

UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
ESPECIALIZAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS COM ÊNFASE EM  
BIOGÁS

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS E METANO  
EM VINHAÇA E AVALIAÇÃO PARA APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO EM UM SISTEMA DE COGERAÇÃO DE  
ENERGIA**

**Daniel Frederico Buth**

**Foz do Iguaçu  
2013**

**Daniel Frederico Buth**

**POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS E METANO EM  
VINHAÇA E AVALIAÇÃO PARA APROVEITAMENTO  
ENERGÉTICO EM UM SISTEMA DE COGERAÇÃO DE  
ENERGIA**

Monografia apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Especialista em  
Energias Renováveis, com Ênfase em Biogás.

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Janine Padilha Botton**

**Foz do Iguaçu**  
**2013**

## FICHA CATALOGRÁFICA

## Dedicatória

## Agradecimientos

## RESUMO

O Brasil foi o primeiro país a expandir o uso de uma biomassa (cana-de-açúcar) para a substituição de fontes energéticas não renováveis. O impulso para a produção de álcool surgiu com a criação do PROÁLCOOL na metade da década de 70. Porém, essa expansão veio acompanhada de sérios problemas ambientais, pois a geração de resíduos no setor sucroalcooleiro aumentou significativamente, principalmente pelos grandes volumes de vinhaça gerados. A vinhaça é um resíduo altamente poluente se não tratado corretamente. Durante décadas, a principal utilização desse resíduo foi a aplicação nos canaviais (fertirrigação) como forma de atender às leis ambientais que foram sendo criadas e também diminuir o uso de fertilizantes. Nos últimos anos o interesse pela utilização da vinhaça para gerar receitas aumentou, e várias técnicas de tratamento foram se desenvolvendo. Uma delas é a digestão anaeróbia que apresenta potencial favorável ao aumento da produção energética das destilarias, principalmente pela geração de biogás, que pode ser associado aos processos de cogeração. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo analisar o potencial para geração de biogás e metano através da biodigestão anaeróbia da vinhaça, e posteriormente avaliar a geração de energia elétrica com o uso desse insumo em um sistema de cogeração.

Primeiramente se analisou o potencial de geração de biogás a partir da vinhaça em laboratório seguindo a norma VDI 4630 (2006). As amostras de vinhaça utilizadas nos experimentos foram caracterizadas e apresentaram 1,30% de matéria seca e 0,92% de sólidos voláteis. Os resultados mostraram que a digestão anaeróbia da vinhaça associada a um inóculo padrão (consórcio microbiano) já desenvolvido pode produzir taxas de 524,40 litros normais de biogás por quilograma de sólidos voláteis removido. A pureza do biogás em relação a metano foi de 55%. Nos testes realizados com vinhaça *in natura* os valores médios foram de 4,48 litros

normais de biogás por quilograma de sólidos voláteis removido com pureza de 81,5%. Uma característica importante do sistema é o alto rendimento nos 15 primeiros dias de biorreação, quando se atinge praticamente o volume total de biogás gerado.

Para avaliar o potencial elétrico do biogás formado, foram realizados cálculos para um sistema hipotético de cogeração utilizando a queima do mesmo em uma caldeira com posterior uso do vapor em um turbo-gerador, em uma destilaria com capacidade de para produzir um milhão de litros de etanol por dia. Os resultados calculados para um sistema ideal (sem perdas) mostrou um potencial de geração de energia elétrica de 42,8 MWh diários, com produção relativa de 3,3 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça tratada. O sistema real (adotando as eficiências dos equipamentos envolvidos) apresentou uma geração elétrica diária de 24,4 MWh, sendo 1,9 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça tratada. Caso a energia elétrica gerada no sistema real proposto tivesse como finalidade a venda para a concessionária, a destilaria pode obter ganhos financeiros brutos de aproximadamente R\$500.000,00 por safra (200 dias úteis de operação).

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\%_{\text{CH}_4}$	Porcentagem de metano no biogás
$\%_{\text{SV}}$	Quantidade de sólidos voláteis na vinhaça
AME	Atividade Metanogênica Específica
C	Carbono
CaO	Óxido de cálcio
CENAL	Comissão Executiva Nacional do Álcool
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
$CE_{\text{TURBINA}}$	Consumo específico de vapor da turbina
$\text{CH}_4$	Metano
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
$d_{\text{VIN}}$	Densidade da vinhaça
$E_{\text{ELÉTRICA}}$	Total de energia elétrica gerada
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
$E_{\text{VAP}}$	Energia específica do vapor
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro (III)
g	Gramas
GNC	Gás Natural Comprimido
$\text{H}_2\text{S}$	Ácido sulfídrico
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de potássio
kcal	Quilocalorias
kg	Quilograma
kJ	Quilo joules
kW	Quilowatt
kWh	Quilowatt-hora

L	Litro
$L_N$	Normal litro
$m^2$	Metro quadrado
$m^3$	Metro cúbico
mL	Mililitro
mm	Milímetro
$M_{SV}$	Massa de sólidos voláteis
$M_{VIN}$	Massa de vinhaça gerada
MWh	Megawatt-hora
N	Nitrogênio
Na	Sódio
$Nm^3$	Normal metro cúbico
$O_2$	Gás oxigênio
$P_2O_5$	Pentóxido de fósforo
PAV	Plano de Aplicação de Vinhaça
$PCI_{BIOGÁS}$	Poder Calorífico Inferior do biogás
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PVC	Cloreto de polivinila
$Q'_{LAB}$	Produção média específica de metano
$Q_{BIOGÁS}$	Produção total de biogás
$Q_{ENERGIA}$	Quantidade de energia disponível
$Q_{LAB}$	Produção média específica de biogás
$Q_{VAP}$	Produção de vapor a partir da queima do biogás
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
RIMA	Relatório de Impacto Ambiental
SEMA	Secretária do Meio Ambiente
$SO_4^{-2}$	Íon sulfato
SV	Sólidos Voláteis
TRH	Tempo de Retenção Hidráulica
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Reator anaeróbio de manta de lodo)
$V_{VIN}$	Volume de vinhaça
ZnO	Óxido de zinco
$\Delta G^0$	Energia livre padrão

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Projeção da oferta de etanol produzido no Brasil 2012 - 2021.....	16
<b>Figura 2:</b> Fluxograma do processo de produção de etanol, açúcar e energia elétrica.....	17
<b>Figura 3:</b> Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	34
<b>Figura 4:</b> Vista frontal e tridimensional de um biodigestor modelo Indiano.....	40
<b>Figura 5:</b> Vista frontal e tridimensional de um biodigestor modelo Chinês .....	41
<b>Figura 6:</b> Representação do biodigestor modelo Canadense.....	42
<b>Figura 7:</b> Representação do biodigestor modelo UASB .....	43
<b>Figura 8:</b> Eudiômetros utilizados nos experimentos. ....	46
<b>Figura 9:</b> Fluxograma do processo de biodigestão anaeróbia da vinhaça.....	53
<b>Figura 10:</b> Poder calorífico do biogás versus % de metano. ....	54
<b>Figura 11:</b> Produção de biogás do experimento em triplicata com amostras de vinhaça com inóculo padrão.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Histórico da produção brasileira de etanol período de 2001-2010. ....	15
<b>Tabela 2:</b> Características físico-químicas da vinhaça proveniente de diferentes tipos de mosto .....	21
<b>Tabela 3:</b> Características físico-químicas de amostras de vinhaça de 28 usinas do estado de são Paulo .....	22
<b>Tabela 4:</b> Histórico da legislação sobre a vinhaça em âmbito nacional.....	24
<b>Tabela 5:</b> Utilização e tratamentos da vinhaça - Vantagens e desvantagens .....	25
<b>Tabela 6:</b> Descobertas e desenvolvimento tecnológico da digestão anaeróbia na história.....	26
<b>Tabela 7:</b> Compostos orgânicos e bactérias que participam das fases de hidrólise e acidogênese.....	27
<b>Tabela 8:</b> Intervalos de temperatura para o crescimento bacteriano. ....	36
<b>Tabela 9:</b> Condições positivas e negativas no uso de biodigestores do tipo UASB na biodegradação anaeróbia da vinhaça .....	52
<b>Tabela 10:</b> Dados experimentais obtidos em reatores anaeróbios para tratamento da vinhaça.....	56
<b>Tabela 11:</b> Resultados das análises realizadas na vinhaça.....	57
<b>Tabela 12:</b> Rendimentos dos substratos testados na produção de biogás/metano.....	58
<b>Tabela 13:</b> Padrão estabelecido para simulação de uma destilaria autônoma .....	62
<b>Tabela 14:</b> Cálculos para projeção diária do volume de biogás produzido e energia disponível na destilaria proposta .....	63
<b>Tabela 15:</b> Características técnicas e operacionais do turbo-redutor NG modelo DME560 F.. .....	64
<b>Tabela 16:</b> Cálculos para projeção diária de energia produzida com a queima do biogás no sistema proposto (ideal).....	65
<b>Tabela 17:</b> Potencial de geração de energia diária a partir do biogás gerado pelo tratamento anaeróbio da vinhaça sob condições reais.....	66

## SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
1.1.	Setor sucroalcooleiro: passado e presente .....	13
1.2.	Processo de produção do etanol .....	17
1.3.	Vinhaça .....	20
1.3.1.	Definição e características físico-químicas .....	20
1.3.2.	Legislação .....	23
1.3.3.	Disposições atuais e uso potencial .....	25
1.4.	Digestão Anaeróbia .....	28
1.4.1.	Bioquímica e microbiologia .....	30
1.4.2.	Parâmetros de influência no processo .....	35
1.5.	Biodigestores .....	39
1.5.1.	Modelo Indiano .....	39
1.5.2.	Modelo Chinês .....	40
1.5.3.	Modelo Canadense .....	42
1.5.4.	Modelo UASB .....	42
2	MATERIAL E MÉTODOS .....	45
2.1.	Amostra .....	45
2.2.	Preparo da amostra .....	45
2.3.	Metodologia para a determinação da produção de biogás em sistema de fermentação anaeróbia em batelada .....	46
2.3.1.	Cálculos e avaliação .....	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
3.1.	Biodigestão Anaeróbia da Vinhaça .....	51
3.2.	Resultados experimentais .....	57
3.2.1.	Caracterização das amostras .....	57
3.2.2.	Produção experimental de biogás .....	58
3.3.	Geração de energia elétrica a partir da vinhaça digerida .....	61
3.3.1.	Simulação de uma destilaria com cogeração .....	62
4	CONCLUSÕES .....	70
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Setor sucroalcooleiro: passado e presente

O setor sucroalcooleiro brasileiro iniciou o seu desenvolvimento em escala comercial com o incentivo do governo federal em 1975 quando da criação do PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool) através do decreto nº 76.593 durante o governo militar do presidente Ernesto Geisel. Geisel era um estrategista na área de energia que possuía muitos conhecimentos na questão do petróleo. Com esse estímulo a produção do álcool de cana-de-açúcar, o governo objetivou a substituição em larga escala dos derivados de petróleo, que nesse período estavam com preços elevados no mercado internacional (crise do petróleo ocorrida após outubro de 1973), provocando um grande desequilíbrio na balança comercial do país (GORDINHO, 2010).

No final da primeira metade da década de 70, a maioria das nações do mundo estava buscando fontes alternativas de energia que pudessem substituir o petróleo de maneira viável. Porém, somente o Brasil conseguiu lançar um programa maciço de bicombustíveis, destacando assim o pioneirismo que o PROÁLCOOL representou. Pode-se ressaltar ainda que esse programa foi o primeiro a utilizar uma biomassa como fonte energética de larga escala, com resultados comerciais favoráveis (NITSCH, 1991).

Em síntese, os principais objetivos do PROÁLCOOL foram: diminuir a dependência externa de combustível; economizar divisas; interiorizar o desenvolvimento; evoluir a tecnologia nacional; proporcionar o crescimento nacional da produção de bens de capital; gerar emprego e renda (MICHELLON *et al.*, 2008).

O PROÁLCOOL pode ser caracterizado historicamente em quatro fases (VEIGA FILHO & RAMOS, 2006; UNICA, 2007; BARROS & MORAES, 2002):

- A fase inicial se desenvolveu de 1975 a 1978, e marcou o aumento da produção de etanol anidro para a utilização como combustível misturado à gasolina. Ocorreu graças ao aumento da produção agrícola de cana-de-açúcar, modernização do parque industrial das usinas de açúcar,

principalmente com a instalação de destilarias em anexo às plantas. Sistemas de armazenamento e distribuição foram criados para o fortalecimento da logística do produto;

- A segunda fase se caracterizou pela implantação de destilarias autônomas a partir de 1979, com o início da produção e utilização do álcool hidratado (96% de etanol) em substituição à gasolina. Para isso ser possível foram lançados os veículos movidos exclusivamente a esse combustível, que eram vendidos por valores mais atraentes, principalmente pelas políticas de isenções fiscais oferecidas no período. Foi criado o CENAL (Comissão Executiva Nacional do Álcool), que tinha a responsabilidade de estabelecer programas de distribuição do produto às empresas consumidoras e distribuidoras, além de fixar os preços do álcool destinado a fins carburantes. O término desse ciclo ocorreu em 1989, quando a frota de veículos movidos exclusivamente a álcool era considerável, e houve falta do produto nos postos, gerando uma crise nas vendas de carros a álcool;
- A terceira fase se iniciou em 1989 com a falta do álcool hidratado, e se estendeu até a safra de 1999/2000 quando houve uma superprodução de etanol. As características desse período foram a predominância de preços baixos do petróleo no mercado internacional e a falta de apoio governamental ao sistema produtivo, tornando o álcool hidratado menos competitivo economicamente. A sustentação pelo consumo de álcool anidro adicionado à demanda da gasolina foi um dos poucos fatores positivos do setor durante essa fase. Ao final desse ciclo chamado de estagnação, os preços do etanol estavam em franco declínio e os estoques cheios;
- A quarta fase se iniciou no ano 2000 e perdura até o período atual. No início desse ciclo, o PROÁLCOOL parecia fadado ao fracasso, porém alguns acontecimentos fizeram com que o etanol ganhasse novo fôlego, principalmente pelo novo aumento dos preços do petróleo no mercado mundial, aumento da preocupação com o uso dos combustíveis fósseis para a saúde climática do planeta e principalmente pelo surgimento dos veículos com tecnologia *flex fuel* (em 2010 rodavam no Brasil mais de 10

milhões desses veículos), que podem rodar com gasolina ou álcool hidratado.

A importância histórica para o Brasil do mercado do etanol é demonstrada em números. No período de 1975 até 1990 trabalharam nesse setor cerca de 1.700.000 pessoas, sendo 800.000 na parte agrícola (plantio e colheita da cana), 200.000 no processamento industrial e 700.000 em atividades como distribuição e comercialização (COPERSUCAR, 1990).

A evolução da produção brasileira de etanol contabilizada durante a primeira década desse século é apresentada na Tabela 1. Esses dados mostram um aumento gradativo na produção de etanol hidratado com o passar dos anos, impulsionada pela ótima competitividade desse combustível em relação à gasolina na utilização em veículos bicomustíveis. Esse aumento de produção de hidratado também alavancou o total de etanol produzido, já que pode-se considerar que a produção de etanol anidro permaneceu em patamares semelhantes nesse período.

Tabela 1: Histórico da produção brasileira de etanol período de 2001 – 2010.

Safr	Produção brasileira de etanol (m <sup>3</sup> )		
	Anidro	Hidratado	Total
2001/02	6.479.187	4.998.608	11.467.795
2002/03	7.009.063	5.476.363	12.485.426
2003/04	8.767.898	5.872.025	14.639.923
2004/05	8.172.488	7.035.421	15.207.909
2005/06	7.663.245	8.144.939	15.808.184
2006/07	8.078.306	9.861.122	17.939.428
2007/08	8.464.520	13.981.459	22.445.979
2008/09	9.623.020	17.959.717	27.582.737
2009/10	6.935.515	18.779.217	25.714.732

Fonte: Anuário Estatístico da Agroenergia 2010 – MAPA 2011

Dados atuais demonstram uma produção no ano de 2011 de 23 bilhões de litros de etanol (62% hidratado). Esse volume revela uma queda de 17,8% sobre o ano anterior quando foram produzidos 28 bilhões de litros (EPE, 2012).

O etanol nos dias atuais deixou de ser uma experiência isolada do Brasil, pois já passou a ser utilizado em mais de 30 países. Em síntese, o uso globalizado desse combustível provém dos esforços globais para a diminuição dos gases de efeito estufa que provocam o aquecimento global. Pesquisas da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) classificam o etanol como “biocombustível avançado” com 61% de redução comprovada na emissão de gases causadores do efeito estufa em relação à gasolina. Importante ressaltar que esse valor considera o balanço de emissões desde o plantio da cana até o escapamento dos automóveis (GORDINHO, 2010).

