seu desenvolvimento ocorra em condições próximas àquelas que seriam naturais.

Os sistemas de purificação de biogás utilizando cultivos de microalgas devem proporcionar as condições ótimas para que estas se desenvolvam e possam agir como organismos fixadores de CO₂.

Diversos fatores podem influenciar os sistemas de purificação de biogás utilizando cultivos de microalgas, tais como as concentrações de nutrientes disponíveis, a composição do biogás inserido no meio, a espécie de microalga utilizada, as condições ambientais de luminosidade, fotoperíodo, temperatura, pH do meio de cultivo, dentre outros.

Desse modo, os sistemas devem ser projetados de modo a minimizar o efeito negativo destas variáveis sobre os sistemas, otimizando a eficiência do processo.

A intensidade de luz incidente e o fotoperíodo são fatores que afetam diretamente o crescimento das microalgas, podendo se tornar fatores limitantes para

o cultivo desses organismos. Assim, podem também influenciar as taxas de captura de CO₂ relacionadas (YAN & ZHENG, 2013).

Yan & Zheng (2013), encontraram como condições ideais para o crescimento de um cultivo de *Chlorella vulgaris*, sob injeção de biogás, uma intensidade luminosa moderada e fotoperíodo de 14 h claro e 10 h escuro. Em contrapartida, em condições de baixa intensidade luminosa, e fotoperíodo de 16 h em fase clara, e 8 h no escuro, foram encontrados melhores resultados na purificação do biogás.

O controle da vazão do biogás injetada sobre o cultivo é um fator de grande importância no processo de purificação do biogás por microalgas, uma vez que está ligado ao tempo de retenção dos componentes no reator. Desse modo, menores vazões resultam em eficiências maiores (MIYAWAKI, 2014; TONGPRAWHAN et al., 2014).

Kao et al. (2012), demonstraram o efeito do H₂S sobre um cultivo mutante da microalga *Chlorella sp.*, o qual, em concentrações acima de 150 ppm, apresentou diminuição considerável de sua biomassa, podendo, assim, ser considerado um fator de inibição para estes cultivos.

Em contrapartida, Mann et al. (2009), obtiveram não somente a sobrevivência de um cultivo da espécie *Chlorella vulgaris* tendo como fonte de carbono principal o biogás, como também a completa eliminação dos traços de H₂S presentes na mistura inicial, demonstrando, assim, a capacidade desta espécie em resistir a este contaminante.

Costa & Morais (2007) obtiveram, para um cultivo de *Scenedesmus obliquus*, a taxa de biofixação máxima em oito dias igual a 6% e, em nove dias, 12% de CO₂.

A manipulação do cultivo também pode ser feita com o objetivo de induzir uma maior produção dos subprodutos como proteínas, ácidos graxos, vitaminas, minerais, pigmentos e outros biocompostos (COSTA et al., 2000).

Atualmente, diversos estudos vem sendo realizados com foco no aumento no percentual de lipídeos contidos na massa seca desses cultivos, com o objetivo de utilizar tais microalgas na produção de biodiesel e de biohidrogênio (TONGPRAWHAN et al., 2014).

3.5 MÉTODOS DE ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DA DENSIDADE CELULAR DE MICROALGAS

Análises de acompanhamento do crescimento da densidade celular de microalgas são realizadas quando se deseja ter conhecimento do quanto um cultivo cresce em determinado período de tempo, em determinadas circunstâncias. Para tal, promovem-se coletas periódicas do cultivo para que se tenham resultados pontuais da densidade celular ao longo do crescimento/declínio do cultivo. Para ter esse acompanhamento do crescimento do cultivo existem basicamente três tipos de metodologia: por contagem direta por meio de microscopia; análise gravimétrica, que é a pesagem de massa seca da biomassa; e por densidade ótica, utilizando-se de espectrofotômetros para leitura.

Para a microalga *Chlorella sp.*, segundo a literatura, esse acompanhamento geralmente é realizado em um período de tempo de aproximadamente 15 a 18 dias, devido ao começo da fase de declínio (VIEIRA, 2011).

A metodologia de contagem direta por meio de microscopia engloba diversos métodos, mas consiste em analisar um volume conhecido da amostra coletada sendo posta em uma câmara de contagem ou hematocitômetro onde será realizada a contagem diretamente do microscópio mais adequado. Após contagem, são realizados cálculos de conversão, pois o analito é apenas uma pequena parcela representativa do cultivo total. O resultado é expresso em número de células por mL. O aumento da densidade de um cultivo, é, geralmente, expresso como taxa de divisão celular, pois esse crescimento celular se dá pela divisão de uma única célula em duas ou mais (GUILLARD, 2005).

O acompanhamento do crescimento por análise gravimétrica é simplesmente a medição da biomassa que foi filtrada em uma membrana de fibra de vidro e posteriormente seca. É um importante parâmetro para se estimar a concentração de biomassa, produtividade e porcentagem de componentes celular. Um volume conhecido da amostra, que ao passar pela membrana (anteriormente seca em estufa e mensurada a massa), é filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo, posteriormente ocorre secagem até obter massa constante dessa membrana com biomassa em estufa. Por fim, é mensurada a massa utilizando uma balança

analítica. O resultado é adquirido pela diferença entre as massas da membrana antes e depois da filtração (ZHU & LEE, 1997).

A análise por densidade ótica, avaliada com em espectrofotômetros, utiliza-se da absorvância realizada pelas células da microalga na amostra. Essa absorvância é o quanto da potência ótica foi absorvida pelas células. Para a obtenção do resultado é feita uma diferença na quantidade de potência ótica incidida na cubeta, em um comprimento de onda escolhido, e a quantidade de potência ótica que passa pela amostra sem ser absorvida (VALER & GLOCK, 1999). De acordo com Wong *et al.* (1983), este é um método de baixo custo e de análise rápida, podendo quantificar grandes números de amostras, porém possibilita a leitura de células mortas e vivas no cultivo. Esse fato, no entanto, não interfere no acompanhamento do crescimento da densidade da microalga.

Kao *et al.* (2012 e 2014) e Chiu *et al.* (2008 e 2011) utilizaram o comprimento de onda de 682 nm para a determinação da densidade ótica de cultivos de *Chlorella* sp.

3.6 FOTOBIOREACTORES PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Fotobiorreator é o sistema onde as microalgas são cultivadas. Independente da finalidade do cultivo, para obtenção do máximo de produção/aproveitamento, devem ser levados em conta diversos fatores importantes para a escolha do método, tais como: espécie de microalga; tipo de fotobiorreator; se o sistema será aberto ou fechado; recursos oferecidos; tempo de projeto (GUIMARÃES, 2012).

Para cultivo das microalgas há dois tipos de sistema: sistema aberto e sistema fechado. Nos sistemas abertos, o cultivo é realizado ao ar livre em lagoas, tanques ou piscinas *raceways*; são sistemas de barata e fácil instalação, porém estão sujeitos a contaminantes por serem expostos ao ambiente (intensidade e período de luminosidade, temperatura, concentração ou diluição do meio de cultivo decorrente da evaporação da água e ocorrência de chuva). Além disso, esses sistemas também possuem menor produtividade de biomassa algal se comparado com os de sistemas fechados. Por outro lado, os fotobiorreatores fechados possuem um melhor controle de funcionamento do sistema, mas, por essas circunstâncias,

os sistemas fechados demandam maiores custos de instalação, controle e operação. Existem fotobiorreatores de sistemas fechados de diferentes tipos, variando as configurações de forma, dinâmica de fluxo de gás, sendo que os mais utilizados são os de placas horizontal ou vertical, tubulares, cilíndricos e os de coluna de bolhas, tanques agitados e *airlift* (XU et al., 2009; KOICHEM, 2010).

Segundo Xu et al. (2009), em geral, a utilização de sistemas abertos serão predominantemente utilizados para produção em massa de algas com destinação a produtos de baixo valor como o biocombustível, enquanto que os de sistemas fechados serão mais usuais para produção de substâncias de alto valor comercial como os terapêuticos. Na Tabela 2, apresenta uma informação da comparação entre os cultivos de microalgas em sistemas abertos e fechados.

Tabela 2. Comparação entre sistemas abertos e fechados para cultivos de microalgas

	Sistemas abertos	Sistemas fechados
Risco de contaminação	Alto	Baixo
Perdas de CO ₂	Alto	Baixo
Perdas evaporativas	Alto	Baixo
Eficiência do uso de radiação	Pobre	Excelente
Razão Área/Volume	Baixo	Alto
Área requerida	Alta	Baixa
Controle do processo	Difícil	Fácil
Produtividade de biomassa	Baixa	Alta
Custos de investimento	Baixo	Alto
Custos de operação	Baixo	Alto
Custos de manutenção	Alto	Relativamente baixo
Scale up (escalonamento)	Fácil	Difícil

Fonte: Adaptado de Xu et al., 2009.

4 METODOLOGIA

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O aterro sanitário da Caximba, localizado no Bairro Caximba entre os municípios de Araucária e Fazenda Rio Grande, iniciou sua operação no ano de 1989. Durante seu período de operação, recebeu durante 21 anos os RSU de Curitiba e Região Metropolitana (RMC), 2.400 toneladas/dia de resíduos em média (CONRESOL, 2008). No ano de 2010 ele foi desativado, devido à saturação da capacidade das células de disposição de resíduos.

Em diversos pontos das células do aterro sanitário da Caximba estão instalados piezômetros de câmara sifonada de várias profundidades. Estes piezômetros são utilizados para o monitoramento das pressões de gás e do chorume, bem como para o acompanhamento da estabilidade dos taludes (JORGE et al., 2004).

Para a realização desse trabalho, o sistema de purificação foi instalado na célula encerrada mais recentemente, cujos resíduos tem em média de 5 a 6 anos de idade no aterro, em um piezômetro identificado como PZ2B, com profundidade de 23 m na massa de resíduos sólidos aterrados, conforme Figura 1.



Figura 01. Localização do ponto de saída de gás no aterro sanitário no qual o sistema de purificação foi instalado

4.2 CULTIVO DA CEPA DE *Chlorella* sp.

A cepa de microalgas do gênero *Chlorella* sp. (Figura 2) foi fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR.

