

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS DE VINHAÇA COM  
DEJETOS DE BOVINOS VISANDO A GERAÇÃO DE ENERGIA E DE  
BIOFERTILIZANTE**

**MANOEL RODRIGUES DA SILVA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO – 2015**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS DE VINHAÇA COM  
DEJETOS DE BOVINOS VISANDO A GERAÇÃO DE ENERGIA E DE  
BIOFERTILIZANTE**

**MANOEL RODRIGUES DA SILVA**

Tese apresentada ao Centro de Ciências e  
Tecnologias Agropecuárias da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para obtenção do  
título de Doutor em Produção Vegetal.

Orientador: Prof. Elias Fernandes de Sousa

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO – 2015

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOGÁS DE VINHAÇA COM  
DEJETOS DE BOVINOS VISANDO A GERAÇÃO DE ENERGIA E DE  
BIOFERTILIZANTE

**MANOEL RODRIGUES DA SILVA**

Tese apresentada ao Centro de Ciências e  
Tecnologias Agropecuárias da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para obtenção do  
título de Doutor em Produção Vegetal.

Aprovada em 26 de março de 2015

Comissão Examinadora

---

Prof. (D.Sc., em ) –

---

Prof. (DSc., em ) – UENF

---

Prof. (D.Sc., Produção Vegetal) – UENF

---

Prof. Elias Fernandes de Sousa (D.Sc., Produção Vegetal) – UENF  
(Orientador)

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCTA / UENF 179/2015

Silva, Manoel Rodrigues da

Produção e caracterização do biogás de vinhaça com dejetos de bovinos visando à geração de energia e de biofertilizante / Manoel Rodrigues da Silva. – 2015.

127 f. : il.

Orientador: Elias Fernandes de Sousa.

Tese (Doutorado - Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2015.

Bibliografia: f. 93 – 107.

1. Vinhaça 2. Biodigestão anaeróbia 3. Biogás 4. Biofertilizante I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. II. Título.

CDD– 665.776

“Se alguém ainda acha que basta transpor o rio São Francisco, que está pedindo socorro, é porque não entendeu a urgência da hora e não ouviu o grito das águas”.

Miriam Leitão (2014)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, quero agradecer ao Grande Arquiteto do Universo, que é Deus, aquele que nos concede as luzes da sabedoria para que possamos fazer todas as nossas atividades buscando a perfeição.

Ao Professor Elias Fernandes de Sousa, em especial, por toda confiança e amizade depositada em mim ao longo dos anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, em nome de todos os seus professores, pela oportunidade do doutoramento.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (Ifes), pela concessão de meu afastamento das atividades letivas para o doutoramento.

Agradeço à banca examinadora da defesa de tese pelas valiosas contribuições oferecidas para o aprimoramento deste trabalho, em especial ao avaliador externo, Professor Dr. José Tarcísio Thiébaud, por estar sempre de pé e a ordem para atender as solicitações que lhe são requisitadas.

Ao Professor Dr. Paulo Roberto Nagipe da Silva, que além de suas sábias contribuições para abrilhantar este trabalho, não media esforços e boa vontade para ceder o Laboratório de Catálises Heterogêneas para realização dos ensaios de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), principais gases estudados neste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcelo Silva Sthel pelas contribuições dadas nas mesmas proporções dos professores citados anteriormente, como também no momento em que eram solicitados os aparelhos do Laboratório de Física para

determinação de óxidos de nitrogênio (NOx), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e óxidos de enxofre (SOx).

Aos Secretários da Secretaria do Laboratório de Engenharia Agrícola, em especial aos amigos Júlio e Edmilson.

Às secretárias e motoristas da ASTRAN (em especial, ao Sr. José Luís), que sempre nos atenderam com carinho, atenção e pontualidade na hora de nossas solicitações.

Aos técnicos de Laboratórios, em especial, Almir e Lúcia (Laboratório de Zootecnia e Nutrição Animal), Marileide e Robson (Laboratório de Catálises Heterogêneas) que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos vigilantes, que muito educadamente nos atendiam nas nossas necessidades de informações, em especial a Márcia, Sebastião, Patrícia e outros.

A banca avaliadora, pelas contribuições valiosas.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse possível.

Meu muito obrigado!

## SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Geral	4
2.2 Específicos	4
3. REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 A crise energética e a expansão da produção de fontes alternativas	5
3.2 Produção mundial de biocombustíveis	8
3.3 Produção de biocombustíveis no Brasil	9
3.3.1 Geração de resíduos	10
3.3.1.1 Vinhaça	10
3.4 Dejetos de bovinos	14
3.4.1 Estimativa do volume gerado e a conversão em biogás	15
3.5 Biodigestão anaeróbia da vinhaça para produção de biogás	15
3.5.1 Fatores que interferem na digestão anaeróbia	17
3.5.1.1 Temperatura	17
3.5.1.2 pH e Alcalinidade	18
3.5.1.3 Nutrientes	19
3.5.1.4 Capacidade de assimilação de cargas tóxicas	19
3.6 Vantagens da digestão anaeróbia	20
3.7 Biodigestores	20
3.7.1 Modelo indiano	20



3.7.2 Modelo chinês	21
3.7.3 Modelo canadense	22
3.7.4 Reatores anaeróbios de Fluxo Ascendente e de Manta de Lodo	23
3.8 Produção estimada de biogás pela biodigestão anaeróbia da vinhaça	23
3.8.1 Composição do biogás	25
3.8.2 Ação dos componentes do biogás	25
3.9 Balanço de massa simplificado da produção de biogás	33
3.10 Consumo e pressão do biogás em algumas de suas utilizações	35
3.11 Purificação do biogás	36
3.11.1 Purificação por membrana	36
3.11.2 Método Water Scrubbing (WS)	37
3.11.3 Método Pressure Swing Adsorption (PSA)	38
3.11.4 Separação do sulfeto de hidrogênio por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	38
3.12 Poder calorífico do biogás	39
3.13 Produção de energia do biogás de biomassa	41
3.14 Uso da biomassa efluente do biodigestor	47
4. MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 Construção, instalação e operacionalização dos biodigestores	53
4.2 Preparo do substrato	57
4.3 Caracterização do substrato	59
4.3.1 Resíduos Sólidos totais Fixos e Voláteis	59
4.3.1.1 Determinação de sólidos totais (ST)	60
4.3.1.2 Determinação de sólidos totais fixos (STF)	61
4.3.1.3 Determinação de sólidos totais voláteis (STV)	62
4.3.2 Correção da acidez do substrato	62
4.3.3 Controle de temperatura do experimento	63
4.3.4 Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)	63
4.3.5 Determinação de pH	67
4.3.6 Determinação de macro e micronutrientes	67
4.4 Construção e operacionalização dos filtros alternativos	68
4.5 Produção e coleta de biogás	69
4.5.1 Coleta de biogás	70
4.5.1.1. Análise do biogás	70
4.6 Determinação do poder calorífico inferior (PCI) do biogás	71

4.7 Coleta e análise do efluente	72
4.8 Análise estatística	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6. CONCLUSÃO	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APENDICE	108

## RESUMO

SILVA, Manoel Rodrigues da, D.Sc. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Abril de 2011 a 26 de março de 2015. **Produção e Caracterização do Biogás de Vinhaça com Dejetos de Bovinos**. Orientador: Prof. Dr. Elias Fernandes de Sousa.

O crescimento contínuo da produção de etanol nas usinas sucroalcooleiras gera vinhaça em grande quantidade, rica em energia química, com alto teor em água, de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nutrientes minerais, pH muito baixo, com sérios problemas de destinação, fazendo dela um potente agente poluidor. As leis ambientais orientam o seu uso na fertirrigação, porém o volume recomendado é menor do que é produzido. Outra recomendação é o armazenamento em lagoas de decantação, mas nessa condição há fermentação e produção de gases de efeito estufa (GEE), maus odores, proliferação de insetos e riscos para o meio ambiente e para a saúde pública, além de lixiviação para o lençol freático. A biodigestão anaeróbia é uma alternativa de tratamento da vinhaça para produção de biogás (para gerar energia) e de biofertilizante do efluente. O objetivo deste trabalho é avaliar a produção de biogás de vinhaça com o inoculante de esterco bovino para geração de energia e de biofertilizante e a eficiência de purificação do metano ( $\text{CH}_4$ ) na constituição do biogás através de filtros alternativos, para retirar os gases que interferem no poder calorífico inferior (PCI), evitar problemas de corrosão em equipamentos e risco na saúde humana, emissão de gases que contribuem para o aquecimento global. Os filtros, em número de cinco, são encapsulados com limalha de ferro, palha de aço, bombril,

carvão vegetal e água, respectivamente, em tubo de PVC com 150 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento, sendo 1/3 médio ocupado pelo material filtrante. As análises do biogás foram realizadas no Laboratório de Catálises Heterogênea ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), no aparelho analisador de gases Engezer; no Laboratório de Física ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{SO}_2$ ), no sensor eletrostático TEMPEST e o  $\text{N}_2\text{O}$  foi detectado no espectrômetro fotoacústico. O poder calorífico inferior (PCI) do  $\text{CH}_4$  foi determinado pela fórmula de Dulong. O biofertilizante foi analisado no Laboratório de Solos e Nutrição Vegetal, todos da UENF. Todas as análises foram feitas em triplicata, com exceção do  $\text{N}_2\text{O}$ , devido à avaria no espectrômetro fotoacústico.

Palavras-chave: Vinhaça, biodigestão anaeróbia, biogás, biofertilizante.

## ABSTRACT

SILVA, Manoel Rodrigues da, D.Sc. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. April 2011 to March 2015. **Production and Characterization of Vinasse Biogas with Cattle Manure Aiming to Gerate Energy and Biofertilizer**. Advisor: Prof. Dr. Elias Fernandes de Sousa.

The continued growth of ethanol production in sugarcane mills generates vinasse aplenty, rich in chemical energy with high water content, biochemical oxygen demand (BOD), nutrients, very low pH, with serious problems of allocation, making it a potent polluter. Environmental laws guiding their use in drip irrigation, but the recommended amount is less than is produced. Another recommendation is the storage settling ponds, but in this condition for fermentation and production of greenhouse gases (GHG), bad odors, insect proliferation and risks to the environment and to public health, in addition to the leaching groundwater. Anaerobic digestion is an alternative treatment of stillage for biogas to generate energy and bio-fertilizer effluent. The objective of this study is to evaluate the production of vinasse biogas with the dung of cattle as inoculant for power generation and biofertilizer and methane purification efficiency (CH<sub>4</sub>) in the formation of biogas through alternative filters to removes the interfering gases in the power calorific, avoid corrosion problems in equipment and risk to human health, greenhouse gas emissions to the atmosphere, which contribute to global warming. The filters, five in number, are encapsulated with filter material in each of them, with iron powder, steel wool, steel wool, charcoal and water, respectively, in PVC pipe of 150 mm diameter and 600 mm long, with third occupied by the medium filter material. The analyzes of biogas were performed in the Laboratory of

Catalysts ( $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ ), the gas analyzer equipment Engezer; Laboratory of Physics ( $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{SO}_2$ ), the electrostatic sensor TEMPEST and  $\text{N}_2\text{O}$  was analyzed in photoacoustic spectrometer. The lower heating value (LHV) of  $\text{CH}_4$  was determined by the formula of Dulong. The biofertilizer was analyzed at the Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, all of UENF. All assays were performed in triplicate, with the exception of  $\text{N}_2\text{O}$  due to malfunction in the photoacoustic spectrometer.

Keywords: vinasse, anaerobic digestion, biogas, biofertilizers, alternative filters.

## 1. INTRODUÇÃO

As maiores fontes de energia consumida no mundo atualmente, segundo Trzeciak *et al.* (2008), são de origem fóssil derivadas do petróleo, carvão mineral e do gás natural, porém com previsões de esgotamento comercial de suas reservas, comprometendo, assim, a demanda por mais algumas dezenas de anos.

Mussa (2003), a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e Abastecimento (Embrapa, 2006) e a Exxon Mobil (2014), estimam que o aumento do consumo de energia será de 35% até 2040, sendo cerca de 60% de petróleo, gás natural e carvão mineral, para um acréscimo na população mundial de mais de 2 bilhões de pessoas, se a matriz energética mundial permanecer inalterada.

As causas e consequências do aquecimento global e das mudanças climáticas, associadas ao crescente uso de energias fósseis, segundo Ramos (2009), fizeram a comunidade internacional a pensar no compromisso de mitigar as ações dos gases de efeito estufa (GEE) resultantes do uso dos combustíveis fósseis, antecipando as diretrizes do Relatório Especial sobre Energias Renováveis e Mitigação das Mudanças Climáticas do *Intergovernment Panel on Climate Changes* (IPCC, 2011) e da *International Energy Agency* (IEA, 2011).

Para alcançarem os objetivos propostos, todos os países focaram no desenvolvimento e no uso de combustíveis de fontes energéticas renováveis, entre estas, a biomassa, denominados de biocombustíveis, como substitutos dos combustíveis fósseis. Focaram, também, no aproveitamento da energia solar e

eólica, e também nos efluentes gerados do processo de produção das usinas bioenergéticas como os biofertilizantes.

Segundo Dharmadi *et al.* (2006) e Viana (2011), desde a criação do Proálcool na década de 70, no Brasil, que vem ocorrendo um aumento significativo na produção e no uso de biocombustíveis derivados de biomassas, como bioetanol, biodiesel, bioquerosene, bioplásticos e biogás, com tecnologias alternativas renováveis, sustentável e ambientalmente seguras comparadas aos combustíveis fósseis, por causarem menos danos ao meio ambiente.

A produção de bioetanol da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) gera um quantitativo enorme de resíduos, como vinhaça ou vinhoto, bagaço, torta de filtro e a água de destilação, que lançados nas fontes hídricas, sem tratamento, causam severo impacto ao meio ambiente.

As leis ambientais, entretanto, regulam e monitoram o gerenciamento desses resíduos, com fiscalizações mais atuantes em alguns estados produtores desses passivos ambientais. No Estado do Espírito Santo, por exemplo, os órgãos ambientais estão exigindo das destilarias de cachaça, além do tanque ou lagoa de decantação de vinhaça, a construção de tanque de resfriamento da água de destilação que sai do processo com ( $\pm$ ) 40°C de temperatura.

As recomendações técnicas da literatura para a destinação correta da biomassa residual indicam o seu aproveitamento em fontes de energia alternativa renovável, através dos processos de transformação por gaseificação, pirólise e biodigestão anaeróbia, como também a cogeração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética de eletricidade e de calor.

Pelas características físico-químicas da vinhaça, ela é pesquisada neste trabalho na justificativa de produzir biogás pela fermentação anaeróbia em biodigestores, visando uma destinação econômica, energética, social e ambientalmente correta na produção de energia e calor, e do efluente originado do processo produtivo em biofertilizante.

Para Schneider *et al.* (2011), a geração de resíduos na agricultura, pecuária, silvicultura e suas agroindústrias associadas no Brasil, em 2009, foi de 694.928.344 toneladas de resíduos e 725.796.408 metros cúbicos de efluentes. A pecuária gerou 53% desses resíduos, a agricultura com 42% e a silvicultura com os outros 5%. Para os autores, a vinhaça das destilarias de álcool representou um



potencial de 87% dos efluentes gerados na agricultura, enquanto nas agroindústrias associadas à pecuária foram gerados 17%.

Nas agroindústrias de criação de animais, principalmente daqueles em sistemas de confinamento, a biomassa residual gerada em grandes quantidades, segundo Santos e Morais (2009), são os dejetos (fezes, urina, água de higienização e restos de alimentos) com grande potencial de degradação do meio ambiente, geração de problemas com emissão de gases de efeito estufa (GEE) e problemas de vetores que interferem na saúde humana e dos próprios animais.

A quantidade de resíduos orgânicos, segundo Bley Jr. *et al.* (2009), denominados de biomassa residual, ocupa um volume muito grande, advinda dos processos produtivos agroindustriais de natureza agrícola, pecuária e florestal, que necessitam de destinação econômica, ambiental e socialmente correta para não causarem impactos socioambientais.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2009), no Brasil há mais de 205 milhões de gado bovino de leite e de corte, produzindo grandes quantidades de resíduos. O esterco produzido pelas vacas leiteiras, cerca de 317 milhões de toneladas por ano, constitui em energia como biogás produzido pela fermentação anaeróbia e de fertilizante da biomassa digerida, rica em elementos químicos que permite reciclar nutrientes e manter a produtividade do solo em níveis adequados dentro do paradigma de sustentabilidade.

Este trabalho de tese visa avaliar a produção de biogás de vinhaça com adição de esterco de bovinos, como inoculante, em proporções definidas, utilizando biodigestores anaeróbios, em batelada. E assim, contribuir para um manejo correto dos resíduos gerados em agroindústria de produção de etanol e/ou de cachaça, agregando valor aos coprodutos e aumentando a eficiência do sistema com a purificação do biogás através de filtros alternativos. Agregar valor, também, ao efluente gerado do processo da biodigestão na forma de biofertilizantes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar o potencial de produção de biogás de vinhaça com dejetos de bovinos (como material inoculante), em biodigestores anaeróbios, em batelada, para produção de energia e o poder fertilizante dos efluentes gerados do processo da biodigestão como substitutos dos adubos químicos convencionais.

### **2.2 Específicos**

2.2.1 Determinar os parâmetros físico-químicos da combinação de vinhaça e inoculante para conhecer a qualidade desses coprodutos na produção de biogás.

2.2.2 Avaliar o desempenho da produção de biogás da composição vinhaça e dejetos pelos microrganismos que participam da fermentação nos biodigestores anaeróbios.

2.2.3 Quantificar e caracterizar os gases contidos no biogás da biodigestão do substrato.

2.2.4 Caracterizar o efluente gerado da produção de biogás de vinhaça e esterco para conhecer o seu poder fertilizante.

2.2.5 Avaliar o poder calorífico inferior (PCI) do biogás gerado pela fermentação anaeróbia de vinhaça e dejetos bovinos para produção de energia.

2.2.6 Avaliar a capacidade de purificação do biogás em filtros alternativos.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A crise energética e a expansão da produção de fontes alternativas

A crise energética e os sinais que apontam os problemas ambientais pelo uso de energias convencionais despertaram nos governos de todo o mundo a busca de soluções sustentáveis, priorizando a expansão da produção e do consumo de fontes alternativas, sobretudo de biocombustíveis de biomassa, centradas nos três pilares da administração governamental: econômicos, sociais e ambientais (Dabdoub *et al.*, 2009).

Do ponto de vista bioenergético, para a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2009), biomassa é qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica, de origem florestal (madeira), agrícola (soja, arroz, cana-de-açúcar, restos de culturas, entre outras), rejeitos urbanos e industriais (resíduos sólidos ou líquidos, como o lixo). Pode ser, também, de culturas bioenergéticas cultivadas para produção de energia elétrica e calor.

Segundo a ANEEL (2009), os derivados obtidos da biomassa dependem da matéria-prima utilizada, da tecnologia de processamento para obtenção dos mesmos e da variação do potencial energético de tipo para tipo de biomassa.

Rego e Hernández (2006), Bley Júnior *et al.*, (2009), Lemos e Stradiotto (2012) afirmam que biomassa é uma alternativa fundamental para atender às necessidades energéticas devido aos grandes volumes gerados, principalmente, nas atividades agroindustriais do setor sucroalcooleiro e de alimentos, na conversão desses resíduos em bioenergia e o efluente gerado do processo da biodigestão anaeróbia em adubo orgânico.

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013) afirma que a geração de energia elétrica por fonte no mundo, em 2010, de um total de 20.225 TWh, a biomassa contribuiu com 1,5%, a hidroelétrica com 16,8%, a solar com 0,2% e a eólica com 1,7%.

Entre as energias renováveis, a biomassa se destaca pela grande disponibilidade, que, segundo Coldebella (2006) e Neves (2010), é estimada em dois trilhões de toneladas no globo terrestre, constantemente renovada, que poderá ser transformada em energia para substituir as fontes energéticas atuais, sem considerar a biomassa gerada nos complexos da produção de álcool e cachaça.

Para Abib (2014) a biomassa é uma forma indireta de energia solar que, pelo processo fotossintético as plantas, seres autotróficos, convertem a energia luminosa do sol na presença de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e minerais em compostos orgânicos e oxigênio ( $O_2$ ). Smil (2008) afirma que de 1% da radiação solar podem ser produzidas cerca de 2,2 trilhões de toneladas de biomassa.

Exemplos de alguns produtos derivados da biomassa, segundo a Revista novaCana.com (2015):

1. Bioetanol: Para a produção de bioetanol no Brasil usa-se o caldo da cana-de-açúcar, nos Estados Unidos empregam o milho e na França a beterraba. O sistema do Brasil é mais viável, do ponto de vista econômico, do que o utilizado pela biomassa americana e a francesa.
2. Biogás: o metano ( $CH_4$ ) é obtido com dióxido de carbono ( $CO_2$ ) pela biodigestão anaeróbia de resíduos agroindustriais e domésticos, alimentos, esgoto e esterco.
3. Etanol celulósico: obtido alternativamente por dois processos. Em um deles a biomassa, formada basicamente por moléculas de celulose, é submetida ao processo de hidrólise enzimática, utilizando várias enzimas, como a celulase, celobiase e  $\beta$ -glicosidase. O outro processo é composto pela execução sucessiva das três fases: gasificação, fermentação e destilação. No Brasil, este processo está sendo desenvolvido pela Dedini Hidrólise Ácida, em São Paulo.
4. Biodiesel: É um éster produzido com óleos vegetais como do dendê, da mamona, do sorgo, da soja, do pião manso, etc.

5. Óleo vegetal: Usado em motores diesel convertido com a tecnologia Elsbett para consumo de óleos vegetais *in natura*, também denominado de Elko.
6. Lenha: Forma mais antiga de utilização da biomassa para produção de energia e calor.
7. Carvão vegetal: obtido pela carbonização pirogenal da lenha ou pela carbonização hidrotermal.
8. Turfa: material orgânico, semidecomposto, encontrado em regiões pantanosas, com alto poder de queima, inclusive a combustão espontânea.

A Figura 1 indica o quantitativo e os potenciais de aproveitamento da biomassa residual do processamento de 1 tonelada de cana-de-açúcar como fonte de energia e de calor, segundo a Revista novaCana.com (2015):

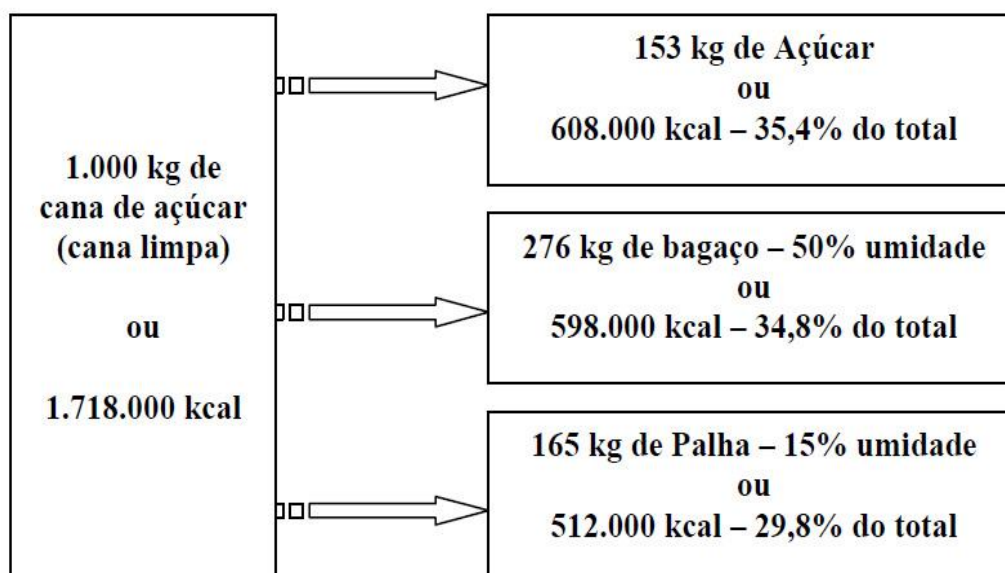


Figura 1 – Aproveitamento da biomassa residual de cana-de-açúcar. Fonte: Revista novaCana.com (2015).

A biomassa produzida em um complexo agroindustrial sucroalcooleiro, segundo Ludovice (1997), Corazza (1999), Trzeciak *et al.* (2008) e Diniz (2010), é o bagaço, torta de filtro e vinhaça, também conhecida como vinhoto ou tiborna.

Diversos autores (Teixeira *et al.*, 2007; Meurer *et al.*, 2008; Rossell e Zainaghi, 2008; Menezes *et al.*, 2009; Bressan Filho, 2011) afirmam que o bagaço da cana-de-açúcar, além de sua utilização como combustível para as caldeiras e geração de energia elétrica, é utilizado na alimentação de ruminantes, produção

de enzimas ligninocelulolíticas, na construção civil como substituto da areia, produção de fertilizantes, substrato para cultivo de mudas de orquídeas, na produção de etanol de segunda geração e outros usos.

Segundo van Haandel (2000) a vinhaça é considerada como água residuária na maioria das destilarias com valor energético negativo, uma vez que na produção de álcool apenas 38% da energia da cana-de-açúcar é convertida em álcool, 12% permanece na vinhaça e 50% no bagaço, tornando, assim, o bagaço e a vinhaça com utilidades muito limitada e, em muitas das vezes, considerados mais como resíduos do que como subprodutos. Atualmente, o bagaço é aproveitado na indústria sucroenergética como matéria-prima para produção de energia elétrica e de calor.

A vinhaça da produção do etanol e de aguardente é o mais problemático desses resíduos, pela grande quantidade gerada e pela composição em água, matéria orgânica, macro e micronutrientes, pH muito baixo, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alta demanda química de oxigênio (DQO), tornando-a potencial agente poluidor se for gerenciada inadequadamente (Teixeira *et al.*, 2007; Meurer *et al.*, 2008; Rossell e Zainaghi, 2008; Menezes *et al.*, 2009; Bressan Filho, 2011).

Estes autores, porém, afirmam que a vinhaça é recomendada no processo de fertirrigação da cana-de-açúcar, na produção de biogás (gás metano, hidrogênio, gás carbônico, etc.), na indústria química, farmacêutica e alimentícia e na formulação de ração animal.

### **3.2 Produção mundial de biocombustíveis**

A produção e uso de biocombustíveis, principalmente do bioetanol como substituto da gasolina, segundo Macedo *et al.* (2004) e confirmado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2009), têm como efeito uma redução significativa de emissões líquidas de CO<sub>2</sub> para cada metro cúbico (m<sup>3</sup>) de etanol consumido, equivalente a 1,7 tonelada (tCO<sub>2</sub>) para o etanol hidratado e 2,6 toneladas (tCO<sub>2</sub>) para o anidro, respectivamente.

Macedo *et al.* (2004) afirmam que com o emprego controlado da vinhaça e o uso dos efluentes da biodigestão como biofertilizantes, além de contribuir com a

redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) aumenta a fertilidade do solo, reduz a captação de água para irrigação, em até 70%, e o uso de fertilizantes químicos convencionais, além da autossuficiência em energia elétrica produzida pela queima do biogás gerado da biodigestão da vinhaça.

A produção mundial de biocombustíveis, etanol e biodiesel, e seus quantitativos de resíduos gerados no ano de 2013, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014) estão relatados na Tabela 1.

Tabela 1 - Produção mundial de biocombustíveis em 2013 (bilhões de litros)

Países	Biocombustível		Resíduos	
	Etanol 10 <sup>9</sup> L	Biodiesel 10 <sup>9</sup> L	Vinhaça 10 <sup>9</sup> L	Glicerol 10 <sup>6</sup> L
Estados Unidos	54,20	3,30	650,40	0,330
Brasil	27,92	2,93	352,32	0,293
Alemanha	0,80	3,20	9,60	0,320
Argentina	0,20	2,80	2,40	0,280
França	1,10	1,60	13,20	0,160
China	2,10	0,20	25,20	0,020
Canadá	1,80	0,20	21,60	0,020
Indonésia	0,00	1,40	0,00	0,140
Espanha	0,50	0,70	6,00	0,070
Tailândia	0,50	0,60	6,00	0,060
Itália	0,00	0,80	0,00	0,080
Total	88,42x10 <sup>9</sup>	17,70x10 <sup>6</sup>	1,087x10 <sup>9</sup>	1,77x10 <sup>6</sup>

Fonte: Adaptado da CONAB (2014).

### 3.3 Produção de biocombustíveis no Brasil

Segundo Pacheco (2011) e a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014), a matriz energética brasileira, centrada na biomassa, é um exemplo bem-sucedido de sustentabilidade, principalmente com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool, 1975), desenvolvido para substituir as fontes convencionais de energia, pois enquanto o uso de fontes renováveis mundial é, em média, de apenas 14%, o Brasil utiliza 46,8%. Esse avanço se deve ao

aumento nas taxas de poluição pelo uso de combustíveis fósseis e com a Segurança Energética Nacional.