O futuro da produção de etanol no Brasil foi projetado pela EPE (Empresa de Pesquisa Energética) em seu Plano Decenal de Expansão de Energia – 2012. A Figura 1 apresenta os dados estimados.

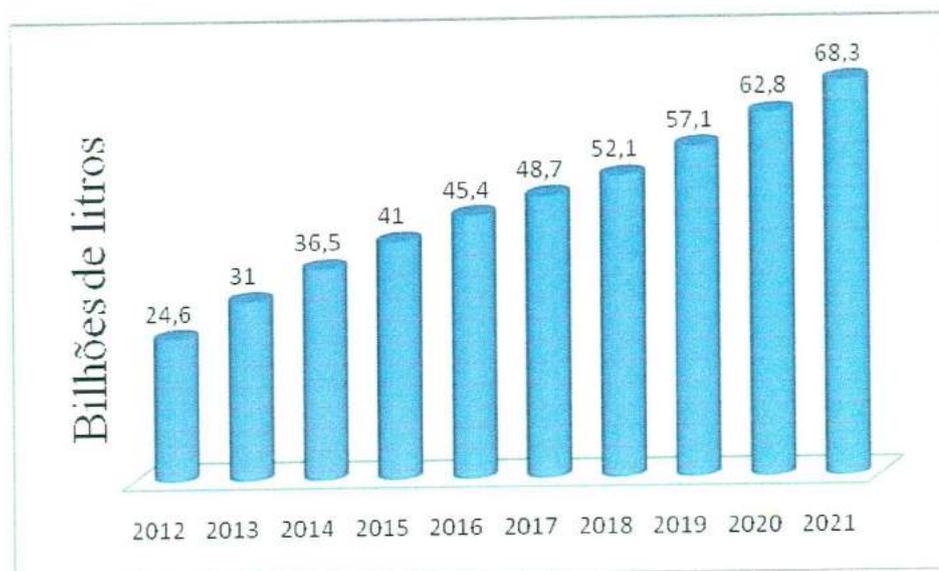


Figura 1: Projeção da oferta de etanol produzido no Brasil entre 2012 e 2021 (MME/EPE, 2012).

Para atingir os valores de produção de etanol descritos na Figura 1, deverão ser construídas 10 novas unidades sucroalcooleiras por ano, entre usinas mistas e destilarias. Para manter esse crescimento de oferta de etanol (cerca de 10% ao ano), os investimentos no setor devem ser vultosos, com apoio governamental para a obtenção de financiamentos para a compra de máquinas/equipamentos, aumento

de áreas para cultivo da cana-de-açúcar, pesquisa e desenvolvimento em tecnologias para melhorar a eficiência do processo produtivo, dentre outros (SILVA, 2009; MILANEZ *et al*, 2010).

Por fim, a questão ambiental deve ser planejada com muito cuidado durante os próximos anos, sendo que os principais problemas a serem enfrentados são: a extinção das queimadas realizadas antes das colheitas; uso intensivo de agrotóxicos nas lavouras; e manejo correto da vinhaça. Na questão da vinhaça, o uso em terras já saturadas pode provocar a salinização dos lençóis freáticos pela lixiviação dos elementos que a compõem (VEIGA FILHO, 2007).

## **1.2. Processo de produção do etanol**

Basicamente, os processos de produção de etanol em usinas mistas, podem ser representados por um fluxograma simplificado descrito na Figura 2. A operação industrial inicia após a colheita da cana, em sistemas de lavagem e preparo. Na sequência essa gramínea passa pela operação de extração, que pode ser executada por processos de moagem ou difusão. Nessa etapa é extraído o caldo rico em sacarose, açúcares redutores e não redutores. Ao final desse ciclo, o subproduto restante, chamado de bagaço (fibra + umidade entre 45-55%) é enviado para a caldeira onde irá atender as necessidades energéticas da indústria. O caldo então é enviado para um sistema de tratamento, onde serão retiradas as impurezas (terra, areia, sólidos grosseiros, etc.) e também eliminados os microorganismos (principalmente bactérias e leveduras selvagens). O chamado caldo clarificado que sai dessa etapa pode seguir, tanto para processos fermentativos para gerar o etanol, como para a fabricação de açúcar. Os métodos de purificação também variam de acordo com essa escolha. Importante ressaltar que quanto melhor a esterilização do caldo, maior será o rendimento global do processo, visto que os microorganismos indesejáveis consomem os nutrientes presentes na solução, diminuindo a produção de açúcar ou mesmo competindo com as leveduras nos processos fermentativos gerando menos etanol. Nessa etapa de purificação podem ser executadas operações de peneiramento, calagem, aquecimento, decantação, sulfitação,

filtração, dentre outras (MAGAZONI, 2011; SILVA SANTOS, 2010; CORTEZ *et al*, 1992).

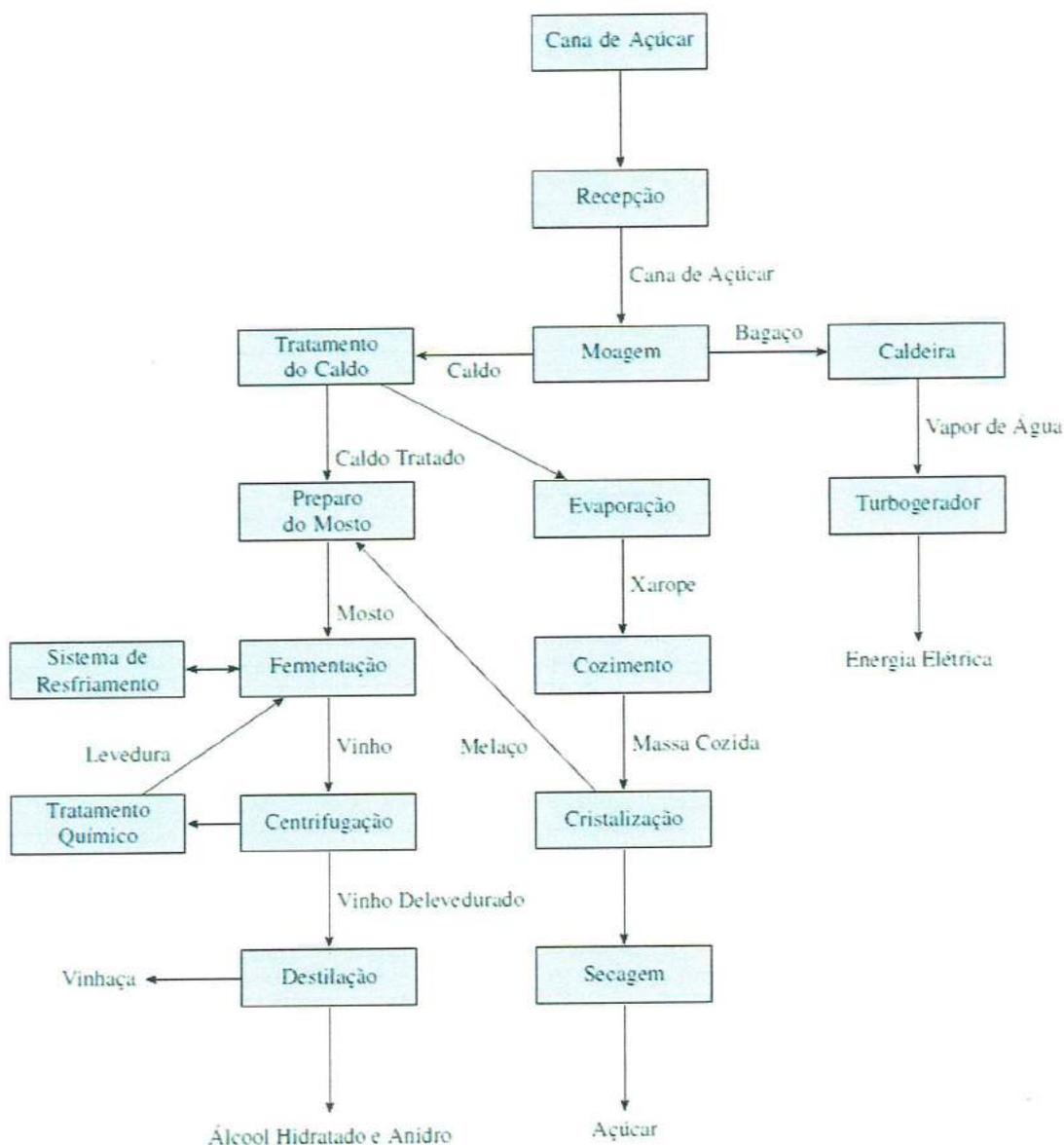


Figura 2: Fluxograma do processo de produção de etanol, açúcar e energia elétrica.

O caldo clarificado pode seguir para dois tipos de processos (usinas mistas). Para a obtenção exclusiva de etanol, o caldo clarificado deve ser enviado para grandes tanques agitados, para sofrer a fermentação de seus açúcares através de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) em etanol e gás carbônico. Outras substâncias como alcoóis superiores também são originadas nesse processo, mas

em pequenas porcentagens. Quando a concentração inicial do mosto apresentar cerca de 20° brix, a solução final do processo fermentativo chamado de vinho deve ter em torno de 7,5% de teor alcoólico.

Quando o objetivo for utilizar o caldo clarificado para fabricação de açúcar, este é encaminhado para os equipamentos de evaporação, onde será concentrado até formar os cristais de açúcar. No final desse processo, ocorre a sobra de uma massa chamada de melaço ou mel pobre ou mel residual com composição de 55% de açúcares fermentáveis. Essa massa pode voltar e ser diluída junto com um novo caldo clarificado, ou pode ser diluída com água visando redução do brix para cerca de 20-24% e enviada para as dornas de fermentação. Caldo clarificado e mel residual também podem ser mesclados nas cubas de fermentação, tornando os processos mais dinâmicos nas usinas brasileiras, abrindo uma gama de opções para a fabricação tanto de etanol como de açúcar. Geralmente essa escolha é realizada por razões financeiras, ou seja, pela melhor rentabilidade na venda do produto final.

Em condições normais o processo fermentativo tem a duração média de 8 horas, e para ser altamente eficiente, a temperatura do meio reacional não deve ultrapassar 32°C. Para manter a temperatura nessa condição, são usados trocadores de calor que recirculam e resfriam o vinho continuamente. Geralmente para combater contaminações nas cubas, são utilizados bactericidas e/ou antibióticos que não afetam o metabolismo da levedura.

No Brasil, o modo de operação mais empregado nos processos fermentativos é o sistema de batelada alimentada Melle-Boinot. Nesse sistema, a dorna com solução inicial de leveduras é alimentada com vinho até seu completo enchimento. Após o período de fermentação, o vinho levedado é enviado para centrifugas que separam o levedo da solução, e os enviam a tanques de reciclo que irão alimentar novas dornas. O vinho sem a levedura é enviado até um tanque pulmão chamado de dorna volante, de onde será bombeado para a destilaria (SANTOS, 2008).

A destilação é a última operação relacionada à fabricação do etanol, e por definição é o processo físico de separação de líquido por diferença de pontos de ebulição de seus componentes. Assim, o etanol que é o composto mais volátil presente no vinho, evapora a uma temperatura mais baixa que os demais. Dessa maneira com o controle da pressão e da temperatura nas colunas de destilação, se

consegue obter soluções de álcool etílico com concentrações de aproximadamente 96% (solução azeotrópica). Ao produto final dessa etapa chamamos de álcool hidratado. Para a fabricação de álcool anidro, utiliza-se outro processo de destilação, que recircula o álcool hidratado em outras colunas com um solvente que retira a quantidade de água presente. Os solventes mais utilizados na atualidade para esse fim são o cicloexano e o monoetilenoglicol.

Genericamente, uma destilaria que trabalha apenas com produção de etanol, necessita de 13 toneladas de cana-de-açúcar para gerar 1000 litros de álcool, consumindo cerca de 2.000 m<sup>2</sup> de área cultivada (VAN HAANDEL, 2005).

### **1.3. Vinhaça**

#### **1.3.1. Definição e características físico-químicas**

A vinhaça é definida como o resíduo fluido da etapa de destilação de um mosto fermentado em usinas de álcool. Operacionalmente, é a solução que fica retida na base das colunas de destilação por apresentar maior temperatura de ebulição (característica da mistura) quando comparado ao álcool que é o produto principal do processo.

A vinhaça é composta de sólidos orgânicos e minerais em solução aquosa, que não foram arrastados na etapa de separação. Quantidades residuais de açúcar, de alcoóis e de componentes voláteis mais pesados também podem ser encontrados em sua composição (ALMANÇA, 1994).

A vinhaça pode apresentar outras denominações como vinhoto, caxixe, restila ou calda da destilaria. Apresenta coloração marrom escuro, possui características ácidas (corrosiva), e após ser descarregada e atingir faixas de temperatura mais amenas (geralmente é retirada das colunas de destilação a valores maiores que 100° C), sofre processo de putrefação, que é a causa dos fortes odores que atingem a atmosfera da usina e sua vizinhança. Possui teor de sólidos em até 7%, dos quais 75% são orgânicos e biodegradáveis. (OLIVEIRA, 2012).

Resumidamente, as características e a composição química da vinhaça dependem de várias características, e um único padrão não pode ser estabelecido. Essa variabilidade ocorre pelos seguintes fatores: características do solo, variedade da cana de açúcar, sistemas de fermentação, insumos aplicados no processo, tipos de aparelhos utilizados na destilação, raça da levedura, qualidade da água adicionada, etc. (SALOMON & LORA, 2009; OLIVEIRA, 2012)

Em usinas de açúcar e álcool, a variabilidade de tipos de vinhaça formada pode ser muito grande. Suas características serão altamente dependentes de sua origem, ou seja, do tipo de caldo adicionado às dornas de fermentação (caldo clarificado puro, diluição de mel pobre ou misto). A Tabela 2 demonstra detalhadamente essas diferenças.

Tabela 2: Características físico-químicas da vinhaça proveniente de diferentes tipos de mosto.

Parâmetro	Mel pobre	Caldo clarificado	Misto
pH	4,2 - 5,0	3,7 - 4,6	4,4 - 4,6
DBO - g.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	25,0	6,0 - 16,5	19,8
DQO - g.L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	65,0	15,0 - 33,0	45,0
Sólidos totais - g.L <sup>-1</sup>	81,5	23,7	52,7
Sólidos voláteis totais - g.L <sup>-1</sup>	60,0	20,0	40,0
Sólidos fixos totais - g.L <sup>-1</sup>	21,5	3,7	12,7
Nitrogênio - g.L <sup>-1</sup> N	0,45 - 1,60	0,15 - 0,70	0,48-0,71
Fósforo - g.L <sup>-1</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10 - 0,29	0,01 - 0,21	0,09 - 0,20
Potássio - g.L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> O	3,74 - 7,83	1,2 - 2,1	3,34 - 4,6
Cálcio - g.L <sup>-1</sup> CaO	0,45 - 5,18	0,13 - 1,54	1,33 - 4,57
Magnésio - 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> <sup>-2</sup>	6,40	0,60 - 0,76	3,70 - 3,73
Carbono - g.L <sup>-1</sup> C	11,2 - 22,9	5,70 - 13,4	8,70 - 12,1

Fonte: CORTEZ *et al.*, 1998.

A vinhaça cuja origem fermentativa foi alimentada com mel pobre (diluição) apresenta maiores quantidades de minerais devido à concentração de “não açúcares” da cana em sua composição, bem como à acumulação de insumos utilizados durante a fabricação de açúcar (VITALI, 1995). As quantidades de carbono

presente nos vinhotos geralmente estão na forma de glicerol, que são excretados pelas leveduras durante a fermentação para controlar a pressão osmótica do meio (CRIVELARO, 2005).

As quantidades de cálcio no resíduo são oriundas em grande parte do carbonato de cálcio adicionado ao processo durante o tratamento de caldo originário da extração, para correção do pH. O potássio e o sódio têm sua origem na própria composição da cana-de-açúcar, sendo concentrados durante o processo industrial. (ISEPON, 1990).

Tabela 3: Características físico-químicas de amostras de vinhaça de 28 usinas do estado de São Paulo.