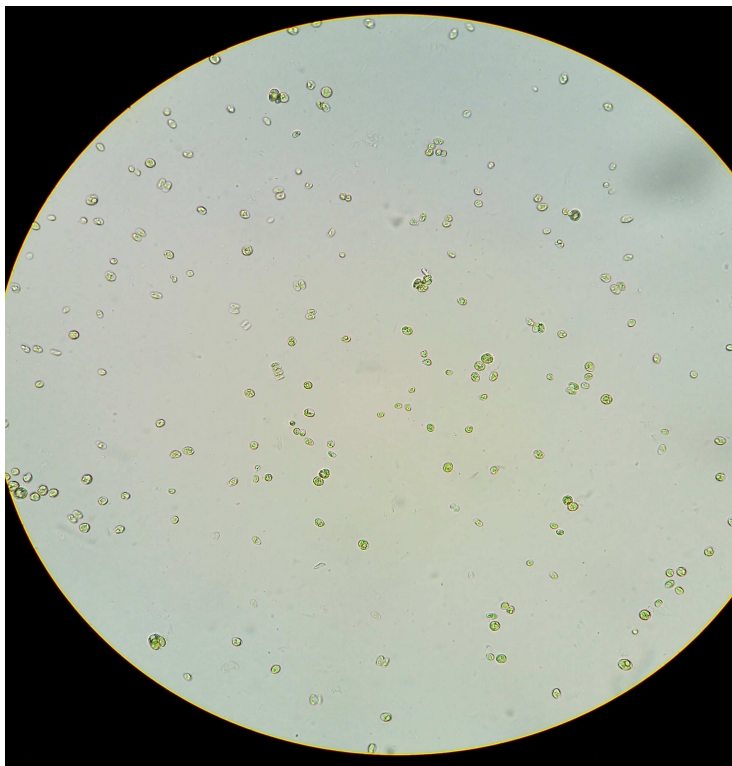


Figura 2. Imagem de microscopia óptica da cepa de *Chlorella* sp. fornecida pelo TECPAR utilizada neste trabalho

As microalgas utilizadas neste trabalho foram cultivadas em fotobiorreatores do tipo kitassato de 1 L, sob iluminação constante proporcionada por lâmpada fluorescente de 25 W, fotoperíodo de 24 h, e aeração ininterrupta por meio de compressor de ar modelo Seven Star S-6000, com potência de 2,5 W, vazão de ar máxima de $4,0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, regulável em três níveis de pressão, conforme mostra a Figura 3.



Figura 3. Foto do cultivo da cepa de *Chlorella* sp. no laboratório

Todos os materiais utilizados no cultivo e manutenção das microalgas foram previamente higienizados e autoclavados a 120 °C durante 30 minutos. O repique foi realizado sobre bico de Bunsen em atmosfera estéril a fim de evitar contaminações cruzadas com micro-organismos presentes no ar.

Ressalta-se que a escolha pela microalga *Chlorella* sp. foi tomada a partir da avaliação de estudos e tendências atuais observadas na literatura, especialmente estrangeira, devido à maior viabilidade da utilização desta microalga para a produção de biodiesel, tendo em vista seu maior teor de lipídeos (PEREIRA et al., 2012). Além disso, não foram encontrados na literatura nacional muitos trabalhos utilizando a *Chlorella* sp. para esta finalidade, deste modo, optou-se por utilizá-la, avaliando seu desempenho em ambiente diferenciado.

4.2.1 Meio de cultivo

O meio de cultivo utilizado para manutenção das microalgas, tanto no laboratório como no aterro sanitário da Caximba foi o meio CHU (CHU, 1942), pois dentre os meios avaliados foi o que apresentou baixo custo e facilidade de obtenção para o desenvolvimento deste trabalho, devido à disponibilidade de reagentes no almoxarifado da UTFPR, bem como o fácil acesso à metodologia de elaboração.

De acordo com a ABNT 12648:2005, o meio de cultura CHU é utilizado para manter as algas em fase exponencial de crescimento.

O meio foi elaborado a partir do preparo de dez soluções estoque, cujas composições estão indicadas na Tabela 3, as quais foram, posteriormente, misturadas nas proporções indicadas na mesma tabela, para o preparo de 1 L de meio de cultivo, sendo autoclavado antes de sua utilização e armazenado em geladeira a 2° C.

Tabela 3. Composição das soluções para elaboração de 1 L do meio CHU

Solução	Reagente	Quantidade	Quantidade
		(mg)	(mL)
1	NaNO ₃	25 000	10
2	CaCl ₂ . 2H ₂ O	2 500	10
3	MgSO ₄ . 7H ₂ O	7 500	10
4	K ₂ HPO ₄	7 500	10
5	KH ₂ PO ₄	17 500	10
6	NaCl	2 500	10
7	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	50 000	1
	KOH	31 000	
8	FeSO ₄ . 7H ₂ O	4 980	1
9	H ₃ BO ₃	11 420	1
	ZnSO ₄ . 7H ₂ O	88,2	
	MnCl ₂ . 4H ₂ O	14,4	
	MoO ₃	7,1	
	CuSO ₄ . 5H ₂ O	15,7	
	Co (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	4,9	

Fonte: ABNT, (2005).

4.3 PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

Para permitir a avaliação da eficiência dos processos de purificação, primeiramente foi realizada a coleta e análise do biogás bruto, a fim de determinar as quantidades de CH_4 , CO_2 , H_2S e NH_3 presentes neste gás. As análises foram feitas utilizando o “Kit Biogás”, conforme descrito no item 5.4. A composição obtida foi adotada como padrão para comparação da eficiência dos processos executados, ou seja, a eficiência no aumento da porcentagem de volumétrica de CH_4 alcançada.

Depois disso, foram realizados os processos de purificação química, biológica e combinada, conforme representado na Figura 4. Os processos mencionados são detalhados nos itens subseqüentes.

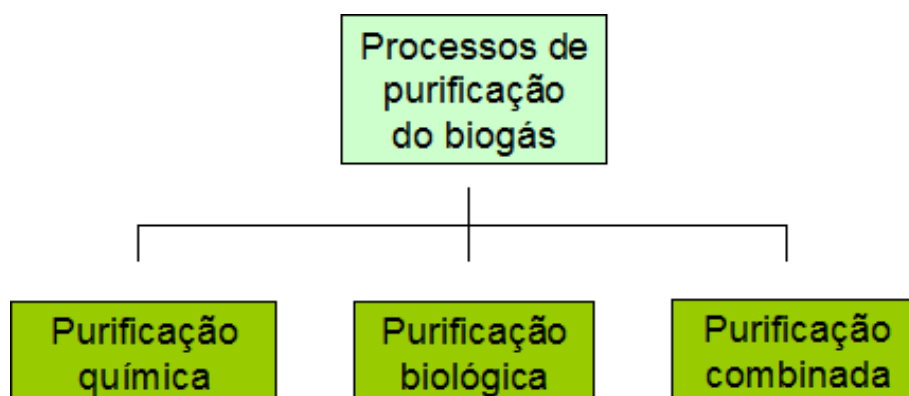


Figura 4. Esquema dos processos de purificação adotados no trabalho

Ressalta-se que todos os processos foram realizados no mesmo ponto da célula de resíduos, no piezômetro PZ2B.

4.3.1 Purificação química do biogás

A purificação química do biogás foi realizada por meio da utilização de colunas de vidro recheadas com soluções de NaOH 3%, NaOH 30%, acetato de chumbo (PbAc) 2%, Sílica Gel e Carvão Ativado, individualmente e combinadas entre si, em diferentes configurações, sendo que os processos combinados foram realizados conforme disponibilidade de *bags* para coleta.

A composição do biogás efluente destas colunas, foi avaliada quanto às quantidades de CH₄, CO₂ e H₂S e NH₃ utilizando o “Kit Biogás”.

As colunas utilizadas neste projeto foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa Relacionada a Biomassa e Bioenergia da UTFPR de Curitiba, Campus Ecoville.

O sistema de purificação por colunas é composto por uma série de tubos de vidro afixados em suporte de madeira, interligados entre si com canos de poliuretano termoplástico (TPU), permitindo escolha do material de recheio e configuração do sistema para a purificação desejada.

4.3.2 Purificação do biogás por microalgas

A purificação do biogás por metabolismo de microalgas foi avaliado de duas maneiras:

Sistema I

A purificação por meio do Sistema I foi realizada por meio de um cultivo instalado e mantido permanentemente sob alimentação do biogás da célula, no aterro sanitário da Caximba.

Para o preparo deste cultivo, uma alíquota da cepa de *Chlorella* sp. foi inoculado em um determinado volume de meio CHU, na proporção volumétrica de 1:10.

Análises de absorvância e biomassa foram realizadas a fim de caracterizar o estágio inicial deste sistema, antes do início do experimento. As mesmas análises foram realizadas periodicamente durante a permanência deste sistema no aterro sanitário, a fim de avaliar o desenvolvimento das microalgas tendo como fonte de carbono o biogás bruto, bem como a sua eficiência na fixação de CO₂.

O fotobiorreator utilizado neste sistema foi um kitassato de 1 L, contendo aproximadamente 700 mL de cultivo de microalgas.

A aeração do cultivo foi realizada por meio da injeção de biogás na parte mais baixa do fotobiorreator, de modo a promover uma agitação mais eficiente e evitar a decantação de células, 24 horas por dia, com vazão variável de acordo com a

velocidade de geração do CH₄ da célula escolhida. Não foi possível mensurar a vazão de gás da célula por falta de instrumentos.

Após a passagem do biogás pelo reator, o biogás foi analisado quanto às quantidades de CH₄, CO₂, H₂S e NH₃ utilizando o “Kit Biogás”.

As microalgas permaneceram in loco no aterro em regime de cultivo descontínuo (sem a realimentação de meio de cultivo durante o ciclo de vida das células) até que o mesmo atingisse a fase de declínio e morte de células sendo executadas durante este período coletas para análise de absorvância e biomassa. Durante o desenvolvimento das microalgas nesse local, foram realizados os procedimentos de purificação, pela passagem do biogás bruto através desse cultivo, individualmente, e em seqüência com outros reagentes. As configurações de sistemas de purificação são elencados abaixo:

- NaOH 3%
- Acetato de chumbo 2%
- NaOH 3% + acetato de chumbo 2%
- Microalgas
- NaOH 3% + acetato de chumbo 2% + microalgas
- Carvão ativado + microalgas
- Carvão ativado + sílica gel + microalgas
- Carvão ativado + sílica gel + NaOH 30% + microalgas

Cada um dos processos acima relacionados foi testado separadamente, utilizando mangueiras de silicone e TPU para conectar as unidades de purificação entre si. Por exemplo, no sistema combinado com carvão ativado, sílica gel, NaOH 30% e microalgas foi feito pela conexão da mangueira de silicone do piezômetro à coluna contendo carvão ativado, passando na seqüência pelas colunas de sílica, NaOH 30% e, por fim, conectado ao kitassato contendo as microalgas. A injeção do biogás no cultivo de microalgas foi feito por meio de pipeta de vidro inserida na abertura da rolha de borracha encaixada na boca da vidraria.