### **3.3.1 Geração de resíduos**

O Brasil produziu em 2013 o equivalente a 27,92 bilhões de litros de etanol anidro e hidratado, de 659,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar moída (CONAB, 2014) e 1,4 bilhão de litros de cachaça de cana-de-açúcar (SEBRAE, 2008), e 2,93 bilhões de litros de biodiesel.

Considerando-se 12 litros de vinhaça gerada para cada litro de etanol produzido (van Haandel, 2000; Diniz, 2010), e 1 litro de glicerol para cada 10 litros de biodiesel (González-Pajuelo *et al.*, 2004; Pinheiro *et al.*, 2009), geraram no período, como subproduto, 335,52 bilhões de litros de vinhaça da produção de etanol e mais 16,8 bilhões de litros de vinhaça da produção de cachaça e 293 milhões de litros de glicerol da produção do biodiesel de óleo vegetal e gordura animal.

Assim, o bagaço e a vinhaça utilizados na sua totalidade tornam-se a matéria prima para produção do terceiro produto da usina sucroalcooleira, que é a produção de calor e de energia elétrica para suprir a necessidade energética da própria usina e o excedente comercializado com as concessionárias.

Portanto, pela biodigestão anaeróbia, segundo Amaral *et al.* (2004), viabilizam alternativas para o tratamento dos resíduos desses complexos agroindustriais, que além de permitirem a redução da carga poluidora e dos riscos ambientais, produzem biogás, utilizado como fonte de energia e a reciclagem da biomassa decomposta, rica em nutrientes utilizada como biofertilizante.

#### **3.3.1.1 Vinhaça**

Segundo Almança (1994) e Rego e Hernández (2006), a vinhaça é o principal resíduo líquido produzido da destilação do mosto fermentado nas destilarias de álcool e nas agroindústrias de cachaça. Para esses autores, ela é uma suspensão aquosa de sólidos orgânicos e minerais, com os componentes do



vinho não arrastados pela destilação, e resíduos de açúcar, álcool e componentes voláteis mais pesados.

Para van Haandel (2000) e Elia Neto (2013), uma tonelada de cana-de-açúcar moída produz de 77 a 86 litros de álcool, dependendo da qualidade do solo, e de 1/6 a 1/5 de 1 hectare (ha) de área plantada, 250 a 280 kg de bagaço com 50% de umidade e mais de 930 a 1000 litros de vinhaça, contendo 12% de energia química da cana-de-açúcar e 40 kg de torta de filtro. Em 1 kg de bagaço produz 2,2 kg de vapor a 65 kgf cm<sup>-2</sup>, a 510°C.

### ***Características físico-químicas da vinhaça***

Segundo van Haandel (2000) e Diniz (2010), a composição química da vinhaça faz dela um potente agente poluidor, porém excelente matéria-prima para produção de biogás por fermentação anaeróbia, e de efluente com alto valor fertilizante que pode ser utilizado como substituto dos fertilizantes químicos, considerando-se 12 litros a 20 litros gerados para cada litro de álcool.

Para Freire e Cortez (2000) e Silva *et al.* (2007), o poder poluente da vinhaça é devido a sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, alta corrosividade, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alta temperatura na saída dos destiladores (85 a 100°C), tornando-a altamente nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces. Cabello *et al.* (2009) afirmam que, devido a essa carga orgânica, a vinhaça equivale a cerca de cem vezes o poder de poluição do esgoto doméstico.

Elia Neto e Nakahondo (1995) concluíram que a vinhaça tem pH de 3,5 a 4,9, alta demanda química de oxigênio (DQO), alta concentração de matéria orgânica biodegradável, alta concentração de potássio (814 a 3.852 mg L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>O), grandes quantidades de sulfato, Ca, Mg e N, como constam na Tabela 2. Devido a essa característica orgânica, van Haandel (2000) consegue produzir de 7,8 a 8,5 litros de metano (com 50 a 75%) e 4,5 a 5,2 litros de dióxido de carbono (com 25 a 50%) de 1 litro de vinhaça.

Tabela 2 – Caracterização físico-química da Vinhaça

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Média	Máximo
pH	-	3,50	4,15	4,90
Temperatura	°C	65	89	111
Demanda Bioquímica de Oxigênio	g L <sup>-1</sup>	6,68	16,95	75,33
Demanda Química de Oxigênio	g L <sup>-1</sup>	9,20	28,45	97,40
Sólidos Totais (ST)	g L <sup>-1</sup>	10,78	25,16	38,68
Sólidos Suspensos Totais (SST)	g L <sup>-1</sup>	0,26	3,97	9,50
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	g L <sup>-1</sup>	0,04	0,29	1,50
Sólidos Suspensos Voláteis	g L <sup>-1</sup>	0,04	3,63	9,07
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	g L <sup>-1</sup>	1,51	18,42	33,68
Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)	g L <sup>-1</sup>	0,59	6,58	15,00
Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)	g L <sup>-1</sup>	0,92	11,87	24,02

Fonte: Elia Neto e Nakahondo (1995).

Luz (2005) encontrou em seus trabalhos a composição média da vinhaça correspondendo a 23,44% de matéria orgânica, 0,28% de N, 0,20% de P, 1,47% de K, 0,46% de Ca, 0,29% de Mg, 1,32% de S, 69,00 ppm de Fe, 7,00 ppm de Cu, 2,00 ppm de Zn, 7,00 ppm de Mn e pH de 3,7.

Marques (2006) afirma que a composição química da vinhaça encontrada em seus trabalhos é função do tipo de mosto utilizado na fermentação, como o do melaço, do caldo ou o mosto misto, com os valores constantes na Tabela 3, variando de 12 a 14 litros de vinhaça por litro de álcool produzido.

Tabela 3. Composição química da vinhaça para diferentes tipos de mosto.

Parâmetros	Melaço	Caldo	Misto
pH	4,2 – 5,0	3,7 -4,6	4,4 – 4,6
T (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
DBO <sup>(*)</sup> (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	25,00	6,00 – 16,50	19,80
DQO <sup>(*)</sup> (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	65,00	15,00 – 33,00	45,00
ST <sup>(*)</sup> (g L <sup>-1</sup> )	81,50	23,70	52,70
SV <sup>(*)</sup> (g L <sup>-1</sup> )	60,00	20,00	40,00
N (g L <sup>-1</sup> N)	0,45 – 1,60	0,15 – 0,70	0,48 – 0,71
P (g L <sup>-1</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,10 – 0,29	0,01 – 0,21	0,009 – 0,20
K (g L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> O)	3,74 – 7,83	1,20 – 2,10	3,34 – 4,60
Ca (g L <sup>-1</sup> CaO)	0,45 – 5,18	0,13 – 1,54	1,33 – 4,57
Mg (g L <sup>-1</sup> MgO)	0,42 – 1,52	0,20 – 0,49	0,58 – 0,70
Sulfato (g L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> )	6,40	0,60 – 0,76	-

DBO<sup>(\*)</sup> – demanda bioquímica de oxigênio; DQO<sup>(\*)</sup> – demanda química de oxigênio; ST<sup>(\*)</sup> – sólidos totais; SV<sup>(\*)</sup> – sólidos voláteis. Fonte: Marques, (2006).

### Destinação ambiental da vinhaça

Os problemas causados pela destinação irregular da vinhaça existem desde o início da fabricação da cachaça e intensificados com o Programa de Álcool do Brasil (Proálcool) na década de 1970, gerando discussões jurídica, criminal e ambiental.

Glória (1975) e Pinto (1999) relatam casos de contaminação da vinhaça com desastres ecológicos no rio São Francisco de 1943 a 1984, como: mortandade de peixes, desabastecimento de água, proliferação de insetos, doenças de veiculação hídrica e desorganização de economias locais dependentes de pesca. Assim, torna negativo o balanço de oxigênio, as fontes hídricas ficam impróprias para qualquer uso, como abastecimento público, recreativo, balneabilidade ou pesca.

### 3.4 Dejetos de bovinos

Para Balmant (2009), Colatto e Langer (2011), Schneider *et al.* (2011), Santos e Nogueira (2012), a pecuária bovina é a atividade agropecuária que mais degrada o meio ambiente, devido ao grande número de animais gerando resíduos, produzidos de 10kg a 20 kg por animal/dia ou 0,086 kg por kg de peso vivo por animal (pv/a). Assim, emite metano (CH<sub>4</sub>) da fermentação das fezes, e óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), das fezes e urina, e no uso de fertilizantes nitrogenados em pastagens. Esse resíduo, porém, tem alto potencial energético como biogás, na produção de metano (CH<sub>4</sub>) para gerar energia e calor, e de biofertilizante do efluente da biodigestão anaeróbia da biomassa efluente.

Os dejetos de bovinos são constituídos de fezes, urina, água de bebedouros e de higienização, resíduos de ração e outros materiais do processo, apresentando grandes variações nestes componentes, dependendo do sistema de manejo e da quantidade de água e nutrientes em sua composição. (Neves, 2010).

Para Santos e Nogueira (2012) e o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI, 2010), a pecuária bovina é a que mais contribui para a degradação do meio ambiente, pelo grande número de animais e a consequente geração de resíduos, com emissões de metano (CH<sub>4</sub>) pela fermentação entérica das fezes, do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) emitidas pelas fezes e urina e no uso de fertilizantes nitrogenados em pastagens. Porém, as alternativas para mitigação desses gases pode ser o manejo adequado das pastagens, da qualidade do alimento fornecido aos animais e do manejo dos dejetos de animais confinados, utilizando-se da biodigestão anaeróbia em biodigestores, produzindo biogás e biofertilizante do material efluente.

Santos e Nogueira (2012) estimaram um potencial de geração de biogás de esterco bovino brasileiro, em 62,9 bilhões de m<sup>3</sup> por ano, gerando energia elétrica de 117,08 TWh por ano e a produção de 17,97x10<sup>6</sup> toneladas/ano de macronutrientes. O manejo adequado do esterco evita emissões de gases de efeito estufa (GEE) equivalente à mitigação de 564.122 Gg de CO<sub>2</sub> equivalente por ano.

Na bovinocultura leiteira van Horn (1994), Hardoim e Gonçalves (2000), disseram que do total da energia contida nos alimentos ingeridos pelas vacas, 33% é eliminada através dos dejetos. Esta energia pode se tornar uma fonte poluidora, quando essa biomassa residual não for manejada corretamente.

Na produção de biogás de vinhaça, o esterco é o material inoculante por conter a flora bacteriana metanogênica mais ativa e em maior quantidade, com a finalidade de acelerar o processo da biodigestão anaeróbia, em biodigestores.

### 3.4.1 Estimativa do volume gerado e a conversão em biogás

Para Lucas Jr (1987), os diferentes substratos de origem animal, em quantidades geradas por dia e sua conversão em biogás pela fermentação anaeróbia em biodigestores são indicados na Tabela 4.

Tabela 4 - Substratos para biodigestores, sua conversão em biogás e em energia

Substrato	Quantidade (kg)	Biogás (m <sup>3</sup> )	*Energia (kWh)
Esterco fresco de bovino	10	0,40	0,57
Esterco seco de galinha	1	0,43	0,61
Esterco seco de suíno	1	0,35	0,50
Resíduo vegetal seco	1	0,40	0,57
Resíduo de frigorífico	1	0,07	0,10
Lixo	1	0,05	0,10

Fonte: Adaptado de Lucas Jr. (1987). \*0,7m<sup>3</sup> biogás = 1 kWh energia (Comastri Filho,1981).

### 3.5 Biodigestão anaeróbia da vinhaça para produção de biogás

Para Almança (1994), Vitali (1995) e Freire e Cortez (2000), a biodigestão anaeróbia é um processo que diminui a carga de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) da matéria orgânica pelos microrganismos anaeróbios de 95% e 88%, respectivamente. O rendimento é de 13 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup>de vinhaça, com teor de 50 a 70% de metano (CH<sub>4</sub>), 30 a 45% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases, utilizando biodigestores anaeróbios.

Essa produção de biogás tem a finalidade de geração de energia e o material efluente do processo é o biofertilizante.

Para Chernicharo (2007) diversos grupos de microrganismos atuam conjuntamente nos processos metabólicos da digestão anaeróbia, como bactérias fermentativas acidogênicas convertendo, por hidrólise e fermentação, compostos orgânicos complexos (carboidratos, lipídeos, proteínas). As bactérias acetogênicas degradam compostos orgânicos intermediários (propionato e butirato) em acetato, hidrogênio e  $\text{CO}_2$ . As arqueas metanogênicas finalizam o processo, convertendo o acetato e o hidrogênio em metano ( $\text{CH}_4$ ),  $\text{CO}_2$ , água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas, como está esquematizado na Figura 2.

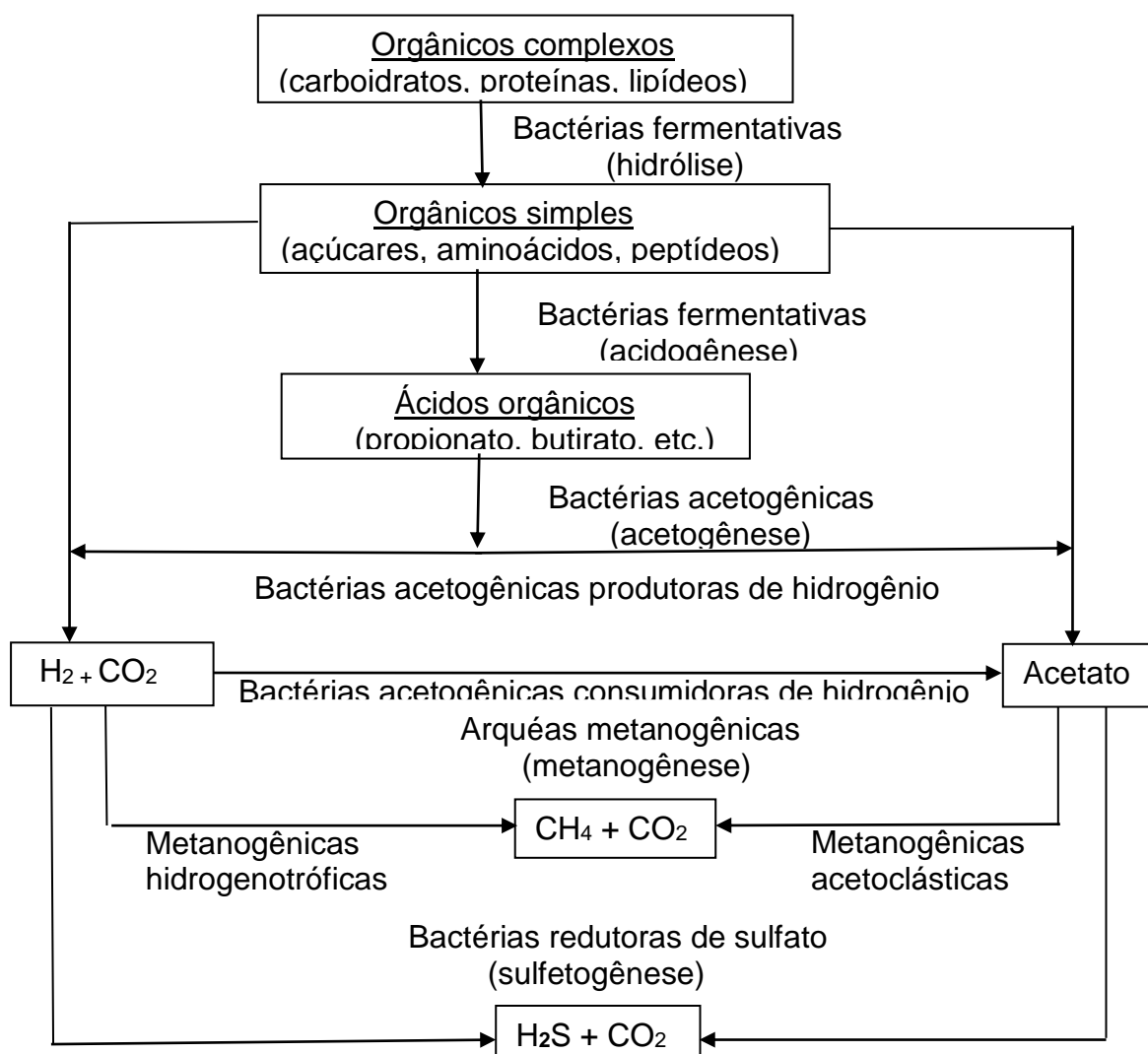


Figura 2. Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007).

Para Chernicharo (2007) as bactérias que têm capacidade hidrolítica no processo da digestão anaeróbia são:

- *Clostridium*, *Micrococcus* e *Staphylococcus*. São gêneros produtores de lipases que degrada lipídeos a ácidos graxos.
- Bacteroides, Proteus, Butyvirio, Clostridium, Fusobacterium, Selenomas, Streptococcus, Peptococcus e Bacillus. Produtores de proteases, para degradação de proteínas a aminoácidos.
- Clostridium, *Staphylococcus*, *Acetivibrio* e *Eubacterium*. São gêneros produtores de amilases para degradação de polissacarídeos a açúcares menores.

### **3.5.1 Fatores que interferem na digestão anaeróbia**

Segundo Campos (1997), Chernicharo (2007) e Wilkinson (2011) diversos parâmetros da digestão anaeróbia de águas residuárias industriais afetam o metabolismo dos microrganismos que participam do processo da degradação da matéria orgânica. Eles interferem na taxa de digestão e produção de biogás, como nas condições de operação do sistema de tratamento e nos relacionados às variações ambientais. Porém, o controle desses parâmetros pode otimizar a atividade bacteriana, aumentando assim a produção de biogás.

Os autores afirmam ainda, que os fatores mais importantes que influenciam no desempenho do processo da degradação anaeróbia de biomassa são temperatura, pH, alcalinidade, nutrientes e presença de inibidores tóxicos (amônia, sulfato e sulfitos), sobrecarga hidráulica, relação carbono/nitrogênio (C/N), tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de retenção de sólidos (TRS) e atividade metanogênica, descritos individualmente a seguir.

#### **3.5.1.1 Temperatura**

Campos (1999) e Chernicharo (2007) afirmam que a temperatura é um dos fatores ambientais mais importantes na decomposição anaeróbia da matéria orgânica, pois ela interfere nos processos biológicos, alterando a velocidade do metabolismo das bactérias, o equilíbrio iônico e a solubilidade dos substratos,

principalmente de lipídeos. Em temperaturas inferiores a 20°C, a solubilização de gorduras do material particulado e de polímeros orgânicos é lenta, podendo constituir na etapa limitante do processo.

Para os autores, caso esses constituintes não sejam solubilizados, poderão ser arrastados do reator ou ficar acumulados junto a superfície ou no sistema de separação sólido/gás/líquido, interferindo na passagem do biogás.

Para Lettinga *et al.* (1996), na maioria dos processos biológicos há três faixas de temperatura associadas ao crescimento microbiano:

- faixa psicrófila: entre 0 e aproximadamente 20 °C;
- faixa mesófila: entre 20 e 45 °C;
- faixa termófila: entre 45 e 70 °C, e acima.

A formação de metano (CH<sub>4</sub>) pela atividade microbiana pode ocorrer, segundo Chernicharo (2007), em uma faixa ampla de temperatura que vai de 0° a 97°C, porém, dois níveis ótimos têm sido associados à digestão anaeróbia, um na faixa mesófila (30 a 35°C) e o outro na faixa termófila (50 a 55°C).

Rajeshwari *et al.* (2000) citados por Bohrz (2010) observou que o efeito da temperatura nas etapas de hidrólise e acidogênese não é significativo, em virtude da grande diversidade de bactérias atuantes, enquanto que nas etapas de acetogênese e metanogênese, onde atuam os grupos de bactérias especializadas, a variação de temperatura brusca causa efeito negativo na fisiologia destes microrganismos, afetando o seu desempenho.

### **3.5.1.2 pH e Alcalinidade**

Segundo Souza e Foresti (1994), o aumento da concentração de ácidos voláteis no material em digestão provoca a queda no pH do meio, quando a alcalinidade do sistema não é suficientemente elevada. A redução do pH a valores inferiores a 6,8 favorece o desenvolvimento de bactérias acidogênicas (pH ótimo de 5,5 a 6,0), prejudicando o desenvolvimento das bactérias metanogênicas (pH de 6,7 a 7,2).

Segundo Chernicharo (2007), para ajuste de pH, é utilizado a cal até atingir um pH entre 6,7 a 6,8, por ser a fonte mais acessível de alcalinidade, porém, por ser bastante insolúvel, pode levar à ocorrência de sérios problemas operacionais.



O bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) é fácil de ser manuseado, é bastante solúvel e, ao contrário da cal, não produz  $\text{CO}_2$  e nem eleva muito o pH, entretanto, seu custo é bastante elevado.

### 3.5.1.3 Nutrientes

Nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias, a presença de macro e micronutrientes em concentrações adequadas é fator indispensável para atender as necessidades metabólicas dos microrganismos metanogênicos.

Rajeshwari *et al.* (2000) afirmam que N, S, P, K, Fe, Co, Ni, Ca, Mg, Zn, Mn e Cu são os elementos essenciais para o crescimento bacteriano no processo de digestão anaeróbia.

Fósforo (P): a incorporação de P na digestão anaeróbia, na relação de carbono/fósforo (C/P) menor ou igual a 100, segundo Souza e Foresti (1994), é suficiente para o crescimento de microrganismos.

Micronutrientes: Os principais micronutrientes requeridos pelas bactérias que formam o metano a partir do acetato são: Fe, Co, Ni e Mo.

### 3.5.1.4 Capacidade de assimilação a cargas tóxicas

Para Campos (1999) e Chernicharo (2007), a sensibilidade nos processos anaeróbios a cargas tóxicas depende, significativamente, do tempo de retenção celular (TRC) ou idade de lodo. Quanto maior o TRC, maior é a capacidade do reator de assimilar cargas tóxicas.

Os compostos tóxicos que podem estar presentes na água residuária, são sulfeto e oxigênio dissolvido. O oxigênio pode ser introduzido no biodigestor com o afluente no momento da recarga. O contato do oxigênio com o lodo metanogênico inibe sua atividade (Campos, 1999; Chernicharo, 2007). Para os autores, se a aeração não for intensa, o oxigênio introduzido será removido pelas bactérias acidogênicas e não haverá ação tóxica. O sulfeto pode ser formado no reator pelas bactérias redutoras de sulfato, no processo de sulfetogênese, produzindo sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e  $\text{CO}_2$ .

### **3.6 Vantagens da digestão anaeróbia**

Para Freire e Cortez (2000), as vantagens da digestão anaeróbia em biodigestores, além da produção de biogás para cogeração de energia e calor e da produção de biofertilizante, resumem-se em:

- Baixo consumo de energia
- Pequena produção de lodo (efluente)
- Grande eficiência na diminuição da carga orgânica
- Baixo potencial poluidor.

### **3.7 Biodigestores**

Existem diversos tipos e modelos de biodigestores, também denominados de reatores, com formas e tamanhos variados, dependendo da disponibilidade de espaço e da finalidade a que se pretende utilizá-los, podem ser de alvenaria, de concreto ou PVC (Lucas Jr., 1987; von Sperling, 1997; França Jr., 2008). Os modelos de biodigestores mais comuns são os indianos, os chineses, os canadenses e o reator anaeróbio de fluxo ascendente e de manta de lodo (RAFA).

#### **3.7.1 Modelo Indiano**

O biodigestor modelo indiano tem uma campânula flutuante que funciona como gasômetro, que pode estar mergulhada sobre a biomassa em fermentação ou flutuando em um “selo d’água”. Há uma parede central que divide o tanque de fermentação em duas câmaras, fazendo o material circular por todo o interior da câmara de fermentação de forma homogênea. A produção de biogás não consumida faz o gasômetro deslocar verticalmente, aumentando o seu volume, mantendo dessa forma a pressão constante em seu interior (Lucas Jr., 1987).

Segundo Lucas Junior (1987), os principais componentes de um biodigestor modelo indiano estão indicados na Figura 3, constituído de caixa de carga, por onde abastece o biodigestor com o substrato afluente; tubo de carga

(geralmente de PVC), que leva o substrato até o fermentador; tubo de descarga para conduzir o material efluente degradado (biofertilizante mais leve) para a caixa de descarga; e gasômetro de PVC ou material similar, para armazenar o biogás; e o coletor de gás.

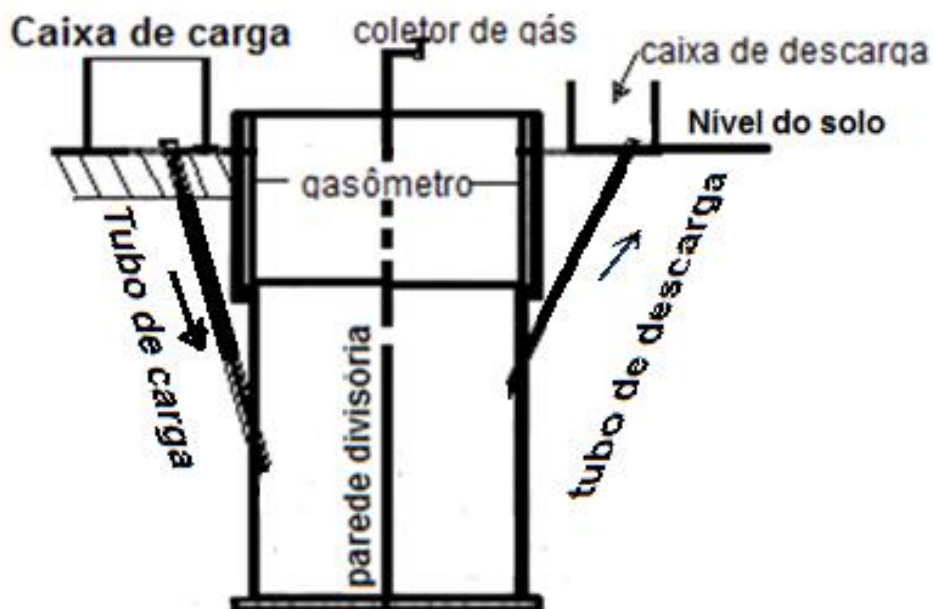


Figura 3 – Vista frontal de biodigestor modelo indiano com os seus componentes. Fonte: Adaptado de França Junior (2008).

### 3.7.2 Modelo chinês

Este modelo de biodigestor, segundo França Junior (2008), é construído em alvenaria de tijolos ou blocos sob a forma de uma câmara de fermentação cilíndrica, com teto impermeável que funciona com pressão hidráulica, onde o aumento de pressão em seu interior resulta no acúmulo de biogás.

Os principais componentes de um biodigestor modelo chinês, segundo França Junior (2008), estão ilustrados na Figura 4, constituídos dos mesmos componentes do modelo indiano, apenas com a diferença que o gasômetro deste é fixo no fermentador.



Figura 4 – Vista frontal de um biodigestor modelo chinês com os seus componentes. Fonte: Adaptado de França Junior (2008).

### 3.7.3 Modelo canadense

Para França Junior (2008), o biodigestor canadense é de fluxo tubular, com uma construção simplificada do tipo horizontal, com câmara de biodigestão escavada no solo (Figura 5) e com gasômetro do tipo inflável feito de material plástico ou similar. Este modelo de biodigestor é constituído dos seguintes componentes: caixa de carga, por onde abastece o biodigestor com o substrato; tubo de carga (PVC), que transporta o substrato afluente até o fermentador; tubo de descarga (PVC), que transporte o material biodigerido (efluente mais leve) até a caixa de descarga, na saída inferior do biodigestor; campânula (plástica) fixada em canaleta lateral com lâmina de água para evitar vazamento; tomada de gás do gasômetro.

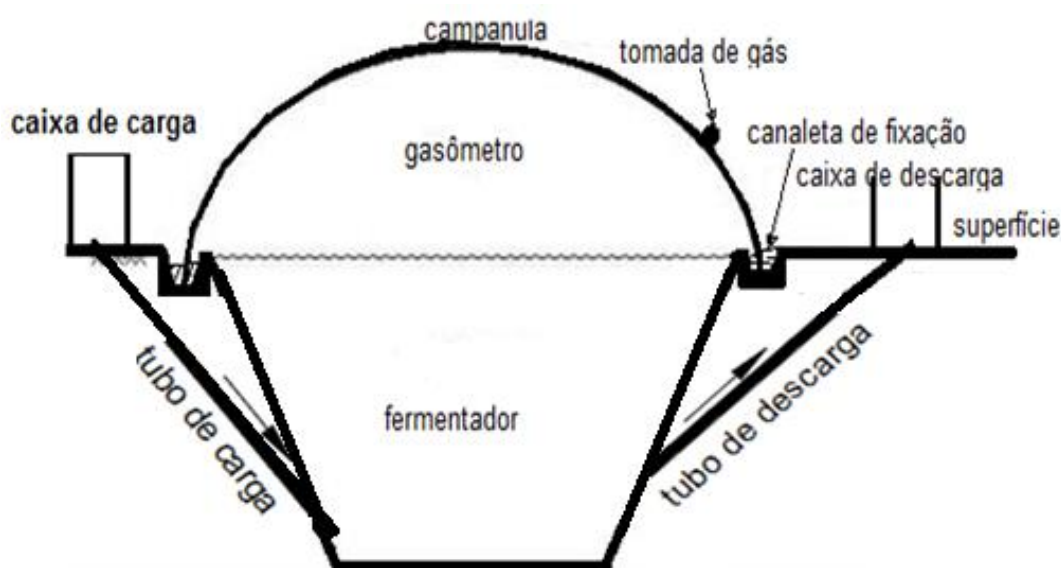


Figura 5 – Vista frontal de um biodigestor modelo canadense com os componentes. Fonte: Adaptado de França Jr. (2008).

