

## Purificação biológica de biogás por processo fotossintético utilizando microalgas

Biological purification of biogas by photosynthetic process using microalgae

Purificación biológica de biogás por proceso fotosintético utilizando microalgas

Recebido: 14/09/2022 | Revisado: 25/09/2022 | Aceitado: 27/09/2022 | Publicado: 04/10/2022

### Aline Antonia Castro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5583-9506>  
Universidade do Vale do Taquari, Brasil  
E-mail: [alineantoniacastro@yahoo.com.br](mailto:alineantoniacastro@yahoo.com.br)

### Bruna Carolina Horn

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4467-5005>  
Universidade do Vale do Taquari, Brasil  
E-mail: [bruna.horn@universo.univates.br](mailto:bruna.horn@universo.univates.br)

### Christine Montemaggiore Becker

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8843-4158>  
Universidade do Vale do Taquari, Brasil  
E-mail: [christine.becker@universo.univates.br](mailto:christine.becker@universo.univates.br)

### Guilherme Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1857-3347>  
Universidade do Vale do Taquari, Brasil  
E-mail: [guilhermeoli37@gmail.com](mailto:guilhermeoli37@gmail.com)

### Odorico Konrad

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-7969>  
Universidade do Vale do Taquari, Brasil  
E-mail: [okonrad@univates.br](mailto:okonrad@univates.br)

### Resumo

A purificação fotossintética usando culturas de microalgas tem surgido como uma tecnologia eficiente para a remoção de gás carbônico do biogás. Nesse método, as microalgas capturam o CO<sub>2</sub> via fotossíntese e liberam O<sub>2</sub> para o meio de cultura, que é utilizado por bactérias oxidantes de enxofre para a oxidação de H<sub>2</sub>S em sulfatos. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a purificação do biogás por processo fotossintético de microalgas. Para isso, foi desenvolvido um protótipo de purificador em escala piloto. A configuração experimental constou de um sistema de dois estágios, constituído um por fotobiorreator de cultivo de microalgas interligado a uma coluna de absorção. A circulação do líquido foi descendente, retornando para o fotobiorreator pela parte inferior da coluna. O biogás foi injetado na coluna de absorção em regime de contrafluxo ao líquido. As análises foram realizadas com foco nos gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, presentes no biogás afluente e efluente à coluna de absorção. No biogás bruto, a concentração de CO<sub>2</sub> estava em torno de 32%; o CH<sub>4</sub> variou de 63,08% a 64,32%; e O<sub>2</sub> de 0,17% a 0,71%. Após a purificação, o biogás apresentava concentrações de CO<sub>2</sub> variando de 9,15% a 18,46%; CH<sub>4</sub> de 71,4% a 76,2%; e de O<sub>2</sub> entre 1,24% a 3,26%. Eficiências de remoção de CO<sub>2</sub> de 42,46% a 72,02% foram registradas no biogás purificado. Os resultados mostraram que o protótipo utilizando o processo biológico com microalgas mostrou-se satisfatório e promissor para a purificação do biogás.

**Palavras-chave:** Biocombustível; Biometano; Microalgas; Purificador; Sustentabilidade.

### Abstract

Photosynthetic purification using microalgae cultures has emerged as an efficient technology for the removal of carbon dioxide from biogas. In this method, microalgae capture CO<sub>2</sub> via photosynthesis and release O<sub>2</sub> into the culture medium, which is used by sulfur-oxidizing bacteria to oxidize H<sub>2</sub>S to sulfates. The objective of this research was to evaluate the purification of biogas by the photosynthetic process of microalgae. For this, a prototype of a pilot scale purifier was developed. The experimental setup consisted of a two-stage system, one consisting of a microalgae culture photobioreactor connected to an absorption column. The liquid was circulated in a descending manner, returning to the photobioreactor at the bottom of the column. The biogas was injected into the absorption column in a counterflow regime to the liquid. The analyzes were carried out focusing on the gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>, present in the influent and effluent biogas to the absorption column. In raw biogas, the CO<sub>2</sub> concentration was around 32%; CH<sub>4</sub> ranged from 63.08% to 64.32%; and O<sub>2</sub> from 0.17% to 0.71%. The purified biogas had CO<sub>2</sub> concentrations ranging from 9.15% to 18.46%; CH<sub>4</sub> from 71.4% to 76.2%; and O<sub>2</sub> between 1.24% to 3.26%. CO<sub>2</sub> removal efficiencies of 42.46% to 72.02% were recorded in the purified biogas. The results showed that the proposed prototype using the biological process with microalgae proved to be satisfactory and promising for the purification of biogas.

**Keywords:** Biofuel; Biomethane; Microalgae; Purifier; Sustainability.

## Resumen

La purificación fotosintética utilizando cultivos de microalgas se ha convertido en una tecnología eficiente para la eliminación de dióxido de carbono del biogás. En este método, las microlagunas capturan CO<sub>2</sub> a través de la fotosíntesis y liberan O<sub>2</sub> en el medio de cultivo, que es utilizado por bacterias oxidantes de azufre para oxidar H<sub>2</sub>S a sulfatos. El objetivo de esta investigación fue evaluar la purificación de biogás por el proceso fotosintético de microalgas. Para ello se desarrolló un prototipo de purificador a escala piloto. La configuración experimental consistió en un sistema de dos etapas, una de las cuales consistía en un fotobiorreactor de cultivo de microalgas conectado a una columna de absorción. El líquido se hizo circular de forma descendente, retornando al fotobiorreactor por el fondo de la columna. El biogás se inyectó en la columna de absorción en régimen de contracorriente al líquido. Los análisis se realizaron enfocándose en los gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>, presentes en el biogás afluente y efluente a la columna de absorción. En el biogás crudo, la concentración de CO<sub>2</sub> rondaba el 32%; CH<sub>4</sub> osciló entre 63,08 % y 64,32 %; y O<sub>2</sub> de 0,17% a 0,71%. El biogás purificado tenía concentraciones de CO<sub>2</sub> que oscilaban entre 9,15 % y 18,46 %; CH<sub>4</sub> del 71,4% al 76,2%; y O<sub>2</sub> entre 1,24% a 3,26%. Se registraron eficiencias de eliminación de CO<sub>2</sub> del 42,46 % al 72,02 % en el biogás purificado. Los resultados mostraron que el prototipo propuesto utilizando el proceso biológico con microalgas demostró ser satisfactorio y prometedor para la purificación de biogás.