Figura 5. Foto do Sistema I instalado no aterro sanitário

Sistema II

Em paralelo ao cultivo mantido no aterro (Sistema I), no dia 16/04/2015 foi realizado um experimento pontual utilizando outro tipo de fotobiorreator, o qual foi intitulado Sistema II. Este sistema consiste em um fotobiorreator tubular de PVC transparente, com capacidade de 2 L (Figura 6), recheado com microalgas *Chlorella* sp. cultivadas no laboratório, conforme a mesma metodologia que já foi descrita anteriormente. Um cultivo maduro, com biomassa de $1,33 \text{ g.L}^{-1}$, foi transferido para este sistema, identificado na seção de resultados como “Microalgas 02”. Neste reator a entrada do biogás é realizada na parte inferior do mesmo, e a difusão do

gás ocorre na passagem por uma pedra porosa de aquário, afixada na base do reator, promovendo a formação de microbolhas. Na extremidade superior deste sistema, foi encaixada uma rolha de borracha com furo e pipeta de vidro para conectar o sistema ao *bag* de coleta.

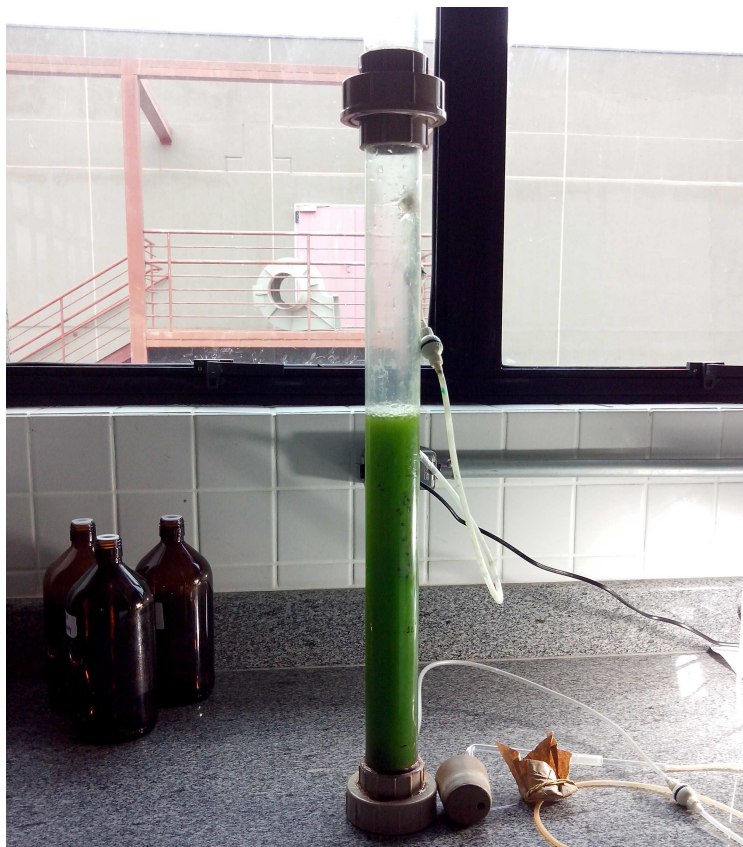


Figura 6. Foto do Sistema II - Fotobiorreator tubular utilizado em paralelo ao experimento fixo do aterro.

O sistema foi levado a campo no mesmo ponto onde encontrava-se instalado o Sistema I, utilizando-se da mesma mangueira que estava conectando este sistema ao piezômetro. Em seguida, procedeu-se a purificação do biogás bruto nas seguintes configurações:

- Microalgas 02;
- NaOH 30% + microalgas 02.

Para cada um dos testes acima elencados, foi adotado um tempo médio de cinco a dez minutos de passagem do biogás pelo fotobiorreator antes da realização da coleta do efluente nos *bags*, sendo que o biogás foi injetado na base da coluna pela própria pressão do gás da célula de resíduos.

O objetivo deste teste foi avaliar a influência do tempo de retenção do gás em contato com as microalgas, bem como a distribuição do gás na massa líquida em suspensão na eficiência do processo. Além disso, objetivou-se avaliar a eficiência da utilização de microalgas de laboratório, que não estavam aclimatadas ao biogás de aterro, em utilizar esta fonte de carbono para seu desenvolvimento.

Após a realização deste teste, o Sistema I foi reconectado ao piezômetro, permanecendo no aterro sanitário até o final do experimento.

4.3.3 Purificação do biogás por processos combinados

Além do tratamento do biogás pelos componentes químicos e biológicos isoladamente, também foram avaliados em campo alguns processos combinados, mesclando os meios de purificação disponíveis em diferentes configurações.

A conexão entre as diferentes unidades de purificação foi realizada por meio de mangueiras de silicone ou de TPU e, a conexão do sistema de purificação ao *bag* de coleta foi realizada da mesma forma. Quando o kitassato foi a última unidade filtrante, a mangueira do *bag* foi conectada diretamente na abertura lateral da vidraria.

Esta etapa foi realizada de acordo com a disponibilidade de *bags* de amostragem.

O objetivo foi avaliar os efeitos da aplicação de pré-tratamento químico no processo de purificação pelo metabolismo das microalgas. A Figura 7 ilustra um dos sistemas combinados avaliados no aterro sanitário.



Figura 7. Foto do sistema de purificação combinando coluna de NaOH 3% seguido de cultivo de microalgas e demonstração do processo de coleta em *bags*.

4.4 COLETA E ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A coleta do biogás foi realizada utilizando *bags* de amostragem, fornecidos pela UTFPR. De modo a garantir a representatividade das amostras, as coletas foram realizadas com *bags* totalmente vazios, após aclimatação do recipiente pelo preenchimento e esvaziamento do mesmo pela amostra duas vezes, a fim de minimizar possíveis interferências e erros de amostragem. A transferência do gás para o *bag* de coleta foi feita por meio da conexão do sistema de purificação à mangueira do *bag*, com a válvula de passagem aberta, conforme mostra a Figura 8.

As amostras foram acondicionadas em caixas e transportadas até o no Laboratório de Pesquisa Relacionada à Biomassa e Bioenergia da UTFPR, no Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), onde as análises foram realizadas.

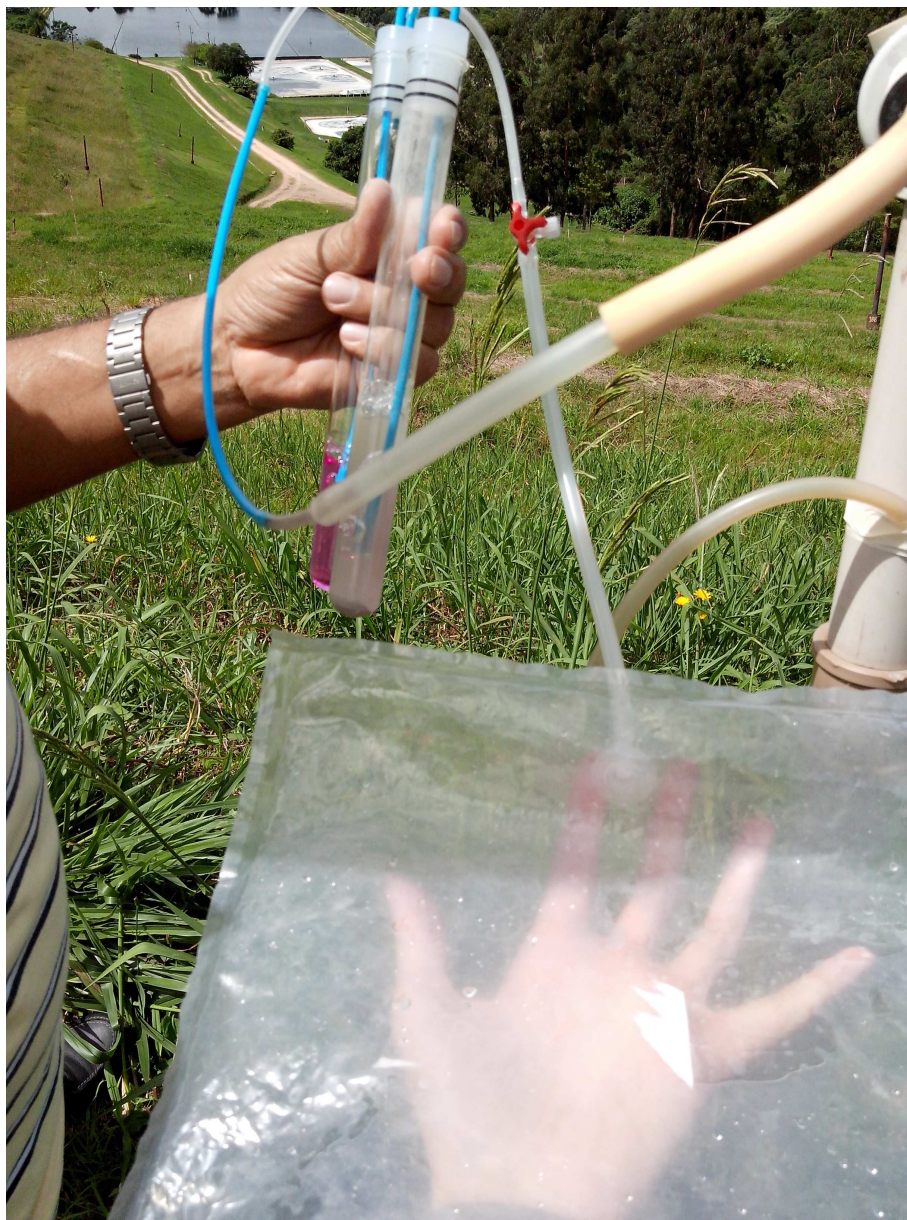


Figura 8. Representação do procedimento de coleta do biogás purificado, pela conexão de um *bag* plástico à mangueira de saída das colunas químicas

A análise da composição do biogás foi realizada utilizando o “Kit Biogás” (Figura 9), desenvolvido conjuntamente entre a Embrapa Suínos e Aves e a empresa Alfakit . O kit em questão permite realizar a quantificação de CH_4 , CO_2 , NH_3 e H_2S por métodos colorimétricos e por diferença de volume. O método apresenta incerteza de $\pm 2,5\%$ para análise de CO_2 e CH_4 , cuja determinação foi realizada por um analisador de diferença de volume. A determinação de H_2S foi realizada borbulhando o biogás em solução padrão com o indicador azul de metileno, sendo analisada colorimetricamente. Ambas as análises foram realizadas conforme os procedimentos descritos por Okamura (2013).



Figura 9. Foto do “Kit Biogás” utilizado para análise do biogás
 Fonte: Alfakit/Embrapa

As coletas foram realizadas conforme a disponibilidade de veículo da UTFPR para a realização do trabalho em campo.