Parâmetros analisados	Concentrações		
	Média	Mínimos	Máximos
pH	4,2	3,5	4,9
DBO - g.L <sup>-1</sup>	17,0	6,5	75,3
DQO - g.L <sup>-1</sup>	28,4	9,2	97,4
Sólidos totais - ppm	25,2	10,8	38,7
Sólidos suspensos totais - ppm	4,0	0,3	9,5
Sólidos suspensos fixos - ppm	0,29	0,04	1,50
Sólidos suspensos voláteis - ppm	3,63	0,04	9,07
Sólidos dissolvidos totais - ppm	18,4	1,5	33,7
Sólidos dissolvidos voláteis - ppm	6,6	0,6	15,0
Sólidos dissolvidos fixos - ppm	11,9	0,9	24,0
Cálcio - ppm CaO	515,2	71,0	1096,0
Fósforo total - ppm P <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60,4	18,0	188,0
Ferro - ppm Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,2	2,0	200,0
Nitrogênio - ppm N	353,6	90,0	885,0
Potássio total - ppm K <sub>2</sub> O	2034,9	814,0	3852,0
Sulfato - ppm SO <sub>4</sub>	1537,7	790,0	2800,0
Sódio - ppm Na	51,6	8,0	220,0
Glicerol - ml.L <sup>-1</sup>	5,9	2,6	25,0
Zinco - ppm ZnO	1,7	0,7	4,6
Magnésio - ppm MgO	225,6	97,0	456,0

Fonte: ELIA NETO & NAKAHODO, 1995.

Um dos trabalhos mais abrangentes já realizados sobre a composição química da vinhaça foi publicado por Elia Neto & Nakahodo (1995). Foram analisadas 64 amostras coletadas em 28 usinas localizadas no estado de São Paulo. Os dados mais relevantes dessa pesquisa estão compilados na Tabela 3.

Na cadeia produtiva do álcool no Brasil, tem-se a geração de 11 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido. Se for utilizada a massa processada de cana-de-açúcar como referência, a geração de vinhaça varia de 180 a 1000 litros por tonelada. A carga potencialmente poluidora associada a esse rejeito, anualmente, equivale à poluição gerada pelos esgotos sanitários da população mundial por um período de 15 dias. (GRYSCHKEK, 2011; GRANATO, 2003).

### **1.3.2. Legislação**

O potencial poluidor da vinhaça sempre foi conhecido pelos órgãos ambientais. Em 1934 já havia dispositivos legais que impediam o lançamento de vinhaça nas águas litorâneas e interioranas do país. Quando a produção de etanol teve o impulso do PROÁLCOOL, as quantidades do rejeito atingiram grandes volumes, obrigando a SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente) a proibir o lançamento direto ou indireto de vinhaça em qualquer coleção hídrica pelas destilarias de álcool a partir da safra 1979/80 (Portaria nº 323 de novembro de 1978). Com isso todas as plantas industriais tiveram que apresentar projetos de tratamento ou reutilização da vinhaça, sendo que a fiscalização ficou a cargo dos órgãos estaduais de meio ambiente. (PINTO, 1999).

Várias leis e portarias foram sendo criadas por órgãos federais com o passar dos anos visando minimizar os impactos ambientais da vinhaça (Tabela 4).

O estado de São Paulo por apresentar a maior concentração de usinas de açúcar e destilarias, possui leis específicas sobre a vinhaça. Em destaque está a Norma Técnica P4.231 de dezembro de 2006 da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) que dispõe sobre critérios e procedimentos para aplicação da vinhaça no solo. Através dela, todo empreendimento deve encaminhar à CETESB até a data de 02 de abril de cada ano o PAV (Plano de Aplicação de Vinhaça). O PAV é composto por um memorial descritivo sobre a prática e aplicação pretendida

contendo as taxas indicativas de dosagem a serem empregadas por determinadas áreas de terra (OLIVEIRA e SOUZA, 2010).

Tabela 4: Histórico da legislação sobre a vinhaça em âmbito nacional.

Ato normativo	Órgão federal	Objetivo
Portaria nº 124 de 20 de agosto de 1980	Ministério do Interior	Indústrias potencialmente poluidoras devem manter uma distância mínima de 200 metros de coleções hídricas. Todos os depósitos feitos para receber líquidos poluentes deverão ter proteções para casos de derrames.
Portaria nº 158 de 03 novembro de 1980	Ministério do Interior	Reforçou e aperfeiçoou a portaria nº 323 (1978) permitindo que novos empreendimentos só possam funcionar com sistemas de tratamento e/ou utilização de vinhaça em condições de operação.
Resolução nº 0002 de 5 de junho de 1984	Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)	Obrigatoriedade de realização de estudos e elaboração de normas para controlar os efluentes das destilarias de álcool.
Resolução nº 0001 de 23 de janeiro de 1986	Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)	Obrigatoriedade do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novos empreendimentos ou ampliações de usinas.
Resolução nº 15 de 11 de janeiro de 2001	Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH)	Apresenta as diretrizes para a gestão integrada das águas superficiais, subterrâneas e de chuvas.

Fonte: ROCHA, 2010; OLIVEIRA e SOUZA, 2010.

As legislações de âmbito nacional, estaduais e municipais sempre buscam a regulamentação sobre os agentes causadores de impactos ao meio-ambiente. Entretanto, na realidade, muitas vezes não são respeitadas, fiscalizadas e aplicadas com eficiência. O desenvolvimento de novas tecnologias tem sua gênese em leis mais duras e com multas pesadas, que obriguem o setor industrial a investir mais recursos em pesquisas e novos modelos produtivos mais limpos.

### 1.3.3. Disposições atuais e uso potencial

A vinhaça precisa ser tratada e reutilizada de forma ambientalmente correta e econômica. A criação de leis ao longo do tempo foi o impulso para o desenvolvimento de técnicas e operações que muitas vezes transformam o passivo ambiental em oportunidade para ganhos financeiros.

No Brasil praticamente todas as usinas em operação utilizam a vinhaça para a fertirrigação, que é a aplicação do resíduo diretamente nos canaviais, de forma pura ou diluída com água. As principais razões que levam ao uso dessas práticas são (VIANA, 2006):

- Baixo investimento inicial necessário (tanques, sistemas de transporte por caminhões ou bombeamento e sistema de irrigação);
- Simplicidade e baixo custo de manutenção e de operação. Dependendo da localização geográfica entre a planta industrial e a lavoura, a dispersão da vinhaça pode ser feita por gravidade através de tubulações desmontáveis;
- Rápida disposição da vinhaça no solo (não há a necessidade de reservatórios reguladores);
- Ganhos compatíveis com os gastos da operação, com a diminuição dos gastos com fertilizantes;
- Não envolve o uso de tecnologias complexas;

A irrigação com vinhaça deve ser realizada com muito profissionalismo, pois superdoses promovem salinização e desbalanceamento catiônico do solo, prejudicando o crescimento da cana (MIRANDA 2009). Isto ocorre, porque se o ritmo de entrada de detritos orgânicos no solo for elevado, as bactérias, fungos, protozoários e outros microorganismos irão consumir o oxigênio mais rapidamente, impedindo que ele se difunda no meio, criando assim condições anaeróbias no solo e conseqüentemente retardando o crescimento das plantas. (FRANCISCO, 2008; ODUM, 2001).

A disposição da vinhaça nos canaviais também causa mau cheiro nas regiões de aplicação, além de gerar a proliferação de moscas no ambiente, ocasionando conflitos de ordem social entre as comunidades vizinhas e as

destilarias (PREVITALI, 2011). Outro fator negativo é a possibilidade de que grandes volumes de vinhaça sejam extravasados, atingindo cursos d'águas e conseqüentemente originando danos ambientais de grande monta (SILVA FELIPE, 2005).

Outras medidas de tratamento e utilização das vinhaças aplicadas atualmente ou em pesquisa são (LAIME *et al*, 2011; LAMONICA, 2006):

a) Aerobiose - processo que utiliza lagoas de tratamento em série, onde algumas possuem sistema de aeração. O Objetivo é diminuir a carga poluidora da vinhaça através da degradação natural. Pode-se chegar à redução de até 99% da DBO;

b) Reciclagem na fermentação – é a utilização da vinhaça para substituir a água na diluição para formar o mosto. Os níveis de contaminação aumentam consideravelmente com essa operação, gerando perda de rendimento;

c) Combustão da vinhaça - visa a queima do resíduo concentrado em caldeiras. O consumo de energia nesse caso é muito elevado, por isso são necessários mais estudos para viabilizar esse sistema;

d) Produção de levedura – utilizar a vinhaça como meio de cultivo para produção de leveduras. Como o resíduo não apresenta todos os elementos necessários deve-se adicionar sais minerais extras, os quais encarecem o processo;

e) Fabricação de ração animal – a vinhaça recebe tratamento para redução dos níveis de potássio e assim pode ser fornecida aos animais. A dieta com esse tipo de ração deve ser balanceada com outras para resultar em boas conversões em peso no rebanho;

f) Digestão anaeróbia – utilizar o tratamento da vinhaça em biorreatores, na ausência de oxigênio, para gerar gás metano, que pode ser queimado em caldeiras ou geradores para a geração de energia;

g) Produção de proteínas – utilizar a vinhaça como meio fermentativo de leveduras, bactérias ou fungos, visando a produção de proteínas unicelulares.

A Tabela 5 apresenta os fatores positivos e negativos de cada sistema de disposição e/ou tratamento da vinhaça.

Tabela 5: Utilização e tratamentos da vinhaça - Vantagens e desvantagens.

Processo/Produto	Vantagens	Desvantagens
Fertirrigação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo;</li> <li>- Operação simples.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transporte por longas distâncias quando as lavouras estão longe da planta industrial;</li> <li>- Pode causar danos ao solo e ao ambiente.</li> </ul>
Ração animal	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo Custo;</li> <li>- Facilidade de ser adotado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Custos com transporte até áreas de criação;</li> <li>- Volumes utilizados são pequenos se comparados ao produzido nas destilarias.</li> </ul>
Biodigestão/Biogás	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produção de energia extra;</li> <li>- Redução da DBO;</li> <li>- Efluente se torna um fertilizante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relativamente caro para implantação;</li> <li>- Demora em iniciar a produção de biogás;</li> </ul>
Combustão em caldeiras	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disposição completa;</li> <li>- Recuperação de potássio nas cinzas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não existe ainda tecnologia que viabilize esse sistema. Apenas estudos em pequena escala foram realizados.</li> </ul>
Aerobiose	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Redução da DBO;</li> <li>- Simples de operação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necessita grandes áreas para construção das lagoas de tratamento;</li> <li>- Podem ocorrer derrames em períodos de chuvas se o projeto for mal dimensionado.</li> </ul>
Produção de proteínas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produção de produto com alto valor agregado;</li> <li>- Não há formação de resíduos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carece de pesquisas para desenvolver o processo;</li> <li>- Uso de insumos para enriquecer a solução.</li> </ul>

Fonte: CORTEZ, 1992.

Analisando as técnicas de tratamento e usos alternativos da vinhaça, é perceptível a falta de incentivo e a carência em pesquisas que esse tema apresenta atualmente. São poucas as destilarias que se arriscam a investir em novos rumos para além da fertirrigação e isso é preocupante pelo fato da crescente e elevada geração desse efluente já necessitar mais que uma única forma de destinação (DA SILVA, 2012).

## 1.4. Digestão Anaeróbia

Os processos de digestão da matéria por microorganismos são anteriores à existência dos humanos na terra. A quantidade de bactérias e a intensidade de suas ações no ambiente primitivo colaboraram para a determinação da composição da atmosfera favorecendo as condições de desenvolvimento da vida (GRANATO, 2003).

Historicamente o homem começou a perceber os produtos da digestão anaeróbia desde o século XVIII, e a partir de então, este tema começou a ser desenvolvido conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Descobertas e desenvolvimento tecnológico da digestão anaeróbia na história.

Ano	Desenvolvimento histórico da Digestão Anaeróbia
1776	Alessandro Volta descobre o metano no gás dos pântanos, como resultado da decomposição de restos de vegetais em ambientes confinados (Itália).
1806	Humphrey Davy identifica um gás rico em metano e dióxido de carbono, resultante da decomposição de dejetos animais em lugares úmidos (Inglaterra).
1857	É construída a primeira instalação operacional destinada a produzir gás combustível para um hospital (Bombaim - Índia).
1890	Donald Cameron projeta uma fossa séptica cujo gás produzido servia de combustível para a iluminação pública (Exeter - Inglaterra).
1920	Karl Imhoff desenvolve um tanque biodigestor – tanque Imhoff – que representou uma importante contribuição para o tratamento anaeróbio de esgotos domésticos (Alemanha).
1950	Ram Bux Singh coordenou uma série de pesquisas que conduziram a uma enorme difusão de unidades de biodigestores do modelo indiano (aproximadamente 500.000), utilizados para tratar o esterco de animais e obter biogás para uso energético e fertilizantes para uso agrícola (Ajitmal - Índia).
1972	Criado uma nova concepção de biodigestor, o chamado modelo chinês. Houve a instalação de 7,2 milhões de biodigestores desse tipo para a produção de biogás (China).

Fonte: NOGUEIRA, 1986.

A digestão anaeróbia é um conjunto de processos que resultam na transformação de qualquer matéria orgânica, na ausência de um oxidante externo (oxigênio), em gases como o metano, dióxido de carbono e outros. Na solução que foi digerida restam subprodutos como amônia, sulfetos e fosfatos. Essas reações ocorrem praticamente em todos os lugares do globo terrestre como nos pântanos, terrenos úmidos com grande quantidade de vegetação morta, sistemas digestivos de animais e humanos, etc. (STANO JÚNIOR & TIAGO FILHO, 2007).

A mistura gasosa resultante da digestão anaeróbia é chamada de biogás. Possui alto conteúdo energético, fazendo com que os homens aprendessem a multiplicar esse processo em tanques chamados de biodigestores para uso em suas necessidades. Atualmente essa tecnologia é empregada principalmente para o tratamento de resíduos com altas cargas orgânicas gerando além de ganhos energéticos, vantagens ambientais e econômicas.

São incontáveis as possibilidades de matérias-primas capazes de produzir biogás. Dentre as mais utilizadas temos: dejetos de animais, resíduos orgânicos de processos industriais, esgotos urbanos, chorume de lixões, dentre outros.

Os pontos positivos para o uso de tratamentos anaeróbios de resíduos poluentes são (SALOMON, 2007):

- Energeticamente apresenta balanço positivo por produzir uma forma de energia útil;
- O volume final do lodo é significativamente menor do que o volume inicial e pode ser utilizado como fertilizante;
- Sua aplicação pode ser feita em qualquer local e em qualquer tamanho, principalmente se forem utilizados sistema modernos, que geram altas taxas de conversão;
- A operação é de baixo custo, sem a necessidade de insumos adicionais;
- Além do biogás, podem ser recuperados outros produtos com valor comercial como a amônia e enxofre (com uso conjunto de métodos de separação).

### 1.4.1. Bioquímica e microbiologia

Um ambiente onde ocorre a digestão anaeróbia funciona como um ecossistema, onde diversos grupos de microorganismos trabalham em conjunto na conversão da matéria orgânica em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia. Esse consórcio de organismos ativos realizam processos complexos, envolvendo diversas espécies de bactérias que atuam de forma simbiótica, evidenciando quatro etapas assim denominadas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Em cada um desses processos ocorrem reações bioquímicas principais, que caracterizam e dão nome aos grupos de microorganismos predominantes. Os produtos gerados na primeira etapa (hidrólise) são necessários para a ocorrência da segunda etapa (acidogênese) e assim sucessivamente até a formação do biogás (SALOMON, 2007).

As particularidades de cada fase são detalhadas na sequência.

**Hidrólise:** ocorre a decomposição de compostos não dissolvidos como celulose, proteínas e gorduras em monômeros solúveis em água (aminoácidos, peptídeos de cadeia curta, mono e dissacarídeos). Essa quebra ocorre pela ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas que podem ser de natureza facultativa ou obrigatoriamente anaeróbias (não utilizam o oxigênio comoceptor do hidrogênio). Os microorganismos facultativos são importantes, pois retiram o oxigênio inicialmente dissolvido na solução, facilitando a ação das bactérias anaeróbias. A hidrólise de carboidratos ocorre em poucas horas, sendo que a quebra de proteínas e lipídios ocorre em questão de dias. Lignina e lignocelulose são degradadas lentamente e de forma incompleta. Nessa fase é muito importante o meio estar bem homogeneizado, pois caso contrário, teremos sérias limitações no rendimento (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008; VELOSO e SILVA, 2009).

**Acidogênese:** os compostos produzidos na etapa anterior são absorvidos pelas bactérias fermentativas acidogênicas, e convertidos em substâncias orgânicas simples, como ácidos orgânicos de cadeia curta (moléculas contendo de um a cinco carbonos, como ácido butírico, ácido propiônico, acetato, ácido fórmico e ácido

acético), álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. A concentração de íons de hidrogênio intermediários afeta diretamente a composição dos produtos, sendo que em concentrações baixas, a formação de compostos como o acetato são favorecidos. Os microorganismos dessa fase são os que mais se beneficiam energeticamente, possuindo as mais altas taxas de crescimento com um tempo mínimo de geração em torno de 30 minutos (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008; VELOSO e SILVA, 2009).