**Palabras clave:** Biocombustible; Biometano; Microalgas; Purificador; Sustentabilidad.

## 1. Introdução

A biotecnologia de geração de biogás é uma metodologia capaz de eliminar a emissão de gases de efeito estufa, reduzindo o aquecimento global (Pinto et al., 2022; Thiruselvi et al., 2021). O biogás é um produto resultante da digestão anaeróbia de matéria orgânica, e é considerado como uma promissora fonte de energia limpa, em substituição aos combustíveis fósseis. O biogás é composto em sua maior parte por metano (CH<sub>4</sub>, 40–75%) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, 25–60%), contendo menores quantidades de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S, 0,005–2%), amônia (NH<sub>3</sub> <1 %), oxigênio (O<sub>2</sub>, 0–1%) e vestígios de compostos orgânicos voláteis (Aziz et al., 2020; de Arespacochaga et al., 2014; Konrad et al., 2016; Saratale et al., 2018).

O metano é o componente de interesse, e os demais são considerados impurezas do biogás. A presença de CO<sub>2</sub> reduz significativamente o poder calorífico do biogás, aumenta o custo de transporte e ainda provoca a poluição do ar, devido ao lançamento de hidrocarbonetos na atmosfera durante a combustão. A presença de altas concentrações de O<sub>2</sub> no biogás pode ocasionar perigo de explosão (Tabatabaei et al., 2020; Zhou et al., 2017).

Para a injeção em rede de gás natural e uso veicular, é obrigatória a remoção dos poluentes do biogás, um processo denominado de purificação (Noorain et al., 2019; Rodero et al., 2018). As especificações para o gás natural nacional determinam concentração com valores máximos de 0,005 ppm para o H<sub>2</sub>S (Kunz et al., 2019), 3% para o CO<sub>2</sub>, 0,5% a 0,8% para o O<sub>2</sub> (Confederação Nacional da Indústria, 2019). Com relação aos teores de CH<sub>4</sub>, os valores devem variar de 35% a 70% para o uso em energia térmica, mecânica e elétrica; e de 94% a 99% para injeção na rede de gás natural, combustível para veículos e células de combustível (Kunz et al., 2019).

Diversas tecnologias físico-químicas foram desenvolvidas para purificação do biogás, como a separação por membrana, adsorção por oscilação de pressão (PSA), absorção físico-química, separação criogênica (Kadam & Panwar, 2017; Khan et al., 2017; Roy et al., 2021), com características específicas e eficiência de remoção de acordo com a finalidade a que se destina o produto final (Awe et al., 2017; Miltner et al., 2017; Muñoz et al., 2015; Zhang et al., 2021). Porém, devido ao alto custo operacional, a utilização desses métodos restringe seu emprego no mercado de purificação do biogás (Das et al., 2022; Ryckebosch et al., 2011).

Nesse cenário, a purificação fotossintética usando culturas de microalgas tem surgido como uma tecnologia promissora para a remoção de CO<sub>2</sub> do biogás (Bose et al., 2019; Muñoz et al., 2015). Esse método está embasado na fixação de CO<sub>2</sub> via fotossíntese pelas microalgas e na liberação de O<sub>2</sub> para o meio de cultura, que é utilizado por bactérias oxidantes de enxofre para a oxidação de H<sub>2</sub>S em sulfatos (Bahr et al., 2014). Uma grande vantagem desse processo está na produção de biomassa com variadas aplicações potenciais, agregando valor ao CO<sub>2</sub> contido no biogás (Prandini et al., 2016; Tabatabaei et al., 2020).

O uso do digestato proveniente da geração do biogás apresenta condições de suprir a necessidade de nutrientes para o crescimento de microalgas, aprimorando ainda mais a sustentabilidade do método de purificação (Abu Hajar et al., 2016; Koutra et al., 2018), além de representar uma oportunidade para mitigar seu potencial de eutrofização, quando lançado de forma inadequada em corpos d'água (Uggetti et al., 2014; Xu et al., 2022).

Nesse contexto, há uma necessidade emergente de fomentar ferramentas econômicas e sustentáveis tanto para purificação, como para remoção de nutrientes do digestato, baseado no alto potencial do biogás como fonte de energia renovável (Franco-Morgado et al., 2017). Porém, poucas são as pesquisas que têm como foco a utilização de fotobiorreatores fechados que apresentem alta eficiência fotossintética de remoção de CO<sub>2</sub>, resultando em grande produtividade de biomassa de microalgas (Ángeles et al., 2020).

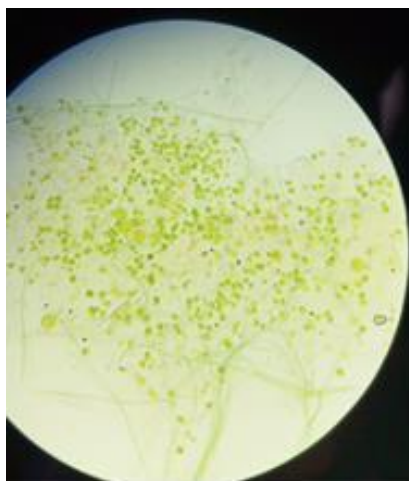
Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a purificação do biogás por processo fotossintético de microalgas em protótipo de purificador do tipo fotobiorreator interligado à coluna de absorção, em escala piloto, usando como fonte de nutrição o digestato do biodigestor anaeróbico.

## 2. Material e Método

### 2.1 Microrganismos e biogás

Um consórcio de microalgas/bactérias, denominado aqui apenas por microalgas, foi coletado em uma lagoa de tratamento de efluente de uma indústria do ramo alimentício no Vale do Taquari – RS. Os microrganismos foram colocados em baldes e transportados até o local do experimento. A Figura 1 mostra os microrganismos vistos por microscópio óptico.

**Figura 1.** Microscopia do consórcio de microalgas/bactérias.



Fonte: Autores (2022).

A opção de usar o consórcio de microalgas/bactérias foi devido à facilidade de obtenção em lagoas de tratamento de efluentes, evitando gastos com a aquisição de cepas de microalgas isoladas. Além disso, o potencial da simbiose microalgas/bactérias para a purificação do biogás foi demonstrado eficiente em fotobiorreatores, onde o oxigênio liberado para o meio de cultivo pela fotossíntese é usado pelas bactérias para oxidação do H<sub>2</sub>S em enxofre (Ángeles et al., 2020).

Como fonte de nutrição para as microalgas foi usado o digestato, que é um subproduto resultante da digestão anaeróbia do biodigestor. Sua escolha foi devido ao baixo custo, à facilidade de obtenção, e principalmente por promover a sustentabilidade no processo. A composição do digestato possui elementos essenciais para o desenvolvimento dos

microrganismos, apresentando macronutrientes como o nitrogênio, fósforo e potássio, e micronutrientes como cálcio, manganês, cobre, dentre outros.