Todas as amostras coletadas foram analisadas em duplicata, para uma maior representatividade dos resultados.

A eficiência da purificação de cada processo foi calculada em função da remoção de CO₂, ou o enriquecimento do gás em termos de CH₄, conforme Equação 06:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(\%CO_2 \text{ Biogás bruto} - \%CO_2 \text{ Efluente}) * 100}{\%CO_2 \text{ Biogás bruto}} \quad \text{Equação 06}$$

Em que:

%CO₂ Biogás bruto = porcentagem volumétrica de CO₂ presente no biogás bruto;

%CO₂ Efluente = porcentagem volumétrica de CO₂ presente no biogás efluente do processo de purificação.

4.5 ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DO CULTIVO DE MICROALGAS

A fim de monitorar o crescimento das microalgas *Chlorella* sp. durante o período do experimento no aterro sanitário, foram realizadas periodicamente, conforme mencionado no item anterior, para análises espectrofotométricas e gravimétricas. A Figura 10 resume graficamente os métodos adotados para a realização do acompanhamento.

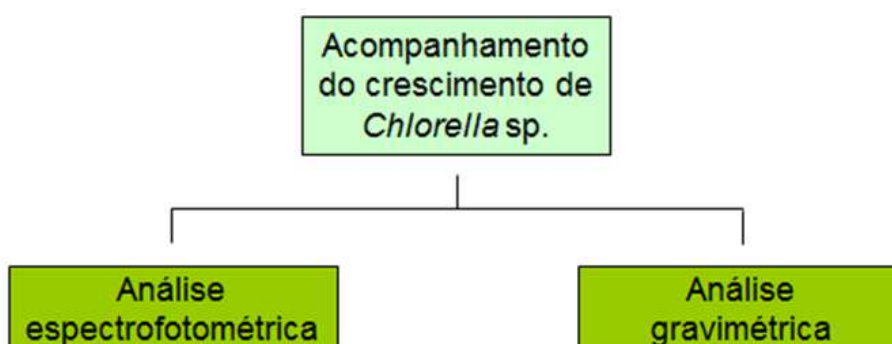


Figura 10. Esquema dos métodos de acompanhamento do crescimento de microalgas adotados

4.5.1 Análise espectrofotométrica

As análises de absorvância, método espectrofotométrico, foram realizadas com o equipamento CARY-50 da marca Varian, no Laboratório de Espectrometria do DAQBi – UTFPR Ecoville.

Para caracterizar a cepa quanto ao seu comprimento de onda de maior absorção, foi realizada uma varredura espectral do cultivo em um intervalo de 500 a 750 nm, pertinente à absorção dos pigmentos clorofilados da microalga (RODRIGUES, 2002). Identificou-se por meio da varredura o pico máximo de absorção para a microalga *Chlorella* sp., o comprimento de onda de absorção 685 nm, conforme mostra a Figura 11.

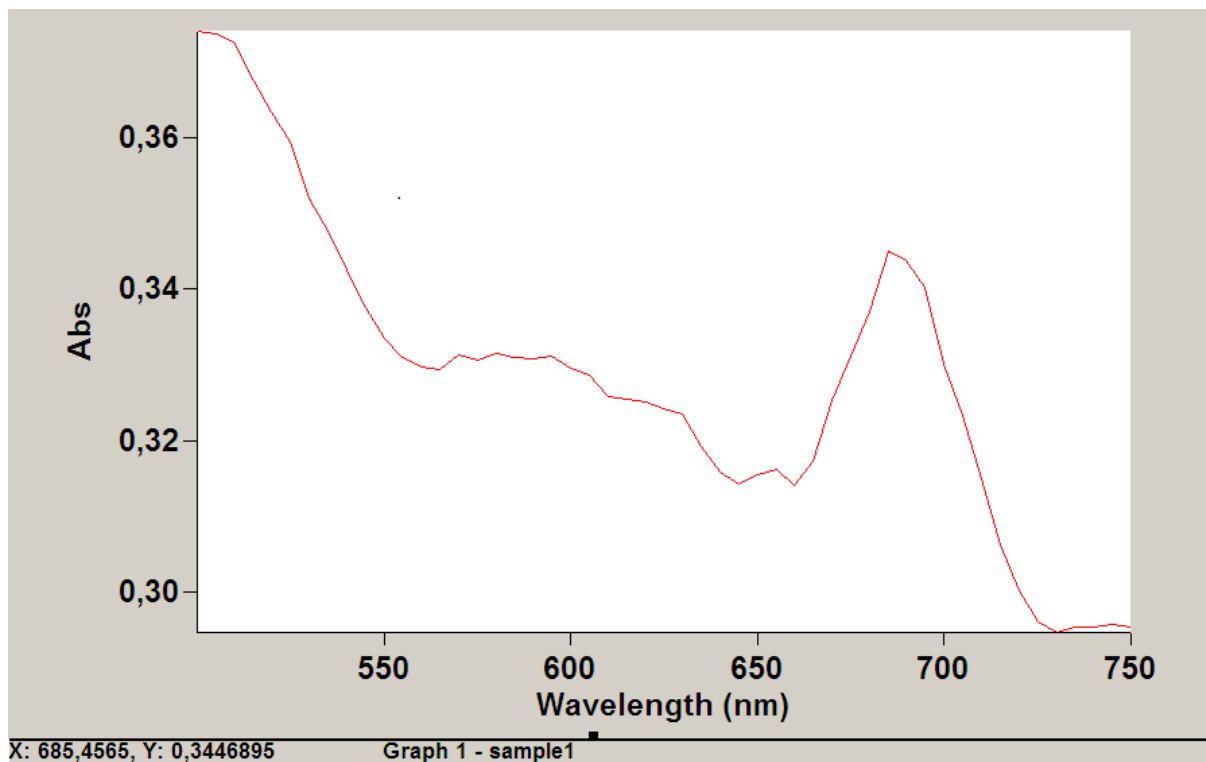


Figura 11. Espectro de varredura obtido da cepa de *Chlorella* sp., evidenciando pico máximo de absorção em 685 nm

As amostras coletadas para fim de análise espectrofotométricas foram acondicionadas em frascos âmbar, embalados com papel alumínio a fim de evitar a interferência da radiação nos resultados das amostras.

4.5.2 Análise gravimétrica – biomassa

O segundo método empregado para acompanhar o desenvolvimento dos cultivos foi o método de análise de biomassa seca, a qual consiste na passagem de um volume conhecido de uma amostra através de uma membrana filtrante, sendo o resultado obtido pela diferença da massa da membrana antes e depois da filtração, aferida em balança analítica com resolução de 0,1 mg.

Para a realização desta análise, foram utilizadas membranas filtrantes de fibra de vidro da marca Macherey-Nagel GF-1 de 47 mm, com tamanho de poro adequado para a retenção das células da microalga *Chlorella* sp.

No procedimento de filtração foi utilizado uma bomba de vácuo acoplada a kitassato e cadinho de porcelana perfurado.

Antes da filtração, as membranas foram mantidas em estufa a 60 °C por 24 horas para remoção da umidade. Após este período, as membranas foram acondicionadas em dessecador com sílica e, em seguida, tiveram sua massa inicial mensurada. Depois disso, as amostras foram filtradas, para análise em triplicata com um volume de filtração de 10 mL, sendo que para as amostras mais concentradas foi filtrado somente 3 mL, devido à saturação da área de filtração. A Figura 12 ilustra o aspecto das membranas após filtração das amostras.

Após a filtração as membranas foram transferidas para a estufa na qual permaneceram até estabilização da massa.

A concentração de biomassa de microalgas em g.L^{-1} foi determinada por meio da equação 05.

$$Bs = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Equação 05}$$

Em que:

Bs = Biomassa seca (g.L^{-1});

M_2 = Massa seca da membrana após a filtração (g);

M_1 = Massa da membrana seca (g);

V = volume filtrado de amostra (L).



Figura 12. Foto das membranas após a filtração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente são apresentados os resultados referentes às análises do biogás bruto e efluente dos processos de purificação, sendo que a eficiência de cada processo foi avaliada em função do enriquecimento de CH₄ obtida no efluente. Na primeira parte da discussão, são relatados os resultados do Sistema I e, na sequência, os resultados do Sistema II.

Em seguida, apresenta-se a discussão dos resultados obtidos pelo acompanhamento do crescimento do cultivo de microalgas no aterro sanitário, esse acompanhamento foi realizado por meio de análises de absorvância e biomassa.

5.1 ANÁLISES DO BIOGÁS BRUTO E EFLUENTE DOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

O ciclo de análises iniciou com a coleta do biogás bruto, cuja análise foi realizada em duplicata, resultando em um percentual volumétrico médio de CH₄ de 51,25%, com 48,75% de CO₂. Investigações preliminares realizadas em campo utilizando o mesmo kit para análise do biogás, no mesmo ponto de instalação do sistema, resultaram em concentrações volumétricas de CH₄ sempre numa faixa de 50±5%. O resultado obtido é coerente com a composição média do biogás bruto encontrado em aterros sanitários citada na literatura (MONNET, 2003 *apud* JENSEN & JENSEN, 2000).

Em nenhuma das amostras foi evidenciada concentração significativa de H₂S, sendo que todos os resultados foram equivalentes a <20 ppm_v, inferior ao limite mínimo de quantificação do “Kit biogás”. As concentrações de NH₃ encontradas também foram baixas, tendo em vista que a maior parte da amônia resultante da degradação da matéria orgânica permanece dissolvida no chorume (líquido resultante da decomposição da matéria orgânica), e não se gaseifica tão prontamente como o metano e o dióxido de carbono (FERNANDES, 2009).

O valor percentual de 51,25% foi adotado como concentração controle de CH₄ para o cálculo da eficiência dos processos no aumento da concentração de CH₄ no biogás efluente, seja pela purificação química, pela fixação de CO₂ pelas

microalgas, ou por processos combinados. A Tabela 4 contém o resumo dos resultados obtidos por todos os processos de tratamento avaliados durante este trabalho. Os resultados estão apresentados em função do percentual de CH_4 , sendo que a quantidade de CO_2 remanescente é a diferença deste percentual, para 100%.

Todos os processos foram realizados com tempo médio de 10 minutos de passagem do biogás pelo sistema, sucedidos pela coleta do biogás e posterior análise.

Tabela 4. Resultados dos teores de CH₄, NH₃, CO₂ e H₂S obtidos nas análises de biogás e eficiência na remoção de CO₂.