### 3.7.4 Reatores anaeróbios de Fluxo Ascendente e de Manta de Lodo (RAFA)

A biodigestão anaeróbia da vinhaça, segundo von Sperling (1997) pode ser feita em reatores de alto desempenho, com baixo tempo de detenção hidráulica (TDH), como é o caso do reator anaeróbio de fluxo ascendente e de manta de lodo (RAFA), também denominados de UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), que funciona com a entrada do afluente pela parte inferior do reator e à medida que circula no sentido ascendente passa pelo manto de lodo onde acelera o processo da biodegradação. A partir daí, o material biodegradado passa pelo deflector para separar o material sólido, líquido e gasoso, onde o efluente (biofertilizante) é coletado na parte lateral, e o biogás na parte superior do reator.

### 3.8 Produção estimada de biogás pela biodigestão anaeróbia da vinhaça

Para produzir biogás pelo processo de digestão anaeróbia é necessário, segundo Chernicharo (2007), da manutenção dentro dos biodigestores de uma biomassa adaptada e com elevada atividade microbológica, principalmente, das arqueas metanogênicas.

Dentre os diversos métodos para avaliar as atividades microbiológicas em biodigestores anaeróbios, adota-se a atividade metanogênica específica (AME), que segundo Aquino *et al.* (2007) é a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de produção de metano de substratos orgânicos.

Segundo Pinto (1999), Chernicharo (2007), a maior produção de biogás ocorre em temperatura alta (faixa mesofílica, 20°C a 45°C) e com o pH do meio entre 6 e 8.

Para Chernicharo (2007), a estimativa da produção de metano a partir da DQO degradada no biodigestor pode ser feita pela Reação 1.



Pela Reação 1, um mol de metano requer dois moles de oxigênio para a sua completa degradação a gás carbônico e água. Portanto, cada 16 gramas de CH<sub>4</sub> produzido e retirado da fase líquida correspondem à remoção de 64 gramas de DQO do resíduo orgânico.

Adotando-se uma eficiência de remoção de 80% pela digestão anaeróbia segundo Rego e Hernández (2006), em 1 m<sup>3</sup> de álcool produzido remove 400 kg de DQO pela estequiometria da Equação 1, ou seja, aproximadamente 40 gramas de DQO por litro de vinhaça, correspondente a 10 g de metano (CH<sub>4</sub>) ou 13 litros, considerando-se a densidade do metano de 0,716 kgm<sup>-3</sup>.

Souza (2011) em sua pesquisa calculou a concentração de DQO na amostra digerida para formar metano a partir do volume de gás, baseando-se na lei Universal dos Gases (Lei de Avogadro). Para 1 mol de qualquer gás a 0°C (273°K) e pressão de 1 atmosfera, ocupa um volume de 22,4 litros; para a temperatura de teste de incubação de 37°C (310°K) a 1 atmosfera adotada pela autora, em 1 mol de metano (CH<sub>4</sub>) ocupará 25,44 litros gerados a partir da digestão de 64 g de demanda química de oxigênio (DQO), considerando-se que pela digestão anaeróbia 4 g de DQO produz 1 g de CH<sub>4</sub>, sendo que 1 molL<sup>-1</sup> é igual a 16 mg CH<sub>4</sub> corresponde a 64 mg DQO. Assim, confirmado por Aquino *et*

*al.* (2007), para obter 1 litro de metano será necessária a digestão de 2,52 g de DQO.

### **3.8.1 Composição do biogás**

O biogás obtido a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça é composto de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), H<sub>2</sub>O, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), com predominância do primeiro, com alto poder de queima, e por isso, ele pode ser utilizado como gerador de energia elétrica e outros usos, discutidos posteriormente (Granato, 2003; Souza *et al.*, 2005).

### **3.8.2 Ação dos componentes do biogás**

O *Intergovernment Panel on Climate Changes* (IPCC, 2007) faz a comparação entre os gases de efeito estufa (GEE) (como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O), aerossol, mudança da radiação solar e na propriedade da superfície da terra e outros fatores antropogênicos ou naturais, através do balanço da radiação solar que chega e a radiação infravermelho que sai da atmosfera terrestre, denominado de forçamento radiativo (FR), expresso em watts por metro quadrado (W m<sup>-2</sup>). Quando o FR tem sinal positivo indica aquecimento, enquanto que o sinal negativo indica resfriamento.

As concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa (GEE), como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, que causam aquecimento global, destruição da camada de ozônio, chuva ácida, devido, principalmente, às atividades humanas, aumentaram desde a Revolução Industrial, alcançando, em 2011, níveis de 391 ppm, 1803 ppm e 324 ppm, respectivamente, excedendo aos níveis pré-industriais em 40%, 150% e 20% (IPCC, 2013).

Para o *Intergovernment Panel on Climate Changes* (IPCC, 2013) as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) do uso de combustíveis fósseis e da produção de cimento foram, em média, de 8,3 (7,6 a 9,0) giga toneladas de carbono por ano (GtCano<sup>-1</sup>) no período de 2002 a 2011 e de 9,5 (8,7 a 10,3) GtC

em 2011, superior ao nível de 1990 em 54%. As emissões anuais líquidas de CO<sub>2</sub> devido ao desmatamento e ao uso da terra foram, em média, de 0,9 (0,1 a 1,7) GtCano<sup>-1</sup> de 2002 a 2011.

O aumento de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O contribuíram para um forçamento radiativo (FR) positivo de 2,30 (2,07 para 2,53) W m<sup>-2</sup>, com aumento de 20% de CO<sub>2</sub> de 1995 a 2005, enquanto que as contribuições antropogênicas para aerossol, principalmente sulfato, carbono orgânico, carbono negro, nitrato e poeira, produziram efeito de resfriamento, portanto, força radiativa direta de -0,5 (-0,9 a -0,1) W m<sup>-2</sup> e uma força indireta de nuvem de albedo de -0,7 (-1,8 para -0,3) W m<sup>-2</sup> (IPCC, 2013).

Baseando-se nas simulações do Terceiro Relatório de Avaliação (TAR) do Grupo de Trabalho 1 do IPCC (2007), é possível prever que ciclones tropicais futuros como tufões e furacões se intensifiquem com mais violência, com picos de velocidade de ventos maiores e precipitações mais pesadas.

As principais consequências dos gases de efeito estufa (GEE), CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, com ação distinta sobre as mudanças climáticas (IPCC, 2007; Koneswaran; Nierenberg, 2008; Silva, 2009), são descritas na sequência.

### **Metano (CH<sub>4</sub>)**

É o principal gás presente no biogás, na ordem de 50 a 80%, com alto poder de queima, ou seja, quanto maior a sua pureza maior o seu poder calorífico (PC), por isso, ele é empregado para cogeração de energia e de calor, com poder de aquecimento global de 23 vezes ao CO<sub>2</sub> equivalente (CO<sub>2</sub>-eq). Ou ainda, de 25 vezes ao CO<sub>2</sub>-eq, com tempo de permanência na atmosfera de 100 anos (EPA, 2013; Butler; Montzka, 2014).

### **Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

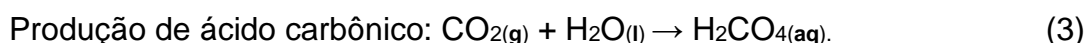
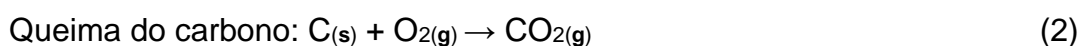
O CO<sub>2</sub> é emitido naturalmente através do ciclo de carbono e as principais fontes de emissão antropogênicas são o desmatamento, o uso da terra e a queima de combustíveis fósseis (EPA, 2010).



Em 2013, o total de emissões antrópicas de CO<sub>2</sub> equivalentes (CO<sub>2</sub>-eq) associadas à matriz energética brasileira atingiu, segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014), 459 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes (MtCO<sub>2</sub>-eq) sendo 215,3 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalentes (MtCO<sub>2</sub>-eq) geradas no setor de transportes, com um custo de 0,20 kg CO<sub>2</sub>/US\$. Isso faz da economia brasileira, em média, 1,25 vez menos intensa em carbono do que a economia europeia, 2 vezes menos do que a americana e 4 vezes menos do que a economia chinesa. Assim, cada brasileiro produzindo e consumindo energia, no período, emitiu, em média, 2,3 toneladas de CO<sub>2</sub>-eq (EPE, 2014).

Para produzir energia elétrica o setor energético emitiu, em média, 115 kg CO<sub>2</sub> para cada 1 MWh, mesmo com o aumento da geração térmica em consequência do déficit hídrico no período. Entretanto, é um índice muito baixo se comparado com a situação internacional, uma vez que os setores elétricos americano e chinês emitem 9 e 14 vezes mais (EPE, 2014).

Para Peçanha (2014), o carbono ao sofrer a combustão, reage com oxigênio e produz a CO<sub>2</sub>. Este, por sua vez, reage com a água e forma o ácido carbônico, um dos principais formadores da chuva ácida, segundo as Reações 2 e 3.



Para Cordaro *et al.* (2010), o CO<sub>2</sub> é o gás responsável por mais da metade do aquecimento global do planeta, juntamente com outros gases que provocam o mesmo efeito, mas, com maiores intensidades, expressas em toneladas equivalentes de CO<sub>2</sub> (tCO<sub>2</sub>eq). Quanto maior o teor CO<sub>2</sub>, juntamente com a H<sub>2</sub>O, mais absorve parte da energia contida no biogás e diminui o poder calorífico (PC) do metano (CH<sub>4</sub>). Ele contribui com 49% do forçamento radiativo (FR), enquanto que o ozônio troposférico (O<sub>3</sub>) e o carbono negro (CN) são responsáveis por mais de 18% (Robertson, 2004; Souza *et al.*, 2005; Frare *et al.*, 2009; Silva, 2009).

Segundo a Carbogás (2008), algumas usinas de bioetanol do Nordeste brasileiro purificam, desodorizam, liquefazem e armazenam sob pressão o CO<sub>2</sub> produzido nas dornas de fermentação para recuperar o bioetanol arrastado, e o CO<sub>2</sub> para ser usado na produção de refrigerantes, gelo seco, na fabricação de bicarbonato de sódio e no tratamento de efluentes. Do balanço de massa na

fermentação da fabricação de mil litros de bioetanol anidro, são produzidos até 760 kg de gás carbônico (Carbogás, 2008).

### **Carbono negro (CN)**

Para Robertson (2004), Conti e Holtberg (2011) o carbono negro (CN) é formado pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa, e pode ser emitido tanto de forma antropogênica quanto natural, com a ocorrência de fuligem em motores a diesel, fogões, fogueiras e incêndios florestais. Flanner *et al.* (2007) afirmam que o CN é o componente absorvente mais forte dos aerossóis carbonáceos com a ocorrência de fuligem de cor negra.

O CN absorve e libera na atmosfera a radiação solar aquecendo o planeta, interferindo na formação de nuvens e na precipitação, e ao reduzir o albedo (coeficiente de reflexão ou poder de reflexão de uma superfície) ele reflete a luz solar quando depositado na neve e no gelo. Ele pode continuar na atmosfera por vários dias ou semanas, e por isso é mais fácil de ser controlado como componente do aquecimento global do que o CO<sub>2</sub> que tem uma vida atmosférica de mais de 100 anos (Ramanathan; Carmichael, 2008).

### **Óxidos de nitrogênio [NO<sub>x</sub> = óxido nítrico (NO) + dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)]**

Para Martins e Ferreira (2010), durante o processo da combustão o NO<sub>x</sub> emitido depende da composição do combustível, do modo de operação do processo e do projeto dos queimadores e da câmara de combustão. Porém, usando as técnicas de controle de vazão de ar ou de combustível ou introduzindo inibidores, como controle de combustão, inibe a formação de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

Martins e Ferreira (2010) afirmam que os principais mecanismos de formação do NO<sub>x</sub> em condições de combustão são:

#### **Óxido nítrico (NO) formado no processo térmico ou de Zeldovich**

O NO térmico é proveniente da oxidação do nitrogênio do ar em altas temperaturas, envolvendo uma série de reações químicas.

**NO *prompt*:** o NO imediato ("*prompt*", no inglês) é formado muito mais rapidamente do que o NO térmico devido a sua formação ocorrer das reações entre o N diatômico (N<sub>2</sub>) e radicais livres de hidrocarbonetos, em zonas ricas de combustíveis, onde as reações rápidas acontecem próximas a parte luminosa, na região vizinha à chama, quando os hidrocarbonetos ainda não foram totalmente consumidos.

**NO via óxido nitroso (N<sub>2</sub>O):** esta rota é iniciada por recombinação de átomos de oxigênio com nitrogênio molecular formando N<sub>2</sub>O.

**Óxido nítrico (NO) via combustível:** compostos de nitrogênio presentes no combustível, principalmente na forma de heterociclos, sofrem rápida vaporização quando entram na câmara de combustão (no caso de combustíveis líquidos), formando NO.

Pelo processo aeróbico de nitrificação, em solos secos, as bactérias nitrificantes quimiossintéticas, principalmente as *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus* oxidam a amônia (NH<sub>3</sub>) em nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), segundo a reação  $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ . A bactéria *Nitrobacter* oxida o NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, formando nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), liberando energia, segundo a reação  $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$ , que é a forma em que quase todo o nitrogênio circula do solo para as raízes e a partir daí é novamente reduzido a NH<sub>3</sub> (Davidson e Schimel, 1995; Jantalia, *et al.*, 2006; Castro e Huber, 2012; Gallo e Bassos, 2013).

Porém, o excesso de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, segundo Gallo e Bassos, (2013) pode causar:

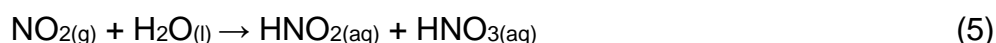
1. Eutrofização de águas, causando excessivo crescimento de plantas e algas.
2. Metehemoglobinemia infantil ou animal. O NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ingerido é transformado em NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante o processo de digestão. Quando este NO<sub>2</sub><sup>-</sup> chega à corrente sanguínea oxida a hemoglobina e forma metehemoglobina, bloqueando o transporte de O<sub>2</sub>.
3. Formação de nitrosaminas, compostos carcinogênico, mutagênicos e teratogênicos, isto é, podem causar câncer, mutações e anomalias e algumas vezes mortes de fetos.

No processo da desnitrificação, em solos alagados, (condições anaeróbicas), as bactérias *Pseudomonas denitrificans* convertem os NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em N<sub>2</sub>O, NO e N<sub>2</sub>, utilizando o carbono orgânico como fonte redutora e os óxidos nitrosos

(NO<sub>x</sub>) como aceptores de elétrons, segundo a reação  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ , os quais voltam para a atmosfera, fechando o ciclo do nitrogênio (Davidson e Schimel, 1995; Castro e Huber, 2012; Gallo e Bassos, 2013).

O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) produzido em altas taxas, é resultado do aumento das atividades agrícolas com a adubação nitrogenada na agricultura e a decomposição da matéria orgânica (Robertson, 2004), que além de ser gás de efeito estufa, (Madari *et al.*, 2007), tem efeito regulador sobre a camada de ozônio (O<sub>3</sub>), pois se a concentração desse gás duplicar na atmosfera ocorre diminuição dessa camada, favorecendo um aumento na entrada da radiação ultravioleta, causando incidência de câncer de pele e outros problemas de saúde pública.

O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) tem potencial de aquecimento global de 310 vezes maior do que o dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2</sub>-eq), com tempo de permanência na atmosfera de 114 anos (EPA, 2013). Este gás com o CH<sub>4</sub> e outros halocarbonos são responsáveis por 33% do forçamento radioativo da atmosfera (Robertson, 2004). Na atmosfera, o N<sub>2</sub>O reage com a água da chuva, formando o ácido nítrico (HNO<sub>2</sub>) e o ácido nitroso (HNO<sub>3</sub>), que ao longo do tempo pode causar impacto ambiental, segundo as Reações 4 e 5 (Butler e Montzka, 2014):



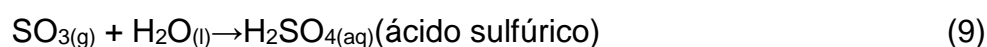
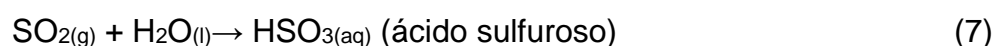
O dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) é formado pelas reações entre o nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) na atmosfera. Eles conseguem a energia de ativação para a reação pelos raios de tempestades, ou pelas reações que ocorrem em motores à explosão de automóveis, quando o NO<sub>2</sub> é eliminado pelos canos de escapamentos de veículos (Robertson, 2004; Butler e Montzka, 2014).

O N<sub>2</sub>O é usado em procedimentos médicos e odontológicos, como em anestesia geral e em sedação consciente, que, segundo Cavalcante e Nunes (2003), os seus efeitos anestésicos, analgésicos em concentrações sub-anestésicas, amnésicos e psíquicos têm permitido melhor conhecimento clínico das indicações, contraindicações e precauções no uso deste gás, bem como, a capacidade de ativar o sistema nervoso simpático, aumentar o tônus muscular (contração permanente do músculo), acelerar a indução dos anestésicos inalatórios.

## Óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>)

O dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) origina-se de erupções vulcânicas e da decomposição de restos vegetais e animais. O enxofre é um elemento contido nos combustíveis fósseis, como o carvão mineral usado em indústrias, e os derivados do petróleo em automóveis, principalmente, o óleo diesel. Assim, quando esses combustíveis entram em combustão, são produzidas grandes quantidades de enxofre na forma de seus óxidos (França Junior, 2008; Frare *et al.*, 2009; Silva, 2009; Butler e Montzka, 2014).

O SO<sub>2</sub> em contato com a umidade transforma em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) e passa imediatamente a ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), considerado o principal componente da chuva ácida na atmosfera, segundo as Reações de 6 a 9, segundo Mehta, (2010), Gallo e Bassos, (2013).



Segundo Mehta (2010), os principais ácidos formadores da chuva ácida são os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e o CO<sub>2</sub> em contato com a água da atmosfera.

## Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)

Para Wilkie *et al.* (2000), a presença de H<sub>2</sub>S na ordem de 0,3 a 2%, pode causar corrosão em máquinas e caldeiras, diminuir o rendimento e a vida útil dos equipamentos, como pode, ainda, além de sua letalidade, justificar a purificação do biogás com a remoção desse gás e de seus inconvenientes.

Segundo Price e Cheremisinoff (1981) e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012), a exposição do ser humano a uma situação branda ao H<sub>2</sub>S pode causar irritação nos olhos, na pele e nariz, garganta e pulmões, tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, sensação de secura, dor no peito, falta de ar, gastrite, dor de cabeça e

danos neurológicos. Com exposição prolongada pode causar coma imediato com ou sem convulsão e até a morte com a paralisação dos pulmões.

Para Frare *et al.* (2009), devem-se remover o H<sub>2</sub>S como alternativa para a utilizar o biogás sem restrições, pelo processo da absorção com reação química, que é a transferência de um componente de uma mistura gasosa para um líquido absorvente, devido à solubilidade entre ambos e à diferença de concentração.

As mudanças climáticas, segundo Butler e Montzka (2014), ocorrem devido à mistura de outros gases de efeito estufa (GEE) além do CO<sub>2</sub>, tais como CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e compostos halogenados, como clorofluorcarbono (CFCs), especificados na Tabela 5, com suas principais origens e potenciais de aquecimento global (PAG).

Tabela 5- Principais gases de efeito estufa (GEE), suas origens e potencial de aquecimento global

GEE	Potencial de aquecimento global CO <sub>2</sub> - equivalente	Principais fontes
CO <sub>2</sub>	1 (referência)	Uso de combustíveis fósseis, queimadas e incêndios florestais.
CH <sub>4</sub>	21	Degradação anaeróbia da matéria orgânica em aterros, ETE, lagoas anaeróbias, processos digestivos de animais ruminantes.
N <sub>2</sub> O	310	Queima de combustíveis, uso de fertilizantes nitrogenados no solo e pastagens.
CFCs, HFCs, PFCs	140 a 11.700	Sistema de refrigeração e spray aerossóis.
SF <sub>6</sub> (hexafluoreto de enxofre)	22.500	Produção industrial usado pela indústria elétrica como isolante e extintor de arco elétrico, tanto em disjuntores como em subestação blindada.

Fonte: Adaptação de Cordaro *et al.*, (2010).

### 3.9 Balanço de massa simplificado da produção de biogás

Pela digestão anaeróbia da matéria orgânica afluyente em biodigestores obtém-se o biogás e o efluente gerado desse processo é a biomassa digerida, denominada de biofertilizante. Esse efluente que sai do biodigestor é constituído de água e matéria sólida, que pode passar por processo de separação de fases ou ser usado diretamente no processo de fertirrigação através de bombeamento direto da lagoa de decantação (Lucas Junior, 2004).

A Figura 6 ilustra o balanço de massas típico de um sistema de digestão anaeróbia da matéria orgânica em um biodigestor, onde parte do afluyente no sistema é transformada em biogás pela fermentação anaeróbia e a outra parte (efluente) é a biomassa digerida constituída de fibra e água.

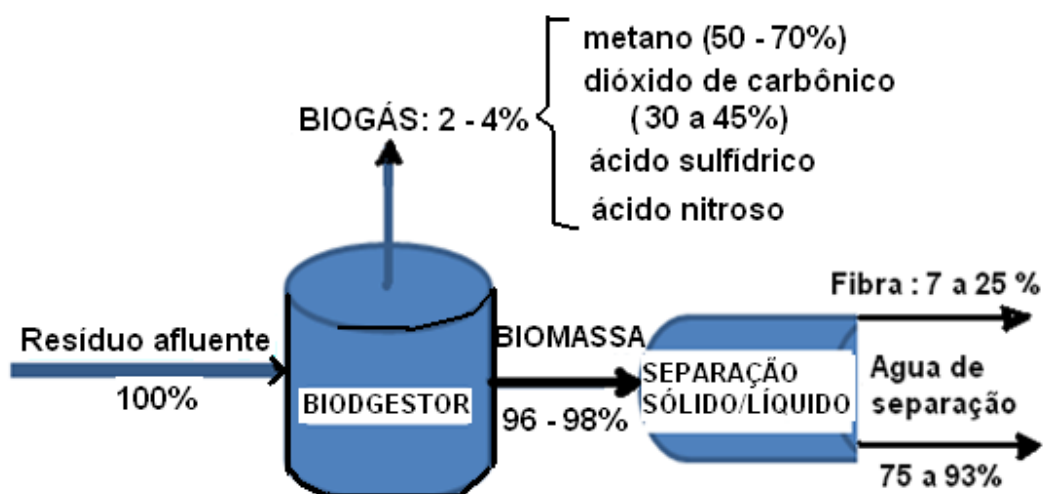


Figura 6- Balanço de massa simplificado da digestão anaeróbia. Fonte: Adaptação de Lucas Jr. (2004).

De maneira mais abrangente, a produção e uso de biogás e de biofertilizante gerados pelo processo da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino pode ser representada pelo fluxograma da Figura 7.

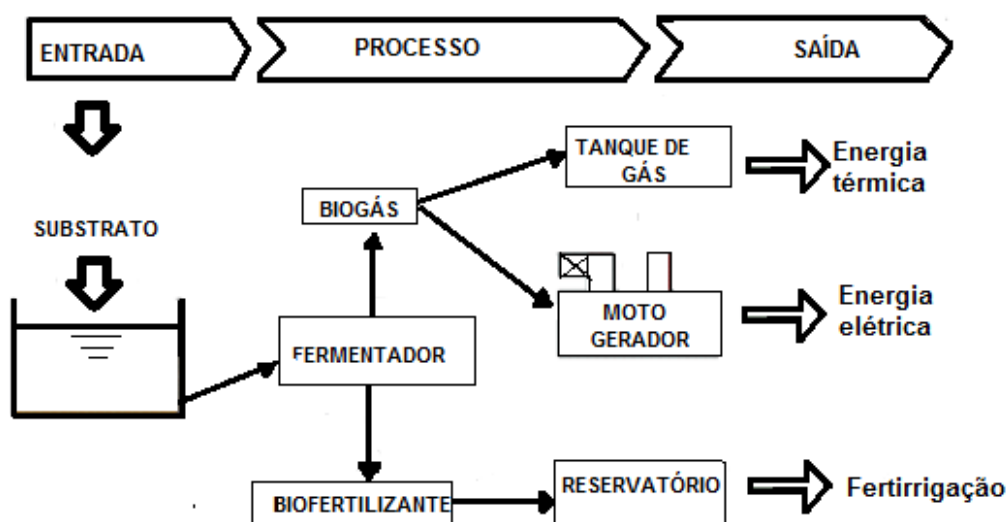


Figura 7 – Fluxograma da produção e uso do biogás e do biofertilizante da digestão anaeróbia da vinhaça com esterco bovino. Fonte: Adaptado de portaldobiogas.com

Para Granato (2003), o biogás, depois de purificado, pode ser aproveitado para produção de energia elétrica, combustível veicular, motores de combustão interna, aquecedor de água, secagem de grãos, aquecimento de granjas, cocção, iluminação, tratamento de chorume de estação de tratamento de esgoto, além da produção de biofertilizante, segundo a Figura 8.

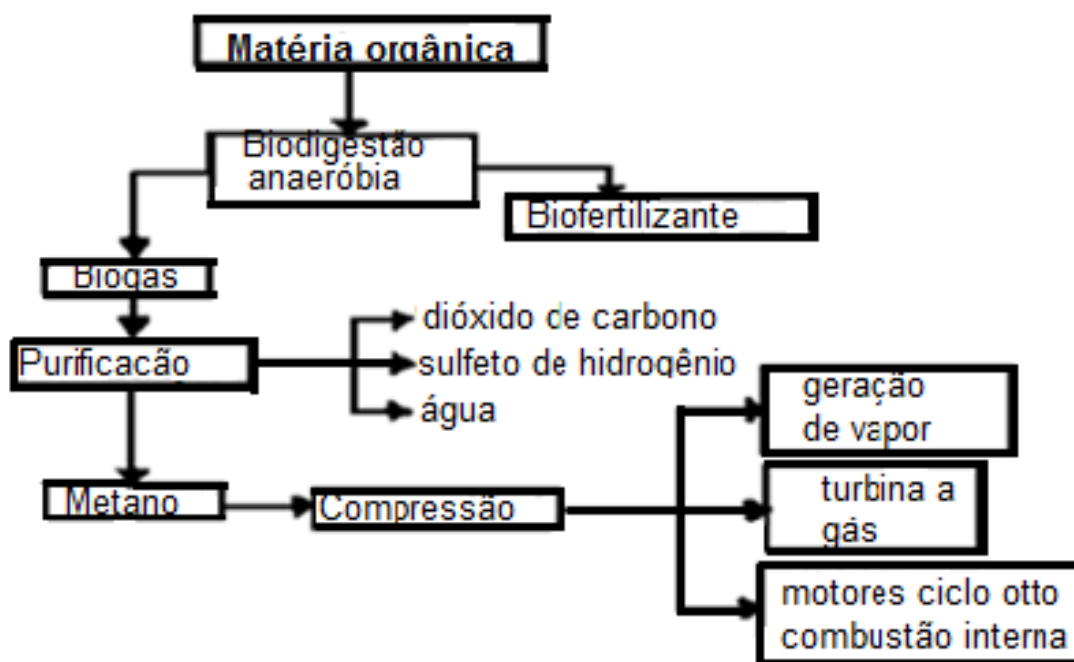


Figura 8 – Fluxograma simplificado da biodigestão anaeróbia da vinhaça. Fonte: Adaptado de Granato (2003).



### 3.10 Consumo e pressão do biogás em algumas de suas utilizações

Para Lucas Jr. (1987), o consumo e a pressão estimados do biogás da biodigestão anaeróbia da vinhaça para algumas atividades domésticas e industriais compõem a relação da Tabela 6.

Tabela 6 - Consumo e pressão do biogás para algumas de suas utilizações

Tipo	Pressão (kPa)	Consumo
Cocção	60,0 a 150,0	0,04 m <sup>3</sup> pessoa <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>
Iluminação	50,0 a 100,0	0,07 m <sup>3</sup> camisa <sup>-1</sup> 100Wh
Geladeira	100,0	3,10 m <sup>3</sup> dia <sup>-1</sup>
Forno de assar	100,0	0,42 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
Aquecedor de ambiente	100,0	0,23 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
Chuveiro a gás	100,0	0,15 m <sup>3</sup> pessoa <sup>-1</sup>
Motor a explosão	150,0 (mínimo)	0,37 m <sup>3</sup> HP <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
Campânula de pintos	100,0	0,29 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>

Fonte: Lucas Jr. (1987).