O biogás usado nos experimentos foi proveniente de biodigestor de digestão anaeróbia modelo HomeBiogás 2.0, com capacidade de produção nominal diária de 700 L. Foram usados dois reatores interligados, perfazendo uma produção nominal total de 1.400 L de biogás por dia (Figura 2).

**Figura 2.** Produção de biogás – Biodigestor.

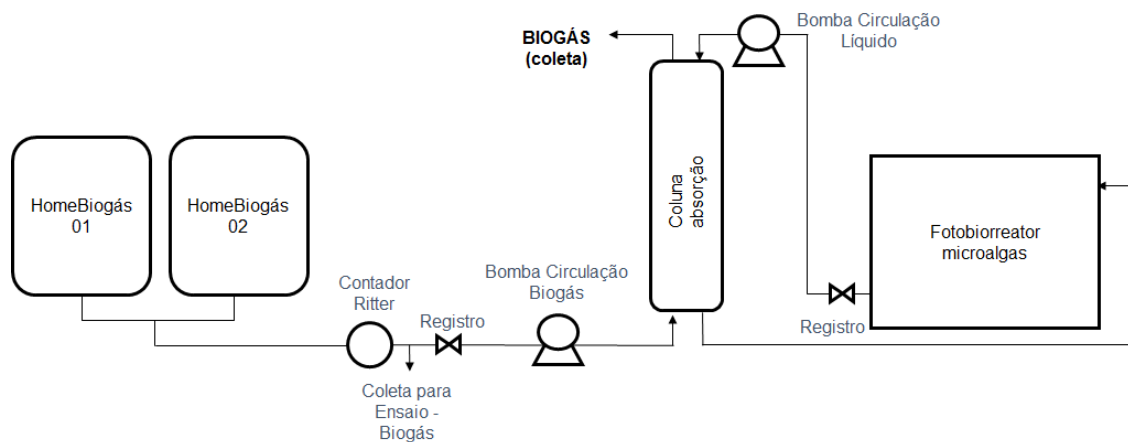


Fonte: Autores (2022).

## 2.2 Configuração experimental

A planta piloto foi instalada no Laboratório de Biorreatores, Setor D, Prédio 26, TECNOVATES, Lajeado – RS. O objetivo foi desenvolver um protótipo que fosse resistente, de baixo custo e de fácil construção, que permitisse o cultivo das microalgas e facilitasse a atuação sobre as condições de cultivo, com o objetivo de direcionar o metabolismo das microalgas cultivadas e o controle de variáveis operacionais, tais como o pH, biofixação de CO<sub>2</sub> e a injeção do biogás. A Figura 3 apresenta o esquema simplificado do purificador.

**Figura 3.** Configuração esquemática do protótipo do purificador.



Fonte: Autores (2022).

A configuração experimental constou de um conjunto de purificador de dois estágios. O sistema foi constituído por um tanque, também denominado de fotobiorreator, interligado a uma coluna de absorção. O fotobiorreator foi confeccionado

em vidro temperado com 8 mm de espessura, nas dimensões de 0,50 m de largura, 0,50 m de comprimento e 0,35 m de altura, com tampa contendo uma abertura para permitir realização das leituras, perfazendo um volume total de 87,50 L. A coluna de absorção foi constituída de polimetilmetacrilato transparente, com diâmetro de 100 mm e altura de 1.000 mm, com volume total de 8,54 L (Figura 4).

As interligações dos componentes dos sistemas foram feitas com conexões de policloreto de vinila (PVC). Para evitar o entupimento e o eventual mau funcionamento das bombas de água, foi instalado um filtro na tubulação de saída de água do tanque para a coluna, confeccionado com tela de fios de polietileno de alta densidade. Nas laterais opostas do tanque, foram instaladas lâmpadas *Light Emitting Diode* (LED), com potência de 9W (Figura 4).

**Figura 4.** Planta piloto do purificador.



Fonte: Autores (2022).

A circulação do líquido do tanque para a coluna de absorção foi feita de forma descendente, retornando para o tanque pela parte inferior da coluna. O biogás foi injetado na coluna de absorção em regime de contrafluxo ao líquido (Figura 5). Para garantir a uniformidade e reduzir o tamanho das bolhas geradas pelo biogás, usou-se pedra difusora porosa, localizada na parte inferior da coluna.

As bombas utilizadas para circulação do líquido e do biogás foram do modelo Minibomba D'água Rs-385, de dimensões 90x40x35mm, diâmetro de saída interno de 6mm e externo de 9mm, vazão máxima aproximada de 1,5 a 2L.min<sup>-1</sup>. Para o monitoramento da vazão do biogás na entrada dos sistemas, foi usado um equipamento contador de giros denominado de Ritter, modelo TG 0.5. A vazão da água foi monitorada com auxílio de *becker* e cronômetro, medindo-se o volume ao longo do tempo.

**Figura 5.** Circulação do líquido e do biogás.



Fonte: Autores (2022).

### 2.3 Condições operacionais

O fotobiorreator foi mantido sob condições ambientais de temperatura. A iluminação fornecida foi composta por 2 lâmpadas tubulares de LED branca de 9W, fluxo luminoso de 900 lúmens, posicionadas diagonalmente em paredes opostas do tanque. O fotoperíodo adotado foi de 24 horas. O fotobiorreator foi preenchido com 45L de água de torneira e inoculado com 8,0 L de consórcio microalgas/bactérias, perfazendo um volume total de 5,0 L, correspondendo a 15% v/v.

O sistema foi operado em regime contínuo de alimentação, com a finalidade de manter a fase exponencial de crescimento, utilizando como meio de nutrição o próprio digestato resultante da produção do HomeBiogás, com uma taxa de fluxo de  $1\text{L}\cdot\text{dia}^{-1}$ , conforme taxa usada nos experimentos de Toledo- Cervantes et al. (2017) e Posadas et al. (2017). O digestato foi adicionado sempre ao final do dia, após a realização das leituras, com a retirada simultânea do caldo de cultivo.

O volume da coluna de absorção foi de 4,63 L. A circulação do líquido foi mantida a uma vazão de  $52,5\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$  e a circulação do biogás a uma vazão de  $15,0\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ , resultando numa relação líquido/biogás de 3,5, de acordo com estudos de Rodero et al. (2019).