AMOSTRA	DATA DE COLETA		23/mar	26/mar	09/abr	16/abr	MÉDIA CH ₄ (%)	MÉDIA CO ₂ (%)	Eficiência na remoção de CO ₂	NH ₃ (ppm _v)	H ₂ S (ppm _v)
	19/mar	51,25									
SISTEMA I											
BIOGÁS BRUTO											
NaOH 3%	62,50						62,50	37,50	23,08	15	<20
Acetato de Chumbo 2%	56,25						56,25	43,75	10,26	175	<20
NaOH 3% + Acetato de Chumbo 2%	60,00						60,00	40,00	17,95	15	<20
Microalgas		51,25	60,00	58,75	66,25		59,06	40,94	16,03	61*	<20
NaOH 3% + Microalgas			62,50				62,50	37,50	23,08	NA	<20
NaOH 3% + Acetato de Chumbo 2% + microalgas			60,00				60,00	40,00	17,95	NA	<20
Carvão Ativado + microalgas					62,5		62,50	37,50	23,08	45	<20
Carvão Ativado + Sílica Gel + microalgas					63,75		63,75	36,25	25,64	85	<20
Carvão Ativado + Sílica Gel + NaOH 30% + microalgas						91,25	91,25	8,75	82,05	15	<20
Microalgas 2						87,50	87,50	12,50	74,36	15	<20
Microalgas 2 + NaOH 30%						95,00	95,00	5,00	89,74	15	<20
SISTEMA II											

* Cultivo de *Chlorella* sp. realizado em laboratório, com biomassa de 1,33 g.L⁻¹, em reator tubular

** valor médio das concentrações de amônia obtidas nas purificações dos dias 18/03 a 16/04

NA: Não analisado

Sistema I:

No Sistema I foram realizados testes de tratamento químico isoladamente e em combinação com o cultivo de microalgas do aterro sanitário.

O tratamento com NaOH 3%, aplicado individualmente, resultou no aumento da concentração de CH₄ para 62,5%, com uma eficiência de 23,08%, comprovando a habilidade deste reagente em remover o CO₂ presente no biogás. No entanto, verificou-se que na concentração utilizada a saturação da coluna ocorreu muito rapidamente.

O acetato de chumbo 2% foi o meio que apresentou a menor eficiência, provavelmente pelo fato de o mesmo reagir mais fortemente com o H₂S em comparação com o CO₂. Desse modo, como o sulfeto de hidrogênio não foi detectado no biogás em concentrações relevantes, o mesmo não apresentou a eficiência esperada. Em contrapartida, o reagente removeu 10,26% do CO₂ presente no biogás bruto, que chegou a 56,25% de CH₄.

Já a utilização de NaOH 3% em conjunto com o acetato de chumbo 2% não se mostrou viável, pois gerou eficiência menor do que o NaOH 3% aplicado individualmente.

No processo de purificação individual por microalgas do Sistema I, as eficiências da remoção de CO₂ obtidas foram regulares. Notou-se que esta eficiência foi crescente ao longo das coletas realizadas, sendo que a maior concentração de CH₄ encontrada foi de 66,25%, no dia 16/04/2015, quando o cultivo estava na fase mais avançada de crescimento.

Quando aplicada após pré-tratamento com os reagentes químicos, a eficiência do processo variou.

Na aplicação em série de NaOH 3% com o cultivo de *Chlorella* sp., realizada no dia 26/03/2015, notou-se um maior enriquecimento de CH₄ no biogás efluente. O percentual de CH₄ obtido passou de 60% individualmente pelas microalgas para 62,50% quando combinado com o NaOH.

Já quando incluiu-se o acetato de chumbo 2% na sequência, não ocorreu ganho de eficiência na purificação, sendo que a concentração de CH₄ no biogás efluente foi de 60%, mesmo valor obtido individualmente pela microalga.

A combinação da coluna de carvão ativado com o cultivo de microalgas alcançou eficiência de 23,08%, demonstrando a aptidão do carvão ativado em adsorver o CO₂. Quando a coluna de sílica gel foi conectada a este sistema, a eficiência do processo aumentou para 25,64%, indicando a presença de umidade no biogás.

Por fim, foi testado um sistema composto por colunas de carvão ativado, sílica gel e uma coluna de NaOH 30%, seguido da passagem do biogás pelo cultivo de microalgas (Figura 13). A eficiência resultante neste processo foi de 82,05%, tendo-se atingido um percentual de 91,25% de metano, a maior concentração obtida com as microalgas do Sistema I. Não foi realizada purificação individualmente com NaOH 30% devido à falta de *bags* de coleta. No entanto, é possível inferir, a partir deste resultado, que a maior parte da remoção de CO₂ foi devida a utilização do NaOH 30%, atuando em conjunto com a microalga e os demais adsorventes.

Este resultado foi coerente com aquele obtido por Okamura (2013), que utilizando um sistema de purificação contendo acetato de chumbo 2%, NaOH 3%, sílica gel e carvão ativado para o tratamento químico do biogás, obteve eficiência de 56,19% no enriquecimento de CH₄. Pela comparação dos dados, conclui-se que a utilização do NaOH mais concentrado, em conjunto com a microalga, potencializou a remoção de CO₂ do biogás, resultando em uma maior eficiência.

A Figura 14 apresenta um gráfico comparativo entre as eficiências dos sistemas avaliados. Observa-se que em relação aos resultados obtidos em trabalhos similares, a purificação utilizando microalgas realizada no Sistema I foi satisfatória, considerando que não houve nenhum tipo de controle das condições ambientais de acordo com as necessidades da microalga.

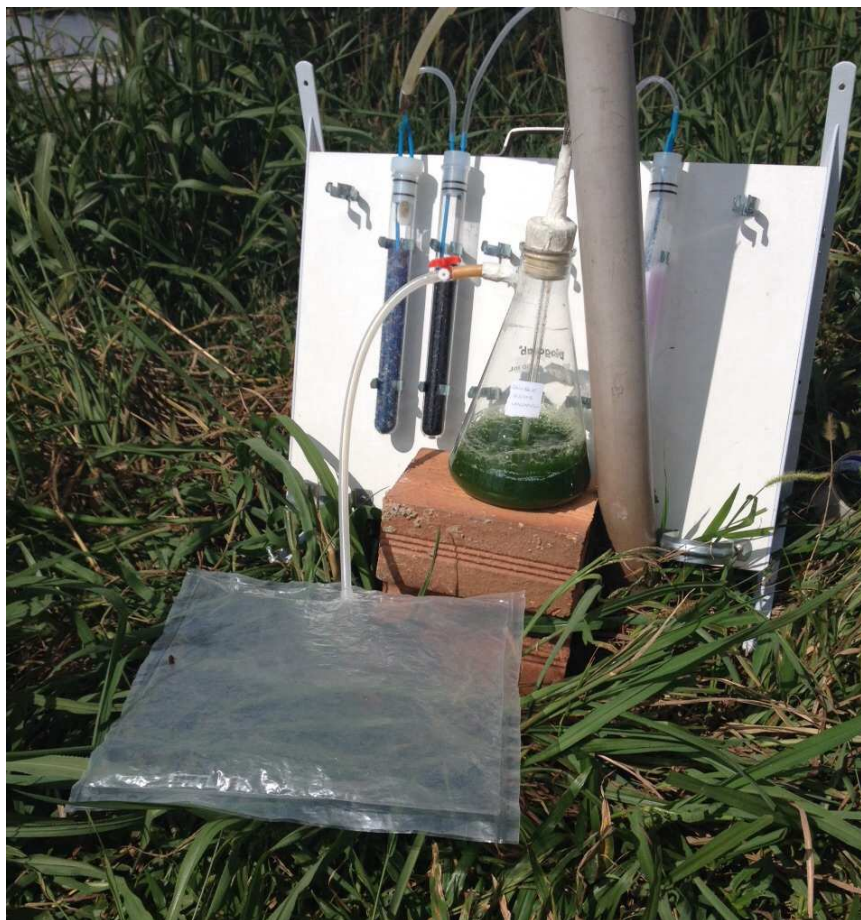


Figura 13. Imagem do sistema de purificação montado no aterro sanitário no dia 16/04/2015 com coluna de sílica gel, carvão ativado, NaOH 30% e cultivo de microalgas. Observa-se a alta concentração de biomassa do cultivo nesta data.

Os autores Kao et al. (2012) utilizaram uma cepa mutante de *Chlorella* sp. para purificar o biogás efluente de um biodigestor de dejetos suínos, alcançando um aumento no percentual de CH₄ de 70% para 90%, demonstrando que um processo fundamentado exclusivamente na fixação biológica de CO₂ por organismos fotossintetizantes pode alcançar boas eficiências.

Yan & Zheng (2013) obtiveram, a partir de um biogás bruto contendo 70,65% de CH₄, um aumento para 92,16% utilizando como organismo fixador a microalga *Chlorella* sp., com intensidade luminosa moderada e fotoperíodo de 16 horas, em ambiente laboratorial controlado.

Tongprawhan et al. (2014) também realizaram experimentos de melhoria do biogás utilizando microalgas verdes. Os autores testaram cepas de *Chlorella* sp., *Chlorella protothecoides*, *Chlorococcum* sp. e *Scenedesmus armatus*, em diversas condições de vazão, luminosidade, pH e nutrientes, para o tratamento de um

biogás inicialmente composto por CH_4 e CO_2 em uma proporção volumétrica de 1:1. A microalga com maior eficiência na fixação de CO_2 do biogás testado foi a *Chlorella* sp., sendo que após ajuste das condições ótimas de cultivo, obteve-se uma eficiência máxima de 89,3%, resultando em uma concentração final de CH_4 de até 94,7%.