Tabela 7: Compostos orgânicos e bactérias que participam das fases de hidrólise e acidogênese.

Celulose	Amido	Proteínas	Gorduras
Alcaligenes fecalis Bacillus cereus var. mycoides Clostridium carnofoetidum Proteus vulgaris Pseudomonas aeruginosa Pseudomonas reptilivora Pseudomonas riboflavina	Micrococcus candidus Micrococcus ureae	Bacillus firmus Bacillus pumilis Paracolobacterium intermedium Paracolobacterium coliforme	Alcaligenes bookerii Micrococcus luteus Pseudomonas oleovorans Pseudomonas perolens Streptomyces bikiniensis
	Bacillus cereus Escherichia coli Micrococcus varians		
		Bacillus sphaericus Bacillus subtilis	
	Bacillus circulans		
	Bacillus megaterium Pseudomonas spp.		

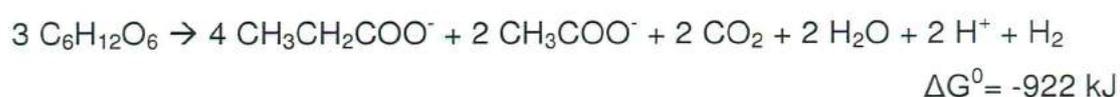
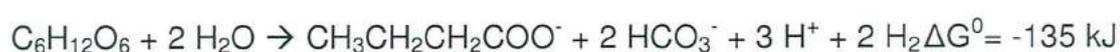
Fonte: PRICE & CHEREMISINOFF, 1981.

A Tabela 7 lista algumas das espécies de bactérias que foram isoladas em digestores anaeróbios e que participam das primeiras etapas do processo de digestão anaeróbia. Os grupos bacterianos envolvidos estão sempre misturados, e a

diversidade depende basicamente do tipo de matéria orgânica adicionada ao digestor. Geralmente as bactérias formadoras de ácido são bem resistentes e capazes de suportar mudanças súbitas durante o processo (GRANATO, 2003).

Outras bactérias também foram isoladas, mas não ficou definido seu elemento de degradação: *aerobacter aerogenes*, *Bacillus sp.*, *Bacillus kniefelhampi*, *Escherichia intermédia*, *Pseudomonas ambígua*, *Pseudomonas pseudomallei* ou *Sarcina cooksonii* (PRICE & CHEREMISINOFF, 1981).

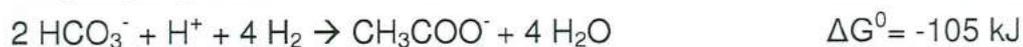
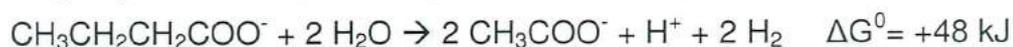
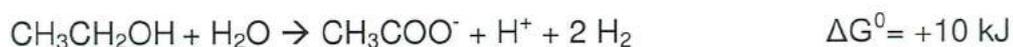
As principais reações bioquímicas desenvolvidas nessa etapa são descritas abaixo ( $\Delta G^0$  obtido nas seguintes condições: 250°C, 1 atm e pH=7,0) (ECKE & LAGERKVIST, 2000):



Uma técnica para medir a espontaneidade das reações é a variação da energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ). Quanto menor o valor da  $\Delta G^0$  (valores negativos) para determinada reação, há uma maior probabilidade de ela ocorrer espontaneamente. Valores positivos representam que em condições ambientais, os processos metabólicos só serão termodinamicamente favoráveis se os produtos da reação forem mantidos em baixas concentrações. (REGIS SILVA, 2009)

**Acetogênese:** etapa de transição em que os produtos gerados na acidogênese são convertidos em compostos apropriados aos microorganismos metanogênicos como acetato (sal orgânico do ácido acético), hidrogênio e dióxido de carbono. Essa etapa se torna a reguladora do processo, pois, permite a transformação dos produtos da fase anterior em ácido acético (precursor do metano) e impede o acúmulo de ácidos graxos voláteis, que em altas concentrações inibem a etapa final da digestão anaeróbia. Essa inibição ocorre porque os ácidos graxos assim como os álcoois, são convertidos em ácido acético por bactérias produtoras de hidrogênio (AQUINO & CHERNICHARO, 2005; VELOSO e SILVA, 2009; DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

Algumas das principais reações bioquímicas desenvolvidas na acetogênese são descritas abaixo (ECKE & LAGERKVIST, 2000):

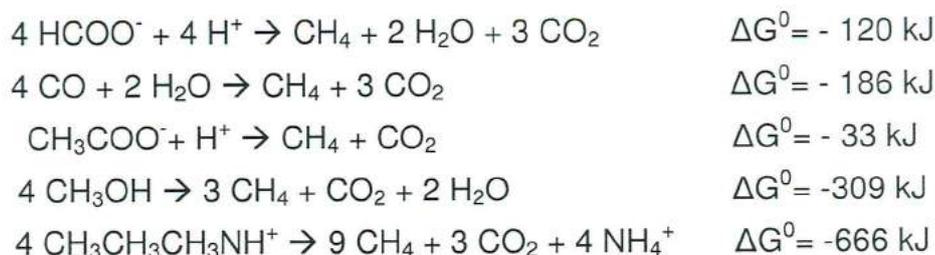


A energia livre padrão das reações acima mostram que as mesmas não são termodinamicamente favoráveis para ocorrer espontaneamente. Assim, para que a digestão anaeróbia tenha rendimento favorável, essa etapa deve ocorrer em total harmonia com a fase seguinte, com os produtos (hidrogênio e acetato) excretados pelas bactérias acetogênicas consumidos rapidamente pelas bactérias metanogênicas. Na prática, se o digestor estiver em condições favoráveis, o hidrogênio passa diretamente das bactérias acetogênicas para as metanogênicas (transferência entre as espécies), sem ser dissolvido no meio. Caso haja um acúmulo de hidrogênio no meio, as bactérias acetogênicas irão formar preferencialmente compostos indesejados, como os ácidos butírico, capróico, propiônico, valérico e etanol. A partir da quantidade e qualidade do biogás formado, pode-se visualizar a atividade das bactérias acetogênicas (SILVA SANTOS, 2010; VELOSO e SILVA, 2009; DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

**Metanogênese:** última etapa da digestão anaeróbia, em que ocorre a conversão dos produtos da acetogênese (gás carbônico, hidrogênio e ácido acético) em metano e outros subprodutos. Possui duração de aproximadamente dez dias se desenvolvida a 20°C. É realizada por microrganismos metanogênicos classificados dentro do domínio Archaea, que são microrganismos com evolução distinta das bactérias (domínio Bacteria), em relação à organização do genoma, expressão gênica, composição celular e filogenia. As arqueas metanogênicas são divididas em dois grupos principais: acetoclásticas que formam metano e dióxido de carbono a partir do ácido acético ou metanol; e as hidrogenotróficas que produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. (VELOSO e SILVA, 2009; AQUINO *et al*, 2007; JOLY & BICUDO, 1999; DELÉO e OLIVEIRA, 2009; OLIVEIRA, 2010).

Abaixo, estão descritas as principais reações bioquímicas que ocorrem durante a etapa final da digestão anaeróbia (ECKE & LAGERKVIST, 2000):





As reações acima demonstram que todas são exergônicas (liberam energia) e espontâneas. O substrato metanol aparentemente fornece uma reação que será bem desenvolvida, porém a rota química para a sua formação a partir de acetato ou gás carbônico envolve uso de cofatores (hidrocarbonetos de cadeia longa como o metanofurano). Quando as condições favorecem a formação de metano, a fase acetogênica funciona normalmente. Entretanto, quando a formação de metano ficar perturbada, o meio irá sofrer uma sobreacidificação, diminuindo a eficiência da digestão anaeróbia (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

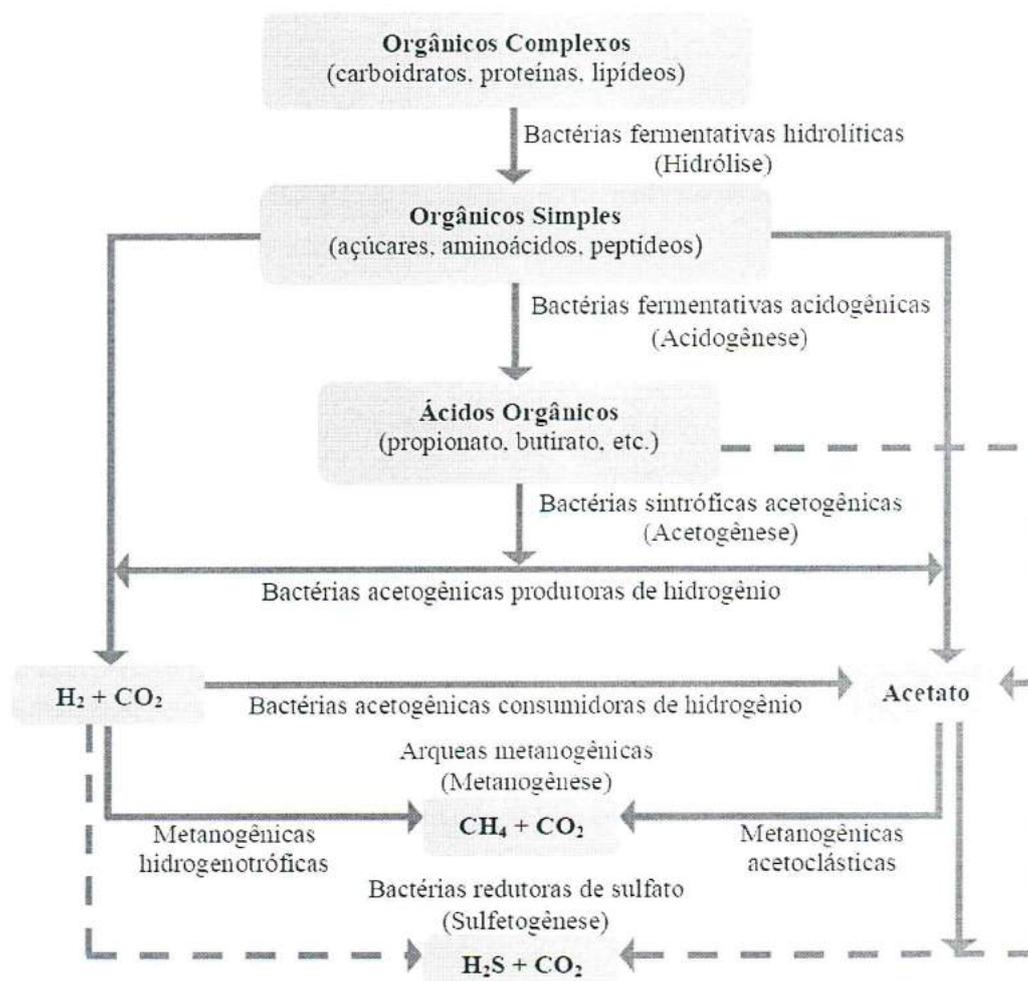
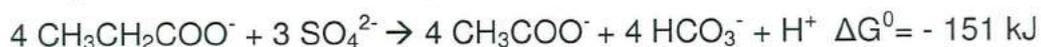


Figura 3: Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (AQUINO *et al*, 2007).

A Figura 3 apresenta um esquema geral que exemplifica as interconexões entre as quatro fases da digestão anaeróbia. Cada etapa corresponde a uma sequência, que se desenvolve em paralelo ou em série conforme já descrito. Nela visualiza-se outra fase chamada de sulfetogênese, que é a redução de sulfatos presentes no sistema em ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). As bactérias redutoras de sulfato possuem a característica de inibir ou favorecer a metanogênese. A inibição ocorre quando forem elevadas concentrações de sulfato. Isso favorece a proliferação das bactérias sulforredutoras que irão competir pelo substrato (hidrogênio e acetato) com as bactérias metanogênicas. Na prática isso irá ocorrer quando a relação  $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$  for menor que sete. Para relações superiores a dez, grande parte do  $\text{H}_2\text{S}$  formado é removida da fase líquida em função da maior formação de biogás diminuindo o efeito inibidor no meio reacional (REGIS SILVA, 2009; CHERNICHARO, 1997).

As reações a seguir descrevem a forma como ocorre à redução dos sulfatos (ECKE & LAGERKVIST, 2000):



A formação do sulfeto de hidrogênio além de diminuir a qualidade do biogás também é tóxica para os microorganismos metanogênicos, e por esse motivo de alguma maneira deve ser evitada.

#### 1.4.2. Parâmetros de influência no processo

A digestão anaeróbia como todo processo biológico, necessita de determinadas condições para se desenvolver plenamente. A complexidade em que é realizada a bioconversão da matéria orgânica em metano é explicada pelos diversos parâmetros que podem interferir ou mesmo interromper o processo. A seguir serão apresentados os principais parâmetros de interferência nos processo de digestão anaeróbia.

a) Temperatura: de uma maneira geral, todos os microorganismos condicionam seu crescimento em faixas de temperatura adequadas ao seu metabolismo, conforme demonstrado na Tabela 8.

Na prática a digestão anaeróbia pode ocorrer em uma faixa ampla de temperatura (0 a 70°C), porém as maiores taxas de produção de metano são alcançadas com temperaturas em torno de 55°C. Apesar disso, a maioria dos digestores deve trabalhar na faixa mesofílica (35-37°C), para garantir um melhor controle do processo, visto que o consórcio microbiano é vulnerável às variações bruscas de temperatura. Importante citar que a temperatura ideal para os microorganismos metanogênicos geralmente é diferente das condições necessárias às bactérias que realizam as outras etapas, aumentando a dificuldade para achar o ponto ótimo desse parâmetro no processo (WARD *et al*, 2008; PINTO, 1999; CORTEZ *et al*, 2007).

Tabela 8: Intervalos de temperatura para o crescimento bacteriano.

Classificação	Faixas de Temperatura
Psicrófila	4 – 20°C
Mesófila	20 – 40°C
Termófila	40 – 70°C

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

b) pH e acidez do meio: a acidez e a alcalinidade são fatores importantes, pois tornam o meio propício para o desenvolvimento microbiológico. As duas primeiras etapas da digestão anaeróbia ocorrem em uma ampla faixa de pH, porém a metanogênese necessita de um meio com condições próximas à neutralidade. Desta maneira, para um bom desenvolvimento global do processo, o pH deve ser mantido entre 6 e 8, podendo-se obter melhores rendimentos na faixa de 7 a 7,2. O pH do meio pode variar quando ocorrer o acúmulo dos produtos intermediários formados durante as etapas da digestão anaeróbia. Inicialmente, as bactérias formadoras de ácidos fracionam a matéria orgânica produzindo ácidos voláteis, reduzindo o pH. Quando esses ácidos começam a ser consumidos para a formação do metano, automaticamente ocorre a elevação do pH. O teor de amônia também

pode afetar o pH, principalmente quando as proteínas são digeridas. (POHLAND, 1992; VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

O pH do meio pode ser estabilizado se outro fator agir durante o processo. A concentração dos íons bicarbonato é diretamente proporcional ao teor de dióxido de carbono, e por este motivo, se as bactérias das primeiras etapas produzirem mais compostos que o consumo da última, o dióxido de carbono será liberado, tornando maior a concentração de bicarbonato, impedindo uma queda acentuada do pH (ação tamponante). Caso o pH do meio decresça para valores abaixo da escala ideal, a alimentação do biodigestor deve ser interrompida por alguns dias, para que os ácidos voláteis acumulados sejam consumidos, e o pH estabilizado. Quando isto não for viável, o pH pode ser elevado com o uso de hidróxido de cálcio (PINTO, 1999).

c) Substrato: a velocidade de degradação é diretamente proporcional ao conteúdo de sólidos voláteis orgânicos presentes na alimentação do sistema. Os substratos devem fornecer todos os compostos necessários para os microorganismos realizarem seu metabolismo. Para isso, são necessários macronutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio, além de micronutrientes como ferro, níquel, cobalto, zinco, cobre, molibdênio, manganês, dentre outros. Importante ressaltar que em concentrações elevadas de qualquer macro ou micronutriente, teremos um efeito inibidor do crescimento dos microorganismos, dificultando a digestão. Por outro lado, se um componente vital se esgota, os microorganismos também param seu metabolismo. (PRATI, 2010; AQUINO *et al*, 2007; PECORA, 2006).