Os experimentos foram conduzidos em duas fases experimentais e entre elas houve um período de repouso. Na primeira fase, o fotobiorreator foi operado por 42 dias (05/11/2021 a 17/12/2021). Nos primeiros 9 dias foi realizada a aclimação dos microrganismos, e a partir daí o biogás foi injetado no sistema. Em todo o período foi feita a adição de nutrientes à cultura. O tempo de operação diária do fotobiorreator foi de cinco horas. Nessa primeira fase experimental foram realizadas medições da concentração dos componentes do biogás afluente e efluente à coluna de absorção. Estes resultados não fazem parte do presente estudo.

Houve um período de repouso durante 86 dias (18/12/2021 a 13/03/2022), sem adição de nutrientes à cultura, porém o fornecimento de iluminação foi contínuo. A segunda fase experimental compreendeu o período de 14 a 25 de março de 2022. O sistema entrou em operação, com a injeção do biogás na coluna de absorção. As leituras foram realizadas a partir do dia 21. Assim, a operação foi de 11 dias, com leituras realizadas nos últimos 5 dias, ou seja, de 21 a 25 de março de 2022.

O tempo de operação diária dessa segunda fase experimental foi reduzido para 2 horas. Esse critério foi estabelecido tendo como referência a etapa experimental anterior, onde foi observado o gradual aumento da concentração dos componentes

do biogás com o tempo de operação do sistema. A Tabela 1 apresenta o resumo dos parâmetros operacionais utilizados nos experimentos da segunda fase experimental.

**Tabela 1.** Parâmetros operacionais.

Condições operacionais	Fotobiorreator
Temperatura	Ambiente
Iluminação	LED (2 x 9W)
Fotoperíodo	24/0 horas
Nutrição	Digestato do HomeBiogás (1 L.dia <sup>-1</sup> )
Vazão do líquido	52,5 L.h <sup>-1</sup>
Vazão do biogás	15,0 L.h <sup>-1</sup>
Relação QL/QG (líquido/biogás)	3,5
Duração do experimento	11 dias

Fonte: Autores (2022).

#### 2.4 Procedimentos analíticos

As temperaturas ambientais diárias foram fornecidas pelo Núcleo de Informações Hidrometeorológicas da Univates, localizado em Lajeado – RS. Para a determinação de pH foi usado o pHmetro digital, marca DIGIMED, modelo DM-2P.

Para a determinação da concentração de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foi usado o cromatógrafo gasoso, modelo Arnel Engineered Solution GC Clarus 580, onde o biogás foi coletado em *bags* da marca Thermoareen LB-2 (Figura 6). As coletas foram realizadas durante cinco dias da semana, com amostras do biogás afluente e efluente na coluna de absorção, após duas horas de operação do sistema.

**Figura 6.** Bags de coleta de biogás.



Fonte: Autores (2022).

A eficiência da remoção do CO<sub>2</sub> no biogás purificado foi calculada de acordo com a equação (Flores-Cortés et al., 2021):

$$\text{Eficiência de remoção CO}_2: [(\text{CO}_2 \text{ entrada da coluna} - \text{CO}_2 \text{ saída da coluna}) / \text{CO}_2 \text{ entrada da coluna}] \times 100\%$$

### 3. Resultados e Discussões

Os resultados foram apresentados e discutidos com relação à eficiência do protótipo de purificador fotossintético para geração de biometano, analisando a composição do biogás bruto e purificado, com relação à concentração de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. Foram avaliados os efeitos da temperatura e do pH sobre o sistema de purificação.

#### 3.1 Efeito da temperatura

Durante a operação do sistema a temperatura não foi controlada. As temperaturas ambientes variaram de 12 °C a 23 °C ao longo do dia. As temperaturas mais baixas registradas podem ter sido desfavoráveis ao desenvolvimento das microalgas, pois a cinética de crescimento é dependente da temperatura. Temperaturas ótimas para o crescimento da biomassa geralmente variam entre 20 °C e 30 °C, sendo que quanto maior a taxa de crescimento, maior a captação fotossintética do CO<sub>2</sub>, reduzindo sua concentração no biogás purificado.

Por outro lado, como a solubilidade do CO<sub>2</sub> é inversamente proporcional à temperatura, nessa fase experimental, as temperaturas um pouco mais baixas poderiam ter promovido melhor diluição do biogás no meio líquido, ajudando na biofixação do CO<sub>2</sub> pelas microalgas.

Segundo Jacob et al. (2020), temperaturas mais elevadas melhoram a taxa de crescimento da biomassa, devido ao aumento da capacidade de fixação do CO<sub>2</sub> do biogás presente no meio líquido. Para Toledo- Cervantes et al. (2017), a atividade fotossintética é um fator determinante no processo com microalgas, pois influencia na melhoria da purificação do biogás pela maior remoção de compostos presentes no biogás.

Para Rodero et al. (2019), a temperatura é responsável pelo equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, pois influencia na capacidade de dessorção ou absorção dos componentes presentes no biogás, portanto, a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui à medida que a temperatura aumenta.

Assim, a temperatura torna-se um fator importante a ser ponderado em um processo de purificação do biogás utilizando microalgas, influenciando tanto a cinética de crescimento da biomassa (Rehman et al., 2022), como a transferência de massa entre líquido e gás, e conseqüentemente o índice de absorção dos componentes do biogás no sistema (Meier et al., 2017).

Porém, o efeito da temperatura torna-se irrelevante na solubilidade do CO<sub>2</sub> quando a alcalinidade do meio for alta. O aumento da alcalinidade é uma característica primordial para melhorar a transferência de massa gás/líquido (Rodero et al., 2018). Assim, uma ação importante para melhorar a eficiência do purificador proposto seria a manutenção da alcalinidade elevada no meio de cultivo como forma de compensação de temperaturas mais altas, tendo em vista ser este último um parâmetro de difícil controle, e ao mesmo tempo, essencial para o crescimento das microalgas.

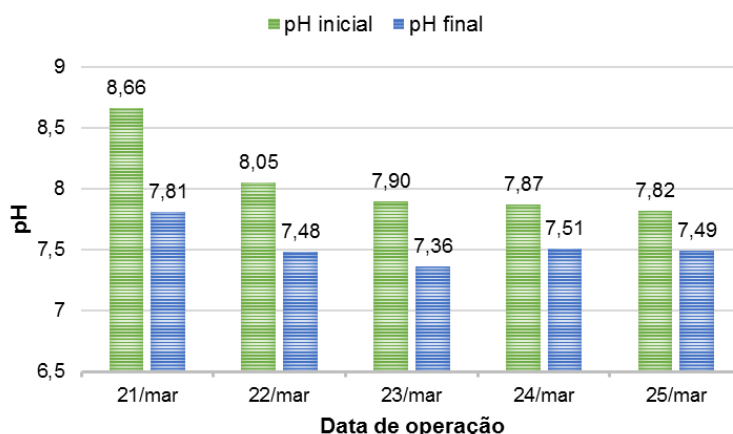
#### 3.2 Efeito do pH

As variações de pH nessa fase experimental foram registradas diariamente, em triplicatas, em medições no estágio estacionário, anterior (inicial) e posteriormente (final) à operação do sistema. O Gráfico 1 mostra estas variações, tomando o valor médio das leituras.