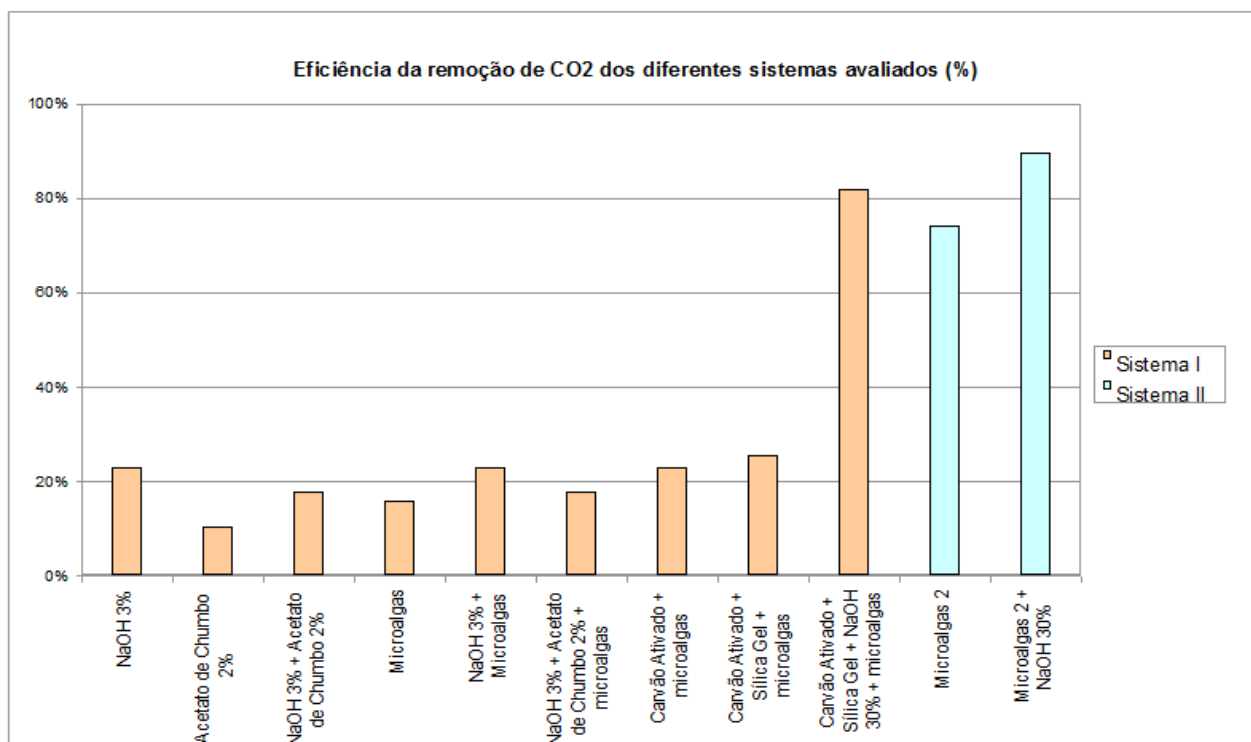


Figura 14. Gráfico comparativo da eficiência da remoção de CO_2 dos sistemas avaliados

Sistema II:

A purificação por meio do Sistema II, fotobiorreator tubular com microalgas do laboratório, foi testado de duas maneiras, primeiro com as microalgas em individual e, posteriormente, com a coluna de NaOH 30% combinado ao cultivo de microalgas.

No primeiro teste, utilizando somente a microalga para o tratamento, alcançou-se uma eficiência de 74,36% na remoção de CO_2 , sendo que o CH_4 atingiu um percentual de 87,5% do biogás, superando em quase 60% a capacidade de purificação das microalgas do Sistema I. O excelente desempenho das microalgas neste processo se deve a uma série de fatores, os quais abaixo são elencados:

1. As microalgas foram pré-cultivadas em laboratório, em condições ótimas e foram inseridas no processo já em um estágio avançado de desenvolvimento;
2. O tipo de fotobiorreator utilizado, de forma tubular, proporciona maior tempo de retenção do gás em contato com as algas, otimizando o processo de captura de CO₂ pelas células;
3. O mecanismo de difusão do biogás na forma de microbolhas, pela utilização de pedra porosa na base do reator, que proporciona maior homogeneidade na distribuição deste gás ao longo da coluna, uma vez que aumenta a área de interface gás/microalga, fazendo com que o CO₂ presente no biogás atinja um maior número de células em dispersão, potencializando o aproveitamento do CO₂ por estes organismos.

Na segunda situação na qual foi testado o Sistema II, o fotobiorreator tubular foi alimentado com o biogás efluente da coluna contendo NaOH 30%. De todos os testes realizados, esta foi a configuração que apresentou a maior eficiência, tendo resultado em uma remoção de CO₂ de 90%, com uma concentração de CH₄ de 95% no efluente final.

Os resultados do Sistema II foram nitidamente melhores do que os do Sistema I, evidenciando a importância do tipo de fotobiorreator escolhido para a realização da purificação do biogás, bem como do estágio de desenvolvimento da população de microalgas empregada.

Ressalta-se que os resultados obtidos neste teste são específicos às condições experimentais e ambientais do momento avaliado, uma vez que o mesmo não foi repetido em outra ocasião pela falta de tempo hábil.

Miyawaki (2014), obteve até 82% de eficiência em enriquecimento de CH₄ de um biogás proveniente da digestão de efluentes suínos, utilizando a microalga *Scenedesmus disciformis* como organismo fixador de CO₂, cultivada em reator *airlift* de 12 L. O reator *airlift* possui concepção semelhante àquela do reator tubular utilizado neste trabalho, sendo diferenciado no tipo de fluxo do cultivo.

Os processos de purificação empregados nos dois sistemas não interferiram consideravelmente nos teores de NH₃ presentes no biogás, os quais foram detectados em concentrações muito próximas às do biogás bruto. Não houve alteração nos níveis de H₂S nas amostras analisadas.

5.2. ACOMPANHAMENTO DO CRESCIMENTO DO CULTIVO DE MICROALGAS NO ATERRO SANITÁRIO

Durante o período de permanência no aterro, o monitoramento do cultivo de microalgas do Sistema I foi realizado por meio da análise de dois parâmetros: a absorvância e a biomassa. As coletas foram feitas de acordo com a disponibilidade de veículo da UTFPR para possibilitar o transporte do material de campo bem como o acesso à área do aterro municipal desativado.

O cultivo de *Chlorella* sp. foi colocado no Aterro Sanitário da Caximba no dia 19/03/2015 com uma absorvância inicial de 0,0038 a 685 nm e biomassa seca de 0,02 g.L⁻¹. Na primeira coleta realizada após esta data (23/03/2015), o cultivo apresentou baixo aumento de biomassa e densidade ótica, sendo que pela avaliação do aspecto visual e coloração do mesmo não notou-se diferença relevante da situação inicial, como pode ser observado na Figura 11.

No dia 31/03/2015, foi detectado um grande incremento na concentração de biomassa, percebida pela forte coloração verde e homogeneidade da massa de microalgas. Os resultados das análises demonstraram que houve ganho de 0,82g.L⁻¹ de biomassa durante este período. Nove dias depois, ao realizar uma nova coleta, detectou-se uma biomassa de 3,08 g.L⁻¹, com absorvância de 1,0274 a 685 nm, demonstrando a adaptação da microalga à injeção de biogás, caracterizando este ponto como início da fase log ou exponencial do desenvolvimento do cultivo.

Na Figura 15 encontra-se ilustrado o aspecto visual do cultivo de *Chlorella* sp. ao longo do experimento, em todas as coletas que foram realizadas.



Figura 15. Imagens comparativas do cultivo *Chlorella* sp. no aterro sanitário ao longo dos 35 dias do experimento. (A) 19/03/2015; (B) 23/03/2015; (C) 31/03/2015; (D) 09/04/2015; (E) 16/04/2015; (F) 23/04/2015

Ainda, no período de 31/03/2015 até 16/04/2015 o cultivo produziu quantidades de biomassa ainda maiores, sendo que ao final do experimento evidenciou-se um ganho líquido de biomassa de $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ com uma produtividade média de $0,11 \text{ g.L}^{-1}\text{d}^{-1}$. O cultivo permaneceu no aterro sanitário por 35 dias.

Kao et al. (2012), atingiram uma produtividade de $0,276 \text{ g.L}^{-1}\text{d}^{-1}$ de biomassa de *Chlorella* sp. injetando um biogás contendo 60% de CH_4 sobre o cultivo.

Miyawaki (2014), obteve um ganho líquido de biomassa da microalga *Scenedesmus disciformis* de até $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, com a injeção de biogás efluente da biodigestão de dejetos suínos no cultivo. O período avaliado pelo autor foi de 15 dias.

Destaca-se o bom desempenho da microalga *Chlorella* sp. nas condições propostas, considerando que não houve realimentação de meio de cultivo durante o período e nenhum tipo de controle de temperatura, luminosidade e agitação do

meio, ficando esta cepa exposta às condições ambientais, em muitos momentos desfavoráveis.

Notou-se que a vazão de biogás da célula do aterro foi suficiente para promover a agitação da massa líquida com as microalgas em suspensão. No entanto, o tempo de retenção do biogás em contato com esses micro-organismos mostrou-se baixo, como foi demonstrado no item anterior, o que poderia ser otimizado pelo uso de um fotobiorreator tubular.

Os resultados das análises espectrofotométricas e gravimétricas do cultivo estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados das análises espectrofotométricas e gravimétricas da microalga *Chlorella* sp. durante o período de experimento no aterro sanitário da Caximba.

Data de coleta	Absorbância (685 nm)	Biomassa (g.L⁻¹)
19/03/15	0,0038	0,02
23/03/15	0,0576	0,24
31/03/15	0,1343	0,84
09/04/15	1,0274	3,08
16/04/15	1,0788	3,58
23/04/15	0,7669	4,02

Na Figura 16 apresenta-se as curvas de crescimento do cultivo quanto à densidade ótica e biomassa obtida nas análises.

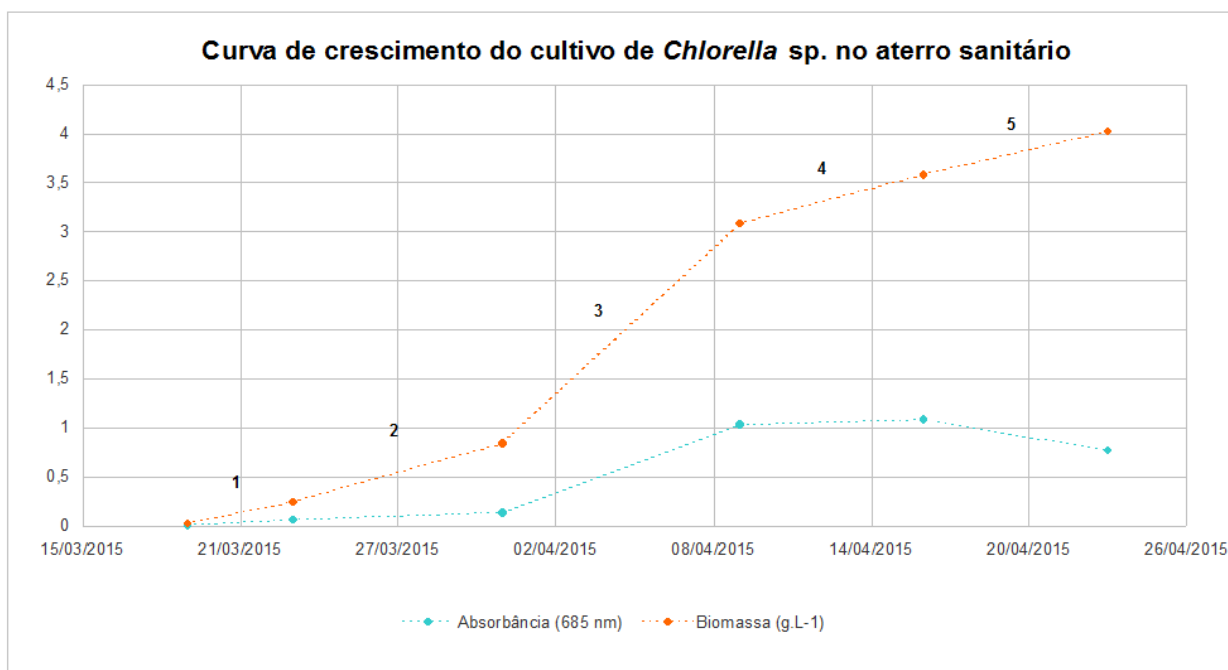


Figura 16. Curva de crescimento do cultivo de *Chlorella* sp. no aterro sanitário

Na Figura 16, as linhas pontilhadas são guias visuais que indicam o perfil de crescimento de absorbância e biomassa das microalgas. Notou-se que as microalgas deste experimento se comportaram dentro do mesmo padrão esperado para cultivos de laboratórios, em regime descontínuo, sendo notáveis as fases características no desenvolvimento descritas por Russo (2011), as quais são abaixo enumeradas, estando indicadas também no gráfico da Figura 15.