De acordo com a composição dos substratos, produtos intermediários também podem limitar ou inibir a degradação. A degradação da gordura, por exemplo, pode dar origem aos ácidos graxos, que irão inibir os processos seguintes. A decomposição de proteínas pode levar à formação de amônia e sulfeto de hidrogênio, que podem limitar a etapa de metanogênese. Uma maneira de avaliar o substrato é verificar a razão entre as quantidades de carbono/nitrogênio, que deve estar na faixa de 16:1 a 25:1. Para valores menores que essa referência, teremos alta produção de amônia, que inibirá a formação do metano (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

d) Agitação: a mistura constante do meio reacional favorece um maior contato do substrato com as bactérias, distribui melhor a energia gerada pelos

microorganismos, melhora a dissolução dos produtos intermediários, além de dispersar o metano e demais gases formadores do biogás (remoção). Boas condições hidráulicas também evitam o acúmulo de partículas insolúveis, que causam a diminuição do volume útil do biodigestor, assim como entupimentos as tubulações. A agitação deve utilizar mecanismos de acionamento direto com um eixo e hélice em contato com a biomassa. A velocidade radial deve ser definida conforme as condições operacionais e substrato do biodigestor (PINTO, 1999).

e) TRH: o tempo de retenção hidráulica (TRH) é o período na qual um volume determinado de resíduo permanece no biodigestor. A quantidade adicionada deve ficar retida no biodigestor pelo tempo necessário para que sua carga orgânica seja biodegradada de acordo com o objetivo de projeto. Quando o TRH for elevado, o volume do biodigestor será muito grande, podendo inviabilizar economicamente o empreendimento. Por esse motivo, os reatores são projetados para que ocorra uma degradação de no máximo 75% da matéria orgânica inicial (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

f) Remoção de biogás: os produtos derivados da metanogênese (metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio) devem ser rapidamente retirados do substrato, para não interferir negativamente no metabolismo dos microorganismos. Os biodigestores devem ser construídos e operados de modo a favorecer a transferência de massa para os gasômetros (DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008).

g) Inibidores: existem diversas substâncias consideradas tóxicas e que inibem seriamente o metabolismo das bactérias. São exemplos os compostos como os xenobióticos (ex. clorofórmio, antibióticos, cianetos), os metais pesados (ex. chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, etc.), dentre outros. Esses inibidores geralmente estão presentes nos resíduos que são alimentados nos biodigestores e são derivados dos insumos aplicados nos processos de transformação. Para evitar a entrada desses agentes tóxicos no reator, sistemas de pré-tratamento devem ser executados para ajustar o resíduo (DOS SANTOS, 2010).

## 1.5. Biodigestores

Biodigestor é um equipamento tipo câmara fechada onde ocorrem os processos bioquímicos da digestão anaeróbia. Deve possuir genericamente, um sistema de entrada de resíduos (biomassa), e dois sistemas de saída de produtos, um para retirada do biogás e outra por onde sai a massa digerida (biofertilizante). Quanto maior o nível de controle e tecnologia empregada nesse reator biológico, maior será a eficiência global e melhores resultados serão alcançados.

O biorreator deve basicamente aperfeiçoar o processo de depuração que ocorre naturalmente no meio ambiente, buscando reduzir o tempo de duração dos processos biológicos, com consumo mínimo de recursos para se construir as instalações e na sua operação. Atualmente, existem muitos modelos de biodigestores, e a escolha deve ser realizada com base em alguns parâmetros como tipo de matéria orgânica do resíduo a ser tratado (DBO, DQO, % de sólidos, etc.), vazões de entrada e de biogás, condições do local de instalação, quantidade de capital inicial, dentre outros (PECORA, 2006).

A seguir são apresentados alguns dos principais tipos de biodigestores utilizados.

### 1.5.1. Modelo Indiano

O biodigestor modelo indiano é um biorreator que possui uma campânula funcionando como gasômetro, que deve estar mergulhada sobre a biomassa ou em um selo d'água externo (reduz as perdas de biogás para o exterior). Esse gasômetro é móvel, e se movimenta de acordo com a pressão exercida nele pelo biogás produzido. Nele há uma parede central que divide a câmara fermentativa em duas partes, fazendo com que a solução em digestão circule por todo o volume do sistema (PRATI, 2010).

A solução de alimentação deve apresentar uma concentração de sólidos totais inferior a 8%, para facilitar a circulação do resíduo pelo interior do reator e assim, evitar a decantação de sólidos que irão obstruir as tubulações de entrada e saída, além de diminuir o volume útil do sistema (DEGANUTTI *et al*, 2002).

Sua construção é subterrânea e de fácil execução, contudo o gasômetro feito de metal pode encarecer o custo final. O processo de fermentação ocorre mais rápido, pois o aproveitamento da temperatura do solo favorece a ação das bactérias (pouca variação de temperatura). A matéria orgânica ao entrar nesse sistema vai diretamente para o fundo e, conforme vai ocorrendo o processo fermentativo, ela vai se elevando até cair na outra metade da câmara. A parte exterior da câmara cilíndrica deve ser revestida por uma solução antioxidante, para impedir a corrosão e a formação de trincas, e assim evitar a contaminação do solo com o rejeito (LIMA, 2008; PORTES & FLORENTINO, 2005). A Figura 4 ilustra o modelo de biodigestor indiano.

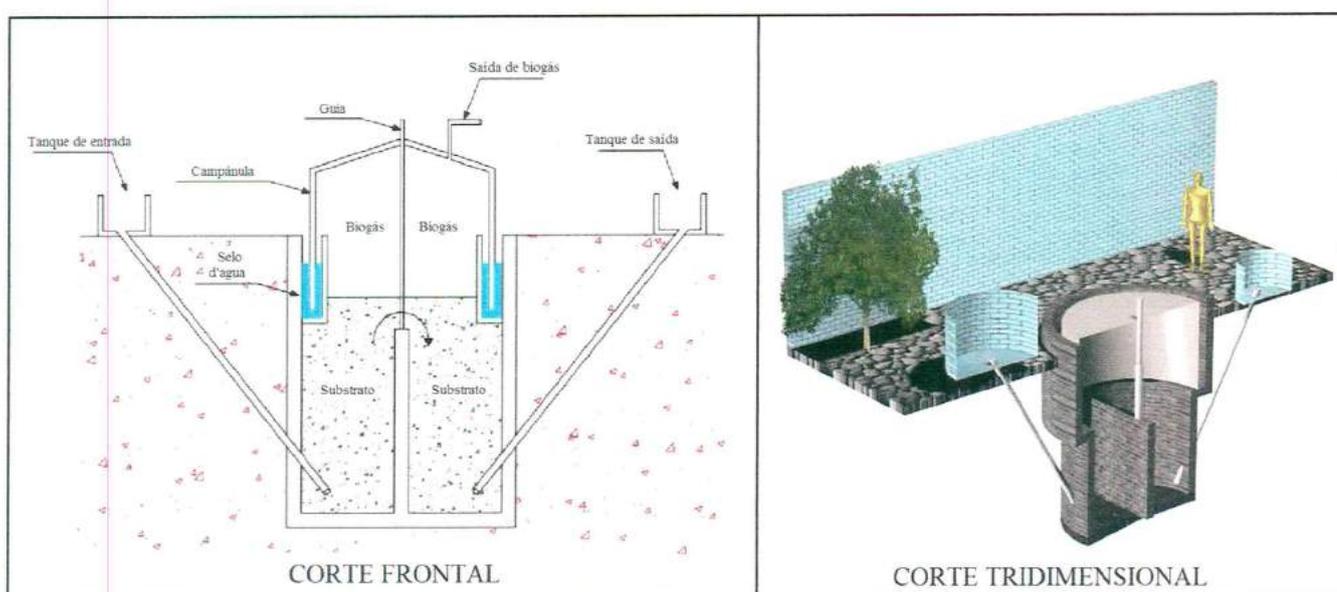


Figura 4: Vista frontal e tridimensional de um biodigestor modelo Indiano (NISHIMURA, 2009; DEGANUTTI et al., 2002).

### 1.5.2. Modelo Chinês

O biodigestor Chinês é uma adaptação do modelo Indiano, que foi desenvolvido para se adequar às condições locais chinesas. É construído em alvenaria e utilizado principalmente em pequenas propriedades, sendo inserido no subsolo para ocupar menos espaço (LIMA, 2008).

É um modelo rústico, cuja câmara tem formato cilíndrico com o fundo e o teto em formato de calotas. Sua construção é mais complicada, pois os tijolos devem

ser assentados sem escoramento dos pedreiros. Necessita de uma camada de impermeabilizante nas paredes internas e externas, para impedir infiltrações de água, trincas ou rachaduras. Seu funcionamento é semelhante ao mecanismo de uma prensa hidráulica, de modo que o aumento da pressão no seu interior, devido ao acúmulo do biogás, irá deslocar o efluente da câmara de fermentação para a caixa de saída (BENINCASA *et al*, 1990; GASPAR, 2003).

O investimento inicial para a construção de um biodigestor chinês é menor quando comparado a outros modelos, principalmente por não utilizar chapas de aço no gasômetro. O substrato deve ser fornecido continuamente, e não deve possuir concentração de sólidos totais maior que 8%, para evitar incrustações e entupimentos internos. O desempenho dos biodigestores Chinês e Indiano são semelhantes, sendo que o modelo Chinês apresenta perda de uma parcela do biogás formado pela caixa de saída, devido a sua operação ser em pressões variáveis. Por esse motivo, a construção de biodigestores do tipo Chinês de grande porte não é recomendada (DEGANUTTI *et al*, 2002; LUCAS JÚNIOR, 1987). A Figura 5 apresenta um biodigestor Chinês.

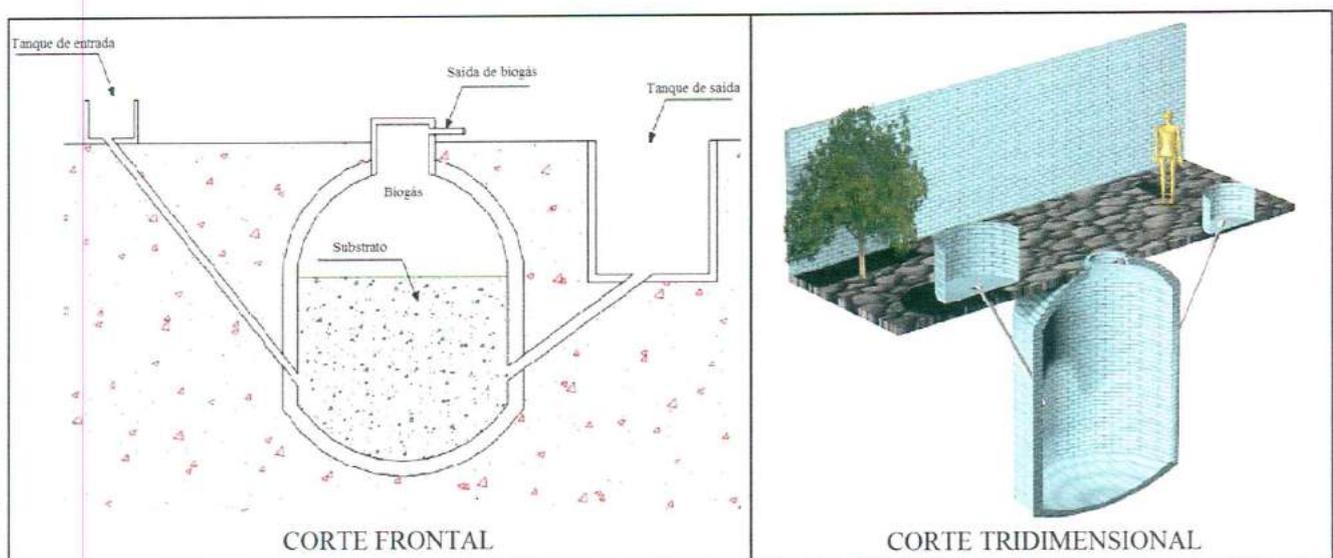


Figura 5: Vista frontal e tridimensional e um biodigestor modelo Chinês (NISHIMURA, 2009; DEGANUTTI *et al*, 2002).

### 1.5.3. Modelo Canadense

Este tipo de biodigestor também pode ser chamado de lagoa coberta ou marinha. É um modelo tipo horizontal, tem a largura maior que sua profundidade, com grande área de exposição ao sol, que favorece um melhor aquecimento do sistema. É composto por um tanque de entrada, tanque de saída, gasômetro e tubulação de saída do biogás (Figura 6). Seu gasômetro é feito em manta flexível de PVC (custo elevado). Pode ser construído abaixo da terra, sendo mais usado em regiões quentes. A escolha da construção desse biodigestor deve seguir alguns parâmetros como: condições do solo; facilidade na obtenção, preparo e armazenamento da biomassa; facilidade na remoção e utilização do biofertilizante (FRANÇA JUNIOR, 2008; DA SILVA *et al*, 2009).

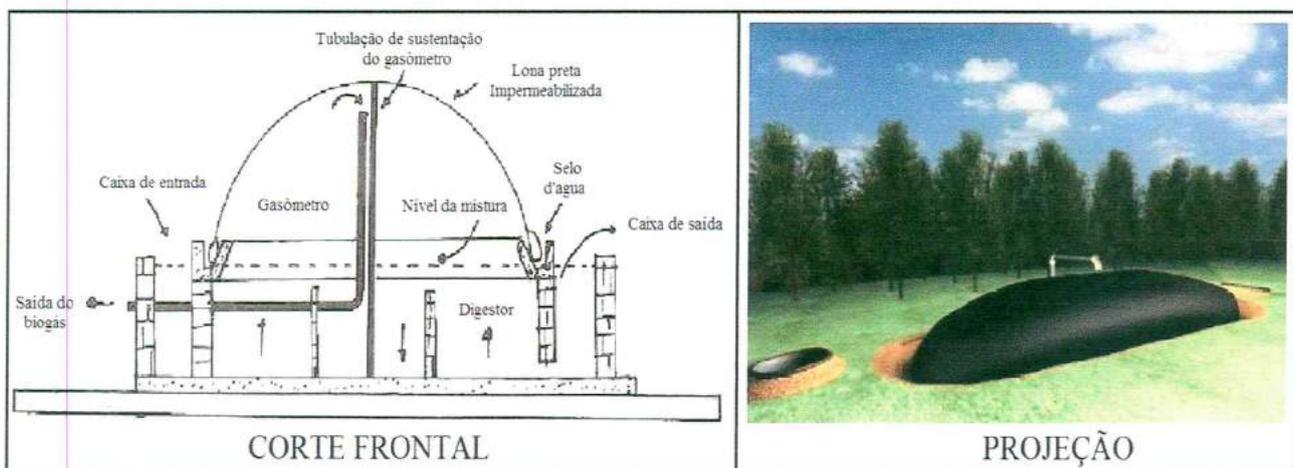


Figura 6: Representação do biodigestor modelo Canadense (FRANÇA JUNIOR, 2008; BARRERA, 1993).

### 1.5.4. Modelo UASB

Esse tipo de reator é denominado pelas letras iniciais de Upflow Anaerobic Sludge Blanket, que significa reator anaeróbio de manta de lodo.

Foi inicialmente desenvolvido e aplicado na Holanda, na década de 1970. No Brasil seu uso já é uma realidade para o tratamento de esgotos domésticos, com experiências bem sucedidas em estados como Paraná, São Paulo, Paraíba e Minas Gerais (RAMOS, 2008).

Nesse reator, a biomassa é dispersa no meio formando pequenos grânulos. A concentração de bactérias se torna bastante elevada, formando assim uma manta de lodo. O efluente entra na parte inferior do reator e seu fluxo é ascendente. No topo do reator há uma estrutura cônica ou piramidal que possibilita a separação biogás/resíduo, fazendo com que este último sedimente no cone e volte ao fundo do biorreator. A área desse sistema é bastante reduzida devido à alta concentração das bactérias. A produção do lodo é baixa, e este já sai estabilizado. Se o projeto for bem executado, não haverá vazamento de odores ao ambiente externo (VON SPERLING, 1995; DEUBLEIN & STEINHAUSER, 2008). A Figura 7 mostra uma representação esquemática de um reator desse modelo.