O Gráfico 1 mostra que os valores médios de pH inicial foram de 8,66, 8,05, 7,90, 7,87, 7,82. Ao final da operação diária, houve uma redução no pH do caldo de cultivo, passando para 7,81, 7,48, 7,36, 7,51 e 7,49, respectivamente. Com exceção ao dia 21, a variação diária do pH foi praticamente constante, apresentando redução de aproximadamente 7% em relação ao valor inicial diário.



**Gráfico 1.** Valores de pH inicial e final.



Fonte: Autores (2022).

O pH foi parcialmente restabelecido enquanto o sistema permanecia em repouso. Essa recuperação pode ter sido causada pela fixação fotossintética do  $\text{CO}_2$  pelas microalgas durante o restante do ciclo diário de repouso do sistema. Mesmo assim, o pH inicial apresentava valores ligeiramente mais baixos em dias subsequentes.

O esperado seria um aumento do pH como resultado da atividade fotossintética das microalgas, retirando o  $\text{CO}_2$  do meio, cuja presença torna o meio acidificado. Em condições de pH alcalino, as microalgas sequestram com maior facilidade o  $\text{CO}_2$ , aumentando a produção de biomassa. Porém, nesta fase experimental, uma baixa concentração de biomassa de microalga foi observada no fotobiorreator, resultado da baixa atividade fotossintética, mediada pelos baixos valores de pH registrados.

Posadas et al. (2017) verificaram que a menor capacidade tampão do meio de cultura resultaram em alterações consideráveis do pH ao longo do dia, confirmando a função essencial da alcalinidade para o controle do pH em fotobiorreatores de microalgas bacterianos.

Toledo-Cervantes et al. (2017), observaram que a maior capacidade tampão do digestado utilizado como forma de nutrição, em conjunto com a atividade fotossintética das microalgas, devido à manutenção da alta produtividade de biomassa, resultou na estabilidade do pH em  $10,2 \pm 0,5$ . Os autores ainda relataram que uma redução no pH para  $9,5 \pm 0,1$  foi confirmada em função da menor produtividade de biomassa, em decorrência de limitações de componentes no meio de nutrição.

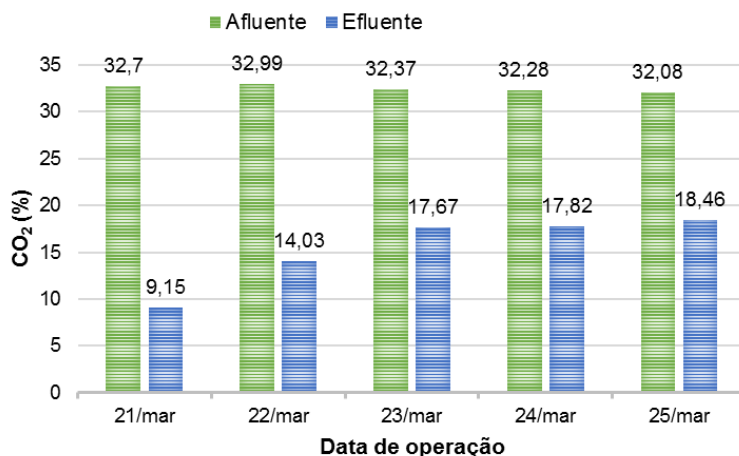
Ao contrário do estudo de Toledo-Cervantes et al. (2017), o digestato usado para nutrição das microalgas, cujos valores de pH variaram de 8,1 a 8,7, não foi capaz de melhorar a capacidade tampão do meio de cultivo no fotobiorreator, mediante as variações observadas no pH ao longo dos dias.

Assim, neste estudo foi possível verificar que a supervisão do pH é um ponto relevante no desempenho de um fotobiorreator de microalgas para purificação do biogás. A manutenção do pH mais elevado melhora a taxa de transferência de massa dos gases ácidos ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) do biogás para a fase líquida, resultando em eficiência de remoções mais elevada.

### 3.3 Eficiência de remoção de $\text{CO}_2$

O Gráfico 2 apresenta as concentrações de  $\text{CO}_2$  presente no biogás bruto e purificado. Os resultados das análises cromatográficas mostraram que os teores de  $\text{CO}_2$  no biogás afluente à coluna de absorção estava em torno de 32% (Gráfico 2).

**Gráfico 2.** Concentração de CO<sub>2</sub> no biogás.



Fonte: Autores (2022).

Foi observada uma redução no teor de CO<sub>2</sub> pela passagem do biogás na coluna de absorção em todos os dias. No primeiro dia, a concentração do CO<sub>2</sub> efluente estava em 9,15 %, a menor registrada durante as leituras. Nos dias subsequentes, os teores do gás carbônico no biogás purificado variaram de 14,03%, 17,67%, 17,82% a 18,46%, respectivamente aos dias 22 a 25.

Ao longo do ensaio, a concentração de CO<sub>2</sub> foi aumentando, chegando a dobrar o valor ao quinto dia em relação ao primeiro. A baixa atividade fotossintética verificada no reator de microalgas, ocasionada pela baixa taxa de crescimento, provavelmente não foi suficiente para promover a retirada do CO<sub>2</sub> presente no meio de cultivo, o que levou ao aumento da concentração deste componente. Porém, a partir do terceiro dia, o percentual efluente de CO<sub>2</sub> apresentou uma pequena tendência à estabilidade.