O biogás, da biodigestão anaeróbia da vinhaça, é extremamente inflamável, o que lhe confere, segundo Massotti (2010), condições favoráveis como combustível para ser usado em:

- fogão doméstico, com consumo de 0,23 m<sup>3</sup> de biogás por pessoa dia<sup>-1</sup>;
- lampião, com consumo de 0,12 m<sup>3</sup> hora<sup>-1</sup>;
- motores de combustão interna, com um consumo de 0,40 m<sup>3</sup> HP<sup>-1</sup> hora<sup>-1</sup>;
- geladeira, de 2,5 m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup> (24 horas);
- chuveiro;
- chocadeira;
- secadores de grãos ou secadores diversos;
- geração de energia elétrica.

### 3.11 Purificação de biogás

Segundo Pinto (1999), Souza *et al.* (2005) o biogás tem sido usado com frequência, principalmente na Europa, em substituição ao gás natural que tem se tornado de difícil obtenção, que é importado da Rússia, passando pela Ucrânia, países em conflitos atualmente.

Para fazer uso seguro do biogás é necessário purificar o metano, etapa que consiste na retirada de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que absorvem parte de energia contida no biogás e diminui o poder calorífico do CH<sub>4</sub>; do H<sub>2</sub>S que é extremamente corrosivo e letal para o ser humano (Souza *et al.*, 2005; Silva, 2009; Frare *et al.*, 2009).

Os processos empregados para purificar o biogás dependem da finalidade a que ele se destina e, principalmente, para evitar danos de corrosão nos equipamentos e para aumentar o poder calorífico do CH<sub>4</sub>, sendo os métodos mais empregados para este fim a purificação por membrana, Water Scrubbing (WS), Pressure Swing Adsorption (PSA) e Separação do sulfeto de hidrogênio por óxido de ferro (Silva, 2009), descritos a seguir.

#### 3.11.1 Purificação por membrana

Para Silva (2009), a purificação do biogás pode ser feita pelo processo de membranas, cujo princípio de funcionamento se dá por diferença de pressão parcial entre os componentes do biogás, em que alguns deles podem ser transportados através de uma membrana muito fina (<1mm), enquanto outros ficam retidos.

Silva (2009) afirma que o transporte de cada componente dentro da membrana ocorre pela afinidade de cada um à permeabilidade do material da membrana. Uma membrana polimérica de acetato-celulose é, segundo o autor, de 20 a 60 vezes mais permeável para o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do que para o metano (CH<sub>4</sub>), com pressão requerida de 25 a 40 bar.

### 3.11.2 Método Water Scrubbing (WS)

O método de purificação do gás metano ( $\text{CH}_4$ ) *Water Scrubbing* segundo *Flotech Greenlane – Biogás Upgrading* (s/d) é um método que apresenta facilidade de uso e baixo custo, trabalha com água pressurizada como absorvente e pouca infraestrutura.

O biogás é comprimido e alimentado no sentido ascendente em uma coluna de absorção e a água pressurizada no sentido descendente. A absorção é contracorrente e assim o  $\text{CO}_2$  e o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) são dissolvidos na água pelas reações  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$  e o  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  forma o ácido sulfídrico e recolhidos no fundo da torre de absorção como ilustrado na Figura 9.



Figura 9 - Esquema de um purificador de biogás WS. Fonte: [www.flotech.com/biogas.htm](http://www.flotech.com/biogas.htm).

Este é um dos métodos adaptados neste trabalho de tese através de filtros alternativos, onde é usada uma bomba centrífuga que faz o bombeamento da água pela parte superior do filtro e dois nebulizadores que distribuem a água no sentido descendente dentro do filtro. O gás entra pela parte inferior através de mangueira conectada do biodigestor ao filtro, e no sentido ascendente entra em contato com a água solubilizando o  $\text{H}_2\text{S}$  e o  $\text{CO}_2$  que ficam retidos no depósito de água.

### 3.11.3 Método Pressure Swing Adsorption (PSA)

O método de Variação de Pressão de Adsorção ou simplesmente Pressão de Adsorção (PSA,) segundo a Eindhoven University of Technology (EUT, 2008) é utilizado para fazer separação de determinados componentes de uma mistura de gases sob pressão, considerando-se as características moleculares e a capacidade de serem captadas pelos materiais de adsorção.

Os materiais de adsorção, tais como carvão ativado, sílica gel, alumina, e outros, selecionam apenas algumas moléculas do gás. Os materiais de adsorção são utilizados como filtro molecular a altas pressões.

Este sistema é constituído de quatro colunas de adsorção. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) são retidos na coluna de adsorção, fazendo com que o gás metano (CH<sub>4</sub>) sai das colunas com mais de 97% de pureza (EUT, 2008).

O processo é realizado da seguinte forma: antes da coluna saturar-se completamente dos gases indesejáveis, a fase de adsorção é parada e é passada para outra coluna de adsorção que já tenha sido restabelecida para permitir o contínuo funcionamento. A regeneração da coluna é feita por despressurização até à pressão atmosférica e depois até próximo do vácuo. Os gases que saem das colunas de adsorção nesta fase contêm grandes quantidades de CH<sub>4</sub>, que depois de reciclados, passam novamente para o purificador de biogás (EUT, 2008).

### 3.11.4 Separação do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) por óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Segundo Craveiro (1982) e Prati (2010), a retirada do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) do biogás por óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) consiste em passar a mistura gasosa por uma torre com recheio de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e aparas de madeira. O gás é injetado pela base da torre e conforme vai circulando vai perdendo o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) que fica retido ao reagir com o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) através da reação  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Segundo o mesmo autor, esse é possivelmente o processo mais simples e barato de purificação do CH<sub>4</sub>.

Segundo Prati (2010), para recuperar o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o enxofre basta expor ao oxigênio, pela Reação 10:



Este processo foi adaptado para este trabalho de tese para separação do  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás através de filtros alternativos de limalha de ferro, bombril e palha de aço.

### 3.12 Poder calorífico do biogás

A queima de um combustível sólido, líquido ou gasoso, libera energia denominada de poder calorífico (PC), que é definida como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de uma quantidade de combustível, medida em unidade de massa ou de volume (Haloua *et al.*, 2012).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT–NBR 15213), o poder calorífico (PC) é classificado em poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI).

O PCS é a “quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar à pressão constante e com todos os produtos da combustão retornando à temperatura e pressão iniciais dos reagentes, onde toda a água formada pela reação encontra-se na forma líquida, enquanto que no PCI toda a água formada pela reação encontra-se na forma gasosa”.

Segundo José (2004), o poder calorífico pode ser determinado através de métodos experimentais e por métodos matemáticos, sendo que para este é necessário a composição elementar do combustível e o calor de combustão dos elementos ou dos compostos gasosos que o compõem.

Pelo método matemático o PC é determinado pela fórmula de Dulong a partir da análise elementar do combustível, baseando-se em que o calor de combustão de um composto é igual à soma dos calores despreendidos pela combustão dos elementos que o integram, assumindo que o oxigênio do

combustível está combinado com o hidrogênio formando a água de constituição (José, 2004).

A determinação do poder calorífico pelos métodos experimentais pode ser feita através de bomba calorimétrica de Berthelot-Mahler para combustíveis sólidos e líquidos, e calorímetro de Junkes, usado para combustíveis líquidos e gasosos.

A fórmula de Dulong para combustíveis sólidos e líquidos é determinada pela Equação 1:

$$PCS = 8.100 \cdot C + 34.400 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 2.500 \cdot S \quad (E1)$$

onde,

- PCS - Poder calorífico superior ( $\text{kcal kg}^{-1}$ );
- C - Teor de carbono ( $\text{kg C kg}^{-1}$ combustível);
- H - Teor de hidrogênio ( $\text{kg H kg}^{-1}$ combustível);
- O - Teor de oxigênio ( $\text{kg O kg}^{-1}$ combustível);
- S - Teor de enxofre ( $\text{kg S kg}^{-1}$ combustível).

A fórmula de Dulong para combustíveis gasosos, baseando-se na composição do gás, é determinada pelas Equações 2 e 3.

$$PCS = 3050 \cdot CO + 3070 \cdot H_2 + 9500 \cdot CH_4 + 13950 \cdot C_2H_2 + 1500 \cdot C_2H_4 \quad (E2)$$

$$PCI = 3050 \cdot CO + 2580 \cdot H_2 + 8530 \cdot CH_4 + 13500 \cdot C_2H_2 + 14050 \cdot C_2H_4 \quad (E3)$$

onde,

- PCS - Poder calorífico superior ( $\text{kcal Nm}^{-3}$ );
- PCI - Poder calorífico inferior ( $\text{kcal Nm}^{-3}$ ); e
- CO - Teor de monóxido de carbono ( $\text{Nm}^3\text{CO Nm}^{-3}$ combustível).

O PCS do metano é igual a  $15,40 \text{ kWhkg}^{-1}$  enquanto que o PCI é de  $13,88 \text{ kWhkg}^{-1}$  com a combustão do  $\text{CH}_4$  pela reação  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} +$  energia, que do ponto de vista energético, os  $16,04 \text{ kg}$  de  $\text{CH}_4$  geram o PCI de  $222,64 \text{ kWh}$  e  $247,02 \text{ kWh}$  de PCS (Lima, 2005).

### 3.13 Produção de energia do biogás de biomassa

Lamonica (2006) estima que a vinhaça resultante da produção de um metro cúbico de bioetanol, corresponde a 12 m<sup>3</sup> de biomassa, o que pela biodigestão anaeróbia produz, em média, 115 m<sup>3</sup> de biogás, com poder de geração de bioeletricidade equivalente a 169 kWh, já descontados os consumos envolvidos no processo. Para o autor, entretanto, os elevados custos associados à biodigestão da vinhaça ainda limitam o sucesso nesse processo.

As usinas sucroalcooleiras estão, atualmente, produzindo diferentes formas de energia usando somente o bagaço da cana-de-açúcar. Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2008), elas utilizam, simultaneamente, no processamento industrial, a energia térmica para os processos de aquecimento e concentração, a mecânica para moendas e demais sistemas de acionamento direto (bombas e ventiladores de grande porte), e a elétrica para sistemas de controle e iluminação, bombeamento e outros fins, inclusive comercializar o excedente para as concessionárias de energia.

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2013), em março de 2008, a capacidade instalada para geração de energia elétrica com base no bagaço de cana-de-açúcar chegava a 3.081 *megawatt* (MW), enquanto outros 460 MW estavam em construção ou aguardavam outorga para operar.

Segundo dados de 2006 do Ministério de Minas e Energia (MME, 2010), essas usinas geraram 8.357 *gigawatt* hora (GWh) com o bagaço, cerca de 2 % da produção brasileira. Atualmente, a capacidade instalada de geração de energia de biomassa no Brasil é de 6.227 MW, representando 5,82 % do total de geração de energia, e a expansão realizada em 2010 é de 130,5 MW, enquanto a expansão em implantação é de 1.156,6 MW, em 2011 é de 835,5 MW e para 2012 a programação de expansão é de 234 MW.

Consideram-se três diferentes tecnologias na conversão do biogás: turbinas, microturbinas a gás e motores de combustão interna de ciclo Otto (Freire e Cortez, 2000; Souza *et al.*, 2004; Moreira *et al.*, 2006; Costa, 2006).

Para Martins (2009), a eficiência energética para motores ciclo Otto com 30 kW a 20 MW de potência é de 30% a 40%, sem cogeração, e de 50% a 80% com cogeração. Para as turbinas a gás com 500 kW a 150 MW a eficiência energética é de 20% a 30% sem cogeração e de 40% a 90% com cogeração.

Souza *et al.* (2004) complementam que as microturbinas apresentam custos elevados e o seu tempo de vida útil é baixo operando com biogás, mesmo depois de purificado para remoção do corrosivo H<sub>2</sub>S.

Pereira (2009) afirma que em uma instalação de cogeração (produção de dois a mais tipos de energia com a mesma biomassa), o elemento mais importante é a máquina que produz energia elétrica e calor, a qual caracteriza a instalação ou central de cogeração. A segunda parte do processo mais importante é o aparelho que produz frio (no caso de trigeração), utilizando a energia térmica do processo de cogeração (*chiller* de absorção).

Para o cálculo da geração de energia do biogás, torna-se necessário determinar a eficiência do sistema adotado, que depende da tecnologia utilizada na conversão do biogás.

A conversão do biogás em energia elétrica é feita com a queima do biogás em motor de combustão interna, ciclo Otto, que transforma a energia química contida nas moléculas deste em energia térmica, realizando trabalho de expansão em uma turbina a gás. Esta converte a energia térmica no eixo em energia mecânica que, por sua vez, em um gerador, converte esta energia em eletricidade (Costa, 2006; Coelho *et al.*, 2006; CEMIG, 2012).

Os motores de combustão interna (ciclo Otto), segundo Pereira (2005), necessitam de pequenas modificações para utilizarem o biogás como combustível, que consistem em retirar o sistema de injeção a diesel e instalar o sistema de carburação do gás ao ar de admissão, e o sistema elétrico com velas para a ignição, passa a ser por centelha.

Em motores bicomcombustíveis (diesel e biogás), segundo Obert (1971), citado por Prati (2010), o gás é introduzido juntamente com o ar na fase de admissão e a ignição é efetuada por uma pequena injeção-piloto de diesel para proporcionar a ignição por compressão, dando início à combustão do gás que é admitido no cilindro pelo coletor de admissão. Esse sistema apresenta a vantagem de não exigir modificações no motor.

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013) a geração de energia elétrica por fonte no mundo, de um total de 20.225 terawatt hora (TWh) em 2010, a biomassa contribuiu com 303,38 TWh, a hidroelétrica com 3.398 TWh, a solar com 40,45 TWh, a eólica com 343,83 TWh, segundo as informações contidas na Figura 10.



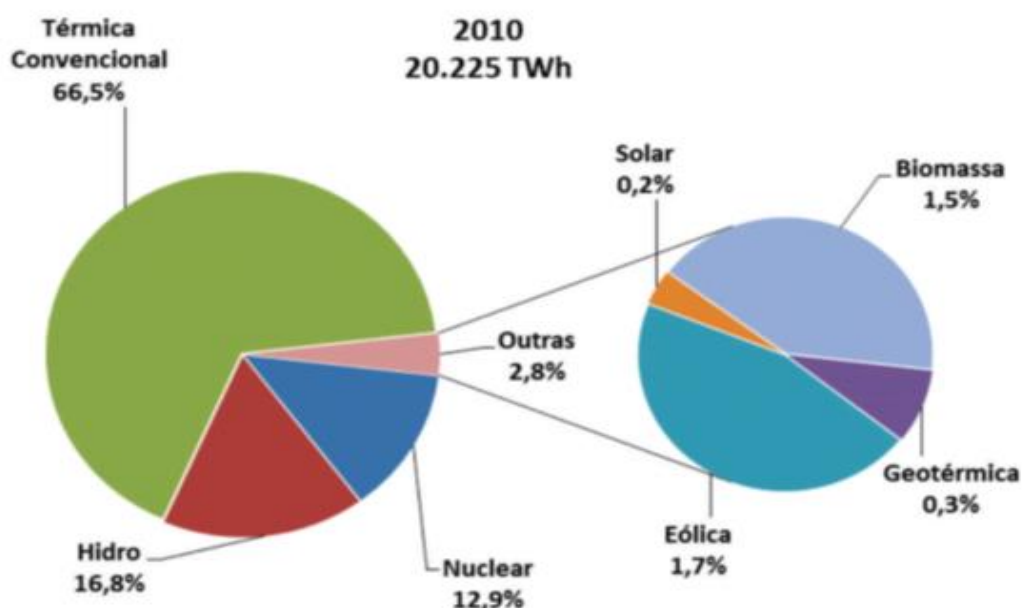


Figura 10 – Geração de energia elétrica por fonte no mundo, (%) em 2010. Fonte: Elaboração da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013).

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014) publicou no Anuário Estatístico de Energia Elétrica a capacidade instalada de geração de energia alternativa por fonte nos dez maiores países produtores, de 2007 a 2011, como consta na Tabela 7.

Tabela 7 - Capacidade instalada de fontes alternativas nos 10 maiores países em *gigawatt* (GW).

Local	Ano					Variação% (2011/10)	Participação (% 2010)
	2007	2008	2009	2010	2011		
Mundo	160,5	197,4	237,7	293,3	292,2	33,7	100,0
China	8,2	15,0	19,3	36,4	73,7	102,3	18,8
Est. Unid.	30,9	39,4	49,4	54,7	64,3	17,5	16,4
Alemanha	30,9	34,3	41,6	51,3	61,3	19,4	15,6
Espanha	16,3	20,8	23,7	26,3	27,0	2,9	6,9
Itália	4,7	6,1	8,6	12,2	23,2	89,7	5,9
Índia	9,3	11,8	13,2	15,7	20,0	27,8	5,1
Brasil	6,6	7,4	6,7	8,8	12,4	41,2	3,2
França	3,6	5,0	6,3	8,5	11,5	34,5	2,9
Reino Uni.	4,3	5,2	6,4	7,7	10,8	39,7	2,8
Japão	5,5	5,9	6,7	8,0	9,5	19,3	2,4

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014)

Na Tabela 8, a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014) expôs as emissões de CO<sub>2</sub> da geração de energia elétrica em 2010, em 10 países que mais produzem este gás.

Segundo dados do Balanço Energético Nacional da Empresa de Pesquisa Energética (2013), o consumo final de energia por fonte e em percentual de cada uma, em 2012, está distribuído segundo a Figura 11, onde pode ser observado que o maior consumo de energia é devido ao uso de óleo diesel, seguido pela eletricidade e a energia gerada pelo bagaço de cana-de-açúcar nas destilarias sucroenergéticas.

Tabela 8 - Emissões de CO<sub>2</sub>, em milhões de toneladas (MtCO<sub>2</sub>), na geração elétrica em 2010 em 11 países maiores produtores desse gás.

País	Emissões (MtCO <sub>2</sub> )	Emissões per capita (tCO <sub>2</sub> hab <sup>-1</sup> )
China	7.311	5,40
União Europeia	5.987	7,30
Estados Unidos	5.369	17,30
Rússia	1.581	11,20
Índia	1.626	1,40
Japão	1.143	9,00
Alemanha	762	9,30
Austrália	383	17,00
Reino Unido	484	7,80
Brasil	36	0,19

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2014)

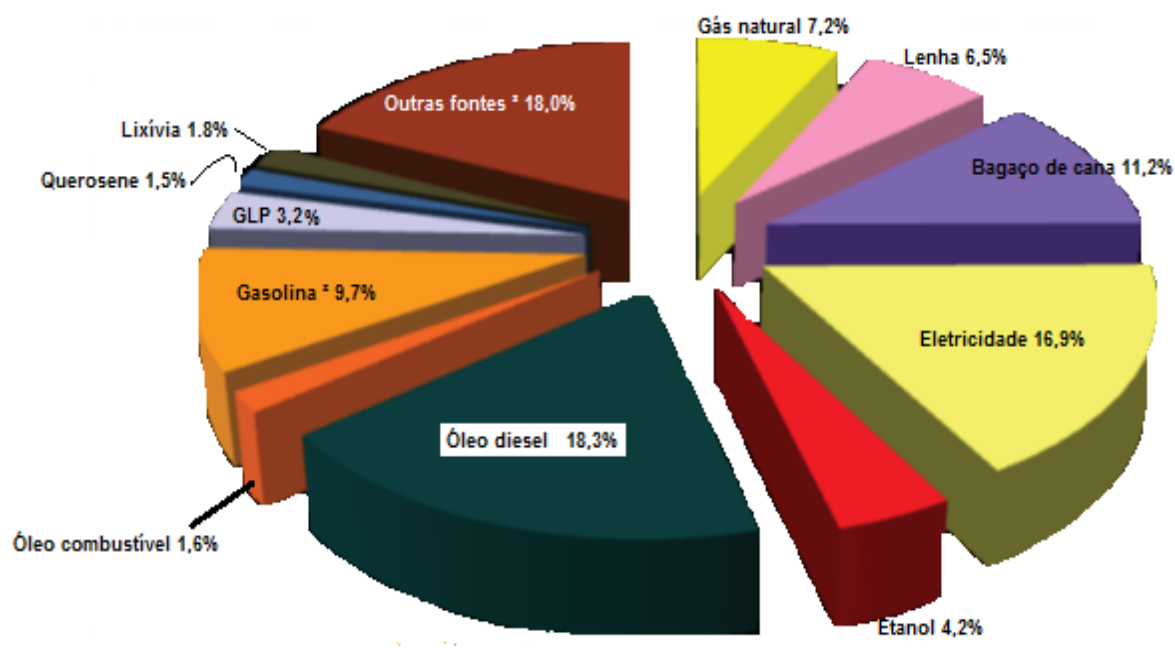


Figura 11 - Distribuição do consumo percentual de energia, por fonte, em 2012.  
Fonte: Adaptada da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013).

Consideram-se três diferentes tecnologias na conversão do biogás: turbinas, microturbinas a gás e motores de combustão interna de ciclo Otto (Freire e Cortez, 2000; Souza *et al.*, 2004; Moreira *et al.*, 2006; Costa, 2006).

De acordo com Martins (2009), a eficiência energética para motores ciclo Otto com 30 kW a 20 MW de potência é de 30% a 40%, sem cogeração, e de 50% a 80% com cogeração. Para as turbinas a gás com 500 kW a 150 MW a eficiência energética é de 20% a 30% sem cogeração e de 40% a 90% com cogeração.

Souza *et al.* (2004) complementam que as microturbinas apresentam custos elevados e o seu tempo de vida útil é baixo operando com biogás, mesmo depois de purificado para remoção do corrosivo H<sub>2</sub>S.

Segundo Pecora *et al.* (2008), a partir do cálculo da geração de metano (CH<sub>4</sub>), em um ano é possível calcular potência elétrica útil (em MW) e a energia disponível (MWh), usando as Equações 4 e 5.

Para a determinação da potência elétrica disponível, os autores recomendam o uso da Equação 4:

$$Pot_{gerada} = \frac{Q_{BIOGÁS} \cdot \%METANO \cdot PCI \cdot \eta}{860.000} \quad (E4)$$

onde,

$P_{otgerada}$  – potência gerada ( $MWano^{-1}$ );

$Q_{metano}$  – vazão do biogás ( $m^3ano^{-1}$ );

PCI – Poder Calorífico Inferior ( $kcalm^{-3}$ );

$\eta$  – eficiência do motor (%);

860.000 – conversão kcal em MW.

Para a determinação da energia disponível (MWh) emprega-se a Equação 5 (Pecora *et al.* (2008).

$$E_{disp} = \frac{Px}{365 \cdot 24} \quad (E5)$$

onde,

$E_{disp}$  – Energia disponível (MWh);

$Px$  – Potência disponível ( $MWano^{-1}$ ).

Baseando-se nos trabalhos de Pecora *et al.* (2008), os 4.112.044.818  $m^3$  de biogás gerados da produção de vinhaça do ano de 2013 são suficientes para gerar uma potência elétrica útil de 368.707  $MWmês^{-1}$ , considerando o PCI de 4.860  $kcalm^{-3}$ , 68% de  $CH_4$  na composição do biogás e 28% de eficiência energética do motor; e energia disponível de 505  $MWhdia^{-1}$ .

Nos trabalhos desenvolvidos por Lima (2005), considera-se que em 1 kg de  $CH_4$  equivale a 13,88 kWh de energia, logo, os 2,936 bilhões de kg de  $CH_4$  vão corresponder a  $4,075 \times 10^{10}$  kWh  $ano^{-1}$  ou 3,40 bilhões de kWh  $mês^{-1}$ , suficientes para produção de energia elétrica para atender, aproximadamente, 68 milhões de pessoas, se houvesse a possibilidade de produção pontual dessa energia.

Baseando-se na recomendação de Souza *et al.* (2007), para cada tonelada de cana-de-açúcar moída gera 7,2 kg de  $CH_4$ , as 659,8 milhões de toneladas de cana moídas em 2013 gerariam 4,76 bilhões de kg de  $CH_4$  o que equivalem a  $6,594 \times 10^{10}$  kWh  $ano^{-1}$  ou 5.494.814.400 kWh  $mês^{-1}$  suficientes para a geração de energia para 109.896.288 pessoas considerando-se 50 kWh  $mês^{-1}$   $peessoa^{-1}$  (ANEEL, 2002), na condição de geração localizada.

### 3.14 Uso da biomassa efluente do biodigestor

Após a digestão anaeróbia da matéria orgânica no biodigestor para produção de biogás, segundo Oliver *et al.* (2008), o material efluente é o biofertilizante, que apresenta alta qualidade para uso agrícola como adubo orgânico, com teores médios de 1,5 a 2% de N, 1,0 a 1,5 % de P, e 0,5 a 1,0% de K. É um material isento de agentes patogênicos e pragas para as plantas, que restabelece o teor de húmus, controla as propriedades químicas, físicas e biológicas, com importante contribuição na estruturação e fixação de nitrogênio atmosférico do solo.

Granato (2003) afirma que o efluente pode ser aplicado no solo pelo processo da fertirrigação, incorporando os seus constituintes químicos com as mesmas características físico-químicas da vinhaça *in natura*, em substituição aos fertilizantes químicos convencionais.

Segundo Granato (2003), Olivier *et al.* (2008), o biofertilizante apresenta características que modificam as propriedades do solo, como:

- O pH acima de 7,0, e por isso, funciona como corretivo da acidez, libera P e outros nutrientes para a solução do solo, e dificulta a multiplicação de fungos patogênicos às culturas;
- Os nutrientes estão na forma facilmente disponíveis e assim, as plantas têm maior aproveitamento dos nutrientes;
- Melhora a estrutura do solo, deixando-o mais fácil de ser trabalhado, facilita a penetração das raízes, alcançando camadas mais profundas, proporcionando maior tolerância das plantas a períodos secos;
- Melhora a agregação das partículas do solo, resistindo mais a ação desagregadora da água absorvendo-a mais rapidamente, evitando a erosão;
- A estrutura mais porosa do solo permite maior penetração do ar, na zona explorada pelas raízes, facilitando sua respiração, obtendo melhores condições de desenvolvimento da planta;
- Favorece a multiplicação das bactérias, restabelecendo os solos já degradados;
- Aumenta a produtividade das lavouras;

- Se o biodigestor for operado corretamente, o biofertilizante está completamente estabilizado, ou seja, não possui odor desagradável, não é poluente e não promove condições de proliferação de moscas e outros insetos;
- Diminui o poder germinativo de sementes de plantas daninhas com a fermentação do material no biodigestor, não havendo perigo de disseminação nas lavouras;
- Reduz a presença de coliformes fecais dos dejetos, elimina a viabilidade dos ovos dos principais vermes que parasitam rebanhos.

Moura (2012) complementa que a alta potencialidade dos efluentes da biodigestão como fertilizante é devida aos seguintes fatores:

- menor teor de carbono do material afluente, pois a matéria orgânica ao ser digerida perde exclusivamente carbono na forma de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ;
- maior teor de nitrogênio e demais nutrientes, em consequência da perda do carbono;
- menor relação C/N da matéria orgânica, o que melhora as condições do material para fins agrícola
- facilita a imobilização do biofertilizante pelos microrganismos do solo, devido ao material já se encontrar em estado final de decomposição o que aumenta a eficiência do biofertilizante;
- solubilização parcial de alguns nutrientes.

O esterco bovino promove efeitos positivos na estruturação física do solo impedindo as perdas elevadas de água por evaporação e assim, segundo Cavalcante *et al.* (2010), possibilita que as células vegetais permanecem túrgidas por um tempo maior.

Santos (2008) afirma que para os produtores rurais os biofertilizantes é uma alternativa de produção, pois representam redução de custos com fertilizantes químicos, são fáceis de serem obtidos (estabilizados) pela biodigestão anaeróbia em biodigestores, e atendem a preocupação com a sustentabilidade na atividade agropecuária. O autor afirma que o biofertilizante bovino na forma líquida apresenta na sua composição microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, produção de sais e adição de compostos orgânicos e inorgânicos que, além de atuarem na planta, atuam, também, sobre a atividade microbiana do solo.

Nas agroindústrias de criação de animais, principalmente, daqueles em sistemas de confinamento, a biomassa residual gerada em grandes quantidades, segundo Santos e Morais (2009), são os dejetos (fezes, urina, água de higienização e restos de alimentos), com grande potencial de degradação do solo e de poluição dos recursos hídricos, problemas ambientais com emissão de gases de efeito estufa (GEE) e problemas de vetores que interferem na saúde humana e na dos próprios animais.

Para Santos e Nogueira (2012), as alternativas para mitigação dos GEE é o manejo adequado das pastagens, da qualidade do alimento fornecido aos animais e do manejo dos dejetos de animais confinados, utilizando-se da biodigestão anaeróbia em biodigestores, produzindo biogás e biofertilizante do material efluente.