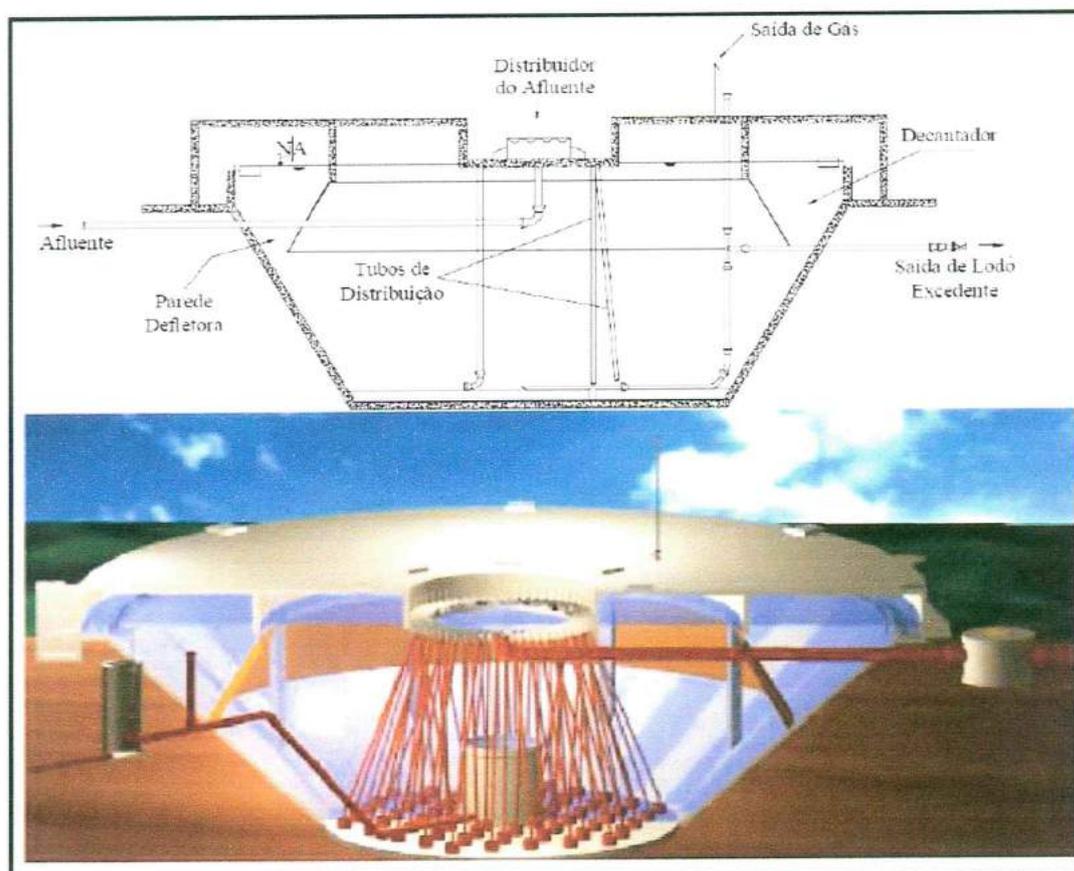


Figura 7: Representação do biodigestor modelo UASB (FRANÇA JUNIOR, 2008).

Esses sistemas são chamados de reatores de alta taxa, pois podem suportar carregamentos orgânicos elevados, podendo atingir velocidades de fluxo ascendente de 2 - 3 metros por hora. Assim os períodos de retenção hidráulica

dentro do reator são bem menores do que em outros modelos. A eficiência nesses reatores é sensível a parâmetros como a composição do resíduo, especialmente a concentração de íons e de compostos tóxicos inibidores (RAJESHWARI *et al*, 2000).

Todos os processos modernos de digestão anaeróbia de alta taxa são baseados no conceito de retenção de biomassa por algum modo de imobilização do lodo bacteriano, podendo ser alcançado pelos seguintes métodos (ALVES *et al*, 1994):

- Formação de agregados de lodo altamente sedimentados combinados com separação de gás e lodo sedimentado;
- Adesão bacteriana em partículas de materiais suportes de alta densidade.

O ótimo rendimento desses biodigestores está associado à formação e desenvolvimento das partículas granulares que caracterizam a biomassa presente. São diversos modelos propostos para descrever os mecanismos de formação desses grânulos. Basicamente, a junção depende de forças hidrodinâmicas, gravitacionais, termodinâmicas e de difusão. O início de operação desses reatores pode muitas vezes ser demorado, em virtude justamente da necessidade de formação das partículas granulares (RAMOS, 2008).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Amostra

As amostras analisadas para este trabalho foram fornecidas por empresas que trabalham com cana-de-açúcar. As amostras foram coletadas seguindo o Manual de Coleta de Amostras do Laboratório de Biogás do Parque Tecnológico Itaipu, conforme o anexo A.

O laboratório que fez a análise forneceu dados de que as amostras são substratos de vinhaça fornecidos por uma usina de açúcar e álcool. As amostras são classificadas como:

- Vinhaça de cana-de-açúcar;
- Vinhaça de cana-de-açúcar com inóculo.

### 2.2. Preparo da amostra

Foram realizadas análises de produção de Biogás na amostra "*in natura*" de vinhaça de cana-de-açúcar e também na amostra de vinhaça de cana-de-açúcar com inóculo padrão (consórcio microbiano). O inóculo padrão é proveniente de um lodo pré-preparado de dejetos de suínos e bovinos coletado de uma granja controlada. Para uma melhor comparação dos resultados das amostras, o Laboratório de Biogás (LABIOGÁS) do Centro Internacional de Energia Renováveis (CIER) do Parque Tecnológico de Itaipu (PTI) sempre compara seus resultados com celulose para confirmação da atividade do inóculo.

### 2.3. Metodologia para a determinação da produção de biogás em sistema de fermentação anaeróbia em batelada

O LABIOGÁS, construído seguindo o mesmo modelo de um laboratório suíço, segue a norma VDI 4630 (2006) para a análise de biomassa. Esse laboratório possui certificação ISO 1725. A produção específica de metano em laboratório, sob condições de fermentação controlada, foi determinada com a ajuda de eudiômetros, conforme mostrado na Figura 8.



Figura 8: Eudiômetros utilizados nos experimentos.

No presente teste foi utilizado um inóculo padronizado produzido em laboratório. O inóculo foi mantido à temperatura controlada e alimentado periodicamente para manter a atividade microbiana.

Utilizou-se para análise os sistemas de fermentação descritos na VDI 4630 (2006). O sistema de fermentação foi realizado em três células por amostra. Cada célula foi constituída por um digestor com capacidade de 250 mL, eudiômetro com um tubo interno para recolher o gás e um tubo de compensação, onde o fluído de barreira fica armazenado. Este tubo de compensação é necessário para que a pressão interna seja a mesma da atmosfera e assim seja possível medir o volume de biogás produzido.

O eudiômetro de recolhimento do gás com o fluído de barreira (solução de sulfato de sódio acidificada com ácido sulfúrico) foi preenchido através do tubo de compensação. O biogás formado nos digestores desloca o fluído de barreira do eudiômetro para o tubo de compensação. A quantidade de biogás produzido é lida a partir da coluna com escala do eudiômetro. O digestor permanece em banho-maria com temperatura que varia de  $37,0 \pm 2^\circ\text{C}$ .

O conteúdo do digestor é a amostra a ser fermentada. Foram realizados testes de proporção entre amostras "*in natura*" e amostras com inóculo. A análise das amostras foi realizada em triplicata para confirmação dos resultados obtidos.

Inicialmente o substrato testado com inóculo foi pesado numa proporção de 1:3 (relacionado aos sólidos voláteis) do inóculo. Para a amostra que não continha inóculo, pesou-se uma massa aproximada de 200 g.

No período de fermentação, com duração aproximada de 45 dias, a quantidade de biogás formada e sua composição foram mensuradas continuamente. As concentrações de metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) do Biogás foram medidas através do analisador de gases portátil Drager modelo X-am 7000.

### 2.3.1. Cálculos e avaliação

Para cada conjunto de medição é calculado o volume padrão do biogás produzido durante o experimento. Este cálculo se baseia na subtração da quantidade de vapor a partir do biogás produzido.

$$V_{GS} = V \frac{(P - P_w) \times T_0}{p_0 \times T}$$

Onde:

$V_{GS}$  = Volume do gás seco no estado padrão em mL<sub>N</sub>;

$V$  = Volume de gás da leitura em mL;

$P$  = Pressão da fase gasosa no momento da leitura em hPa  
(hectopascal =  $10^2$  Pa);

$p_w$  = Pressão do vapor de água em função da temperatura ambiente,  
em hPa;

$T_0$  = Temperatura Padrão em K;

$P_0$  = Pressão normal (1013,25 mbar, sendo 1 mbar = 100 Pa);

$T$  = Temperatura do biogás ou temperatura ambiente em K.

No segundo passo, para cada conjunto de medição, foi realizado o cálculo da composição do biogás seco, formado em todos os experimentos. Para identificar as concentrações reais, as concentrações de metano e dióxido de carbono devem ser medidas simultaneamente. Desse modo, com o uso da fórmula matemática descrita na sequência, determinamos a concentração real do metano no biogás formado.

$$C_{cor.S} = C_{CH_4} \frac{100}{C_{CH_4} + C_{CO_2}}$$

Onde:

$C_{cor.S}$  = Concentração relativa corrigida de metano no biogás seco, em % do volume;

$C_{CH_4}$  = Concentração medida do gás metano, em % de volume;

$C_{CO_2}$  = Concentração medida do gás dióxido de carbono, em % de volume.

Para obter a produção de biogás nas amostras, o volume do gás produzido pelo inóculo deve ser calculado.

$$V_{I(corr)} = \frac{\sum V_i \times m_i}{m_M}$$

Onde:

$V_{I(corr)}$  = Volume padrão de gás produzido pelo inóculo em mL<sub>N</sub>;

$\sum V_i$  = Soma total do volume de gás do teste com inóculo considerando o tempo de duração do experimento, em mL<sub>N</sub>;

$m_i$  = massa do inóculo utilizada na mistura em g;

$m_M$  = massa do inóculo usado no teste de controle em g.

Por fim, podemos calcular a produção de biogás durante o período dos experimentos através da fórmula abaixo:

$$V_S = \frac{\sum V_{CORR} \times 10^4}{m \times MS \times SV}$$

Onde:

$V_S$  = Volume específico da produção de biogás, relacionada com sólidos voláteis durante o período do teste, em L<sub>N</sub>.kg<sup>-1</sup>.SV;

$\sum V_{CORR}$  = volume total de gás produzido inóculo em mL<sub>N</sub>;

$m$  = massa da amostra em g;

$MS$  = fator de matéria seca da amostra em %;

$SV$  = teor de sólidos voláteis da amostra em %.

Baseado na quantidade de metano produzido pelo inóculo pode-se obter a produção de metano específica de cada uma das amostras. Assim, os valores são

apresentados conforme a produção acumulada de biogás e metano durante o período dos experimentos.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Biodigestão Anaeróbia da Vinhaça

A aplicação da digestão anaeróbia para o tratamento da vinhaça é uma alternativa para a estabilização da matéria orgânica com desassimilação do biogás. Essa tecnologia apresenta uma forma para a diminuição dos impactos ambientais que esse resíduo apresenta, e também na substituição dos sistemas de tratamento utilizados atualmente (GRANATO, 2003).

Basicamente, a viabilidade econômica depende da queda de duas grandes barreiras no processo. A primeira consiste na digestão anaeróbia que leva um tempo muito grande para realizar a biodigestão da vinhaça (Tempo de Residência Hidráulica - TRH superior a 20 dias), necessitando dessa maneira equipamentos com grandes dimensões físicas. Outro entrave decorre do custo elevado para a geração do biogás quando comparado com as outras fontes energéticas. A solução para esses problemas está nos investimentos em pesquisas para o aprimoramento de tecnologias para biodigestores, com aumento da capacidade de tratamento (no menor volume de biorreator possível) e eficiência de conversão DQO/Biogás. Na questão do balanço econômico, o biogás pode ser tratado como uma forma energética de melhor apelo ambiental, por se tratar de uma energia que melhora o destino final de um resíduo poluidor (ALMANÇA, 1994).

A atração pelo uso dos processos anaeróbios para tratamento da vinhaça aumentou a partir do desenvolvimento dos reatores de alto rendimento como o UASB (GRANATO, 2003). Basicamente, os equipamentos desse tipo devem ser dimensionados a partir dos seguintes parâmetros (LAMO, 1991):

- Produção máxima diária de álcool da destilaria;

- Volume máximo de vinhaça gerada na situação operacional mais pessimista. Como por exemplo, baixo grau alcoólico do vinho, e por consequência menor geração de álcool e maior volume de vinhaça;
- DQO do efluente, variável devido à origem do processo na fermentação;
- Carga orgânica a ser removida diariamente.

As principais vantagens e desvantagens do processo de biodigestão anaeróbia da vinhaça em reatores UASB são detalhadas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições positivas e negativas no uso de biodigestores do tipo UASB na biodegradação anaeróbia da vinhaça.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Menor TRH e melhor distribuição de quantidade de bactérias ativas;</li> <li>- Decantação do substrato efluente, evitando perda de lodo;</li> <li>- Menor volume do digestor (menor custo fixo inicial);</li> <li>- Menor gasto energético, pois não há necessidade de agitação no biorreator;</li> <li>- Eliminação de odores e proliferação de insetos nos arredores do equipamento;</li> <li>- Maior rendimento na produção de biogás;</li> <li>- Melhora das condições físico-químicas do efluente tratado (biofertilizante), como elevação do pH e manutenção dos teores de macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) originários da vinhaça <i>in natura</i>;</li> <li>- Possibilidade de retomada rápida do processo, no caso de paradas durante a safra ou na entre safra.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maior sensibilidade do processo;</li> <li>- Demora em iniciar a produção de biogás após o carregamento. A formação ou adaptação do inóculo geralmente não ocorre de maneira rápida. O Lodo ativado de outros processos anaeróbios pode ser utilizado como inóculo para a partida da planta para a obtenção de melhores resultados;</li> <li>- Necessidade de controle analítico e operacional adequado. Variações bruscas nas características da vinhaça (alimentação) devem ser percebidas rapidamente e atitudes de remediação devem ser efetuadas. A vazão de alimentação também deve ser bem controlada de acordo com o projeto.</li> </ul>

Fonte: ALMANÇA, 1994; HIRATA *et al*, 1988.

Um exemplo do processo global de biodigestão da vinhaça é descrito na Figura 9, mostrando as etapas e operações unitárias principais, envolvidas na obtenção de biogás de boa qualidade.

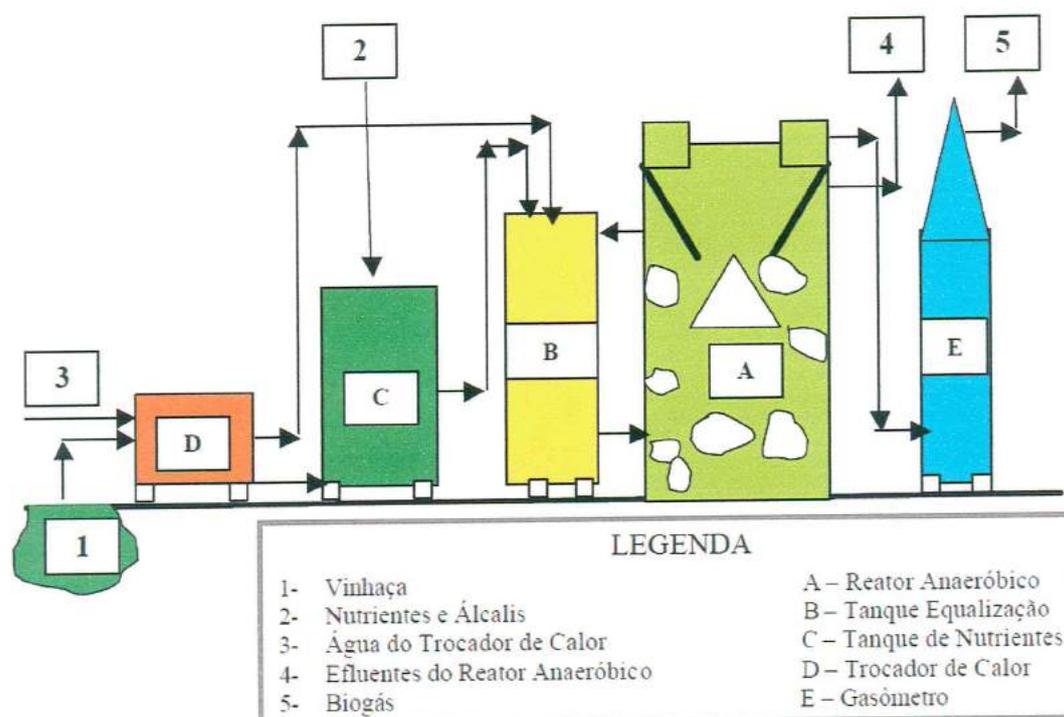


Figura 9: Fluxograma básico do processo de biodigestão anaeróbia da vinhaça (LAMO, 1991).