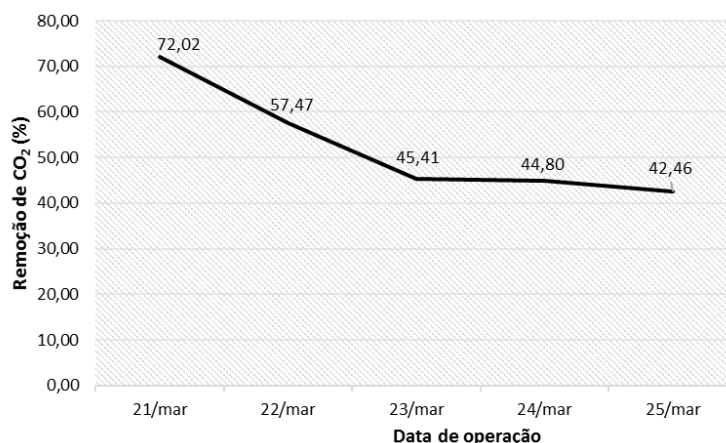
Esse resultado estava de acordo com Meier et al. (2017) que, utilizando um fotobiorreator aberto conectado a uma coluna de transferência de massa, também registraram que o CO<sub>2</sub> em excesso no meio de cultivo não foi capturado pela biomassa de microalgas, ocorrendo apenas dessorção e acúmulo no meio. Como consequência da baixa atividade fotossintética, o pH diminuiu e a concentração de carbono inorgânico dissolvido aumentou ligeiramente no fotobiorreator.

Toledo-Cervantes et al. (2017) registraram que as menores remoções de CO<sub>2</sub> sob a operação de fluxo em contracorrente em fotobiorreator tipo tanque de microalgas ligado à coluna de absorção foram atribuídos à diminuição no pH do caldo de cultivo, mediada pela diminuição na atividade fotossintética da microalga. Esses resultados confirmaram que a remoção de CO<sub>2</sub> é altamente dependente da atividade fotossintética das microalgas.

As eficiências de remoção do CO<sub>2</sub> foram avaliadas tomando-se os valores da concentração afluente e efluente à coluna de absorção. O Gráfico 3 apresenta estes resultados.

Remoções de CO<sub>2</sub> de 72,02%, 57,47%, 45,41%, 44,80% e 42,46% foram registrados, nos dias 21 a 25, respectivamente, no biogás purificado. A remoção de CO<sub>2</sub> maior ocorreu no primeiro dia, provavelmente devido ao maior valor do pH registrado. Segundo Bahr et al. (2014), um pH mais alto no caldo de cultivo aumenta a taxa de transferência de massa dos gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) do biogás para a fase líquida, o que, em última análise, resulta em desempenhos de purificação mais elevados. Além disso, a alcalinidade do caldo de cultura determina a cinética do crescimento das microalgas no reator e a absorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S na coluna de absorção (Posadas et al., 2015).

**Gráfico 3.** Eficiência de remoção de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Autores (2022).

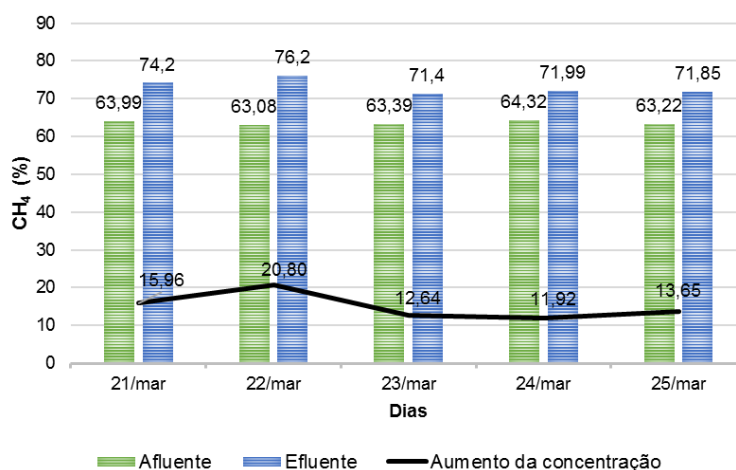
O estudo realizado por Xu et al. (2020) utilizando um fotobiorreator de microalgas-bactérias de tubo semifechado horizontal ao ar livre, testou a influência da alcalinidade do líquido da cultura na remoção de CO<sub>2</sub> no biogás. Os autores observaram que, quando a alcalinidade do líquido de cultura aumentou de  $42 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para  $996 \pm 42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a concentração de CO<sub>2</sub> no biogás caiu de 9,6% para 1,2%.

Tendo em vista os resultados constantes no Gráfico 3, que sugerem que a partir do terceiro dia, a taxa remoção de CO<sub>2</sub> apresentou ligeira tendência ao equilíbrio, surge a necessidade de um período maior para realização dos testes a fim de validar o equilíbrio em relação à remoção do CO<sub>2</sub> no biogás purificado.

### 3.4 Concentração de CH<sub>4</sub>

Como consequência da remoção do CO<sub>2</sub>, os teores de CH<sub>4</sub> no biogás purificado aumentaram, variando de 71,4% a 76,2%, enquanto que as concentrações afluentes estavam em torno de 63,08% a 64,32 %, conforme mostrado na Gráfico 4.

**Gráfico 4.** Concentração de CH<sub>4</sub> no biogás.



Fonte: Autores (2022).

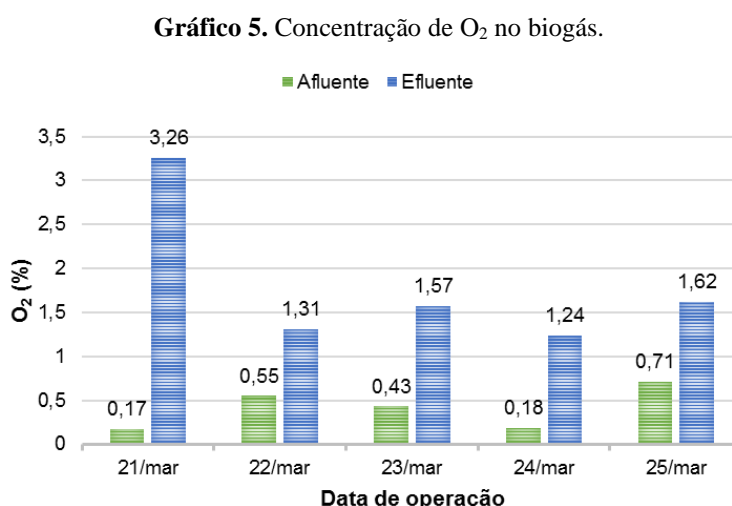
Foi verificada a melhoria do biogás purificado em todas as leituras. A maior concentração efluente do CH<sub>4</sub> foi registrada no segundo dia, alcançando um teor de 76,20% de metano no biogás purificado. A partir do dia 23, os teores permaneceram praticamente constantes, em torno de 71%.