Na bovinocultura leiteira, van Horn (1994), Haridoim e Gonçalves (2000) determinaram que, do total da energia contida nos alimentos ingeridos pelas vacas, 33% é eliminada através dos dejetos. Esta energia pode se tornar uma fonte poluidora, quando essa biomassa residual não for manejada corretamente.

O emprego controlado da vinhaça e de seus efluentes da biodigestão, como biofertilizantes estabilizados pelas bactérias anaeróbias, contribui com a redução de emissões de GEE, aumenta a fertilidade do solo, reduz a captação de água para irrigação (em torno de 70%) e o uso de fertilizantes químicos.

Santos e Nogueira (2012) complementam que o esterco bovino, como fertilizante estabilizado, aplicado em diversas culturas, permite reciclar nutrientes e manter a produtividade do solo em níveis adequados em termos de macro e micronutrientes disponíveis e a substituição de adubo químico com igual valor fertilizante.

Segundo Marques (2006), a vinhaça aplicada no solo em doses adequadas apresenta uma série de vantagens, tais como melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas, aumenta o teor da matéria orgânica e a microflora, facilita a mineralização do nitrogênio, aumenta o poder de retenção de água, melhora as condições gerais de fertilidade e aumenta a produtividade das culturas cultivadas.

Porém, a aplicação da vinhaça em excesso na cana-de-açúcar, segundo Marques (2006), provoca retardamento no processo de maturação, o que leva à queda no teor de sacarose e compromete a qualidade final do açúcar. Além disso,

o uso contínuo de vinhaça pode levar à contaminação do lençol freático através da lixiviação de ânions em função do excesso de potássio.

Segundo Santos e Nogueira (2012), diversos fatores influenciam na composição dos esterco, como a espécie animal, a raça, a idade, a alimentação, o material utilizado como cama, o tratamento dado ao esterco, e outros. Porém, considerando-se animais da raça leiteira em sistemas de confinamento, a produção diária de esterco e conteúdo em nutrientes tem pouca variação (Campos, 1997).

Biofertilizante, também denominado de biomassa residual, é o efluente obtido pela decomposição de materiais orgânicos de origem animal e vegetal como vinhaça, glicerol, restos de culturas, fezes de animais, águas de lavagem de estábulos, de baias e de pocilgas, pelas bactérias anaeróbias em biodigestores, em condições controladas de pH e temperatura, na ausência de oxigênio (Bley Jr. et al., (2009).

Os biofertilizantes, como fontes de macro e micronutrientes, (Embrapa, 2006; Bley Júnior, 2009) contêm substâncias com potencial de defensivos naturais que podem estimular a resistência das plantas ao ataque de pragas e agentes de doenças e controle de alguns fitoparasitas através de substâncias com ação fungicida, bactericida e/ou inseticida presentes em sua composição quando regularmente aplicados via foliar. E efeitos positivos no florescimento e enraizamento em algumas plantas cultivadas, possivelmente pelos hormônios vegetais nelas presentes.

Segundo a Embrapa (2006), o Supermagro é um exemplo de biofertilizante proveniente da fermentação anaeróbia da matéria orgânica de origem animal e vegetal. É um líquido escuro utilizado em pulverização foliar complementar à adubação de solo, como fonte de micronutrientes e como defensivo natural por meio de bactérias, principalmente *Bacillus subtilis*, agente inibidor do crescimento de fungos e bactérias causadores de doenças do cafeeiro, além de aumentar a resistência contra insetos e ácaros. Pulverizações excessivas, no entanto, ocasionam teores elevados nos tecidos foliares, podendo ser feitas na fase de formação até seis meses após o plantio, nas concentrações de 13 a 15% para melhor crescimento. É composto de água, esterco bovino, micronutrientes, resíduos animais, melão e leite. Outra formulação do Supermagro é o Agrobio, produzido pela PESAGRO-RIO.



Nos trabalhos realizados por Kuroki *et al.*, (2009), foram determinados os macro e micronutrientes no efluente doméstico, como Ca (50 –70 mg L<sup>-1</sup>), Mg (20 – 30 mg L<sup>-1</sup>), P (15 - 50 mg L<sup>-1</sup>), K (65-100 mg L<sup>-1</sup>), N (224 -231 mg L<sup>-1</sup>), Zn (0,10 – 0,30 mg L<sup>-1</sup>), Fe (0,40 – 0,80 mg L<sup>-1</sup>), Cu (0,05–0,1 mg L<sup>-1</sup>) e Al (0,12–0,50 mg L<sup>-1</sup>), redução de DQO e DBO de 97% e 96% ,respectivamente, tratado em biodigestor anaeróbio, e comprovaram o poder fertilizante deste subproduto, testado em plantações de milho e alface, em condições de campo. Eles afirmam, ainda, que conseguiram reduzir a DQO e a DBO em 97% e 96% ,respectivamente, e de E. coli próximo de 100%, deixando este biofertilizante com ótimo teor de nutrientes para o solo e isento de agentes patogênicos.

Hardoim e Gonçalves (2000), trabalhando com 100 vacas leiteiras confinadas, afirmam que a quantidade dos resíduos produzidos nessa atividade, pode ser usada como recursos de suprimentos energético e de biofertilizante, suficientes para produzir um volume de 118 m<sup>3</sup> de biogás em biodigestor. Volume suficiente para funcionar um grupo gerador de 15kVA e este atender com energia elétrica a demanda da ordenhadeira, do resfriador de leite, do triturador, do desintegrador, do misturador de ração e da bomba d'água, cuja demanda total de biogás do grupo gerador para funcionar estes equipamentos foi estimada em 85,3m<sup>3</sup> de biogás.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido na Unidade de Apoio à Pesquisa (UAP) do Campus Leonel Brizola da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), localizada em Campos dos Goytacazes, RJ, onde há estruturas adequadas para montar e operacionalizar o experimento, visando à obtenção de biogás para produção de energia e de biofertilizante, pela fermentação anaeróbia do substrato, constituído de vinhaça com o inoculante esterco de bovino, em biodigestores.

As etapas desenvolvidas no experimento foram construção, instalação e operação dos biodigestores, preparo e análises do substrato para enchimento de cada um dos cinco biodigestores, constituído cada um de 19 litros de vinhaça e 1 litro de inoculante para o biodigestor R1, 18 litros de vinhaça e 2 litros de inoculante para o biodigestor R2, 17 litros de vinhaça e 3 litros de inoculante no biodigestor R3, 16 litros de vinhaça e 4 litros de inoculante no biodigestor R4 e 15 litros de vinhaça e 5 litros de inoculante no biodigestor R5, respectivamente.

As etapas desenvolvidas constam, ainda, de caracterização do substrato, construção, instalação e operacionalização dos filtros alternativos, análises físico-químicas dos principais parâmetros e análise estatística dos resultados obtidos.

#### 4.1 Construção, instalação e operacionalização dos biodigestores anaeróbios

A fermentação anaeróbia ocorreu em um conjunto de cinco biodigestores, modelo indiano, em batelada, construídos de PVC, baseando-se no modelo desenvolvido por Ortolani (1986), Santos (2001) e Orrico Junior et al., (2011) conforme a disposição da Figura 12.



Figura 12 - Conjunto de biodigestores modelo indiano tipo batelada (R1, R2, R3, R4 e R5), instalados na base de concreto, em operação. UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

Cada conjunto de biodigestor é constituído por um “selo de água” de 40 cm de diâmetro, um fermentador de 20 cm conectado ao primeiro através de um tubo de 1” de diâmetro para coleta do material efluente biodigerido, através de uma torneira de  $\frac{3}{4}$ ” de polegada; de um gasômetro de 30 cm de diâmetro que flutua entre os dois primeiros, todos com 1,00 metro de altura útil e os dois primeiros com 20 centímetros fixados em uma base de concreto. O fermentador tem 5 cm maior do que o “selo de água” para evitar transbordamento entre ambos.

O espaço entre os dois cilindros concêntricos é preenchido com água (“selo de água”) onde flutua o gasômetro. À medida que o biogás vai se formando, o

gasômetro é empurrado para cima até atingir o nível do substrato na câmara de fermentação, ocupando um volume total de 0,0665 m<sup>3</sup> de biogás em cada pico de produção de gás, e em cada um dos cinco biodigestores.

O gasômetro foi preparado para permitir fazer a coleta do biogás armazenado durante o processo da biofermentação do substrato. Para isso, foi adaptado um cap de 30 cm para fechar hermeticamente o gasômetro, com adaptações para recarga do fermentador através de um cap de 1" de diâmetro, uma torneira de 3/4" para levar o biogás do biodigestor até aos filtros de purificação, através de mangueira de PVC transparente; uma torneira de 5 mm de diâmetro para coleta de biogás para análises físico-químicas, através de uma bolsa coletora (*bag*), como está ilustrado na Figura 13. Foi instalado um termômetro em cada cap, porém, com o tempo, ele deixou de ter utilidade. Em cada uma das conexões foi feita impermeabilização com durepox, por medida de segurança.

Os biodigestores foram montados, instalados e operados segundo a sequência seguinte:

1. Conexão do fermentador ao "selo de água" é feita através de um tubo de PVC de 1" de diâmetro com uma torneira para retirada do efluente biodigerido (Figura 14), cujo biofertilizante é armazenado em garrações plásticos do tipo de água mineral, por falta de projeto para uso do mesmo como substituto de adubos químicos.
2. Instalação do conjunto "selo de água" e fermentador mostrando o "selo de água" cheio para teste de impermeabilização (Figura 15).
3. Enchimento de cada um dos fermentadores com a carga de substrato pronto, ou seja, mistura de vinhaça com inoculante na ordem de 20 litros, pH corrigido com bicarbonato de sódio, segundo a Figura 16.



Figura 13 – Gasômetro com as conexões e *bag* coletora de biogás.



Figura 14 – Montagem do fermentador conectado ao selo de água.





Figura 15 – “Selo de água” e fermentador em teste de impermeabilização.



Figura 16 – Abastecimento dos fermentadores com substrato.

Observa-se que no abastecimento do fermentador o substrato fica a 20 cm da entrada do mesmo para não haver transbordamento quando colocar o gasômetro dentro do “selo de água”. Nesse momento, deve-se retirar o ar que entrou com o substrato para não interferir na fermentação, por meio da torneira de  $\frac{3}{4}$  de polegada, localizada no cap do gasômetro.

Na Figura 17 aparece o conjunto dos 5 biodigestores instalados 20 cm na base de concreto, abastecidos com substratos, prontos para iniciar o processo de fermentação.

Na Figura 18, encontra-se o conjunto de biodigestores com os gasômetros cheios de biogás, prontos para coleta do biogás.

## 4.2 Preparo do substrato

O substrato é constituído de vinhaça da produção de etanol com adição de inoculante de esterco bovino, diluído em água na proporção de 2:1, em volume, para melhor homogeneização. O inoculante foi peneirado em malha de 5 mm, para evitar entupimento da tubulação de biomassas afluentes e a biomassa efluente.

A mistura de vinhaça com o inoculante foi preparada em balde de 10 litros para facilitar a recarga do fermentador, com capacidade de 20 litros cada um. Neste momento, foi feita a correção do pH da biomassa com bicarbonato de sódio, na razão de  $10\text{g L}^{-1}$ .

Foram realizadas três coletas de vinhaça na destilaria Dois Irmãos, em data de 03/04/13; 01/08/13; 05/02/14. As coletas foram realizadas diretamente no tanque de armazenamento da vinhaça no momento da descarga, com uma temperatura média de  $90^{\circ}\text{C}$ , sempre no mesmo horário, com utilização de um balde preso por uma corda, e transferida para duas bombonas de 60 litros.

Foi realizada apenas uma coleta de vinhaça na destilaria de etanol Canabrava. Por falta de acessibilidade imposta pela Usina às instalações, não foi possível verificar *in loco* as condições de armazenamento da vinhaça.



Figura 17 – Biodigestores prontos para iniciar a fermentação

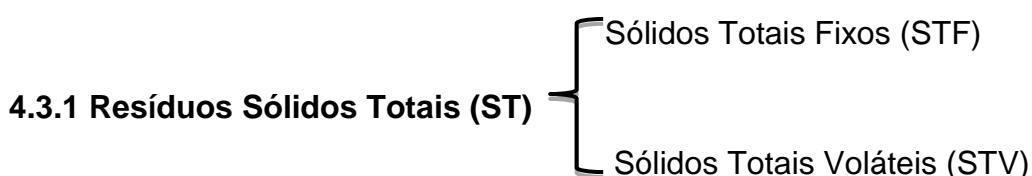


Figura 18 – Conjunto de biodigestores com gasômetros cheios.



### 4.3 Caracterização do substrato

Neste trabalho, foi feita a caracterização físico-química do substrato (vinhaça e da combinação de vinhaça e inoculante) nas proporções definidas em cada tratamento para identificar os parâmetros específicos na avaliação da carga orgânica a ser digerida anaerobicamente e seu comportamento durante as etapas da degradação microbiológica, como matéria seca (MS), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), pH, temperatura, demanda química de oxigênio (DQO), macro e micronutrientes. Assim, têm-se os parâmetros que permitem avaliar o quantitativo e o qualitativo da produção de biogás para uso em bioeletricidade e calor e aproveitamento da biomassa digerida na fertilização de culturas agrícolas.



Segundo Medeiros *et al.* (2006), resíduos sólidos totais são aqueles que permanecem no recipiente após a evaporação da umidade de uma amostra pela secagem em estufa à temperatura de 103 a 105°C, até obter peso constante da biomassa.

A *American Public Health Association* (APHA, 2012) define sólidos fixos como sendo o resíduo total, suspenso ou dissolvido dos sólidos, após aquecimento para secagem na temperatura de 550°C por uma hora. O peso perdido por combustão corresponde aos sólidos voláteis.

A determinação da matéria seca (MS), sólidos totais e sólidos totais fixos (ST) foi realizada no Laboratório de Zootecnia e Nutrição Animal da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Os sólidos totais voláteis (SV) foram determinados diretamente pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos totais fixos. Todos os sólidos, totais, fixos e voláteis foram determinados segundo recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2012).

### 4.3.1.1 Determinação de sólidos totais (ST)

#### Coleta e preservação da amostra

As recomendações do *Standard Methods* (APHA, 2012) indicam que a coleta e preservação da amostra a ser analisada deve ser feita em material de vidro ou plástico resistente, desde que o material em suspensão não adere às paredes do recipiente, e comece a análise o mais rapidamente possível para evitar problemas na preservação. Recomenda-se, também, refrigerar a amostra a 4°C até a análise para minimizar a decomposição microbológica dos sólidos, não devendo exceder o tempo por mais de 24 horas.

#### Procedimento de análise

1. Secar uma cápsula de porcelana, em forno mufla à 550°C, por uma hora; esperar que a cápsula esfrie e transfere para o dessecador até atingir a temperatura ambiente, e após, pesá-la em balança analítica;
2. Transferir para a cápsula 100 mL da amostra homogeneizada. Lavar a proveta com água destilada, a fim de retirar todo o material que fica aderido a parede da proveta e despeje esse conteúdo na cápsula;
3. Levar a cápsula ao banho-maria até que a amostra seque (63°C);
4. Secar a cápsula com a amostra em estufa a 103°C a 105°C durante 1 hora;
5. Esfriar o conjunto em dessecador a temperatura ambiente e pesar em seguida, com precisão de 0,1g. A Figura 19 ilustra a bandeja com as amostras secas a 103°C, em estufa, preparadas para determinação da massa seca de vinhaça, vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante, segundo as determinações do *Standard Methods* (APHA, 2012).



Figura 19 – Bandeja com amostras secas de vinhaça, vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante esterco bovino.

A determinação de sólidos totais (ST) é feita usando a Equação E6.

$$ST \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{Vol} \quad (E6)$$

onde,

ST - Sólidos totais, em mg L<sup>-1</sup>;

m<sub>2</sub> - massa da cápsula com a amostra seca a 103°C – 105°C (em mg)

m<sub>1</sub> - massa da cápsula vazia (mg).

Vol - volume da amostra (mL).

#### 4.3.1.2 Determinação de sólidos totais fixos (STF)

Após a pesagem da cápsula com amostra utilizada na determinação dos sólidos totais (ST) (itens de 1 a 5), leva-se a amostra ao forno mufla à 550°C ± 50°C, durante uma hora. Esfria-se a cápsula com a amostra no dessecador e, então, é feita a pesagem.

A determinação dos sólidos totais fixos (STF) é feita segundo a Equação E7.

$$\text{STF (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(m_3 - m_2) \times 1000}{\text{Vol.}} \quad (\text{E7})$$

onde,

$m_3$  - Massa da cápsula mais a amostra, após a ignição à 550 °C, em mg;

$m_2$  - massa da cápsula vazia, seca e limpa, em mg; e

Vol - Volume da amostra, em mL.

#### 4.3.1.3 Determinação de sólidos totais voláteis (STV)

A determinação de sólidos totais voláteis (STV) é feita pela diferença entre os sólidos totais (ST) e os sólidos totais fixos (STF), pela expressão E8.

$$\text{STV} = \text{ST} - \text{STF (mg L}^{-1}\text{)}. \quad (\text{E8})$$

#### 4.3.2 Correção da acidez do substrato

No substrato para a carga dos fermentadores foi feita a correção da acidez para elevar o pH de ( $\pm$ ) 3,2 para próximo da neutralidade, com o uso do alcalinizante bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), também conhecido como barrilha, na proporção de 10 g L<sup>-1</sup>, em condições favoráveis para o trabalho de degradação da matéria orgânica pelas bactérias metanogênicas.

Na Figura 20 há uma amostra de vinhaça *in natura* com pH de 3,15 e a vinhaça biodigerida com pH de 8,2, indicando ser um ótimo fertilizante, principalmente para fazer correção e fertilização de solos ácidos.



Figura 20 – Substrato *in natura* afluyente e biodigerido efluente, constituído de vinhaça e vinhaça mais inoculante de esterco bovino.

#### 4.3.3 Controle de temperatura do experimento

A temperatura dentro do “selo de água” foi mantida em 35°C, com variação de  $\pm 2^\circ\text{C}$ , através de um datalogger digital com resistência elétrica (de chuveiro) conectada em cada biodigestor, durante a biofermentação do substrato, em cada batelada, dando as mesmas condições favoráveis de atuação das bactérias metanogênicas.

O controle de temperatura do experimento foi fundamental principalmente na decomposição do substrato nos meses frios do período (junho/julho), pois a baixa da temperatura externa não afetou o desempenho das bactérias metanogênicas, que têm atuação ótima de produção de gás, na faixa mesofílica.

#### 4.3.4 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO do substrato foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental da

Universidade Federal do Espírito Santo (LABSAN/UFES) na amostra in natura e biodigerida, pelo método de refluxo fechado colorimétrico em conformidade com Standard Methods 5220-D (APHA, 2012).

Por definição, DQO é um parâmetro que se relaciona à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica da amostra com um agente oxidante o mais forte possível em excesso, como o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em meio fortemente ácido, usando o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a quente, e como catalisador o sulfato de prata e sulfato de mercúrio como inibidor de cloretos, de acordo com recomendação do método utilizado.

Após a oxidação da matéria orgânica contida na amostra, a DQO é obtida diretamente (em  $mg\ O_2L^{-1}$ ) em espectrofotômetro de 600 nm, com a medida do oxigênio consumido e a utilização da curva padrão determinada no laboratório.

### **Materiais e equipamentos**

- Tubos digestores, preferencialmente de borosilicato, 16 x 100 mm, 20 x 150 mm, ou 25 x 150 mm. Alternadamente, usa-se ampolas de borosilicato de 10 mL de capacidade e de 19 a 20 mm de diâmetro. No tubo de 16 x 100 mm tem-se 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de ácido sulfúrico. No tubo de 20 x 150 mm coloca-se 5,0 mL de amostra, 3,0 mL de solução digestora e 7,0 mL de ácido sulfúrico. E no tubo de 25 x 150 mm tem-se 10,0 mL de amostra; 6,0 mL de solução digestora e 14,0 mL de ácido sulfúrico. Nas ampolas padrão de 10 mL tem-se 2,5 mL de amostra, 1,5 de solução digestora e 3,5 de ácido sulfúrico;
- Bloco aquecedor, de alumínio fundido, de 45 a 50 mm de profundidade, com furos de tamanho suficiente para fixar os tubos de cultura ou ampolas;
- Aquecedor do bloco ou forno, para operar em  $150 \pm 2^\circ C$ ;
- Aferidor de ampolas;
- Espectrofotômetro, de uso em 420 a 600 nm, com adaptador de acesso para ampola ou tubos de 16, 20 ou 25mm;
- Balão volumétrico de 1000 mL.

## Reagentes

- Solução digestora: ( $K_2Cr_2O_7$  grau padrão primário,  $H_2SO_4$ ,  $HgSO_4$ );
- Solução catalítica ( $Ag_2SO_4$ ;  $H_2SO_4$ );
- Ácido sulfúrico: Adicionar  $Ag_2SO_4$ , cristais ou em pó, ao  $H_2SO_4$  concentrado a uma taxa de 5,5 mg  $Ag_2SO_4/kgH_2SO_4$ ;
- Solução padrão de biftalato de potássio;
- Solução indicadora ferroína.

### Preparo dos reagentes:

- 1) Solução digestora: Adicionar em 500 mL de água destilada 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  grau padrão primário, previamente seco a  $103^\circ C$  por 2 horas. Solubiliza-se a mistura e, lentamente, adicionar 167 mL de  $H_2SO_4$ , e 33,3 g de  $HgSO_4$ . Dissolve à temperatura ambiente e dilui para 1000 mL. Esta solução equivale a uma DQO de  $500\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$ .
- 2) Solução catalítica: Adicionar, lentamente, em 5,5 g de  $Ag_2SO_4$  1 kg de  $H_2SO_4$  concentrado. Deixar descansar para dissolver  $Ag_2SO_4$ .
- 3) Solução de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0,25 N: dissolver 12,259 g de dicromato de potássio, previamente seco em estufa a  $103^\circ C$  por 2 horas, em 500 mL de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1 litro.
- 4) Solução indicadora ferroína: dissolver 1,485 g de 1,10 – fenantrolina monohidratada ( $C_{12}H_6N_2.H_2O$ ), com 0,695 g de sulfato de ferro ( $FeSO_4.7H_2O$ ) em 50 mL de água destilada e diluir para 100 mL em balão volumétrico.
- 5) Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA)  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$  0,25 N, usado na titulação da amostra: dissolver 98 g de sulfato ferroso amoniacal em água destilada. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixar esfriar e completar o volume para 1 litro em balão volumétrico.
- 6) Solução padrão de biftalato de potássio ( $HOOC_6H_4COOK$ ): pesar 425 mg de biftalato de potássio seco a  $120^\circ C$  e dissolver em 500 mL de água destilada e completar o volume para 1000 mL em balão volumétrico. Esta solução equivale a uma DQO de  $500\text{ }\mu\text{g O}_2\text{m L}^{-1}$ .
- 7) Cálculo da molaridade do FAS

Volume 0,0417M solução titulada de  $K_2Cr_2O_7$  (mL)/Volume do SFA usado na titulação (mL).

## Procedimento

### Preparo da Curva de Calibração:

Com a solução padrão de biftalato de potássio equivalente a DQO de 1000  $mgL^{-1}O_2$ , foram preparados padrões de diferentes concentrações com objetivo de construir a curva de calibração. Foram adicionados em diversos tubos de ensaio volumes da solução e água destilada para completar para 10 mL. De cada diluição foram retiradas alíquotas de 2,00 mL, adicionando a cada uma 1,2 mL de solução digestora e 2,8 mL de solução catalítica, respectivamente. Fechados os tubos de ensaio, faz-se a homogeneização do conteúdo, levando-os para um digestor (bloco aquecedor) por duas horas para ocorrer a reação.

No final do procedimento anterior, os tubos adquiriram colorações nas tonalidades verde a amarelo, devido à formação do íon  $Cr^{3+}$ . Medida a absorbância em um espectrofotômetro em 600 nm, com o aparelho devidamente zerado pelo teste em branco, e, a partir dos valores obtidos, traça a curva de calibração.

$$\text{Cálculo da DQO} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{mL \text{ da amostra}}$$

onde,

A - mL do sulfato ferroso amoniacal (SFA) usado para o branco;

B - mL do sulfato ferroso amoniacal (SFA) usado para a amostra;

M - molaridade do SFA.

O método de determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) não foi empregado neste experimento, por ser um método que exige mais trabalho e obtém através dele resultados mais demorados do que o método da DQO, de no mínimo de 5 dias, sendo por isso, denominado de  $DBO_5$ , enquanto que os resultados pelo método da DQO são imediatos.



#### 4.3.5 Determinação de pH

O pH do substrato foi determinado na amostra *in natura* e na amostra digerida, usando o phagômetro digital do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da UENF. Na determinação do pH das amostras *in natura* e biodigerida foram adotados os procedimentos do *Standard Methods* (APHA, 2012).

##### **Material necessário:**

- a) Potenciômetro;
- b) cubetas;
- c) frasco lavador;
- d) papel absorvente;
- e) soluções tampão de pH conhecido.

##### **Procedimento:**

a) Ligar o aparelho e esperar a sua estabilização; b) lavar os eletrodos com água destilada e enxugá-los com papel absorvente; c) calibrar o aparelho com as soluções padrão (pH 4 – 7 ou 9); d) lavar novamente os eletrodos com água destilada e enxugá-los; e) introduzir os eletrodos na amostra a ser examinada e fazer a leitura; f) lavar novamente e deixá-los imersos em água destilada; g) desligar o aparelho.

#### 4.3.6 Determinação de macro e micronutrientes

A metodologia utilizada para análise de nutrientes do substrato da amostra *in natura* e da digerida, foi a digestão sulfúrica para N (método de Nessler com leitura no spectord 480nm) e digestão nítrica mais peridrol para determinar os demais nutrientes (determinação pelo ICPE-9000), executada no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

#### 4.4 Construção e operacionalização dos filtros alternativos

Os filtros alternativos para biogás, em número de cinco, foram construídos de tubos de PVC de 15 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento, dividido em três partes iguais de 20 cm cada, onde o material filtrante ocupa a parte central, com os componentes constantes na Figura 21.



Figura 21 – Peças componentes para montagem de um filtro alternativo.

Os 20 cm médios do comprimento do filtro (1/3 médio), é recheado com material filtrante, na seguinte disposição: o primeiro filtro, com limalha de ferro (F1), o segundo com palha de aço (F2), o terceiro com bombril (F3), o quarto com carvão vegetal (F4) e o quinto filtro (F5), com circulação de água. Os três primeiros atuam como adsorventes pelo processo de adsorção e os dois últimos como absorventes.

O biogás entra pela parte inferior dos filtros e ao passar pelo material filtrante de F1, F2 e F3, segundo Prati (2010), ocorre a reação do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) com o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), formando sulfeto ferroso ( $Fe_2S_3$ ) mais água pela reação  $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$ . A água formada da reação é eliminada pela parte inferior do filtro.

No quinto filtro (F5), a água, como material filtrante, é pressurizada na parte superior por nebulização através de uma bomba centrífuga de ½ polegada, passa pelos dois nebulizadores dentro do filtro, e, no sentido descendente, combina com o H<sub>2</sub>S e o CO<sub>2</sub> do biogás que circula no sentido ascendente, formando ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) por solubilização, que ficam armazenados em um depósito na parte inferior com a água de nebulização. A água de nebulização deve ser filtrada para evitar entupimento dos nebulizadores na entrada do filtro F5

Os filtros, espaçados de 1 metro entre si, são conectados a um tubo de ¾”, com uma tomada eventual de gás na ponta. Cada filtro é suportado por uma estaca de madeira, conforme esquema da Figura 22.



Figura 22 – Instalação dos filtros com coleta de biogás, destacando o filtro à água.

#### 4.5 Produção e coleta do biogás

As medições do biogás foram feitas diariamente, através de régua graduada com elevação do gasômetro, até ao final da biodigestão da batelada e os valores anotados em planilha.

A maior produção de biogás ocorreu no biodigestor com maior quantidade de inoculante, no caso, o biodigestor R5, com 15 litros de vinhaça e 5 litros de esterco, onde há maior concentração de bactérias metanogênicas. Assim, foi verificado em todos os outros biodigestores.

### 4.5.1 Coleta de biogás

Foram feitas coletas de biogás com bolsa coletora (*bag*), na saída do gasômetro e na saída dos filtros alternativos, para análises de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) no Laboratório de Catálises Heterogêneas do Departamento de Química, no aparelho analisador de gases Engezer Gardian. O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) foram analisados no sensor eletrostático Tempest, e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) foi detectado no Espectrômetro Fotoacústico, do Laboratório de Física, da UENF, todas as vezes em que os gasômetros atingiam a capacidade máxima de armazenamento de gás, conforme o esquema da Figura 23.



Figura 23 – Coleta de biogás nos biodigestores e nos filtros

#### 4.5.1.1 Análise do biogás

Nas análises físico-químicas do biogás foram pesquisados os componentes  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$  para avaliar os teores em que cada um deles entra na composição do biogás gerado em cada biodigestor, bem como avaliar a eficiência de remoção pelos filtros daqueles gases que interferem no poder calorífico do metano, provocam corrosão em equipamentos e danos para a saúde humana e para o meio ambiente.