1. Fase inicial de adaptação, ou fase *lag*: período de adaptação das células inoculadas ao meio;
2. Fase de aceleração do crescimento: as células já estão adaptadas e começam a se multiplicar;
3. Fase exponencial: nesta fase o crescimento se mantém constante, atingindo seu valor máximo;
4. Fase de desaceleração no crescimento: como não foram adicionados novas alíquotas de meio CHU no decorrer do experimento, o cultivo começa a entrar em um ritmo mais lento de crescimento, devido à limitação de nutrientes no meio, bem como pelo acúmulo de subprodutos inibitórios ao metabolismo das microalgas;

5. Fase de declínio e morte: nesta fase a taxa de crescimento diminui até se igualar à taxa de morte celular. Observa-se que a absorvância do cultivo a 685 nm diminuiu, mas a biomassa continuou aumentando, isso se deve ao fato de que a determinação de biomassa não diferencia as células vivas das células mortas, pois todas as células são retidas na membrana filtrante. Já pela análise de absorvância percebe-se que houve uma redução da atividade fotossintética da população pela diminuição na absorção de luz a 685 nm, caracterizando a fase de senescência das microalgas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. CONCLUSÕES

Diversos trabalhos já demonstraram a viabilidade da aplicação de microalgas verdes de variados gêneros e espécies em processos de tratamento do biogás. Nesse sentido, o presente trabalho corrobora com o que já foi descrito na literatura, evidenciando que as microalgas do gênero *Chlorella* sp. podem ser cultivadas utilizando biogás de aterro sanitário como fonte de carbono para o seu crescimento, resultando na produção de biomassa, além do fornecimento de um biogás com maiores teores de CH₄. Em um período de 35 dias de análise, recebendo injeção contínua do biogás do aterro sanitário da Caximba, a microalga *Chlorella* sp. teve um crescimento da biomassa de 4,0 g.L⁻¹, sob condições ambientais diferentes das ideais.

Destaca-se como ponto positivo o trabalho experimental desenvolvido, bem como o conhecimento adquirido acerca dos procedimentos práticos necessários na manipulação do biogás em campo e em campo e em laboratório.

Este trabalho tem relevância particular tendo em vista o estado da arte dos estudos de utilização do biogás como fonte de energia, seja para fins de aquecimento, ou para abastecimento de redes públicas de distribuição de gás. Assim sendo, o conhecimento de processos de melhoria do biogás vai de encontro a uma demanda da atualidade, uma vez que o setor de energias renováveis encontra-se em plena expansão e desenvolvimento

Além disso, foi possível identificar os principais fatores que interferem diretamente na eficiência da captura de CO₂ por microalgas em sistemas alimentados com biogás de aterros sanitários. Dentre eles destaca-se o tipo de fotobiorreator utilizado, a forma de difusão do gás no sistema, o tempo de retenção do biogás dentro do sistema de purificação biológica, a vazão aplicada e também a fase do crescimento do cultivo utilizado. Verificou-se que fotobiorreatores tubulares podem fornecer eficiências até 60% maiores do que fotobiorreatores comuns, do tipo kitassato. Também foi constatado que os sistemas com difusão do biogás com formação de microbolhas aumentam consideravelmente a taxa de aproveitamento do sistema.

Em relação ao processo de purificação química, bons resultados foram obtidos. De maneira geral, em ambos os sistemas foram observados resultados promissores, tendo se destacado o NaOH como reagente mais eficiente. Por outro lado, a limitação apresentada por este tratamento foi o curto tempo de saturação das colunas, uma vez que as concentrações de NaOH e acetato de chumbo de 3% e 2%, respectivamente, foram muito baixas. No entanto, destaca-se a alta eficiência que se alcançou com a utilização da coluna com NaOH 30%, que esteve presente nas duas maiores porcentagens de remoção de CO₂ e, conseqüentemente, no enriquecimento de CH₄.

O método de purificação com cultivo de microalgas em fotobiorreator tubular com pré-tratamento químico por coluna de NaOH 30% também se mostrou vantajoso, resultando em um biogás com 95% de metano, com remoção de 89,74% do CO₂, sendo o processo mais eficiente dentre todos os que foram aplicados neste trabalho.

O tratamento químico é uma alternativa interessante, porém demanda constante renovação do conteúdo da coluna para manter a eficiência, sendo assim, grandes quantidades de reagentes são necessárias, o que pode encarecer o processo.

Nesse contexto, a principal vantagem do processo com microalgas ante ao processo químico, é a autonomia do sistema, que requer baixa manutenção, tendo em vista a facilidade de adaptação e crescimento dos organismos, que se mantêm estáveis por longos períodos, produzindo uma biomassa de valor comercial, cuja aplicação pode gerar retorno, tornando o processo sustentável.

6.2. TRABALHOS FUTUROS

Dados importantes foram levantados, os quais possibilitarão o aprimoramento dos métodos aplicados para obtenção de melhores resultados em trabalhos futuros, como é sugerido abaixo:

1. Avaliação do tempo de saturação de colunas com diferentes volumes e concentrações de NaOH;
2. Avaliação da influência de fotobiorreatores na eficiência de captura de CO₂;
3. Influência da vazão de biogás aplicada em sistemas de purificação com microalgas;
4. Purificação do biogás em condições ideais para desenvolvimento das microalgas, com controle de temperatura, luminosidade, nutrientes, etc.;
5. Quantificação e qualificação do óleo produzido pela biomassa microalgal;
6. Avaliação do PCI do biogás bruto e após seu enriquecimento;
7. Análise do biogás por métodos cromatográficos;
8. Tratamento estatístico dos dados.

A fim de consolidar a contribuição científica do trabalho desenvolvido, garantindo a difusão do conhecimento obtido, pretende-se desenvolver artigos científicos compilando os dados obtidos por meio deste estudo para publicação em periódicos, congressos, revistas, entre outros.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*)**. Rio de Janeiro, 2005. 24p.

ALVES, A. C. M. **Avaliação de tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007, 69 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Maceió, 2007.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, Porto Alegre, 2001. ISBN 0-7167-3596-2.

BEGGEL, F; NOWIK, I. J.; MODIGELL, M.; SHALYGIN, M. G.; TEPLYAKOV, V. V.; ZENKEVITCH, V. B. **A novel gas purification system for biologically produced gases**. Journal of Cleaner Production v. 18, p. S43-S50, 2010.

BENEMANN, J. R. **CO₂ mitigation with microalgal systems**. Energy Conversion and Management, California, v. 38, p. 475-479, 1997.

BP. **Statistical Review of World Energy**, London - United Kingdom, p. 86, jun. 2012.

CAMPOS, L. M. O.; MAIA, A. A. B.; MENEZES, L. B. C; SOUZA, C. A. G. **Eficiência de remoção de CO₂ em um lavador de gases: efeito da concentração das soluções de lavagem sobre a quantidade de CO₂ absorvido**. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.

CATAPAN, A.; CATAPAN, D.C.; CATAPAN, E. A. **Formas alternativas de geração de energia elétrica a partir do biogás: uma abordagem do custo de geração da energia**. Custos e Agronegócio, v. 7, n. 1, p. 25-37, jan./abr. 2011.

CHACÓN-SANHUEZA, A. E.; FONTANETTI, A. R. **Novos processos de reciclagem de chumbo**. Revista Matéria, v. 11, n. 2, p. 8, 2006.

CHU, S. P. **The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae**. Journal of Ecology, v. 30, n. 2, p. 284-325, 1942.

CHIU, S. Y.; KAO, C. Y.; CHEN, C. H.; KUNA, T. C.; ONG, S. C.; LIN, C. S. **Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor**. Bioresource Technology, 99, p. 3389-3396, 2008.

CHIU, S. Y.; KAO, C. Y.; HUANG, T. T.; LIN, C. J.; ONG, S. C.; CHEN, C. D.; CHANG, J. S. **Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using *Chlorella* sp. cultures**. Bioresource Technology, 102, p. 9135-9142, 2011.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003, 101 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONCEIÇÃO, P. S.; MORAIS, M. M.; VIEIRA, D. B.; RESENDE, L. B.; MARTINS, M. A. **Sequestro de carbono por microalgas e florestas plantadas.** CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 4., e CONGRESSO BRASILEIRO DE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIAS RENOVÁVEIS, 1., Curitiba, 2009.

CONRESOL - CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL PARA GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS. **Plano De Gerenciamento Do Tratamento E Destinação De Resíduos Sólidos.** fev. 2008.

COSTA, J. A. V.; LINDE, G. A.; ATALA, D. I. P. **Modeling of growth conditions for cyanobacterium *Spirulina platensis* in microcosm.** World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 16, p. 15-18, 2000.

COSTA, J. A. V.; MORAIS, M. G. **Perfil de ácidos graxos de microalgas cultivadas com dióxido de carbono.** Ciência e Agrotecnologia, v. 32, n. 4, p. 1245-1251, jul./ago. 2008.

COSTA, J. A. V.; MORAIS, M.G.; DALCANTON, F.; REICHERT, C.C.; DURANTE, A.J. **Simultaneous cultivation of *Spirulina platensis* and the toxigenic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*.** Zeitschrift fur Naturforschung, Tübingen, v. 61c, p. 105-110, 2006.

COSTA, J. A. V.; MORAIS, M. G. **Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina sp.* and *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor.** Journal of Biotechnology, v. 129, 3^a ed., p. 439-445, mai. 2007.

DOUCHA, J.; STRAKA, F.; LÍVANSKÝ, K. **Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella sp.*) in an outdoor open thin-layer photobioreactor.** Journal of Applied Phycology, Czech Republic, v. 17, p. 403-412, 2005.