Resultados semelhantes foram alcançados por Franco-Morgado et al. (2021), que, utilizando uma tecnologia baseada em consórcio de microalgas-bactérias em uma lagoa de microalgas conectada a coluna de absorção, obtiveram conteúdo de  $\text{CH}_4$  com valor de  $71 \pm 4\%$ . Posadas et al. (2017) obtiveram concentração de  $\text{CH}_4$  de 70,5 a 86,8% no biogás purificado, utilizando uma configuração experimental composta por uma lagoa de microalgas conectada a coluna de absorção.

A eficiência na concentração de  $\text{CH}_4$  alcançou valores de 15,96%, 20,80%, 12,64%, 11,92% e 13,65%, respectivamente aos dias 21 a 25 de março, com relação à concentração inicial afluyente à coluna de absorção. A partir do dia 23, a curva apresenta tendência à estabilidade, que é um bom indicativo da eficácia do protótipo, reforçando a importância de realização dos testes por um maior período de tempo.

### 3.5 Concentração de $\text{O}_2$

Foram feitas leituras das concentrações iniciais e finais de  $\text{O}_2$ , demonstradas no Gráfico 5.



Fonte: Autores (2022).

O teor de oxigênio no biogás afluyente à coluna de absorção variou de 0,17% a 0,71% e a concentração efluyente oscilou entre os valores de 1,24% a 3,26%. No primeiro dia verificou-se o maior teor de  $\text{O}_2$ , provavelmente devido a uma maior atividade fotossintética das microalgas, liberando  $\text{O}_2$  no meio de cultivo. Uma maior taxa de remoção de  $\text{CO}_2$  foi verificada nesse mesmo dia, o que reforça o fato da fotossíntese ter contribuído para o aumento no teor de oxigênio no biogás purificado.

Para Meier et al. (2018), a fotossíntese oxigenada de microalgas resulta na contaminação por  $\text{O}_2$  no biogás purificado, devido à separação do oxigênio dissolvido na cultura líquida de microalgas. Devido à atividade fotossintética, teores de  $\text{O}_2$  dissolvidos acima da saturação podem ser observados em culturas de microalgas.

Franco-Morgado et al. (2021) relataram que a cultura em suspensão de microalgas aquosas transferida para a coluna de absorção, usada para a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás, contaminou o biogás purificado com  $\text{O}_2$ , atingindo concentrações em torno de 6%.

## 4. Conclusão

Esse trabalho avaliou o potencial de purificação do biogás por processo fotossintético utilizando microalgas em protótipo de fotobiorreator do tipo tanque conectado a uma coluna de absorção, em escala piloto.

Os resultados da análise de cromatografia gasosa no biogás bruto mostraram concentrações de CO<sub>2</sub> em torno de 32%; de CH<sub>4</sub> variando de 63,08% a 64,32 %; e de O<sub>2</sub> de 0,17% a 0,71%. Já o biogás purificado apresentava concentrações de CO<sub>2</sub> entre de 9,15% a 18,46%; CH<sub>4</sub> de 71,4% a 76,2%; e de O<sub>2</sub> entre 1,24% a 3,26%. Remoções de CO<sub>2</sub> de 42,46% a 72,02% foram registrados no biogás purificado.

A temperatura e o pH foram considerados parâmetros fundamentais no processo de purificação do biogás estudado, influenciando na cinética de crescimento da biomassa, na solubilidade do biogás no meio líquido, melhorando o índice de absorção do CO<sub>2</sub> biogás no sistema. O controle desses dois parâmetros é essencial para melhorar o desempenho de fotobiorreatores de microalgas para purificação do biogás.

Desta forma, o purificador proposto utilizando o processo biológico com microalgas mostrou-se satisfatório e promissor, considerando os resultados positivos para remoção do CO<sub>2</sub> no biogás.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a manutenção da alcalinidade elevada no meio de cultivo para permitir maior taxa de transferência de massa dos gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) do biogás para a fase líquida; e melhoria da atividade fotossintética de forma a aumentar a concentração de biomassa de microalga no meio de cultivo, resultando em eficiência de remoções mais elevada.

## Referências

- Abu Hajar, H. A., Guy Riefler, R., & Stuart, B. J. (2016). Anaerobic digestate as a nutrient medium for the growth of the green microalga *Neochloris oleoabundans*. *Environmental Engineering Research*, 21(3), 265–275. <https://doi.org/10.4491/EER.2016.005>
- Ángeles, R., Armaiz, E., Gutiérrez, J., Sepúlveda-Muñoz, C. A., Fernández-Ramos, O., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2020). Optimization of photosynthetic biogas upgrading in closed photobioreactors combined with algal biomass production. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101554. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101554>
- Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 267–283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>
- Aziz, M. M. A., Kassim, K. A., ElSergany, M., Anuar, S., Jorat, M. E., Yaacob, H., Ahsan, A., Imteaz, M. A., & Arifuzzaman. (2020). Recent advances on palm oil mill effluent (POME) pretreatment and anaerobic reactor for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 106215. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109603>
- Bahr, M., Díaz, I., Dominguez, A., González Sánchez, A., & Muñoz, R. (2014). Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science and Technology*, 48(1), 573–581. [https://doi.org/10.1021/ES403596M/SUPPL\\_FILE/ES403596M\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ES403596M/SUPPL_FILE/ES403596M_SI_001.PDF)
- Bose, A., Lin, R., Rajendran, K., O'Shea, R., Xia, A., & Murphy, J. D. (2019). How to optimise photosynthetic biogas upgrading: a perspective on system design and microalgae selection. *Biotechnology Advances*, 37(8), 107444. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107444>
- Confederação Nacional da Indústria. (2019). *Especificação do gás natural: oportunidades e experiências internacional*. CNI.
- Das, J., Ravishankar, H., & Lens, P. N. L. (2022). Biological biogas purification: Recent developments, challenges and future prospects. *Journal of Environmental Management*, 304, 114198. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.114198>
- de Arespacochaga, N., Valderrama, C., Mesa, C., Bouchy, L., & Cortina, J. L. (2014). Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Engineering Journal*, 255, 677–685. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.073>
- Flores-Cortés, M., Pérez-Trevilla, J., de María Cuervo-López, F., Buitrón, G., & Quijano, G. (2021). H<sub>2</sub>S oxidation coupled to nitrate reduction in a two-stage bioreactor: Targeting H<sub>2</sub>S-rich biogas desulfurization. *Waste Management*, 120, 76–84. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2020.11.024>
- Franco-Morgado, M., Alcántara, C., Noyola, A., Muñoz, R., & González-Sánchez, A. (2017). A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. *Science of The Total Environment*, 592, 419–425. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.03.077>
- Franco-Morgado, M., Tabaco-Angoa, T., Ramírez-García, M. A., & González-Sánchez, A. (2021). Strategies for decreasing the O<sub>2</sub> content in the upgraded biogas purified via microalgae-based technology. *Journal of Environmental Management*, 279, 111813. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111813>
- Jacob, J. M., Ravindran, R., Narayanan, M., Samuel, S. M., Pugazhendhi, A., & Kumar, G. (2020). Microalgae: A prospective low cost green alternative for nanoparticle synthesis. *Current Opinion in Environmental Science and Health*. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.12.005>
- Kadam, R., & Panwar, N. L. (2017). Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 892–903. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.167>
- Khan, I. U., Hafiz Dzarfan Othman, M., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Wan Azelee, I. (2017). Biogas as a renewable

- energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150, 277–294. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>
- Konrad, O., Akwa, J. V., Koch, F. F., Tonetto, M., & Jaqueline, L. (2016). Quantification and characterization of the production of biogas from blends of agro-industrial wastes in a large-scale demonstration plant. *Acta Scientiarum. Technology*, 38(4), 415–421.
- Koutra, E., Economou, C. N., Tsafrakidou, P., & Kornaros, M. (2018). Bio-Based Products from Microalgae Cultivated in Digestates. *Trends in Biotechnology*, 36(8), 819–833. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.02.015>
- Kunz, A., Steinmetz, R. L. R., & Amaral, A. C. (2019). *Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato*. Sbera: Embrapa Suíno e Aves.
- Meier, L., Barros, P., Torres, A., Vilchez, C., & Jeison, D. (2017). Photosynthetic biogas upgrading using microalgae: Effect of light/dark photoperiod. *Renewable Energy*, 106, 17–23. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2017.01.009>
- Meier, L., Stará, D., Bartacek, J., & Jeison, D. (2018). Removal of H<sub>2</sub>S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 65–68. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.07.014>
- Miltner, M., Makaruk, A., & Harasek, M. (2017). Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1329–1337. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.06.045>
- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., & Jeison, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(4), 727–759. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>
- Noorain, R., Kindaichi, T., Ozaki, N., Aoi, Y., & Ohashi, A. (2019). Integrated biological–physical process for biogas purification effluent treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 83, 110–122. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2019.02.028>
- Pinto, R. L. da S., Vieira, A. C., Scarpetta, A., Marques, F. S., Jorge, R. M. M., Bail, A., Jorge, L. M. M., Corazza, M. L., & Ramos, L. P. (2022). An overview on the production of synthetic fuels from biogas. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101104. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2022.101104>
- Posadas, E., Marín, D., Blanco, S., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology*, 232, 133–141. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.01.071>
- Posadas, E., Szpak, D., Lombó, F., Domínguez, A., Díaz, I., Blanco, S., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2015). Feasibility study of biogas upgrading coupled with nutrient removal from anaerobic effluents using microalgae-based processes. *Journal of Applied Phycology* 2015 28:4, 28(4), 2147–2157. <https://doi.org/10.1007/S10811-015-0758-3>
- Prandini, J. M., da Silva, M. L. B., Mezzari, M. P., Pirolli, M., Michelon, W., & Soares, H. M. (2016). Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. *Bioresource Technology*, 202, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.082>
- Rehman, M., Kesharvani, S., Dwivedi, G., & Gidwani Suneja, K. (2022). Impact of cultivation conditions on microalgae biomass productivity and lipid content. *Materials Today: Proceedings*, 56, 282–290. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.01.152>
- Rodero, M. del R., Lebrero, R., Serrano, E., Lara, E., Arbib, Z., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2019). Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology*, 279, 43–49. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.110>
- Rodero, M. del R., Posadas, E., Toledo-Cervantes, A., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research*, 33, 284–290. <https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2018.06.001>
- Roy, U. K., Radu, T., & Wagner, J. L. (2021). Carbon-negative biomethane fuel production: Integrating anaerobic digestion with algae-assisted biogas purification and hydrothermal carbonisation of digestate. *Biomass and Bioenergy*, 148, 106029. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2021.106029>
- Ryckeboosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1633–1645. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.02.033>
- Saratale, R. G., Kumar, G., Banu, R., Xia, A., Periyasamy, S., & Dattatraya Saratale, G. (2018). A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation. *Bioresource Technology*, 262, 319–332. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.030>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Valijanian, E., Kazemi Shariat Panahi, H., Nizami, A. S., Ghanavati, H., Sulaiman, A., Mirmohamadsadeghi, S., & Karimi, K. (2020). A comprehensive review on recent biological innovations to improve biogas production, Part 1: Upstream strategies. *Renewable Energy*, 146, 1204–1220. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.037>
- Thiruselvi, D., Kumar, P. S., Kumar, M. A., Lay, C. H., Aathika, S., Mani, Y., Jagadiswary, D., Dhanasekaran, A., Shanmugam, P., Sivanesan, S., & Show, P. L. (2021). A critical review on global trends in biogas scenario with its up-gradation techniques for fuel cell and future perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(31), 16734–16750. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.10.023>
- Toledo-Cervantes, A., Madrid-Chirinos, C., Cantera, S., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Influence of the gas-liquid flow configuration in the absorption column on photosynthetic biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Bioresource Technology*, 225, 336–342. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.11.087>
- Uggetti, E., Sialve, B., Latrille, E., & Steyer, J. P. (2014). Anaerobic digestate as substrate for microalgae culture: The role of ammonium concentration on the microalgae productivity. *Bioresource Technology*, 152, 437–443. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.11.036>
- Xu, M., Xue, Z., Liu, J., Sun, S., Zhao, Y., & Zhang, H. (2022). Observation of few GR24 induced fungal-microbial pellets performance for higher pollutants

removal and biogas quality improvement. *Energy*, 244, 123171. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.123171>

Xu, M., Xue, Z., Sun, S., Zhao, C., Liu, J., Liu, J., & Zhao, Y. (2020). Co-culturing microalgae with endophytic bacteria increases nutrient removal efficiency for biogas purification. *Bioresource Technology*, 314, 123766. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123766>

Zhang, Y., Kawasaki, Y., Oshita, K., Takaoka, M., Minami, D., Inoue, G., & Tanaka, T. (2021). Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H<sub>2</sub>S and siloxane from biogas. *Renewable Energy*, 168, 119–130. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.12.058>

Zhou, W., Wang, J., Chen, P., Ji, C., Kang, Q., Lu, B., Li, K., Liu, J., & Ruan, R. (2017). Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1163–1175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.065>