As quatro análises físico-químicas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> do biogás foram realizadas no Laboratório de Catálises Heterogêneas no aparelho analisador de biogás Engezer Gardian (Figura 24).



Figura 24 – Aparelho medidor de gás Engezer, aparecendo uma bag acoplada ao aparelho.

O dióxido de carbono e o oxigênio do biogás podem ser eliminados, inicialmente, controlando a válvula de saída de biogás nos primeiros volumes de gases formados das reações metabólicas pelas bactérias fermentativas e, também, pelos filtros de purificação. A partir daí o gás já purificado é constituído de metano (CH<sub>4</sub>), com baixo teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e água (H<sub>2</sub>O) podendo ser utilizado sem causar corrosão nos equipamentos, problemas de saúde e com maior capacidade de queima medida pelo poder calorífico inferior (PCI).

A análise dos componentes do biogás é importante para determinação de sua composição na avaliação do sistema alternativo mais eficiente de purificação.

#### 4.6 Determinação do poder calorífico inferior (PCI) do biogás

Segundo a fórmula de Dulong para combustíveis gasosos, a determinação do poder calorífico inferior (PCI) é calculada pela Equação:

$$\text{PCI} = [(3.050 \times \text{CO}) + (2.580 \times \text{H}_2) + (8.530 \times \text{CH}_4) + (13.500 \times \text{C}_2\text{H}_2) + (14.050 \times \text{C}_2\text{H}_4)]$$

onde,

PCI – poder calorífico inferior ( $\text{kcal Nm}^{-3}$ );

CO – monóxido de carbono ( $\text{Nm}^3\text{CO Nm}^{-3}$  do combustível);

H<sub>2</sub> – faz parte da água de constituição ( $\text{Nm}^3\text{H}_2 \text{Nm}^{-3}$  do combustível);

CH<sub>4</sub> – teor de metano no biogás ( $\text{Nm}^3\text{CH}_4 \text{Nm}^{-3}$  do combustível);

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – teor de etino ( $\text{Nm}^3\text{etino Nm}^{-3}$  do combustível);

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – teor de eteno ( $\text{Nm}^3\text{eteno Nm}^{-3}$  do combustível).

#### **4.7 Coleta e análise do efluente**

Após a completa fermentação do biogás, o resíduo gerado do processo é o biofertilizante. Este efluente é coletado através da torneira que liga o fermentador ao “selo de água” que depois da análise físico-química de macro e micronutrientes é recomendado em aplicações controladas nas culturas cultivadas em substituição aos adubos químicos convencionais, pelo processo da fertirrigação.

O armazenamento deste biofertilizante é feito em garrações de 20 litros, tipo usado para água mineral, e depois descartado no solo, por falta de projeto no período para a sua utilização, sem riscos de contaminação do meio ambiente por se tratar de um material que totalmente se degrada anaerobicamente.

O biofertilizante foi analisado no Laboratório de Solos e Nutrição Vegetal da EUNF, para a determinação de macro e micronutrientes. A metodologia utilizada foi a mesma para material vegetal, ou seja, digestão sulfúrica para N (método de Nessler com leitura no spectord 480nm) e digestão nítrica + peridrol para determinar os demais nutrientes. A determinação foi feita pelo ICPE-9000.

#### **4.8 Análise estatística**

O delineamento foi de blocos casualizados, com 5 tratamentos e 6 repetições. Os tratamentos utilizados foram os realizados nos 5 biodigestores desenvolvidos conforme descrito anteriormente.

Os resultados foram submetidos a análise de variância e comparados pelo teste de Duncan, sempre considerando ao nível de 5 % de probabilidade. Também foram analisadas as correlações de Pearson, ao nível de 5% de probabilidade, entre as características experimentalmente obtidas.

Para análise estatística, foi utilizado o programa SAEG, desenvolvido pela Universidade Federal de Viçosa, MG.

Os resultados, cujas variáveis revelaram existir diferenças estatísticas significativas entre as médias dos tratamentos, foram submetidos ao teste de Tuckey em nível de 5% de probabilidade.

Foram avaliados os caracteres de produção de biogás em cada um dos biodigestores, o volume de metano ( $\text{CH}_4$ ) para avaliação da eficiência de produção, o volume de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e a quantidade de biogás (QGás) gerada no processo da biodigestão anaeróbia do substrato.

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) não foi avaliado estatisticamente porque não houve repetição de dados devido a defeitos ocorridos no espectrofotômetro fotoacústico.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material pesquisado neste trabalho trata-se de vinhaça resultante da destilação do caldo da cana-de-açúcar para produção de etanol, que tem enorme potencial de degradação ambiental, porém pode ser transformada em matéria prima para o terceiro setor de empresas sucroenergéticas, através da biodigestão anaeróbica em biodigestores, para coprodução de energia e calor e de biofertilizante da biomassa digerida.

As usinas podem tornar-se autossuficientes em energia, e em biofertilizante, e ainda, comercializarem a energia excedente para as concessionárias e gerarem créditos de carbono, de acordo com o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) previsto no Protocolo de Quioto.

Deste modo, as indústrias sucroenergética auxiliam os países do Anexo-I a alcançarem suas metas definidas de redução de emissões, e cumprirem a sua parte na preservação dos recursos naturais, transformando o que era resíduo em matéria prima para geração de um terceiro produto dentro do setor sucroalcooleiro, depois do açúcar e do álcool, que é a produção de energia elétrica do biogás gerado da biodigestão da vinhaça, em primeiro plano, e produção de biofertilizante do material efluente em segundo plano.

As usinas sucroenergéticas podem, ainda, recuperar o CO<sub>2</sub>, o nitrogênio, o enxofre, gerados no processo da biodigestão anaeróbia e comercializá-los para as indústrias que utilizam desses produtos, como por exemplo, as indústrias de refrigerantes no uso de CO<sub>2</sub>, as empresas hospitalares de medicina e odontológicas, no uso de nitrogênio como anestésico, e as empresas que usam o enxofre nas suas linhas de produção, como as farmacêuticas, de fertilizantes, etc.



A vinhaça pode, ainda, ser usada no processo de fertirrigação, porém, o volume recomendado pelas leis ambientais neste processo é sempre inferior ao volume produzido nas agroindústrias sucroenergéticas. Assim, vai sempre ter este resíduo no entorno das usinas ameaçando o meio ambiente, causando degradação ambiental e ameaça a saúde da população.

Para o objetivo proposto, foram observados e discutidos todos os resultados obtidos nas etapas do projeto, m como caracterização do substrato, constituído de vinhaça e inoculante de esterco bovino, nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, quanto a determinação de massa seca (MS), determinação de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV), determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e de pH, determinação de micro e macronutrientes, produção, coleta e análise de biogás, coleta e análise do efluente e análise estatística, visando a produção de energia do biogás e de biofertilizante da biomassa efluente.

### **Determinação de massa seca, demanda química de oxigênio e pH**

Os dados dos parâmetros das amostras coletadas na destilaria de cachaça Dois Irmãos, em Itapemirim, ES, referentes a MS, ST, STF, STV, analisados no Laboratório de Zootecnia e Nutrição Animal (LZNA) da UENF, e de DQO e pH, analisados no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (EFES), segundo os procedimentos adotados pelo *Standard Methods (APHA, 2012)*, estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição média em ST, STF, STV, DQO e pH das amostras de vinhaça da destilaria Dois Irmãos, e de vinhaça mais inoculante na concentração de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, (em mg L<sup>-1</sup>)

Amostras	Vinhaça	R1	R2	R3	R4	R5
ST	15.552	13.961	30.515	48.284	34.684	24.254
STF	2.593	7.498	6.627	12.186	5.294	2.684
STV	12.959	6.464	23.889	36.098	29.390	21.571
DQO	22.214	-	-	-	-	-
pH	3,2					

R1= 95% Vinhaça + 5% inoculante; R2 = 90% Vinhaça + 10% inoculante; R3 = 85% Vinhaça + 15% inoculante; R4 = 80% Vinhaça + 20% inoculante; R5 = 75% Vinhaça + 25% inoculante; ST = sólidos totais; STF = sólidos totais fixos; STV = sólidos totais voláteis; DQO = demanda química de oxigênio.

Os valores dos parâmetros analisados nas amostras referentes a sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), demanda química de oxigênio (DQO), pH da vinhaça e da combinação de vinhaça com inoculante de esterco bovino nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, estão de acordo com a literatura, como nos trabalhos de Elia Neto e Nakarondo (1995), Freire e Cortez (2000) e Marques (2005), bem como, com a média dos dados dos mesmos parâmetros encontrados por Ribas (2006), trabalhando com tratamento de vinhaça em reator anaeróbio, em condições termofílica e mesofílica.

Os parâmetros analisados na amostra coletada na destilaria Canabrava, localizada em São Francisco de Itabapoana, RJ, segundo o procedimento recomendado pelo *Standard Methods (APHA, 2012)*, estão contidos na Tabela 10, indicando valores diferentes para as amostras de destilaria de cachaça Dois Irmãos, localizada em Itapemirim, ES, principalmente, para a DQO, pH, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV).

Tabela 10 – Composição média em sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), demanda química de oxigênio (DQO) e pH da amostra coletada na Usina de etanol Canabrava, em São Francisco de Itabapoana, RJ (em mg L<sup>-1</sup>)

Amostras	Vinhaça	R1(5%)	R2(10%)	R3(15%)	R4(20%)	R5(25%)
ST	8.543	21.431	25.557	29.610	25.570	29.441
STF	1.079	10.141	4.093	6.563	3.988	4.613
STV	7.464	11.290	21.464	23.047	21.582	24.828
DQO	100.261					
pH	3,82					

A biodigestão anaeróbia da vinhaça *in natura* em biodigestores, com uma demanda química de oxigênio (DQO) máxima de 100.261 mg L<sup>-1</sup>O<sub>2</sub> e pH de 3,82, depois da biodigestão anaeróbia a amostra digerida aumentou o pH para 8,15 e a DQO abaixou para 5.853 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, reduzindo-a em 94%, pelos dados do Laboratório de Engenharia Ambiental da UFES, superior os dados de literatura que é de 88% de remoção, segundo Almança (1994) e Vitali (1995).

No experimento desenvolvido por Santos (2010), trabalhando com a vinhaça pura (100%), em digestão anaeróbia, com o reator operando em batelada, obteve uma remoção de demanda química de oxigênio (DQO) de 87% e pH de 7,5.

### Produção de biogás

A geração de biogás ocorreu na sequência de três picos de produção nos biodigestores R1, R2, R3; três picos e meio no R4; e quatro picos no biodigestor R5, equivalentes a 0,603 m<sup>3</sup> de biogás nos biodigestores R1, R2 e R3 (0,067x3x3); 0,235 no biodigestor R4 (0,067 x 3,5); 0,268 no biodigestor R5 (0,067 x 4), totalizando um volume de 1,106 m<sup>3</sup> de biogás nos cinco biodigestores no final de cada batelada.

A maior produção de biogás ocorreu, em ordem decrescente, nos biodigestores R5, R4, R3, R2 e R1, medidas em quatro repetições, com volume final equivalente a 525 litros, 517 litros, 510 litros, 503 litros e 485 litros respectivamente, indicados na Tabela 11.

Tabela 11– Produção total de biogás em cada repetição (batelada) do experimento (em litros)

Repetições	Tratamentos				
	R1	R2	R3	R4	R5
1 <sup>a</sup>	110	113	115	116	117
2 <sup>a</sup>	118	123	127	128	131
3 <sup>a</sup>	128	134	134	136	138
4 <sup>a</sup>	129	134	134	137	139
Total	485	503	510	517	525

Os resultados obtidos no experimento e submetidos à análise estatística de variância para produção de biogás em cada biodigestor, referentes a concentração, em porcentagem de metano (%CH<sub>4</sub>) para avaliação da eficiência de produção, estão detalhados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise de variância da variável aleatória do metano (CH<sub>4</sub>), considerando o delineamento em blocos casualizados, ao nível de significância de 5% de probabilidade.

Fonte variação	G. L	Soma quadrado	Quadrado médio	F
Bloco	5	4.952,2670	990,4533	9,82(*)
Biodigestor	4	799,8000	199,9500	
Resíduo	20	407,4000	20,3700	

(\*) Significância ao nível de 5% de probabilidade.

Coeficiente de Variação = 10,628

Como o fator biodigestor foi significativo ao nível de 5% de probabilidade, para comparar as médias de produção de CH<sub>4</sub> foi utilizado o teste de Duncan ao nível de 5% de probabilidade, especificados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultado do teste de Duncan para a variável aleatória metano (CH<sub>4</sub>), ao nível de 5% de probabilidade.

Biodigestor	Médias	Resultados
4	51,5000	A
5	44,6667	B
2	40,5000	BC
3	38,0000	C
1	37,6667	C

O biodigestor R4 apresentou uma quantidade de litros de metano (CH<sub>4</sub>) maior do que os biodigestores R3 e R1 e foi estatisticamente igual ao biodigestor R5. Os biodigestores R2, R3 e R1 foram estatisticamente iguais em produção de litros de CH<sub>4</sub>, durante o período de desenvolvimento do experimento.

Na Tabela 14, está indicada a produção média semanal de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> durante o experimento, em um tempo médio de retenção de carga (TmRC) de aproximadamente 56 dias, necessários para biodigestão da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, nas quatro repetições do experimento.

Os resultados parciais de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> analisados durante a execução do experimento, nas quatro repetições, estão apresentados nas Tabelas 14A, 14B, 14C e 14D do Apêndice.

Tabela 14 – Produção média, em %, de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, nos tratamentos R1 a R5, durante a execução do experimento. Entre parênteses está indicado a porcentagem, em volume, de inoculante (esterco bovino).

Repetições	Tratamentos									
	R1 (5%)		R2 (10%)		R3 (15%)		R4 (20%)		R5 (25%)	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1 <sup>a</sup>	50	16	54	15	53	15	56	11	54	11
2 <sup>a</sup>	54	13	55	12	55	12	59	11	56	12
3 <sup>a</sup>	55	12	56	12	56	13	57	12	57	12
4 <sup>a</sup>	54	13	55	11	55	13	57	11	56	12
Total	213	54	220	50	219	53	229	45	223	47

Os resultados apresentados na Tabela 14, revelaram que o biodigestor R4, com carga de substrato no fermentador de 20 litros, compostos de 16 litros de vinhaça e 4 litros de inoculante de esterco bovino, produziu biogás com maior teor de metano (CH<sub>4</sub>) em relação aos demais, correspondente a 68%, confirmando a avaliação estatística, e dentro da faixa indicada pela literatura, como nos trabalhos desenvolvidos por Ribas (2006), Salomon (2007).

A produção média semanal de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) da biodigestão anaeróbia da vinhaça com o inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, durante a execução do experimento, estão contidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Produção média semanal de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> da biodigestão de vinhaça com inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% nas quatro repetições do experimento.

Data de análise do tratamento	Tratamentos									
	R1 (5%)		R2 (10%)		R3 (15%)		R4 (20%)		R5 (25%)	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
7	19	38	27	47	22	38	35	35	24	24
14	40	22	45	18	35	19	37	22	40	19
21	49	15	53	13	50	14	51	12	50	14
28	52	14	54	13	54	14	55	13	54	13
35	53	14	54	13	55	13	57	11	55	12
42	54	15	56	15	56	14	59	13	60	12
49	59	15	58	15	58	15	62	14	60	16
56	63	14	65	14	64	13	68	13	67	13
63	63	14	65	14	64	13	68	13	67	11
70	63	14	65	14	64	13	68	13	67	11

## Evolução temporal do Metano

Na Tabela 15, estão os resultados da análise físico-química referentes a evolução temporal de cada um dos parâmetros analisados, onde indica que o metano (CH<sub>4</sub>) produzido em cada um dos cinco biodigestores, representa a média da produção obtida deste gás, em porcentagem, durante a execução do experimento, pela biodegradação anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, em biodigestores, como consta na Tabela 16.

Tabela 16 – Produção média semanal de **CH<sub>4</sub>** da biodigestão de vinhaça com inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em biodigestores, nas quatro repetições durante a realização do experimento.

Data de análise do tratamento (Dias)	Tratamentos				
	R1 (5%)	R2 (10%)	R3 (15%)	R4 (20%)	R5 (25%)
	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
7	19	27	22	35	24
14	40	45	35	37	40
21	49	53	50	51	50
28	52	54	54	55	54
35	53	54	55	57	55
42	54	56	56	59	60
49	59	58	58	62	60
56	63	65	64	68	67
63	63	65	64	68	67
70	63	65	64	68	67

É importante frisar que o biodigestor R1 trabalha com 19 litros de vinhaça e 1 litro de inoculante de esterco bovino; o biodigestor R2 com 18 litros de vinhaça e 2 litros de inoculante; no biodigestor R3 tem 17 litros de vinhaça e 3 litros de inoculante; o biodigestor R4 com 16 litros de vinhaça e 4 litros de inoculante e o biodigestor R5 com 15 litros de vinhaça e 5 litros de inoculante de esterco bovino.

Pelos valores indicados na Tabela 16 referentes ao desempenho da produção média semanal de CH<sub>4</sub> da biodigestão anaeróbia da vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante esterco bovino, durante a execução do experimento, obtém-se o gráfico da Figura 25.

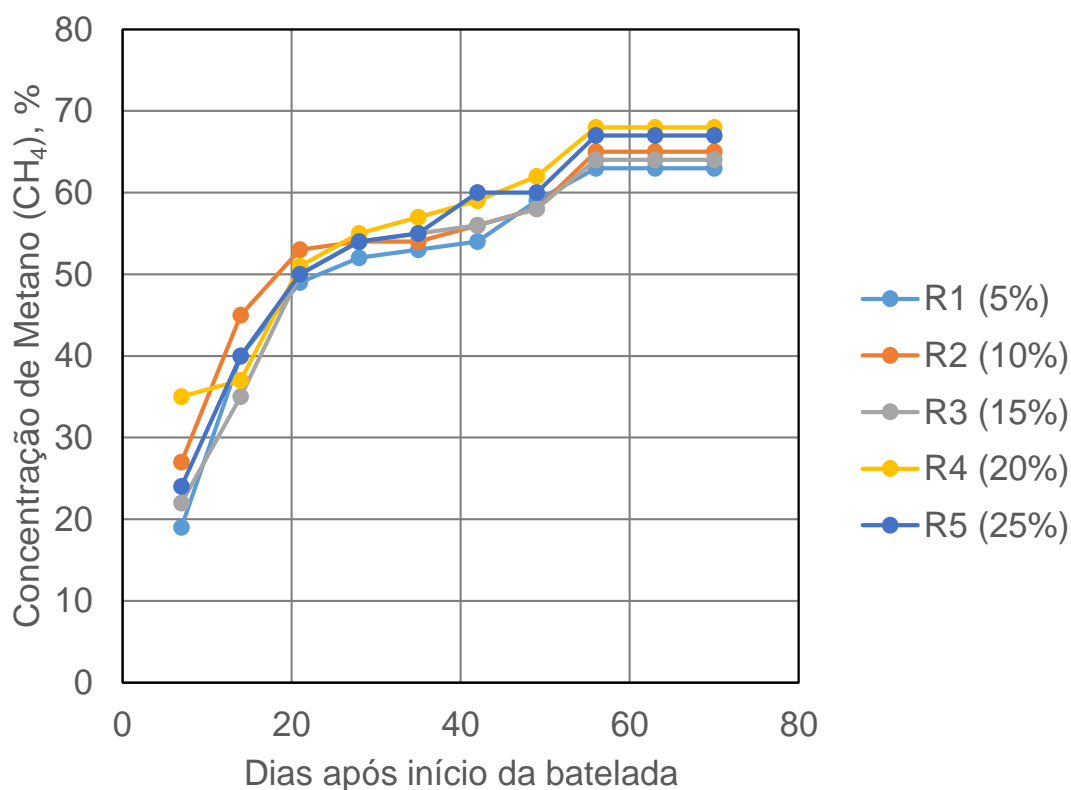


Figura 25 – Evolução da produção de  $\text{CH}_4$ , em porcentagem, da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante esterco bovino nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em volume.

Analisando o comportamento dos gráficos da Figura 25, observa-se que a produção média semanal de  $\text{CH}_4$ , correspondente a 68%, obtido no tratamento de vinhaça com 20% de inoculante de esterco bovino, ou seja, do biodigestor R4, teve a menor variação durante o período do experimento, e também, foi o tratamento com maior teor de  $\text{CH}_4$ . Assim, por este raciocínio pode ser analisado o comportamento do tratamento R5 com 75% de vinhaça com 25% de inoculante de esterco bovino, seguido pelos tratamentos R2 com 10%, R3 com 15% e R1 com 5% de inoculante, respectivamente.

A produção de biogás, com teor de  $\text{CH}_4$  igual a 68%, pela fórmula de Dulong usada neste trabalho, vai gerar um poder calorífico inferior (PCI) igual a  $8.530 \times 0,68$ :  $\text{PCI} = 5.800 \text{ kcal/Nm}^3$ , suficiente para gerar 6,74 kWh de energia elétrica.

### Evolução temporal do gás carbônico (CO<sub>2</sub>)

Analisando a evolução temporal do gás carbônico (CO<sub>2</sub>) com os mesmos critérios adotados na análise da evolução temporal do metano (CH<sub>4</sub>), verifica-se que os dados apresentados na Tabela 15, referentes ao CO<sub>2</sub> produzido em cada um dos cinco biodigestores, representam a média da geração deste gás, (em %), durante a execução do experimento, pela biodegradação da vinhaça com inoculante esterco bovino, nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, com os dados indicados na Tabela 17.

Tabela 17 – Produção média semanal de CO<sub>2</sub> da biodigestão de vinhaça com inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% nas quatro repetições do experimento.

Data de análise do tratamento (Dias)	Tratamentos				
	R1 (5%)	R2 (10%)	R3 (15%)	R4 (20%)	R5 (25%)
	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
7	38	47	38	35	24
14	22	18	19	22	19
21	15	13	14	12	14
28	14	13	14	13	13
35	14	13	13	11	12
42	15	15	14	13	12
49	15	15	15	14	16
56	14	14	13	13	13
63	14	14	13	13	11
70	14	14	13	13	11

Pelos valores indicados na Tabela 17, referentes ao desempenho da produção média semanal de CO<sub>2</sub> da biodigestão anaeróbia da vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante de esterco bovino, durante a execução do experimento, obtém-se o gráfico da Figura 26.



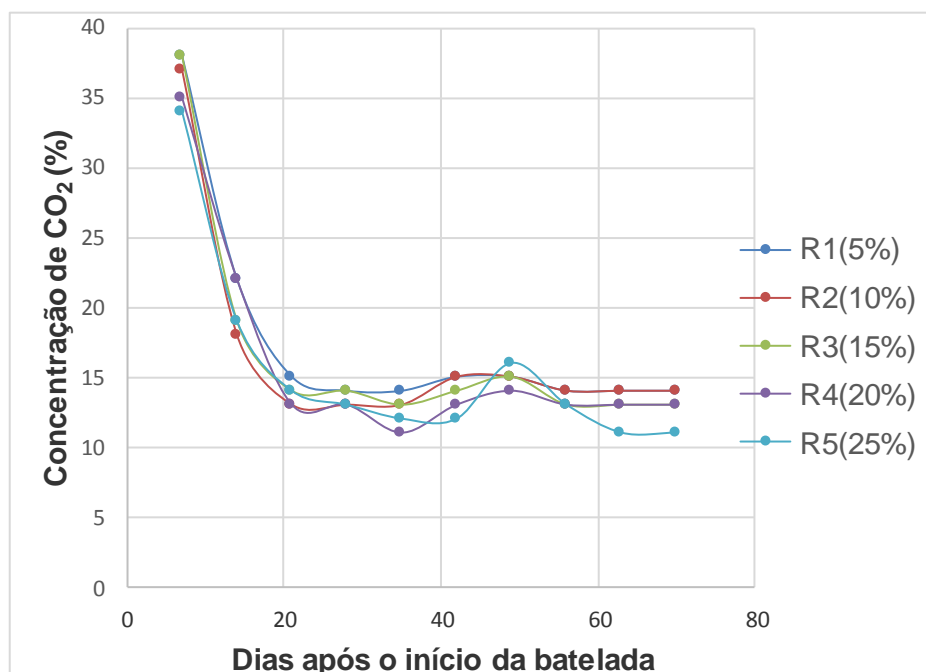


Figura 26 – Evolução da produção de CO<sub>2</sub>, em porcentagem, da biodigestão anaeróbia da vinhaça com concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em volume, de inoculante esterco bovino.

Adotando-se o mesmo raciocínio anterior com relação a produção de CH<sub>4</sub> da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, para analisar o comportamento dos gráficos da Figura 26, observa-se que a produção média semanal de CO<sub>2</sub> com a menor variação da produção deste gás ocorreu nos tratamentos, pela seguinte ordem: R1(5%), R2 (10%), R3 (15%), R4 (20%) e R5 (25%) de inoculante, respectivamente.

### **Evolução de N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S**

Na Tabela 18, encontra-se a variação da produção de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) formados pela biodegradação anaeróbia do substrato, vinhaça e inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, nos biodigestores R1, R2, R3, R4 e R5.

Tabela 18 – Variação da produção de N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S da biodigestão anaeróbia de vinhaça com inoculante esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% em biodigestores

Inoculante (%)	N <sub>2</sub> O (ppmV)	SO <sub>2</sub> (ppmV)	H <sub>2</sub> S (ppmV)
5	2.637	1.723	475
10	537	1.230	476
15	253	1.222	480
20	204	738	477
25	99	656	486

Dos valores constantes da Tabela 18 referentes aos volumes da produção de N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S da biodigestão anaeróbia da vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante de esterco bovino, em biodigestores, durante a execução do experimento, obtém-se o gráfico da Figura 27.

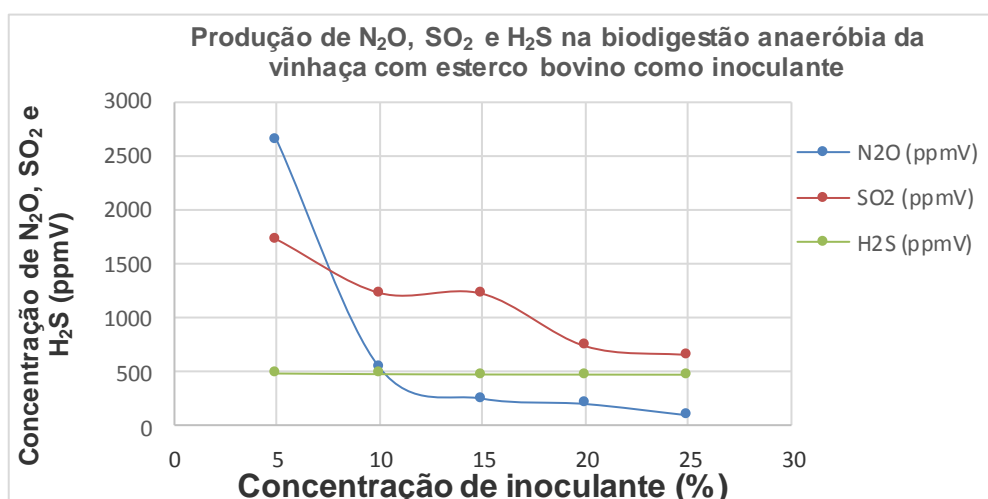


Figura 27 – Geração de N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S pela biodigestão anaeróbia da vinhaça com esterco bovino como inoculante, nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%.

Os gráficos dos parâmetros constantes na Figura 27 que indicam o comportamento da produção de N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S pela biodegradação anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino, nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, em biodigestores, evidenciam as variações que ocorreram na produção desses gases em relação ao substrato usado durante a realização do experimento.

Na Figura 27, observa-se que o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) teve uma variação estatisticamente muito significativa do biodigestor R1, com 19 litros de vinhaça

(95%) e 1 litro de inoculante de esterco bovino (5%), ao biodigestor R5, com 15 litros de vinhaça e 5 litros de inoculante de esterco bovino.

Observa-se, ainda, que, na Figura 27, a produção de  $\text{SO}_2$  teve uma variação não acentuada, porém, significativa do biodigestor R1 até o biodigestor R5. Por outro lado, a produção de  $\text{H}_2\text{S}$  não teve variação estatisticamente significativa, do biodigestor R1, que contém a maior concentração de vinhaça, (95%) ao biodigestor R5, com a maior concentração de inoculante de esterco bovino (25%), porém, ocorreram variações ambientalmente significativas com todos esses gases.

### **Evolução de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ )**

Pela análise dos gráficos da Figura 27, observa-se que a produção de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) pela biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino, nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, de 2.637 ppmV no biodigestor R1 com 95% de vinhaça e 5% de inoculante, ele decresce para 99 ppmV no biodigestor R5, com 25% de inoculante de esterco bovino, variando na ordem de 96%.