O fluxograma apresentado na Figura 9 foi utilizado por Lamo (1991) na implantação de uma planta protótipo com reator de 120 m<sup>3</sup>. Os resultados apresentados mostram: diminuição da DQO ao final do processo na ordem de 90%; produção de biogás em níveis de até 0,375 Nm<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> DQO removido (70% metano); baixa necessidade de nutrientes; alta atividade do lodo biológico mesmo após interrupções do processo. Se considerarmos os dados apresentados na Tabela 3, considerando a DQO média apresentada, a geração de biogás no tratamento de um m<sup>3</sup> de vinhaça alcança aproximadamente 9,585 Nm<sup>3</sup> de biogás.

Nas usinas, o biogás deve ser aplicado energeticamente em processos de produção de vapor ou geradores elétricos. O poder calorífico do biogás varia de acordo com a quantidade de metano. Conforme representado na Figura 10, a variação do poder calorífico com a concentração de metano forma uma reta, cujo coeficiente linear e angular são de 33 e 8967, respectivamente.

$$\text{Poder Calorífico Inferior (kcal.m}^{-3}\text{)} = 8967 \times \%CH_4 + 33$$

A presença de substâncias não combustíveis no biogás como água e dióxido de carbono, prejudica a sua queima, tornando-o menos eficiente (essas substâncias

absorvem parte da energia gerada durante a queima). A relação entre massa e volume do metano puro é de 0,5 kg por  $\text{Nm}^3$  e energeticamente o biogás purificado corresponde ao gás natural comprimido – GNC (ALVES, 2000).

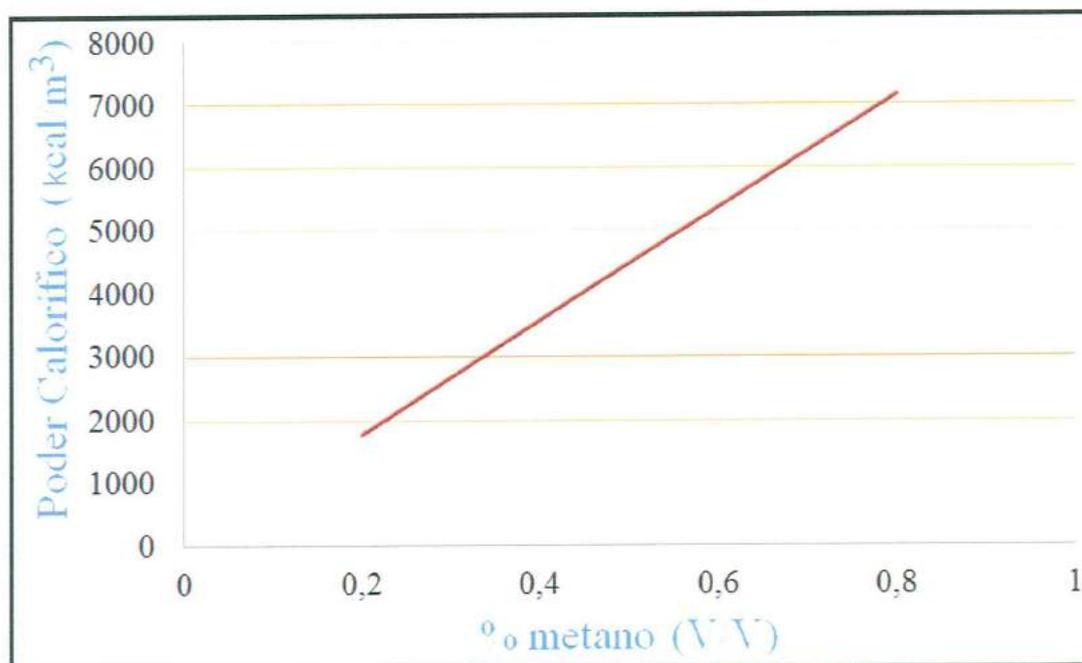


Figura 10: Poder calorífico do biogás versus % de metano (ALVES, 2000).

Conforme já descrito, a obtenção de dados padronizados para a geração de biogás a partir da biodigestão da vinhaça é praticamente impossível. Atualmente, inúmeras pesquisas podem ser encontradas na literatura que tratam desse tema.

Silva Santos (2010) avaliou a eficiência do tratamento anaeróbio da vinhaça de quatro usinas de Mato Grosso do Sul, em diferentes condições aplicadas ao processo (temperatura, pH e diluição inicial da carga). O estudo foi realizado em um reator UASB (0,92 L) e os parâmetros monitorados em tempo real com auxílio de um software. A carga orgânica volumétrica foi de 4 gramas de DQO por litro a cada dia. Os resultados mostram que a eficiência de remoção da DQO chegou a aproximadamente 85%. A produção média do biogás ficou em 270 mL por grama de  $\text{DQO}_{\text{removida}}$ , com percentual médio de metano de 56%.

Outro estudo comparativo obteve taxas de 320 a 390 mL de metano por grama de  $\text{DQO}_{\text{removida}}$  utilizando um reator anaeróbio compartimentado, com carga

de vinhaça a 4,28 gramas de DQO por litro ao dia (BOZADZHIEV *et al*, 2007). Nacheva *et al* (2005) relatou produção média de 580 mL de biogás por grama de DQO<sub>removida</sub> em um reator de leito expandido, aplicando taxas de carga orgânica de 9, 12 e acima de 16 gramas de DQO por litro ao dia. A remoção parcial de DQO variou entre 65 e 80%.

Viana (2006) analisou o desempenho de um reator UASB (10 L) no tratamento anaeróbio da vinhaça, utilizando um inóculo mesofílico para as condições termofílicas, quando submetido a aumento progressivo da carga orgânica. O autor concluiu que a adaptação do lodo mesofílico as condições termofílicas ocorreu após 55 dias, que pode ser considerando um período curto. As eficiências máximas foram alcançadas durante o período de adaptação do lodo (COV de 1,20 gramas de DQO por litro ao dia e remoção de 92%) e durante a operação do sistema (COV de 3,50 gramas de DQO por litro ao dia e remoção de 83%). O TRH médio nos experimentos foi de 1,34 dias.

Wilkie *et al* (2000) comparou as características do tratamento anaeróbio da vinhaça obtida do mosto de melaço usando reatores de 1 m<sup>3</sup>. Em condições mesofílicas com carga orgânica média de 12,25 gramas de DQO por litro ao dia os resultados mostraram uma remoção de aproximadamente 70% da DQO, com produção de 0,26 litros de metano por grama de DQO. Em condições termofílicas com COV média de 23,5 gramas de DQO por litro ao dia foi obtida uma remoção de 60% da DQO e produzidos 0,38 litros de metano por grama de DQO. O autor relata que o tratamento termofílico suporta maior carga orgânica na alimentação e conseqüentemente produz maior quantidade de biogás.

Viana (2006) compilou vários estudos já publicados sobre digestão anaeróbia da vinhaça, e esses dados estão dispostos na Tabela 10.

Ribas (2006) avaliou o desempenho de um reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada em matrizes de espuma de poliuretano nas condições de 35 e 55°C. Foram aplicadas cargas orgânicas de (operação a 55°C): 0,85; 2,54; 3,64; 4,49; 4,0; 5,7; e 5,24 gramas de DQO por litro ao dia. As eficiências médias de remoção de DQO foram de 43, 73, 68, 78, 55, 46 e 75%, respectivamente. Nos experimentos operados a 35°C, as cargas orgânicas foram de: 2,85; 6,4; 7,9; 10,5; 22,2 e 36,0 gramas de DQO por litro ao dia. A remoção média de DQO foi de 75, 76, 78, 78, 85 e 79%, respectivamente. O autor

concluiu que a eficiência de remoção da DQO foi superior quando o reator foi operado sob temperatura mesofílica. Exames microbiológicos permitiram constatar o predomínio de arqueias metanogênicas do gênero *Methanosarcina* e bacilos fluorescentes quando o reator foi operado à temperatura termofílica. Na operação em temperatura mais amena, houve a predominância de arqueias *Methanosaeta*.

Tabela 10: Dados experimentais obtidos em reatores anaeróbios para tratamento da vinhaça.

Reator	T (°C)	COV kgDQO .m <sup>-3</sup> .d <sup>-1</sup>	TRH (dias)	Remoção DQO (%)	Rendimento de Metano
Leiro fixo expandido com pedra-pome (densidade 1526 kg.m <sup>-3</sup> )	35	24	0,74	89	10 m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> .m <sup>-3</sup> <sub>vinhaça</sub> .dia <sup>-1</sup>
UASB	55	25-30	2,2	72	10 m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> .m <sup>-3</sup> <sub>vinhaça</sub> .dia <sup>-1</sup>
Leito Fluidizado com SIRAN ( <i>open-pore sintered glass beds</i> )	55	32,31 5,90	0,46 2,55	82,5 97	7,5 m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> .m <sup>-3</sup> <sub>vinhaça</sub> .dia <sup>-1</sup> 1,0 m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> .m <sup>-3</sup> <sub>vinhaça</sub> .dia <sup>-1</sup>
Filme fixo com grânulos porosos de acrilonitrilo e acrilamida (1,5 mm)	37	12,2	5	92	0,33 m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> DQO <sub>removida</sub>
RAHLF - Reator anaeróbio horizontal de leito fixo	55	10 g.L <sup>-1</sup>	2,55	70	63%
Leito fluidizado com carbono ativado granular (0,64 mm)	33	1,7	-	93	360 mL <sub>CH<sub>4</sub></sub> .g <sup>-1</sup> DQO <sub>removida</sub>

Fonte: VIANA, 2006

As variações entre os processos industriais de produção de açúcar/etanol dificultam a adoção de um sistema com tecnologia única. Desse modo, cada empreendimento que optar investir em biodigestores para tratar a vinhaça, deve iniciar seus estudos pesquisando as melhores aplicações presente no mercado, e posteriormente desenvolver seu próprio sistema. Obviamente todo esse processo demanda montante de grandes investimentos, e atualmente são poucas as usinas que se arriscam nesse território.

## 3.2. Resultados experimentais

Os testes de potencial de produção de biogás e metano são uma importante ferramenta para a determinação da viabilidade operacional e econômica da digestão anaeróbia de determinado substrato.

Associado a esses testes, podem ser realizados os testes de AME (Atividade Metanogênica Específica), importantes para o controle da eficiência da população metanogênica em sistemas anaeróbios. Dentre as diversas avaliações que podem ser realizadas estão às estimativas de carga orgânica máxima aplicável a um determinado lodo, além de avaliar o comportamento da biomassa sob o efeito potencial dos compostos inibitórios e parâmetros cinéticos (AQUINO *et al*, 2007; SILVA SANTOS, 2010).

### 3.2.1. Caracterização das amostras

Primeiramente foram feitas análises em triplicata com a vinhaça visando obter suas características pertinentes ao estudo. Os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados das análises realizadas na vinhaça.

Amostras	Matéria seca (%)	Sólidos voláteis (%)
Vinhaça de cana-de-açúcar	1,30	0,92

A concentração de sólidos totais refere-se ao resíduo global presente no substrato, tendo origem orgânica e inorgânica. Esse parâmetro é o indicador da massa total a ser tratada. O processo de biodegradação anaeróbia só vai ocorrer na fração teoricamente orgânica do substrato, chamada de sólidos voláteis totais. Em teoria, quanto maior a quantidade de sólidos voláteis totais, melhores taxas de bioconversão do resíduo em biogás serão alcançadas (LEITE & POVINELLI, 1999).

### 3.2.2. Produção experimental de biogás

Os resultados das análises dos testes realizados para a produção de biogás e metano na amostra de vinhaça estão apresentados na Tabela 12. Os valores apresentados são da produção média total de biogás e metano obtidos durante os experimentos realizados em triplicata para cada tipo de amostra.

Tabela 12: Rendimentos dos substratos testados na produção de biogás/metano.

Amostras	Produção Média de Biogás (L <sub>N</sub> Biogás.kg <sub>SV</sub> <sup>-1</sup> )	Produção Média de Metano (L <sub>N</sub> Biogás.kg <sub>SV</sub> <sup>-1</sup> )	Pureza (%)
Vinhaça de cana-de-açúcar ( <i>in natura</i> )	4,48	3,65	81,5
Vinhaça de cana-de-açúcar (com inóculo)	524,40	288,61	55,0

Os resultados obtidos demonstram que a produção de biogás nos experimentos realizados com a vinhaça *in natura* foi praticamente desprezível quando comparado com o volume produzido pelos experimentos com vinhaça inoculada. A quantidade em volume formada nos biorreatores com inóculo foi 117 vezes maior em relação ao biogás e 79 vezes maior em relação ao metano.

Como visto, a vinhaça é extraída das colunas de destilação com temperaturas superiores a 100°C. Assim, a vinhaça *in natura* retirada nas bases das colunas é praticamente estéril de microorganismos vivos. Dessa maneira, podemos prever que os microorganismos que se desenvolveram nos biorreatores com essa amostra, foram originados dos esporos mais resistentes das bactérias que estavam presente no mosto fermentado (antes da destilação). A baixa formação do biogás nesses experimentos revela a dificuldade para a formação e desenvolvimento dos diversos tipos de microorganismos necessários para uma digestão anaeróbia de alto rendimento. Assim, podemos perceber que a simbiose entre os consórcios de microorganismos é fator determinante para obtenção de sistemas eficientes. Na digestão da vinhaça, pelas suas características ácidas, é bem provável que a

formação natural do sistema biótico requerido, só ocorra após longos períodos, maiores que os 45 dias utilizados nos experimentos.

Um fator que pode ser notado, é que a vinhaça *in natura* alcançou relativamente uma quantidade maior de metano, gerando um biogás mais rico e de maior poder calorífico. Isso demonstra que naturalmente houve uma opção pelo desenvolvimento mais favorável das bactérias metanogênicas. Essa informação pode ser de suma importância para o desenvolvimento de um inóculo exclusivo para o tratamento anaeróbio da vinhaça. Comparando o poder energético, o biogás gerado pela vinhaça sem inóculo (pureza de 81,5%) pode chegar a valores maiores que  $7300 \text{ kcal.m}^{-3}$ , sendo cerca de 68% maior que o biogás gerado pela amostra com inóculo (pureza de 55%), que apresenta carga energética de aproximadamente  $4960 \text{ kcal.m}^{-3}$ .

A produção de biogás gerada nos biorreatores com vinhaça e inóculo padrão é apresentada na Figura 11. Os resultados mostram que as curvas de crescimento obtidas são adequadas ao estabelecido pela Norma VDI 4630.

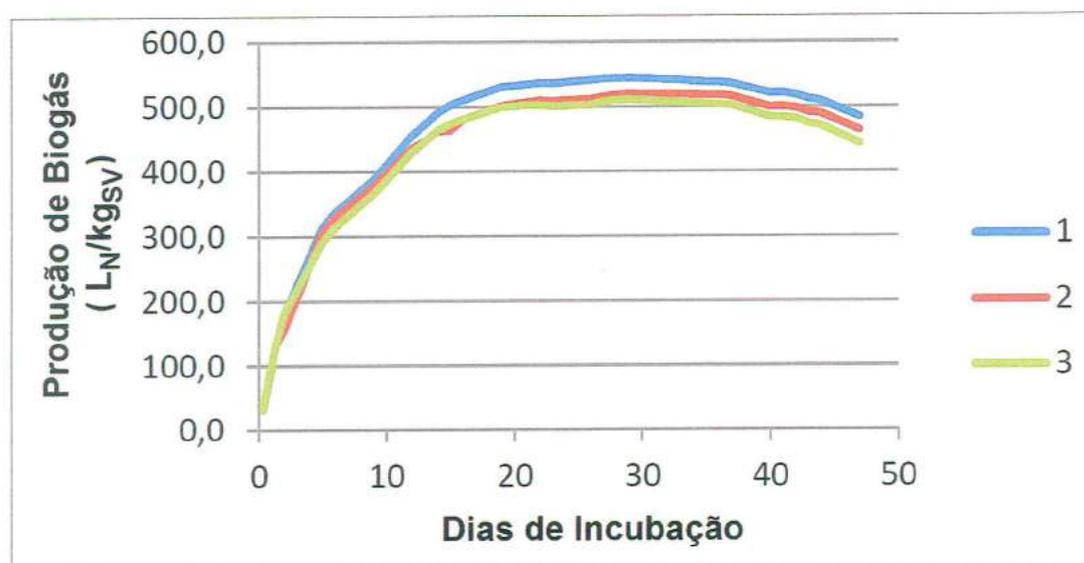


Figura 11: Produção de biogás do experimento em triplicata com amostras de vinhaça com inóculo padrão.

Durante os primeiros 15 dias houve a formação acelerada de biogás no sistema evidenciando que o inóculo utilizado se adaptou muito bem ao substrato

vinhaça. Também se pode afirmar que o inóculo possui uma ótima interação entre todos os tipos de bactérias nele presente, visto o rendimento alcançado durante esse período inicial. Durante esse período houve a formação acumulada de aproximadamente 500 litros padronizados de Biogás por kg de sólidos solúveis, representando praticamente o volume definitivo.