FAVRE, E. **Carbon dioxide recovery from post-combustion process: Can gas permeation membranes compete with absorption?.** Journal of Membrane Science, v. 294, n 1-2, p. 50-59, mai. 2007.

FEAM. **Reabilitação de áreas degradadas por resíduos sólidos urbanos.** Belo Horizonte: FEAM, 36 fl, 2010.

FERNANDES, J. G. **Estudo da emissão de biogás em um aterro sanitário experimental.** 2009, 116 fl. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

FRANCISCO, E. C. **Biofixação de dióxido de carbono por microalgas acumuladoras de materiais graxos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010.

GOMES, E. R.; MOREIRA, F. G. S.; SOUSA, J. B.; ALCÂNTARA, P, B. **Análise das concentrações de biogás em lixão desativado no município de Juazeiro do Norte-CE.** VI Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Tocantins, out. 2012.

GUILLARD, R. R. L.; SIERACKI, M. S. **Counting cells in cultures with the light microscope.** Algal Culturing Techniques: Elsevier Academic Press, p. 239-252, 2005.

GUIMARÃES, L. P. C. **Projeto e construção de um fotobiorreator para crescimento acelerado de microalgas.** 2012, 138 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de engenharia, Universidade do Minho, Braga - Portugal, 2012.

HAGEN, M.; POLMAN, E. **Adding gas from biomass to the gas grid.** Relatório final apresentado para Danish Gas Agency, p. 26-47, 2001.

IEA Bioenergy. PERSSON, M.; JÖNSSON, O.; WELLINGER, A. **Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection.** International Energy Agency – Bioenergy, 34 fl, dez. 2006. Disponível em < <http://refman.et-model.com/publications/88> >. Acesso em 15 jun. 2014.

ICLEI - Brasil - Governos Locais pela Sustentabilidade. **Manual para aproveitamento do biogás, volume um, aterros sanitários.** Sustentabilidade, Secretariado para América Latina e Caribe, Escritório de projetos no Brasil, São Paulo, 2009.

IPCC. INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2014: Fifth Assessment Report.** Disponível em < <http://www.ipcc.ch/> > Acesso em 07 jul. 2015.

IPCC. INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2007: The 4th assessment report to the intergovernmental panel on climate change.** Disponível em < <http://www.ipcc.ch/> > Acesso em 18 jun. 2014.

ISHIDA, Y.; HIRAGUSHI N.; KITAGUCHI H.; MITSUTANI A.; NAGAI S.; YOSHIMURA M. **A highly CO₂-tolerant diatom, *Thalassiosira weissflogii* H1, enriched from coastal sea, and its fatty acid composition.** Fisheries Science, v. 66, n. 4, p. 655-659, ago. 2000.

JÖNSSON, O.; PERSSON, M. **Biogas as transportation fuel.** Regenerative Kraftstoffe, p. 37, 2003.

JORGE, F. N.; BAPTISTI, E.; GONÇALVES, A. **Monitoramento em aterros sanitários nas fases de encerramento e de recuperação: desempenhos mecânico e ambiental.** Anais RESID'2004 - Seminário sobre resíduos sólidos, ABGE, São Paulo, abr. 2004.

KAO, C.Y.; Chiu, S.Y.; HUANG, T.T.; DAÍ, L.; HSU, L.K.; LIN, C.S. **Ability of a**

mutant strain of the microalga *Chlorella* sp. to capture carbon dioxide for biogas upgrading. Applied Energy, v. 93, p. 176-183, jan. 2012.

KAO, C. Y.; CHEN, T. Y.; CHANG, Y. B.; CHIU, T. W.; LIN, H. Y.; CHEN, C. D.; CHANG, J. S.; LIN, C. S. **Utilization of carbon dioxide in industrial flue gases for the cultivation of microalga *Chlorella* sp.** Bioresource Technology, 166, p. 485-2493, 2014.

KARAPIDAKIS, E. S.; TSAVE, A. A.; SOUPIOS, P. M.; KATSIGIANNIS, Y. A. **Energy efficiency and environmental impact of biogas utilization in landfills.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 7, n. 3, p. 599-608, jun. 2010.

KOCHEM, L. H. **Caracterização de fotobiorreator *air-lift* para cultivo de microalgas.** 2010, 47 fl. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. **Current status and challenges on microalgae-based carbon capture.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v.10, p. 456-469, ago. 2012.

LINO, F. A. M., ISMAIL, K.A.R. **Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil.** Environmental Development, v. 4, p. 105-113, ago. 2012.

LOMBARDI, L.; CORTI, A.; CARNEVALE, E.; BACIOCCHI, R.; ZINGARETTI, D. **Carbon Dioxide Removal and Capture for Landfill Gas Up-grading.** Energy Procedia, v. 4, p. 465-472, 2011.

MANN, G.; SCHLEGEL, M.; SCHUMANN, R.; SKALOUSKAS, A. **Biogas conditioning with microalgae.** Agronomy research, v. 7, p 33-38, 2009.

MENDONÇA, F. **Aquecimento global e saúde: uma perspectiva geográfica – notas introdutórias.** Revista Terra Livre, São Paulo, v. 1, n. 20, p. 205-221, jul. 2003.

METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLOUS, G. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.** McGraw-Hill Education, sep. 2013.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional, 2013 – Ano base 2012.**

MITARITEN, M. J. **Landfill gas upgrading process.** U.S. Patent Application 11/233,762, set. 2005.

MIYAWAKI, B. **Purificação De Biogás através de Cultivo de Microalgas em Resíduos Agroindustriais.** 2014, 137 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MONNET, F. **An introduction to anaerobic digestion of organic wastes. A report by Remade Scotland**; nov. 2003. Disponível em <<http://www.bioenergywm.org/documents/Anaerobic>>. Acesso em 18 jun. 2014.

MULITERNO, A.; MOSELE, P. C.; COSTA, J. A. V.; HEMKEMEIER, M.; BERTOLIN, T. E.; COLLA, L. M. **Cultivo Mixotrófico Da Microalga *Spirulina platensis* em batelada alimentada**. Ciência e Agrotecnologia, v. 29, n. 6, p. 1132-1138, nov./dez. 2005.

OKAMURA, L. A. **Avaliação e Melhoria do Poder Calorífico de Biogás Proveniente de Resíduos Sólidos Urbanos**. 2013, 110 fl. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ONO, E.; CUELLO, J.L. **Design parameters of solar concentrating systems for CO₂ mitigating algal photobioreactors**. Energy, v. 29, p. 1651-1657, jul./ago. 2004.

PACALA, S.; SOCOLOW, R. **Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies**. Science, v. 305, p. 968-972 ago. 2004.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F. **Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas**. Química Nova, v. 38, n. 10, p. 2013-2018, 2012.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

RODRIGUES, L. H. R. **Avaliação da sensibilidade de *Raphidocelis subcapitata* (Chlorococcales, Chlorophyta) ao sulfato de cobre e sulfato de zinco através de testes de toxicidade crônica e determinação da densidade algal por espectrofotometria**. 2002, 96 fl. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RUSSO, D. A. **Estudo do crescimento da microalga *Chlorella vulgaris* numa água residual tratada, sob diferentes condições de fotoperíodo e temperatura**. 2011, 111 fl. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, New York, p. 4-8, 1984.

SACHS, I. **A Revolução Energética Do Século XXI**. Estudos Avançados v. 21, n. 59, jan./abr. 2007.

SALOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. 2007, 247 fl. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) -

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, nov. 2007.

SANTOS, J. N. **Potencial de fixação de CO₂ por microalgas como uma possível contribuição ao “desenvolvimento limpo”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. **Aplicações ambientais de microalgas**. Revista CIATEC – Universidade de Passo Fundo, v. 4, p. 48-60, 2012.

SILVA, C. A. B. V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. 2009, 103 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharias de Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Dourado, 2009.

SILVA FILHO, L. F. D. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em coluna de absorção**. 2009, 98 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

STARR, K; GABARRELL, X.; VILLALBA, G; TALENS, L.; LOMBARDI, L. **Life cycle assessment of biogas upgrading technologies**. Waste Management v. 32, p. 991-999, jan. 2012.

SPILLMAN, R. W. **Economics of gas separation membranes**. Chemical Engineering Progress, v. 85, n. 1, p. 41-62, 1989.

SGC – SWEDISH GAS TECHNOLOGY CENTRE LTD. **Basic data on biogas**. 2^a ed., 29 fl., 2012.

TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. **Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid**. Bioresource Technology v. 170, p. 90-99, ago, 2014.

TSUHAKO, E. M. **Seleção preliminar de locais potenciais à implantação de aterro sanitário na sub-bacia de Itupararanga (Bacia do Rio Sorocaba e Médio Tietê)**. 2004. 171 fl. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

UENO, Y.; KURANO, N.; MIYACHI, S. **Ethanol production by dark fermentation in the marine green alga, *Chlorococcum littorale***. Journal of Fermentation and Bioengineering, v. 86, issue 1, p. 38-43, 1998.

VALER, R. M.; GLOCK, L. **Quantificação de algas clorofíceas de interesse ecotoxicológico através do método espectrofotométrico**. Acta Limnologica Brasiliensia, v. 11, n. 2, p. 149-156, 1999.

VIEIRA, D. B. **Cultivo de *Chlorella sp.* em fotobiorreator suplementado com gás de incineração de resíduos sólidos perigosos e avaliação de sequestro de**

dióxido de carbono para produção de biomassa. 2011, 92 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

WONG, P. T. S.; CHAU, Y. K.; PATEL, D. **The use of algal batch and continuous culture techniques in metal toxicity study.** Nriagu, J. O. (ed) Aquatic Toxicology, Nova York, v. 13, série Advances in Environmental Science and Technology. John Wiley e Sons Publ, p. 449-466, 1983.

YAN, C.; ZHENG, Z. **Performance of photoperiod and light intensity on biogas upgrade and biogas effluent nutrient reduction by the microalgae *Chlorella sp.*** Bioresource Technology, v. 139, p. 292-299, abr. 2013.

YEN, H. W.; HU, C. I.; CHEN, C. Y.; HO, S. H.; LEE, D. J.; CHANG, J.S. **Microalgae-based biorefinery – From biofuels to natural products.** Bioresource Technology, v. 135, p. 166-174, mai. 2013.

XU, L.; WEATHERS, P. J.; XIONG, X. R.; LIU, C. Z. **Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities.** Engineering in Life Sciences, v. 9, issue 3, p. 178-189, jun. 2009.

ZANETTE, A. L. **Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil.** 2009, 105 fl. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ZHU, C. J.; LEE, Y. K. **Determination of biomass dry weight of marine microalgae.** Journal of Applied Phycology, v. 9, issue 2, p. 189-194, apr. 1997.