A literatura, (APHA, 2012), indica o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) como um dos mais agressivos dos gases de efeito estufa (GEE) e das mudanças climáticas, resultado do aumento da adubação nitrogenada da agricultura, da decomposição da matéria orgânica, pela queima dos combustíveis (Mandari *et al.*, (2007), e por isso, ele e outros gases liberados pelos escapamentos dos veículos, descaracterizam os biocombustíveis como fonte alternativa de energia ambientalmente segura, principalmente o etanol.

### **Evolução de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ )**

O gráfico da Figura 27, referente ao dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), indica que a produção deste gás pela biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas concentrações de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, respectivamente, variou de uma concentração de 1.723 ppmV no biodigestor R1,

com 95% de vinhaça e 5% de inoculante, para 656 ppmV no biodigestor R5, com 25% de inoculante, ou seja, variação estatisticamente significativa de 38%.

A evolução da variação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) no substrato torna-se significativo com relação a formação de chuvas ácidas, que segundo Gallo e Bassos (2013), com a combinação deste gás com o vapor de água da atmosfera ( $\text{H}_2\text{O}$ ), o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) transforma em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### **Evolução de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ )**

O sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), representado no gráfico na Figura 27, indica que não houve variação estatisticamente significativa deste gás pela biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 20%, 15%, 20% e 25% do biodigestor R1 ao R5.

A produção de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) na concentração de 475 ppmV da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino, nas dosagens mencionadas no biodigestor R1, com 95% de vinhaça e 5% de inoculante, passa para 486 ppmV no biodigestor R5, com 25% de inoculante e 75% de vinhaça. Do ponto de vista ambiental, é uma concentração muito elevada, pois, segundo Wilkie (2000), pode causar danos em maquinaria e na saúde humana.

### **Eficiência de purificação dos filtros alternativos**

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) não faz parte desta avaliação, uma vez que, na análise das amostras coletadas nos filtros alternativos, o Espectrômetro fotoacústico apresentou avarias. E assim, somente foi possível a avaliação do dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), no sensor eletrostático Tempest, coletados nos biodigestores R1 a R5 e nos filtros alternativos F1 a F5, e os resultados estão expressos na Tabela 19.

Tabela 19 – Teores de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do biogás de vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante nos biodigestores e remoção pelos filtros alternativos.

Biodigestores	(ppmV)		Filtros	(ppmV)		Remoção (%)	
	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
R1 (5%)	1723	475	F1	22	19	99	96
R2 (10%)	1230	476	F2	69	38	94	92
R3 (15%)	1282	480	F3	23	9	98	98
R4 (20%)	738	477	F4	20	7	97	99
R5 (25%)	656	486	F5	154	93	77	81

A eficiência de purificação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) ocorreu no filtro de limalha de ferro (F1=99%), Bombril (F3=98%), carvão vegetal (F4=97%), palha de aço (F2=94%) e água (F5=77%). A eficiência de purificação para o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) ocorreu, em ordem decrescente, nos filtros F4 (99%), F3 (98%), F1 (96%), F2 (92%) e F5 (81%).

A remoção do H<sub>2</sub>S pelo filtro F5 (água), apesar de ser o de menor eficiência, é de custo operacional menor, pois não precisa de reposição de material filtrante periodicamente, como ocorre em outros processos de remoção de contaminantes do biogás, como por exemplo, os filtros alternativos recheados de materiais filtrantes absorventes, como limalha de ferro, bombril, palha de aço, e até mesmo o carvão vegetal que é adsorvente.

Os valores referentes à purificação do biogás encontrados neste trabalho estão de acordo com os valores encontrados nos trabalhos de Souza *et al.*, (2005), Silva (2009), Prati (2010).

## Macro e micronutrientes

A análise de macro e micronutrientes da amostra *in natura* e da amostra biodigerida resultantes da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, revelam que houve pequena variação nos valores das duas amostras, isto devido à diminuição do carbono da amostra digerida na formação da molécula de metano (CH<sub>4</sub>) e da molécula de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Os resultados médios de macro e micronutrientes da amostra *in natura* da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino, nas

dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, determinada no Laboratório de Solos e Nutrição Mineral de Plantas da UENF, estão contidos na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultado médio da análise química de macro e micronutrientes da amostra *in natura*, da biodigestão anaeróbia de vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante de esterco bovino

Teor Inoculante	N	P	K	Ca	Mg	S	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Mo	Ni
	mg L <sup>-1</sup>										µg L <sup>-1</sup>		
5%	314	62	1033	793	296	212	1,3	18	11	4	152	6	45
10%	284	73	973	860	174	144	0,4	20	7	1,7	207	8	42
15%	1382	178	733	954	252	331	5	126	21	16	972	25	196
20%	1347	193	1076	890	311	331	5	107	13	12	1172	30	189
25%	498	131	1058	824	251	184	1,4	36	7	4	298	14	91

Os resultados médios macro e micronutrientes da amostra digerida da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino, nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, determinada no Laboratório de Solos e Nutrição Mineral de Plantas da UENF, estão contidos na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultado médio da análise química de macro e micronutrientes da amostra *digerida*, da biodigestão anaeróbia de vinhaça com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de inoculante de esterco bovino

Teor Inoculante	N	P	K	Ca	Mg	S	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Mo	Ni
	mg L <sup>-1</sup>										µg L <sup>-1</sup>		
5%	292	51	702	594	151	100	2,2	33	9	6	801	11	62
10%	184	72	804	933	152	96	1,2	24	9	3	894	13	100
15%	707	79	334	424	103	169	3,4	89	10	11	2246	13	136
20%	458	83	908	302	162	101	1,6	32	4	4	2297	11	73
%	446	105	794	390	178	108	1,1	40	6	3	2094	14	96

Os resultados médios de macro e micronutrientes encontrados na análise química das amostras *in natura* e biodigerida de vinhaça, vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, estão de acordo com os resultados encontrados nos trabalhos de Wilkie (2008), principalmente, comparados com os macroatomitos N, P, K e S, nos trabalhos de Olivier (2008), nos trabalhos de Bley Junior *et al.*, (2009), nos trabalhos de Moura (2012) e de Santos e Nogueira (2012).

### Determinação de demanda química de oxigênio (DQO)

#### a) Determinação da DQO da amostra de vinhaça coletada na Usina Canabrava

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) das amostras de vinhaça coletadas na destilaria Canabrava, em São Francisco de Itabapoana, RJ), com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental da UFES, segundo as determinações do *Standard Methods* (APHA, 2012), com os resultados da análise obtidos em triplicata, constantes na Tabela 22.

Tabela 22 - Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) da amostra *in natura* da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em biodigestores

Amostra	Absorbância 600 nm	DQO <sup>1</sup> (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Fator diluição	DQO <sup>2</sup> Final	DQO médio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )
Branco	0,000	0	0	0	
1	0,091	211	500	105.500	<u>100.167</u>
2	0,088	204	500	102.000	
3	0,081	186	500	93.000	

DQO<sup>1</sup> – obtido na curva padrão de calibração. DQO<sup>2</sup> – obtido multiplicando o DQO<sup>1</sup> pelo fator de diluição.

Pelos resultados da demanda química de oxigênio (DQO) na Tabela 22, obtém-se a DQO média de 100.167 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> que corresponde a DQO do

substrato analisado de vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%.

### **b) Determinação da DQO da amostra de vinhaça coletada na Usina Dois Irmãos**

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) das amostras de vinhaça (coletada na destilaria Dois Irmãos, em Itapemirim, ES), com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental da UFES, segundo as determinações do *Standard Methods* (APHA, 2012), com os resultados da análise obtidos em triplicata, constantes na Tabela 23.

Tabela 23 - Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) da amostra *in natura* da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em biodigestores

DQO (mg/L)	Fator de diluição	DQO <sup>1</sup> Final	DQO <sup>2</sup> Final
0	0	0	<u>22.214</u>
226	100	22606	
172	125	21520	
150	150	22516	

DQO<sup>1</sup> – obtido na curva padrão de calibração. DQO<sup>2</sup> – obtido multiplicando o DQO<sup>1</sup> pelo fator de diluição.

A curva padrão de calibração é obtida em função das diluições da amostra e da absorbância lida no espectrofotômetro no comprimento de ondas de 600 nm.

Pelos resultados da demanda química de oxigênio (DQO) na Tabela 23, obtém-se a DQO média de 22.214 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> que corresponde a DQO do substrato analisado de vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%.

Os valores encontrados nas amostras do substrato de vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, originadas da destilaria de cachaça Dois Irmãos, bem como, da destilaria de etanol Canabrava, estão de acordo com os valores encontrados por Elia Neto (2005), Marques (2006), Souza (2011).



### **Determinação do poder calorífico inferior (PCI)**

Devido à predominância do metano (CH<sub>4</sub>) na constituição do biogás, de 50% a 80% (Silva, 2009), e dos demais elementos da fórmula de Dulong para determinação do PCI apresentarem com baixos teores, às vezes, não estão presentes, a fórmula de Dulong, fica assim esclarecida:  $PCI = 3050.CO + 2580.H_2 + 8530.CH_4 + 13500.C_2H_2 + 14050.C_2H_4$ , quando o  $PCI = 8.530 \times CH_4$  (kcal Nm<sup>-3</sup>).

Assim, para o teor de CH<sub>4</sub> produzido no biodigestor R4, equivalente a 68%, o PCI é igual a  $8.530 \times 0,68$ :  $PCI = 5.800$  kcal Nm<sup>-3</sup>.

Este valor de poder calorífico do biogás da biodigestão anaeróbia da vinhaça com inoculante de esterco bovino nas dosagens de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, está de acordo com os valores encontrados nos trabalhos de Frare *et al.*, (2009), Silva (2009), Haloua *et al.*, (2012).

## 6. CONCLUSÃO

A produção de biogás pela biodigestão anaeróbia da vinhaça, além das vantagens econômicas para cogeração de energia e calor, e do efluente como biofertilizante, conclui-se que o fator principal a considerar é o ambiental, em primeiro lugar, pela redução da carga orgânica desse material a níveis adequados de usos sem causar degradação ambiental, risco para a saúde pública e emissão de gases de efeito estufa (GEE).

Com os dados obtidos neste trabalho referentes à biodegradação da vinhaça pela biodigestão anaeróbia, como diminuição da carga orgânica e aumento do pH, produção de biogás e de biofertilizante, verifica-se que, além de coproduto para produção de energia e calor do biogás, é social, econômica e ambientalmente correta esta forma de destinação da vinhaça para as usinas sucroalcoleiras.

Assim, constata-se que para as agroindústrias sucroenergéticas, pela biodigestão anaeróbia da vinhaça, é possível coproduzir energia e calor para serem consumidos nos seus processos produtivos, além de contribuir com a redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE), como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>. Mas para tal, deve haver investimento em ciências e tecnologias para agilizar os processos produtivos.

O biofertilizante obtido neste trabalho apresentou um pH básico, assim, pode-se concluir que ele pode ser um alcalinizante ideal para corrigir solos agrícolas, além de substituir os adubos químicos convencionais pela sua composição em macro e micronutrientes.

O vinhoto tem 93% de água em sua constituição e 7% de sólidos. Assim, observa-se que se houver desenvolvimento de pesquisas em tecnologias para, além de produzir biogás para coprodução de energia, recuperar a água para ser utilizada no processo produtivo da própria indústria sucroenergética ou na irrigação do canavial, como também, o uso do material sólido para produção de biogás, pela fermentação anaeróbia, e de biofertilizante do material efluente do processo.

A produção de biogás obtida neste trabalho correspondente a 68% da biodigestão anaeróbia da vinhaça no biodigestor com 20 litros de substrato, constituído de 16 litros de vinhaça e 4 litros de inoculante, o que pode concluir que a vinhaça torna-se uma opção interessante de destinação através de biodigestão anaeróbia, principalmente para o pequeno agroprodutor, que além de vinhaça, geralmente produz também esterco bovino.

Assim, conclui-se que dando as condições necessárias ao pequeno produtor, principalmente o de cachaça, ele é capaz de produzir a bioenergia para o seu próprio consumo, e em caso de demanda menor, vender o excedente para as concessionárias de energia, além de produzir o seu próprio fertilizante, evitando descartar a vinhaça nas fontes hídricas, o que acontece na maioria das agroindústrias.

Pela comparação da composição em sólidos voláteis (SV), demanda química de oxigênio (DQO) e pH das amostras coletadas nas duas destilarias de cachaça e de etanol, verifica-se que os valores encontrados para a vinhaça *in natura* são diferentes, principalmente para a DQO, indicando que a vinhaça de destilaria de etanol, com uma carga de DQO equivalente a 4,5 vezes maior do que a DQO da destilaria de cachaça, é mais indicada para produção de biogás, uma vez que estes dois parâmetros (DQO e biogás) são diretamente proporcionais. Quanto maior a concentração de DQO da amostra, maior é a produção de gás.

Os dados encontrados na análise das amostras digeridas das duas destilarias indicam uma biodegradação da amostra com relação a DQO e ao pH, com valores que permitem concluir que o biofertilizante pode ser descartado no ambiente sem causar degradação ou ser usado na fertirrigação de acordo com a necessidade das culturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abib, F. R. (2014) Tecnologia de Produção de Bioenergia II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia; Santa Maria de Pelotas; Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria. Rede e-Tec Brasil. 79 p. Rio Grande do Sul, RS.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2002) Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 1ª edição. Parte I. Fontes Renováveis. 199 p. Brasília, DF.

Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2009) Biomassa. Atlas de Energia Elétrica no Brasil. Parte II. Capítulo 4. 12 p. 63 – 74. Brasília, DF.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2011) Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural (SRP). Boletim mensal. 8 p. Brasília, DF.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – NBR 15213 (2008) Gás Natural e outros combustíveis gasosos. Cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe a partir da composição. 44 p. Rio de Janeiro, RJ.

Almança, R. A. (1994) Avaliação do uso da vinhaça da cana-de-açúcar na geração de energia elétrica: Estudo de caso. Dissertação (Mestrado em Programa Interunidades em Energia). 144p. Instituto de Física. Escola Politécnica. Faculdade de Economia e Administração. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

Alves, B. J. R. (2006) Busca da Mitigação da Produção de Óxido Nitroso em Sistemas Agrícolas: Avaliação de Práticas Usadas na Produção de Grãos do Sul do País. In: Alves, B. J. R.; Urquiaga, S.; Aita, C.; Boddey, R. M.; Jantalia, C. P.; Camargo, F.A.O. em Manejo dos Sistemas Agrícolas: Impacto no Sequestro de Carbono e nas Emissões de GEE. Genese. p. 81-108. Porto Alegre, RS.

Amaral, C. M. C. do.; Amaral, L. A. do.; Lucas Junior, J.; Nascimento, A. A. do.; Ferreira, D. de S.; Machado, M. R. F. (2004) Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. *Ciência Rural*. v. 34, n. 6, p. 1897-1902. Santa Maria. Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, SP.

Aquino, S.F., Chernicharo, C.A.L., Foresti, E., Santos, M. de L.F. dos., Monteggia, L. (2007) Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em lodos anaeróbios. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. V. 12. n.2. Rio de Janeiro, RJ.

American Public Health Association (APHA, 2012). Standard Methods. Chemical Oxygen Demand (COD)–Closed Refluxed, Colorimetric Method, 5220 D, 22<sup>nd</sup> ed. p. 17-18. Washington. USA.

Balmant, W. (2009) Concepção, Construção e operação de um biodigestor e modelagem matemática da biodigestão anaeróbica. Dissertação (Mestrado em Processos Térmicos e Químicos). Engenharia e Ciências de Materiais. UFPR. Paraná, PR.

Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social e Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (BNDES/CGEE, 2008) Bioetanol de Cana-de-açúcar, Energia para o Desenvolvimento Sustentável. 316 p. Rio de Janeiro, RJ.

Bley Junior, C.; Libânio, J. C.; Galinkin, M.; Oliveira, M.M. (2009). Agroenergia da Biomassa Residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais. 2<sup>a</sup> ed. revisada. Technopolitik editora. 140 p. Foz do Iguaçu/Brasília.

Bohrz, G. I. (2010) Geração de Metano em Lagoa Anaerobia: um Estudo de caso em Abatedouro de Bovinos. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria, RS.

Braile, P. M., Cavalcanti, J. E. W. A. (1993) Manual de tratamento de Águas Residuárias e Industriais. CETESB. 764 p. São Paulo, SP.

Bressan Filho, A. (2011) A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-açúcar no Brasil. Análise do Desenvolvimento da Safra 2009-2010. 160 p. Diretoria de Política Agrícola e Informações. Superintendência de Informações do Agronegócio. Companhia Nacional de abastecimento (CONAB). Brasília, DF.

Butler, J. H; Montzka, S. A. (2014) The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI). National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). 10 p. Departamento de Comércio. Boulder, USA.

Cabello, P. E., Scognamiglio, F. P., Terán, F. J. C. (2009) Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leiteo fluidizado. *Engenharia Ambiental*. v. 6, n.1, p. 321-338. Presidente Prudente, SP.

Campos, A.T. de. (1997) Análise da viabilidade da reciclagem de dejetos de bovinos com tratamento biológico, em sistema intensivo de produção de leite. Tese (Doutorado em Agronomia/Engenharia na Agricultura). 141p. Faculdade de Ciências Agrônomicas. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, SP.

CAMPOS, J.R. (1999) Tratamento de Esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. 464 p. Associação Brasileira de Engenharia sanitária e Ambiental (ABES). Projeto PROSAB. Rio de Janeiro, RJ.

Carbogás. (2008) Produção de CO<sub>2</sub> de grau alimentar. Disponível em: <http://www.carbogas.ind.br>. Acessado em 10/05/2015.

Castro, P; Huber, M. E. (2012) Biologia Marinha. 8ª edição. Editora Artmed (McGraw Hill). 460p. Porto Alegre, RS.

Cavalcante, S. L.; Nunes, R. R. (2003) Avaliação dos Parâmetros Derivados do Eletroencefalograma durante Administração de Diferentes Concentrações de Óxido Nitroso. Revista Brasileira de Anestesiologia. Vol. 53. Nº 1. p. 1-8. Capinas, SP.

Cavalcante, L. F.; Vieira, M. da S.; Santos, A. F. dos.; Oliveira, W. M. de.; Nascimento, J. A. M. do. (2010) Água salina e esterco bovino líquido na formação de mudas de goiabeira cultivar paluma. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 32, n. 1, p. 251-261. Jaboticabal, SP.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. (2009) Relatório Final do Contrato de Gestão. MCT – CGEE. Brasília 117 p. 1. Relatório de Atividade - Brasil. 2. Relatório de Gestão – Brasil. I.

Chernicharo, C. A. de L. (2007) Reatores Anaeróbios. In: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2ª Ed. v. 5. 379 p. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG.

Coelho, S. T.; Velázquez, S. M. S. G.; Martins, O. S.; Abreu, F. C. de. (2006). A conversão da fonte renovável biogás em energia. 11 p. V Congresso Brasileiro de Planejamento Energético. Brasília, DF.

Colatto, L., Langer, M. (2011) Biodigestor – resíduo sólido pecuário para produção de energia. *Unoeste& Ciência – ACT*. Joaçaba, v.2, n. 2, p.119-128.

Coldebella, A. (2006) Viabilidade do uso do biogás da bovinocultura e suinocultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais. Dissertação. 2006. 73 f. (Mestrado em Engenharia Agrícola). Engenharia de Sistemas Agroindustriais. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR.

Comastri Filho, J. A. (1981) Biogás: independência energética do Patanal Mato-grossense. Circular Técnica nº. 9. 53 p. Empresa de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Corumbá, MS.

Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG, 2012). Alternativas Energéticas: uma visão Cemig. 1. Fonte alternativa de energia. 2. Energia. 3. Energia Solar Como fonte energética. Belo Horizonte, MG.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014). Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. 4º Levantamento. p.1-14. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA)/Ministério de Minas e Energia (MME)/Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Brasília, DF. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acessado em 22/12/2014.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB). (1993) Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. 764 p. São Paulo, SP.

Conti, J.; Holtberg, P. (2011) Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2009, 86 p. U. S. Energy Information Administration. Department of Energy. Washington, DC 20585.

Corazza, R. I. (1999) Reflexões sobre o papel das Políticas Ambientais e de Ciência e Tecnologia na modelagem de opções produtivas mais limpas numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre o problema da disposição da vinhaça. 163p. Tese (Doutorado em Política Científica e Tecnológica). Instituto de Geociências da Unicamp. Campinas, SP.

Cordaro, V. M.; Totti, P.; Pecora, V. (2010) Manual para Aproveitamento de Biogás. Vol. 1. Aterros Sanitários. ICLEI: Governos Locais para a Sustentabilidade. Secretaria para América Latina e caribe (LACS). 82 p. São Paulo, SP.

Costa, D. F. da. (2006) Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás do Tratamento de Esgoto. Dissertação (Mestrado em Energia). 194 p. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Costa, J. B. da. (2010) Produção Biotecnológica de Hidrogênio, etanol e outros produtos a partir de glicerol da reação de formação de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Química). 84 f. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

Craveiro, A. M. (1982) Considerações sobre projetos de plantas de biodigestores. Digestão anaeróbica e aspectos teóricos e práticos. Instituto de Pesquisas Tecnológica. 39 p. São Paulo, SP.

Dabdoub, M. J., Brozel, J. L., Rampin, M.A. (2009) Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Departamento de Química. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo. *Química Nova*. v. 32, n. 3, 776-792. Ribeirão Preto, SP.

Dharmadi, Y., Murarka, A., Gonzalez, R. (2006) *Anaerobic Fermentation of Glycerol by Escherichia coli: A New Platform for Metabolic Engineering*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 94, p. 821 – 829.

Das, D.; Veziroglu, T. N. (2001) Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*. p. 13-28.

Da Rosa, S. E. S.; Garcia, J. L. F. (2009) O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. Revista BNDES. n. 32. p. 117 – 156. 39 p.

Davidson, E. A; Schimel, J. P. (1995) Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide and methane. In: P.A. Matson and R. L. Harris (Eds.) Biogênico Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water. p. 327-357. Oxford, Blackweell Science.

Diniz, K. M. (2010) Subsídios para a Gestão dos Planos de Aplicação de Vinhaça (PAV): um estudo de caso da região de Piracicaba. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). 104p. Escola de Economia de São Paulo. FGV. São Paulo, SP.

Eindhoven University of Technology (2008). Disponível em: <<http://www.tue.nl/en>> Acessado em 13/09/2012.

Elia Neto, A; Nakhodo, T. (1995) Caracterização físico-química da vinhaça. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar. 26 p. Piracicaba, SP.

ELIA NETO, A. (2005) Captação e uso de água no processamento da cana-de-açúcar. In: MACEDO, I. C. (org.). A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade. Única. São Paulo, SP.

ELIA NETO, A. (2013) Gestão dos Recursos Hídricos na Agroindústria Canavieira. 13 p. ÚNICA. São Paulo, SP.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2006). Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011/Ministério de agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia, 2ª edição revisada. Embrapa Informação Tecnológica, 110 p. Brasília, DF.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013) Balanço Energético Nacional 2013. Relatório Síntese, ano base 2012. 55 p. Rio de Janeiro, RJ.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2014) Balanço Energético Nacional 2014 Relatório Síntese, ano base 2013. 54 p. Rio de Janeiro, RJ.

Environmental Protection Agency (EPA, 2010). Aire y Radiación. Disponível em <http://epa.gov/climatechange/emissions/co2.htm>. Acessado em 29/03/2015.

Environmental Protection Agency (EPA, 2013). Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources. Office of Atmospheric Programs. Pennsylvania Ave. Washington, USA. DC 20460.

Exxon Mobil (2014) Panorama Energético: Perspectivas para 2040 – Destaques, 20 p. Disponível em: <http://exxonmobil.com.br/Brazil-Portuguese/PA/Files>. Acessado em 15/04/2015.



Flanner, M. G.; C.S.Zender, J.T. Randerson; P.J. Rasch. (2007) Present-day Climate Forcing and Response from Black Carbon in Snow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. V. 112. 1984-2012. Issue D11. Abstract.

Flotech Greenlane Biogás Upgrading. Disponível em <<http://www.flotech.com/biogás.htm>> Acessado em 13/09/2012.

França Junior, A.T. de. (2008) Análise do Aproveitamento Energético do Biogás Produzido numa Estação de Tratamento de Esgoto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 147 p. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, SP.

Frare, L. M.; Gimenes, M. L.; Pereira, N. C. (2009) Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.14 n.2, p.167-172. Maringá, PR.

Freire, W. J., Cortez, L. A. B. (2000) Vinhaça de cana-de-açúcar. *Editora Agropecuária*, Guaíba. 203 p. Guaíba, RS.

Gallo, L. A.; Bassos, L. C. (2013) Metabolismo do Nitrogênio e Ciclo do Nitrogênio. 67p. Disponível em: <<http://docentes.esalq.usp.br/luagallos/nitrogenio.htm>> Acessado em 28/11/2014.

Gloria, N. A. (1975) Utilização agrícola da vinhaça. *Brasil Açucareiro*. Rio de Janeiro. v. 86, n.5, p. 11-17.

González-Pajuelo, M., Andrade, J. C., Vasconcelos, I. (2004) Production of 1,3-propanediol by *Clostridium butyricum*-VPI 3266 using a synthetic medium and raw glycerol. *J. Ind. Microbial Biotech.* 31, 442-446.

Granato, E. F. (2003) Geração de Energia através da Biodigestão Anaeróbia da vinhaça. 139p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Industrial. Universidade Estadual Paulista. Bauru. São Paulo.

Haloua, F.; Ponsard, J.N.; Lartigue, G.; Hay, B.; Villermaux, C.; Foulon, E.; Zaréa, M. (2012) Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas. *International Journal of Thermal Sciences* 55. 40-47. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/ijts](http://www.elsevier.com/locate/ijts)>. Acessado em 25/11/2014.

Hardoim, P. C.; Gonçalves, A. D. M. A (2000) Avaliação do potencial do emprego do biogás nos equipamentos utilizados em sistemas de produção de leite. In: Encontro de Energia no Meio Rural. n. 3. Campinas, SP. Disponível em: <http://scielo.br>.

Hidrus Tecnologia Ambiental Ltda (2009). Reator Anaeróbio (UASB). Campo Grande, MS. Disponível em <<http://www.hidrusbrasil.com.br>> acessado em 15/01/2015.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2009) *Pesquisa Trimestral do Leite*. Disponível em <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/acervo/acervo2.asp?e=v&p=L&z=t&o=24>>. Acessado em: 05/09/2012.

*International Energy Agency (IEA, 2011). CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion Highlights. IEA Statistics. 134 p.*

*Intergovernment Panel on Climate Changes (IPCC, 2007). Mudança Climática 2007: a Base da Ciência Física. Resumo para os Elaboradores de Política. Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática. 42 p.*

*Intergovernment Panel on Climate Changes (IPCC, 2011) Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Disponível em: <<http://www.ipcc-wg3.de/publications/special-reports>>. Acessado em 05/06/2012.*

*Intergovernment Panel on Climate Changes (IPCC, 2013) Mudança Climática 2013: a Base da Ciência Física. Resumo para os Elaboradores de Política. Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quinto Relatório de Avaliação (AR5) do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática. 33 p.*

Jantalia, C. P.; Zotarelli, L.; Santos, H. P.; Torres, E.; Urquiaga, S.; Boddey, R. M.; Alves, B. J. R. (2006) Busca da Mitigação da Produção de Óxido Nitroso em Sistemas Agrícolas: Avaliação de Práticas Usadas na Produção de Grãos do Sul do País. In: Alves, B. J. R.; Urquiaga, S.; Aita, C.; Boddey, R. M.; Jantalia, C. P.; Camargo, F.A.O. em Manejo dos Sistemas Agrícolas: Impacto no Sequestro de Carbono e nas Emissões de GEE. Genese. p. 81-108. Porto Alegre, RS.

José, H. J. (2004) Combustão e Combustíveis: Apostila de Química Tecnológica Geral. 73 p. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, SC.

Koneswaran, G.; Nierenberg, D. (2008) Global Farm Animal Production and Global Warming: Impacting and Mitigating Climate Change. Environmental Health Perspectives. 2008. v.116. 578-582. Rockville Pike, Bethesda MD, 20894. USA.

Kunz, A. e Sulzbach, A. (2007) Kit Biogás Portátil para análise de concentração de gás metano, amônia e gás sulfídrico em biogás. Embrapa Suínos e Aves. 2 p. Concórdia, SC.

Kuroki, V.; Almeida, L. F.; Novaes, A.P.; Magnoni, Júnior, L.; Gueira, A. R. A.; Souza, G. B.; Silva, W. T. L. (2009) Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio visando à aplicação como fertilizante orgânico. In: I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais, 2009. Florianópolis, SC. Disponível em: <http://www.sbera.org.br> Acessado em 20/06/2015.

Lamonica, H. M. (2006) Potencial de geração de excedentes de energia elétrica a partir da biodigestão da vinhaça. Apresentado no “VI Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural – Agrener 2006”, Nipe, Unicamp. Campinas, SP.

Larrahondo, J. E., Morales, A. A., Victoria, M. H., Jaramillo, A. (2000) Carta-Trimestral – *Cenicana*. v. 22; n. 3. p. 5–6.

Lemos, E. G. M.; Stradiotto, N. R. (2012) Biomassa para Bioenergia. Bioenergia, Desenvolvimento, Pesquisa e Inovação. Parte I. p. 14 -34. Editora Cultura Acadêmica, UNESP. São Paulo, SP.

Lettinga, G., Hulsh of Pol, L. W., Zeeman, G. (1996) Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture Notes. Wageningen Agricultural University.

Lima, A. G. G. (2005) Curso de Geração de Energia Elétrica. Geração Térmica. Poder Calorífico. Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Disponível em:  
<<http://www.sntoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>> Acessado em 21/11/2014.

Lucas Jr, J. de. (1987) Estudo comparativo de biodigestores modelo Indiano e Chinês. 114f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrárias. Universidade Estadual Paulista, Botucatu. São Paulo.

Ludovice, M.T. (1997) Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

Luz, P.H. de C. (2005) Novas tecnologias no uso da Vinhaça e alguns Aspectos Legais. 53p. II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-açúcar. Faculdade de Zootecnia e Engenharia Agrônômica (FZEA/USP). Pirassununga, SP.

Macedo, I.C.; Leal, M.R.L.V.; Silva, J.E.A.R. (2004) Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e uso do etanol no Brasil. 37 p. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo. SP.

Macedo, I. C. (2005) A energia da cana-de-açúcar: Doze estudos sobre agroindústria da cana-de-açúcar e a sua sustentabilidade. União das Indústrias Canavieiras do Estado de São Paulo (UNICA). 148 p. São Paulo, SP.

Madari, B.E.; Costa, A.R.da.; Jantalia, C.P.; Machado, P.L.O. de A.; Cunha, M. B.da.; Martins, D.R.; Santos, J.H.G.dos.; Alves, B.J.R. (2007) Fator de Emissão de Oxído Nitroso (N<sub>2</sub>O) para a Fertilização com N na Cultura do Fejoeiro Comum Irrigado no Cerrado. Comunicado Técnico 144. 4 p. Embrapa, Goiás, GO.

Marques, M. O. (2006) Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: Segato, S. V.; Pinto, A. S.; Jendiroba, E.; Nóbrega, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Editorial. p.369-375. Piracicaba, SP.

Martins, C. A.; Ferreira, M. A. (2010) Considerações sobre a Formação de NO<sub>x</sub> na Combustão. Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. 11 p. Campina Grande, Pb.

Martins, O. S. (2009) Aproveitamento da Biomassa para a Geração de Energia Elétrica. 1º Seminário sobre a Utilização de Energias Renováveis para Eletrificação Rural do Norte e Nordeste do Brasil. Centro Nacional de Referência em Biomassa – CENBIO. Brasília, DF.

Massotti, Z. (2010) Viabilidade Técnica e Econômica do biogás a nível de propriedade. Epagri - Concórdia, SC. Disponível em: <[http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/pdf\\_doc/10-massotti.pdf](http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/pdf_doc/10-massotti.pdf)> Acessado em 15/08/2012.

Medal membrane systems for Biogas/Landfillgas, Air Liquide. Disponível em: <[www.medal.airliquide.com](http://www.medal.airliquide.com)> Acessado em: 13/09/2012.

Medeiros, M. A. C de; Vendemiatti, J. A. de Souza; Dragoni Sobrinho, G; Albuquerque, A. F. de. (2006) Apostila de Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II. Universidade Estadual de Campinas. Centro Superior de Educação tecnológica. Tecnologia Ambiental. 46 p. Limeira, SP.

Menezes, C. R. de; Silva, I. S.; Durrant, L. R. (2009) Bagaço de Cana-de-açúcar: Fonte para Produção de Enzimas Ligninocelulolíticas. Estudos Tecnológicos. Vol. 5, n.1. p 68-78.11 p.Faculdade de Engenharia de Alimentos. Unicamp. Campinas, SP.

Mehta, P. (2010) Science behind Acid Rain: Analysis of Its Impacts and Advantages on Life and Heritage Structures. 10 p. 123 a 132. South Asian Journal of Tourism and Heritage. Vol. 3, n. 2. Jodhpur, Índia.

Meurer, F. M.; Barbosa, C.; Zanetti, P.da C.; Munhoz, R. E. F. (2008) Avaliação do uso de Bagaço de Cana-de-açúcar como Substrato no Cultivo de Mudanças de Orquídeas. SaBios. Revista Saude e Biologia. Vol. 3, n. 2. p 45-50. 8 p. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, PR.

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI, 2010). Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas por Fontes e Remoções por Sumidouros de Gases de Efeito Estufa não Controlados pelo Protocolo de Montreal - Parte II da Segunda Comunicação Nacional do Brasil. 81 p. Brasília, DF.

Ministério de Minas e Energia. (2012) Boletim mensal dos combustíveis renováveis. Edição nº 54. 26 p. Brasília, DF

Monteiro Neto, A. de Q. (2008) Álcool combustível. *Série Indústria em Perspectiva*. Brasília, DF.

Moreira, J. R.; Coelho, S. T.; Velázquez, S. M. S. G.; Silva, O. C.; Pecora, V.; Abreu, F. C. (2006) Sewage biogas, Production and Electric Energy Generation. In: Rio Oil e Gas Expo and Conference. IBP. p. 1489. Rio de Janeiro, RJ.

Moura, J. P. de. (2012) Estudo de Casos das Rotas Tecnológicas para Produção de Biogás e da Influência da Composição Química de Dejetos de Matrizes Suínas na Qualidade do Biogás Gerada por Biodigestor. Tese (Doutorado em Engenharia

Mecânica). 122 p. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE.

Mussa, M. (2003) A Global Growth Rebound: How Strong for How Long? Institute for International Economics. 15 p. Disponível em: <[www.iie.com/publications/papers/mussa0903.pdf](http://www.iie.com/publications/papers/mussa0903.pdf)>. Acessado em 29/10/2014)

Neves, V.L.V. (2010) Construção de biodigestor para produção de biogás a partir da fermentação de esterco bovino. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba. Curso de Tecnologia em Biocombustíveis. Araçatuba, SP.

Obert, E. F. (1971) Motores de Combustão Interna. 618 p.. Ed. *Globo*. Porto Alegre, RS.

Oliver, A. de P. M.; Souza Neto, A. de A.; Quadros, D. G. de.; Valadares R. E. (2008) Manual de Treinamento em Biodigestão – Energia e Desenvolvimento. 23p. 2ª ed. Instituto Winrock Internacional, Salvador, BA.

Orrico Junior, M.A.P., Orrico, A. C. A., Lucas Junior, J. (2011) Produção Animal e o meio Ambiente: uma Comparação entre Potencial de Emissão de Metano dos dejetos e a quantidade de alimento produzido. *Engenharia Agrícola*. v. 31, n. 2, p 339-410. Jaboticabal, SP.

Ortolani, A. F. (1986) Bateria de mini-biodigestores: Estudo, Projeto, Construção e desempenho. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 15. Anais... p.229-239. São Paulo, SP.

Pacheco, T. F. (2011) Produção de Etanol: Primeira ou Segunda Geração? *Embrapa Agroenergia*. Circular Técnico n. 4. Brasília, DF.

Peçanha, C. R. A. (2014) Química e Chuva Ácida: Entendendo os Conceitos para Compreender o fenômeno (Apostila). 91 p. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia. Duque de Caxias. Rio de Janeiro, RJ.

Pecora, V.; Figueiredo, N. J. V.; Velázquez, S. M. S. G.; Coelho, S. T. (2008) Potencial de Geração de Energia Elétrica e Iluminação a Gás por meio do Aproveitamento de Biogás Proveniente de Aterro Sanitário. 7 p. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

Perdomo, C.C. (1999) Suinocultura e meio ambiente. In: Workshop: *Mudanças Climáticas Globais e a Agropecuária Brasileira*. n.1. 43 p. Campinas, SP.

Pereira, M. A. L. (2009). Estudo do Desenvolvimento da Integração de Microcogeração em Portugal, Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores). 72 p. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, Port.

Pereira, R. H. (2005) Geração Distribuída de Energia Elétrica Aplicação de Motores Bicompostível Diesel/Gás Natural. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em *Petróleo e Gás*. Salvador, BA.

Pian, L. B.; Schirmer, W. N.; Balbinot, R.; Danczuk, M. (2009) Determinação da Linha de Base e Adicionalidade de um Projeto de MDL a partir da Emissão de Poluentes Utilizando Diferentes Combustíveis. *Estudos Tecnológicos*, v. 5, n. 3, p. 270-283. São Leopoldo, RS.

Pinheiro, R. S., Mendes, J. S., Silva, J. S., Ferreira, A. L. O. (2009) Estudo da produção microbiana de álcool utilizando glicerol como substrato. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, CE.

Pinto, C. P. (1999) Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). 145p. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

Prati, L. (2010) Geração de Energia Elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores. Monografia em Engenharia Elétrica. 82 p. Universidade Federal do Paraná. Paraná, PR.

Price, E. C.; Cheremisinoff, P. N. (1981) *Biogas: Production and Utilization*. 152 p. New Jersey Institute of Technology. Ann Arbor Science Publishers, Inc. New Jersey, USA.

Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V. V. N. (2000) State of the art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 135-156.

Ramanathan, V; Carmichael, G. (2008) Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geoscience* 1, 221-227. Institution of Oceanography, University of California at San Diego. California 92093-0221, USA.

Ramos, L. A. (2009) Agroindústria de biodiesel a partir de Pinhão manso (*Jatropha curca* L.) no município de Uruaçu-GO. *Boletim Técnico*. Planaltina, DF.

Rego, E. E., Hernández, F. D. M. (2006) Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, econômicos e ambientais de uma opção. Encontro de Energia no Meio Rural. 10 p. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

Revista novaCana.com (2015) A cana-de-açúcar como fonte de energia elétrica. Disponível em: <http://www.novacana.com/estudos/a-cana-de-acucar-como-fonte-de-energia-eletrica-241013/>. Acessado em 17/05/2015.

Ribas, M. M. F. (2006) Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). 198 p. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.

Robertson, G. P. (2004) Abatement of Nitrous Oxide, Methane, and the Other Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases: The Need for a Systems Approach. Pages 493-506

in C. B. Field and M. R. Raupach, ed. *The Global Carbon Cycle*. Island Press, 8p. Washington, DC, USA.

Rossell, C. E. V.; Zainaghi, G. (2008) Produção de Etanol Combustível pela Hidrólise Enzimática. P. 124 – 138. In: *Série Indústria em Perspectiva*. 167 p. Confederação Nacional da Indústria. Brasília, DF.

Salomon, K. R. (2007) Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade. Tese (Doutorado em Conversão de Energia). 219 p. Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, MG.

Santos, I.A., Morais, M.A. (2009) Aproveitamento do biogás para geração de energia elétrica a partir de dejetos de bovinos leiteiros. I Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de animais. Florianópolis, SC.

Santos, I. A. dos; Nogueira, L.A.H. (2012) Estudo Energético do Esterco Bovino: seu valor de substituição e impacto da biodigestão anaeróbia. *Revista Agroambiental*. p. 41 – 49. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, MG.

Santos, J. F. dos. (2008) Fertilização orgânica de batata-doce com esterco bovino e biofertilizante. Tese (Doutorado em Agronomia). 110 p. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal da Paraíba. Areia, PB.

Santos, L. da S. (2010) Digestão anaeróbia da vinhaça e determinação para gerenciamento do processo em tempo real. Dissertação (Mestrado em tecnologias Ambientais). 87 p. Faculdade de Saneamento e recursos Hídricos. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, MS.

Santos, T. M. B. dos. (2001) Balanço Energético e Adequação do uso de Biodigestores em Galpões de Frangos de Corte. Tese (Doutorado em Zootecnia). 168 f. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, SP.

Schneider, V. E., Peresin, D., Trentin, A. C., Bortolin, T. A., Sambuichi, R. H. R. (2011) Resíduos Agrosilvopastoris. Resíduos Orgânicos. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). 269p. Brasília, DF.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE). (2008) Panorama Atual do Mercado de Cachaça Artesanal. Estudos de Mercado SEBRAE/ESPM. 42 p. Brasília, DF.

Silva, M. A. S. da.; Griebeler, N. P.; Borges, L. C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* v.11, n.1, p.108–114. Campina Grande, PB, DEAg/UFCG.

Silva, C. A. B. V. e. (2009) Limpeza e Purificação de Biogás. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 103 p. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Portugal, Port.

Smil, V. (2008) *Energy in Nature and Society. General Energetics of Complex Systems*. 463 p. Massachussettes, U.S.A.

Souza, C.F.; Ferreira, W. P. M.; Lucas Junior, J. de. (2005) Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: considerações sobre a partida. *Revista de Engenharia Agrícola*, vol.25, nº 2. p.530-539, Jaboticabal, SP.

Souza, M. R.; Oliveria, A. A.; Tomé, F. B.; Moreira, F. R. V.; Angelis, L. M. de; Pizetta, E.; Koza, S.; Portofe, L.; Veronezzi, G.; Vendranini, P. M.; Manzano, L. F.; Camargo, M. (2007) Relatório: Termo de Referência –TR8. Geração de Eletricidade a partir de biomassa e biogás. 75 p. São Paulo, SP.

Souza, F. A. F. (2011) Adaptação de lodo sanitário e industrial ao tratamento do vinhoto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Centro de Ciências e Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

Souza, J.T., Foresti, E. (1994) Domestic sewage treatment in a UASBSBR reactor system. III Taller y seminário Latino americano – Tratamiento anaerobio de águas residuais, Montevideo, Uruguai.

Souza, S. N. M., Pereira, W. C., Nogueira, C. E. C. (2004) Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura. *Acta Scientiarum Technology*. v.26, n. 2, p. 127-133. Maringá, PR.

Tauk, S.M. (1987) Efeito de doses cumulativas de vinhaça em algumas propriedades do solo sob cerrado e do solo de culturas de milho e cana-de-açúcar no município de Corumbataí. Tese (Doutorado em Biociências). Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, SP.

Teixeira, F. A.; Pires, A. V.; Nunes, P. V (2007). Bagaço de Cana-de-açúcar na Alimentação de Bovinos. REDVET. *Revista Eletrônica de Veterinária*. Vol. 8, no. 6. 9 p. Universidade estadual do Sul da Bahia (UESB). Itapetinga, BA.

Trzeciak, M. B.; Vinholes, P. da S.A.; Neves, M. B. das; Lima, N. B.; Villela, F. A. (2008) Produção de Biodiesel no Brasil. XVII Congresso de Iniciação Científica e X Encontro de Pós-Graduação. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, RS.

van Haadel, A. (2000) Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 7 p. Rio Grande do Sul, RS.

van Horn, H.H.; Wilkie, A C.; Powers, W.J.; Nordstedt, R. A. (1994) Components of dairy manure management systems. *Journal Dairy Science*, v.77(7) p.2008-30, 1994.

Viana, M. B. (2011) Produção de biogás a partir do glicerol oriundo do biodiesel, Dissertação (Mestrado em Ciências). 113 f. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de Engenharia de São Paulo. São Carlos, SP.



Vitali, V.M. (1995) Cultivo de fungo do gênero *aspergillus* em vinhaça da produção de etanol a partir do caldo da cana e de resíduos cítricos. 1995. Dissertação (Mestrado). 100 f. Instituto de Biociências. Universidade Paulista Júlio de Mesquita. Rio Claro, SP.

von Sperling, M. (1997) Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados. UFMG/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 196 p. Belo Horizonte, MG.

Wilkie, A. C.; Riedesel, K. J.; Owens, J. M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass & Bioenergy*. p. 63–102. Soil and Water Science Department, PO Box 110960. 40 p. University of Florida, Gainesville, FL, USA

Wilkinson, A. (2011) Anaerobic Digestion of Corn Ethanol Thin Stillage for Biogas Production in Batch and by Down-flow Fixed Film Reactor. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Engenharia Ambiental). 163 f. Ottawa-Carleton Institute for Environmental Engineering. Departamento de Engenharia Civil. Universidade de Ottawa. Canadá.

World Energy Council (WEC). 2007. Disponível em: <[www.worldenergy.org](http://www.worldenergy.org)>. Acessado em 13/09/2012.

## APENDICE

Tabela 17 A- Produção acumulada de biogás, (L dia<sup>-1</sup>), considerando-se a capacidade do gasômetro de 67 L. O CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> são indicados em porcentagem

Data	R1	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R2	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R3	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R4	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R5	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
20/6/13	33			35			36			38			40		
21/6/13	34			36			38			42			44		
22/6/13	36			39			41			44			46		
23/6/13	<b>38</b>	<b>12</b>	<b>33</b>	<b>41</b>	<b>18</b>	<b>36</b>	<b>44</b>	<b>15</b>	<b>23</b>	<b>46</b>	<b>25</b>	<b>21</b>	<b>47</b>	<b>20</b>	<b>23</b>
24/6/13	40			43			45			47			49		
25/6/13	42			44			46			48			50		
26/6/13	44			46			47			50			51		
27/6/13	45			47			49			51			52		
28/6/13	<b>47</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>49</b>	<b>29</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>32</b>	<b>30</b>	<b>52</b>	<b>43</b>	<b>40</b>	<b>54</b>	<b>32</b>	<b>28</b>
29/6/13	49			52			53			55			56		
30/6/13	54			54			56			57			58		
01/7/13	55			56			58			59			60		
02/7/13	57			57			59			61			62		
03/7/13	60			60			63			63			65		
04/7/13	<b>62</b>			62			64			66			67		
05/7/13	64	<b>47</b>	<b>15</b>	<b>64</b>	<b>51</b>	<b>10</b>	<b>66</b>	<b>46</b>	<b>15</b>	<b>67</b>	<b>52</b>	<b>16</b>	<b>68</b>	<b>50</b>	<b>16</b>
06/7/13	66			66			67			69			70		
07/7/13	69			68			69			71			73		
08/7/13	70			70			72			74			75		
09/7/13	73			73			75			76			77		
10/7/13	75			75			76			78			79		
11/7/13	<b>76</b>			77			78			80			82		
13/7/13	79			80			81			83			85		
14/7/13	80			82			84			85			86		
15/7/13	82	<b>48</b>	<b>15</b>	<b>84</b>	<b>52</b>	<b>13</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>15</b>	<b>86</b>	<b>53</b>	<b>16</b>	<b>87</b>	<b>52</b>	<b>17</b>
16/7/13	83			85			86			88			89		

17/7/13	84			86			88			89			90		
18/7/13	85			87			89			91			92		
19/7/13	86			88			90			92			93		
20/7/13	87			90			91			93			94		
21/7/13	89			91			92			94			95		
22/7/13	91			93			94			95			96		
23/7/13	92			94			95			96			97		
24/7/13	94			96			97			98			99		
25/7/13	<b>96</b>			97			98			100			101		
26/7/13	97	<b>49</b>	<b>17</b>	<b>99</b>	<b>53</b>	<b>15</b>	<b>100</b>	<b>53</b>	<b>15</b>	<b>102</b>	<b>55</b>	<b>11</b>	<b>103</b>	<b>53</b>	<b>10</b>
27/7/13	98			101			102			104			105		
27/7/13	100			103			104			106			107		
29/7/13	102			105			106			108			109		
30/7/13	102			107			109			110			111		
31/7/13	107			109			111			113			114		
01/8/13	109			110			112			114			115		
03/8/13	110	<b>52</b>	<b>16</b>	<b>113</b>	<b>55</b>	<b>15</b>	<b>115</b>	<b>54</b>	<b>16</b>	<b>116</b>	<b>58</b>	<b>11</b>	<b>117</b>	<b>56</b>	<b>11</b>
04/8/13	110			113			115			116			117		
05/8/13	110			113			115			116			117		

Tabela 17B – Produção acumulada de biogás, (L dia<sup>-1</sup>), considerando-se a capacidade do gasômetro de 67 L. O CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> são indicados em porcentagem

Data	R1	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R2	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R3	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R4	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R5	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
9/8/13															
10/8/13															
11/8/13	33			34			34			37			38		
12/8/13	39			39			40			41			42		
13/8/13	46			47			47			48			50		
14/8/13	49			50			54			57			62		
15/8/13	54			56			57			60			64		
16/8/13	59	<b>21</b>	<b>39</b>	61	<b>29</b>	<b>50</b>	64	<b>22</b>	<b>43</b>	66	<b>23</b>	<b>40</b>	68	<b>23</b>	<b>25</b>
17/8/13	63			65			66			68			69		
18/8/13	65			66			67			69			70		
19/8/13	67			68			69			71			72		
20/8/13	68			69			70			73			74		
21/8/13	69			71			72			75			77		
22/8/13	70			74			75			77			80		
23/8/13	74			77			78			80			83		
24/8/13	76	<b>48</b>	<b>16</b>	79	<b>50</b>	<b>11</b>	80	<b>40</b>	<b>15</b>	83	<b>41</b>	<b>16</b>	85	<b>43</b>	<b>16</b>
25/8/13	78			82			84			87			88		
26/8/13	80			84			87			90			92		
27/8/13	82			87			89			93			94		
28/8/13	85			89			91			95			96		
29/8/13	87			92			94			96			98		

30/8/13	89	<b>49</b>	<b>15</b>	94	<b>54</b>	<b>15</b>	96	<b>48</b>	<b>13</b>	99	<b>53</b>	<b>11</b>	100	<b>52</b>	<b>12</b>
31/8/13	91			97			99			101			104		
01/9/13	94			100			101			104			106		
02/9/13	96			102			104			106			108		
03/9/13	98			104			107			109			110		
04/9/13	101			106			108			110			112		
05/9/13	104	<b>53</b>	<b>13</b>	108	<b>54</b>	<b>13</b>	110	<b>54</b>	<b>14</b>	113	<b>55</b>	<b>11</b>	114	<b>54</b>	<b>12</b>
06/9/13	106			110			112			114			117		
07/9/13	109			112			115			117			119		
08/9/13	110			114			117			120			122		
09/9/13	112			115			119			122			124		
10/9/13	114			117			120			124			126		
11/9/13	115	<b>54</b>	<b>13</b>	119	<b>55</b>	<b>11</b>	123	<b>55</b>	<b>13</b>	126	<b>57</b>	<b>11</b>	128	<b>56</b>	<b>12</b>
12/9/13	115			121			124			127			130		
13/9/13	116			123			126			128			130		
14/9/13	117			124			126			128			131		
15/9/13	118			123			126			128			132		
16/9/13	118			123			127			128			132		
17/9/13	118	57	13	123	59	12	127	56		128	62	11	131	60	12

Tabela 17C – Produção acumulada de biogás, (L dia<sup>-1</sup>), considerando-se a capacidade do gasômetro de 67 L. O CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> são indicados em porcentagem

Data	R1	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R2	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R3	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R4	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R5	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
26/9/13															
27/9/13	32			34			36			38			40		
28/9/13	38			40			42			44			47		
29/9/13	43			45			46			48			52		
30/9/13	50			52			53			55			58		
1/10/13	61			63			64			65			67		
2/10/13	67	<b>20</b>	<b>40</b>	69	<b>29</b>	<b>50</b>	70	<b>20</b>	<b>43</b>	72	<b>23</b>	<b>40</b>	74	<b>24</b>	<b>24</b>
3/10/13	70			72			74			77			79		
4/10/13	72			75			76			79			85		
5/10/13	74			77			79			81			87		
6/10/13	77			79			81			83			89		
7/10/13	80			82			84			86			91		
8/10/13	82			84			87			89			93		
9/10/13	84			86			89			92			96		
10/10/13	86	<b>48</b>	<b>16</b>	89	<b>51</b>	<b>10</b>	91	<b>41</b>	<b>15</b>	94	<b>43</b>	<b>16</b>	98	<b>40</b>	<b>22</b>
11/10/13	88			91			93			96			100		
12/10/13	90			93			95			98			102		
13/10/13	92			95			97			100			104		
14/10/13	93			97			99			102			106		
15/10/13	94			99			102			104			108		
16/10/13	96			100			103			106			110		
17/10/13	98			101			105			108			112		
18/10/13	100			103			106			110			114		
19/10/13	102	<b>50</b>	<b>16</b>	104	<b>53</b>	<b>14</b>	108	<b>48</b>	<b>14</b>	112	<b>53</b>	<b>13</b>	115	<b>52</b>	<b>14</b>
20/10/13	104			106			109			113			116		
21/10/13	106			108			110			115			118		
22/10/13	107			110			112			116			119		

23/10/13	109			112			114			117			121		
24/10/13	112			114			116			119			122		
25/10/13	114			116			118			120			124		
26/10/13	116	<b>54</b>	<b>13</b>	118	<b>54</b>	<b>13</b>	120	<b>54</b>	<b>15</b>	122	<b>57</b>	<b>13</b>	125	<b>54</b>	<b>12</b>
27/10/13	117			120			121			124			126		
28/10/13	119			121			123			125			128		
29/10/13	120			123			124			126			130		
30/10/13	121			125			126			128			130		
31/10/13	122	<b>54</b>	<b>13</b>	126	<b>55</b>	<b>11</b>	127	<b>56</b>	<b>13</b>	129	<b>58</b>	<b>12</b>	131	<b>56</b>	<b>13</b>
01/11/13	123			127			128			130			132		
02/11/13	124			128			129			131			133		
03/11/13	125			129			130			132			134		
04/11/13	126			130			131			133			135		
05/11/13	127			131			132			134			136		
06/11/13	128			132			133			135			137		
07/11/13	128	<b>55</b>	<b>12</b>	133	<b>56</b>	<b>12</b>	134	<b>55</b>	<b>13</b>	136	<b>58</b>	<b>12</b>	138	<b>57</b>	<b>12</b>

Tabela 17D – Produção acumulada de biogás, (L dia<sup>-1</sup>), considerando-se a capacidade do gasômetro de 67 L. O CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> são indicados em porcentagem

Data	R1	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R2	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R3	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R4	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	R5	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
19/11/13															
20/11/13	32			34			36			38			40		
21/11/13	38			40			42			44			47		
22/11/13	43			45			46			48			52		
23/11/13	50			52			53			55			58		
24/11/13	61			63			64			65			67		
25/11/13	67	<b>18</b>	<b>37</b>	69	<b>25</b>	<b>45</b>	70	<b>22</b>	<b>37</b>	72	<b>24</b>	<b>34</b>	74	<b>22</b>	<b>24</b>
26/11/13	70			72			74			77			79		
27/11/13	72			75			76			79			85		
28/11/13	74			77			79			81			87		
29/11/13	77			79			81			83			89		
30/11/13	80			82			84			86			91		
01/12/13	82			84			87			89			93		
02/12/13	84			86			89			92			96		
03/12/13	86	<b>34</b>	<b>28</b>	89	<b>43</b>	<b>20</b>	91	<b>36</b>	<b>22</b>	94	<b>43</b>	<b>28</b>	98	<b>41</b>	<b>16</b>
04/12/13	88			91			93			96			100		
05/12/13	90			93			95			98			102		
06/12/13	92			95			97			100			104		
07/12/13	93			97			99			102			106		
08/12/13	94			99			102			104			108		
09/12/13	96			100			103			106			110		
10/12/13	98			101			105			108			112		
11/12/13	100			103			106			110			114		
12/12/13	102	<b>49</b>	<b>15</b>	104	<b>53</b>	<b>15</b>	108	<b>48</b>	<b>14</b>	112	<b>53</b>	<b>12</b>	115	<b>51</b>	<b>14</b>
13/12/13	104			106			109			113			116		
14/12/13	106			108			110			115			118		
15/12/13	107			110			112			116			119		

---

16/12/13	109			112			114			117			121		
17/12/13	112			114			116			119			122		
18/12/13	114			116			118			120			124		
19/12/13	116	<b>54</b>	<b>12</b>	118	<b>54</b>	<b>14</b>	120	<b>53</b>	<b>15</b>	122	<b>59</b>	<b>11</b>	125	<b>55</b>	<b>12</b>
20/12/13	117			120			121			124			126		
21/12/13	119			121			123			125			128		
22/12/13	120			123			124			126			130		
23/12/13	121			125			126			128			130		
24/12/13	122	<b>54</b>	<b>14</b>	126	<b>56</b>	<b>11</b>	127	<b>53</b>	<b>13</b>	129	<b>60</b>	<b>14</b>	131	<b>57</b>	<b>14</b>
25/12/13	123			127			128			130			132		
26/12/13	124			128			129			131			133		
27/12/13	125			129			130			132			134		
28/12/13	126			130			131			133			135		
29/12/13	127			131			132			134			136		
30/12/13	128	<b>62</b>	<b>13</b>	132	<b>61</b>	<b>12</b>	133	<b>50</b>	<b>13</b>	135	<b>68</b>	<b>11</b>	137	<b>67</b>	<b>12</b>
31/12/13	128			133			134			136			138		
01/01/14	129			134			134			137			139		
02/01/14	129			134			134			137			139		
03/01/14	129	<b>62</b>	<b>12</b>	134	<b>61</b>	<b>12</b>	134	<b>50</b>	<b>13</b>	137	<b>68</b>	<b>11</b>	139	<b>67</b>	<b>12</b>

---