Após os primeiros 15 dias, o sistema anaeróbio ficou estabilizado, e a quantidade de biogás formado até o 37º dia aumentou minimamente. Após esse período, houve o esgotamento total do substrato, e a produção de biogás começa a declinar, evidenciando que a quantidade de sólidos biodegradáveis foi totalmente digerida.

Não foi encontrado na literatura nenhum outro estudo sobre biodigestão anaeróbia de vinhaça realizado de acordo com as norma VDI 4630. Zanatta (2011) realizou um amplo estudo sobre o potencial de produção de biogás com resíduos da avicultura de acordo com a norma VDI 4630. Seus experimentos utilizaram como matéria prima cama de aviário, esterco de galinha e palha de trigo, além de combinações entre esses elementos. Ao todo foram realizados nove experimentos, e em todos eles a produção acumulada de biogás nos primeiros 15 dias foi praticamente a definitiva. Comparativamente, ocorreu o mesmo comportamento apontado, nos experimentos realizados com a vinhaça inoculada. O autor encontrou a maior produção média de biogás utilizando como substrato palha de trigo, atingindo 518,44 litros de biogás por kg de sólidos solúveis (condições padrão), e 272,73 litros de metano por kg de sólidos solúveis. A pureza do biogás foi de 52,6 % em metano. Coincidentemente, a menor pureza do biogás de todos os nove experimentos foi encontrada na situação de maior volume produzido. Podemos prever então, que em ambientes onde as bactérias apresentam melhor adaptação ao meio, haverá maior formação de biogás, porém a quantidade relativa de bactérias metanogênicas deve ser inferior, pois como demonstram os resultados, há concorrência pelo substrato com outras bactérias como as redutoras de sulfato.

Bauer *et al* (2009) também realizou experimentos de biodigestão anaeróbia de palha de trigo de acordo com a norma VDI 4630. Porém seus experimentos foram realizados com palha de trigo pré-fervida com vapor a 20 bar em uma câmara sob diferentes condições (160, 180 e 200°C pelo período de 10, 15 e 20 minutos). Os

resultados alcançados pelo autor variaram de 484,1 a 592,5 litros de biogás por kg de sólidos solúveis. A pureza do biogás em metano teve variações de 55 a 60%.

De acordo com os resultados obtidos e os publicados na literatura, a utilização da vinhaça e de outras biomassas como substratos da fermentação anaeróbia pode produzir quantidades significativas de biogás e energia, aliada ao grande benefício de ser uma fonte energética renovável, limpa e que se aplicada em resíduos, pode diminuir consideravelmente a poluição do meio ambiente.

### **3.3. Geração de energia elétrica a partir da vinhaça digerida**

O processo de geração de energia elétrica a partir da vinhaça é iniciado pela etapa de tratamento desse resíduo através da biodigestão anaeróbia. Posteriormente o biogás formado deve sofrer combustão, em equipamentos específicos como motores de combustão interna, turbogeradores, microturbinas, etc., transformando a energia mecânica produzida em energia elétrica. Também pode ocorrer a queima conjunta com outros combustíveis em caldeiras para geração de vapor em sistemas de cogeração.

Os aspectos positivos da geração de energia elétrica a partir do biogás são: (i) transformação de um passivo ambiental (resíduo) em uma fonte de energia renovável; (ii) geração descentralizada e aproxima aos pontos de carga, estabilizando e melhorando a qualidade da energia elétrica distribuída; (iii) possibilidade de redução de custos energéticos, assim como obtenção de renda extra no caso de exportação para a concessionária; (iv) redução de emissões de gás metano para a atmosfera e conseqüente auxílio para diminuir o efeito estufa; (v) redução de odores e insetos na microrregião do empreendimento; (vi) possibilidade de obtenção de créditos de carbono (pouco provável para a situação econômica atual) (SALOMON, 2007).

Os principais desafios para a utilização de todo esse processo em escala industrial economicamente viável é a obtenção de sistemas de digestão anaeróbia mais baratos e com tecnologia superior. Os sistemas de purificação do biogás (para evitar desgastes por corrosão nos equipamentos de combustão) também são fatores

que devem ser considerados juntamente com a maior fiscalização de órgãos ambientais sobre o uso da vinhaça (com aplicações pesadas de penalidades em casos de danos ambientais). Como os demais tipos de fontes de energia, a produção de biogás a partir de biomassas locais carece de apoio governamental aos estudos de pesquisa e desenvolvimento, bem como da diminuição de impostos sobre equipamentos para essa finalidade, etc. (SANTA CRUZ, 2011).

### 3.3.1. Simulação de uma destilaria com cogeração

No sentido de enriquecer esse trabalho, está demonstrada abaixo uma simulação do potencial da digestão anaeróbia para tratamento da vinhaça e geração de energia elétrica em condições atuais de operação de destilarias de grande porte do setor sucroalcooleiro.

Primeiramente é realizada a definição da unidade produtiva hipotética estabelecida com as variáveis produtivas a ela associadas (Tabela 13).

Durante a caracterização da vinhaça utilizada nos experimentos, não foi realizada a medição de sua densidade. Para suprir essa informação, é utilizado o valor de  $1.143 \text{ kg.m}^{-3}$  encontrado na literatura para efetuar os cálculos pertinentes (CAMARGO *et al*, 2009).

Tabela 13: Padrão estabelecido para simulação de uma destilaria autônoma.

Moagem por safra de cana-de-açúcar	2.500.000 ton
Período de operação por safra	200 dias úteis
Moagem diária de cana-de-açúcar	12.500 ton
Produção média de etanol	80 litros por ton de cana-de-açúcar
Produção diária de etanol	1.000.000 litros
Produção média de vinhaça	13 m <sup>3</sup> de vinhaça por m <sup>3</sup> etanol
Produção diária de vinhaça	13.000.000 litros

Primeiramente se projeta as quantidades de biogás formado em um determinado biodigestor instalado na destilaria hipotética, assumindo os valores de rendimento obtidos nos experimentos realizados com vinhaça inoculada (524,40 L<sub>N</sub> Biogás por kg<sub>SV</sub> e pureza em metano de 55%). O cálculo seguinte estima a quantidade de energia gerada e disponível no biogás formado. Os valores estão dispostos na Tabela 14 e são apresentados para uma situação ideal, ou seja, considerando o rendimento obtido em laboratório.

Tabela 14: Cálculos para projeção diária do volume de biogás produzido e energia disponível na destilaria proposta.

Parâmetro	Cálculo	Resultado
Massa de vinhaça gerada	$M_{VIN} = V_{VIN} \times d_{VIN}$	14.859 ton de vinhaça
Massa de sólidos voláteis	$M_{SV} = M_{VIN} \times \%_{SV}$	136,7 ton de SV
Produção total de biogás	$Q_{BIOGÁS} = M_{SV} \times Q_{LAB}$	71.686,9 m <sup>3</sup> de biogás
Produção total de metano	$Q_{CH_4} = M_{SV} \times Q'_{LAB}$	39.453,8 m <sup>3</sup> de metano
PCI do Biogás	$PCI_{BIOGÁS} = 8967 \times \%_{CH_4} + 33$	4.968 kcal por m <sup>3</sup> biogás
Quantidade de energia disponível	$Q_{ENERGIA} = Q_{BIOGÁS} \times PCI_{BIOGÁS}$	356 x 10 <sup>6</sup> kcal

Onde:  $V_{VIN}$ : volume de vinhaça (m<sup>3</sup>);  $d_{VIN}$ : densidade da vinhaça (kg/m<sup>3</sup>);  $\%_{SV}$ : quantidade de sólidos voláteis na vinhaça (kg<sub>SV</sub>/kg<sub>VINHAÇA</sub>);  $Q_{LAB}$ : produção média específica de biogás (L<sub>N</sub> Biogás/Kg<sub>SV</sub>);  $Q'_{LAB}$ : produção média de metano (L<sub>N</sub> metano/Kg<sub>SV</sub>);  $\%_{CH_4}$ : porcentagem de metano no biogás (%).

Para a transformação da energia disponível com o biogás em energia elétrica, é suposto um sistema semelhante ao utilizado pela Usina São Martinho da cidade de Pradópolis, onde o biogás é queimado na caldeira juntamente com o bagaço para a geração de vapor e posterior cogeração.

Nesse exemplo, é utilizada uma caldeira que trabalha com vapor superaquecido nas condições de: 23 kgf.cm<sup>-2</sup> e 320°C. Considerando que essa caldeira seja alimentada com água na temperatura de 25°C e que no sistema não haja retorno de condensado, são necessários 705,2 kcal para formar um kg de vapor nas condições propostas.

Tabela 15: Características técnicas e operacionais do turbo-redutor NG modelo DME560 F.

Condições Operacionais	
Rotação da turbina	6.500 rpm
Rotação normal do gerador	1.800 rpm
Potências nos bornes do gerador	10.000 kWe
Pressão de admissão de vapor	23 kgf.cm <sup>-2</sup> Gauge
Temperatura de admissão de vapor	320°C
Pressão de escape do vapor	3 kgf.cm <sup>-2</sup> Gauge
Características técnicas da turbina	
Tipo	Contrapressão
Número de estágios	5 Rateau
Tipo de rotor	Integral
Conexão de Admissão de vapor	Φ12" 600 lb
Conexão de escape de vapor	Φ24" 150 lb
Sentido de rotação turbina	Anti-horário
Sentido de rotação do gerador	Horário
Características técnicas do redutor G1D-660	
Construção	Eixos paralelos/simples redução
Relação de redução	1 : 3,61
Potência transmitida	10.000 kW
Fator de serviço	1,3
Dados e desempenho	
Fluxo de vapor na admissão	118 ton.h <sup>-1</sup>
Consumo específico de vapor	11,8 kg.kWh <sup>-1</sup>

Para complementar os cálculos do sistema de cogeração são utilizado os dados de um turbo-redutor de contra-pressão para acionamento de um gerador elétrico. Os dados desse equipamento estão descritos na Tabela 15.

Com os dados já descritos são efetuados os cálculos finais para obtenção da energia elétrica produzida em hipótese ideal do sistema proposto (Tabela 16).

Tabela 16: Cálculos para projeção diária de energia produzida com a queima do biogás no sistema proposto (ideal).

Parâmetro	Cálculo	Resultado
Produção de vapor a partir da queima do biogás	$Q_{VAP} = Q_{ENERGIA} / E_{VAP}$	505 ton vapor
Total de energia elétrica gerada	$E_{ELÉTRICA} = Q_{VAP} / CE_{TURBINA}$	42,8 MWh

Onde:  $Q_{ENERGIA}$ : Quantidade de energia disponível do biogás (kcal);  $E_{VAP}$ : energia específica do vapor necessária para transformar água a 25°C em vapor superaquecido a 320°C e 23 kgf.cm<sup>-2</sup> (kcal.kg<sup>-1</sup>);  $CE_{TURBINA}$ : consumo específico de vapor da turbina (kg.kWh<sup>-1</sup>).

Em teoria, o valor máximo para a geração de energia elétrica que poderia ser obtida com o uso do biogás no sistema proposto seria de 42,8 MWh por dia. Em termos comparativos, pode-se chegar a valores específicos de geração de energia elétrica no caso estipulado: 3,3 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça gerada; 0,6 kWh por m<sup>3</sup> de biogás formado; 42,8 kWh por m<sup>3</sup> de álcool produzido.

Para tornar os valores mais próximos da realidade, são realizados os mesmos cálculos propostos até o momento, porém levando em conta os rendimentos dos diversos equipamentos envolvidos no processo: (i) biodigestor projetado para alcançar um rendimento de 75% de remoção dos sólidos voláteis; (ii) caldeira com rendimento de 80% do total de energia fornecida pela combustão dos combustíveis (geralmente uma porção da energia é perdida pelas purgas da caldeira, gases da chaminé, queima imperfeita por falta de ar em excesso, etc.); (iii) sistema turbina/redutor/gerador com eficiência de 95%, necessitando utilizar 12,42

kg de vapor superaquecido ( $320^{\circ}\text{C}$  e  $23 \text{ kgf.cm}^{-2}$ ) para gerar 1 kWh. Com essas novas condições, são calculados os novos valores que estão descritos na Tabela 17.

Tabela 17: Potencial de geração de energia diária a partir do biogás gerado pelo tratamento anaeróbio da vinhaça sob condições reais.

Produção total de biogás	53.765,2 m <sup>3</sup> de biogás
Produção total de metano	29.590,4 m <sup>3</sup> de metano
Quantidade de energia disponível	267 x 10 <sup>6</sup> kcal
Produção de vapor a partir da queima do biogás	303 ton vapor
Total de energia elétrica gerada	24,4 MWh

Os valores específicos de produção de energia elétrica calculados para esses novos valores são: 1,9 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça gerada; 0,45 kWh por m<sup>3</sup> de biogás formado; 24,4 kWh por m<sup>3</sup> de álcool produzido.

O sistema que se aproxima da situação real de operação de uma destilaria gera aproximadamente 57% do potencial total energético. Isso demonstra que as perdas durante todo o processo, desde a biodigestão anaeróbia da vinhaça são grandes e isso faz com que a geração de energia deva ser realizada em equipamentos mais eficientes, para que o processo global tenha maior viabilidade técnica e econômica. Biodigestores de alta eficiência como os UASB, caldeiras e turbinas que operam em pressões maiores farão com que o percentual de aproveitamento do biogás seja maximizado.

O valor médio de energia gerada a partir de fonte biomassa contratado pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) no leilão nº 07/2011 realizado em 20 de dezembro de 2011 foi de R\$103,06 por MWh. Baseado nesse número, e considerando o biogás como um combustível extra na cogeração, o ganho financeiro

bruto com a venda da energia elétrica gerada pode chegar a aproximadamente R\$500.000,00 por safra.

Granato (2003) utilizou dados de uma destilaria de álcool anexa à usina de açúcar, localizada no Oeste do estado de São Paulo, com produção de 600 m<sup>3</sup> por dia de álcool. Os dados analisados foram referentes às safras de 1990/1991 até 2000/2001, utilizando dados reais fornecidos pela central de informações da própria usina. No exemplo são usados biodigestores do tipo UASB (6 unidades operando em paralelo) de 2.500 m<sup>3</sup> de volume unitário, com 26 metros de diâmetro e 4,75 metros de altura. As turbinas para geração de energia recomendada são do tipo de queima direta do biogás no equipamento de modelo J 320V81 com capacidade de um MWh (seis conjuntos). Segundo o autor, os custos totais dessas instalações são de US\$160,00 por kWh. Para os cálculos de conversão da vinhaça em biogás é utilizada a conversão de 0,45 normal m<sup>3</sup> por kg de DQO removido, com eficiência do biodigestor em 70% e vinhaça com 40 g de DQO por litro de vinhaça. A geração de vinhaça em relação à produção de álcool é de aproximadamente 12 litros de vinhaça por litro de álcool produzido. O resultado final estima a produção de energia em aproximadamente 1 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça digerida e a conclusão do estudo determina que em condições normais, a adoção do sistema com biodigestão poderia representar uma redução de 62,7% na aquisição de energia elétrica da concessionária.

Em comparação à simulação realizada nesse trabalho, a diferença de valores de energia gerada é de quase o dobro (1,9 a 1 kWh por m<sup>3</sup> de vinhaça) quando comparado ao apresentado por Granato (2003). As diferenças nos processos considerados e as metodologias diferentes adotadas provocam essas discrepâncias. O uso de geradores a gás com eficiência média de 35%, reduz consideravelmente a conversão de biogás em energia elétrica. Por essa constatação, que no presente trabalho é sugerido o uso do biogás em um sistema de cogeração, para aumentar o fator global da conversão, e os resultados verificados atestam esse raciocínio.

Szymanski *et al* (2010) estudou dados de uma usina do setor sucroalcooleiro localizada no estado do Paraná durante a safra 2007/2008. O reator utilizado para seus cálculos foi o modelo UASB (6 módulos com 1,536 m<sup>3</sup> cada) com 70% de remoção de DQO recebendo uma carga diária de 4.320 m<sup>3</sup> de vinhaça, com 24 g de

DQO por litro de vinhaça. O fator de conversão de biogás utilizado foi de 0,45 normal  $\text{m}^3$  por kg de DQO removido. Segundo seus resultados, o potencial de geração de biogás no sistema estudado pode chegar a geração de 7  $\text{m}^3$  de biogás por  $\text{m}^3$  de vinhaça, com uma pureza de 65% em metano. Em termos de energia potencial presente no biogás, os valores chegam a 35,9 Mcal por  $\text{m}^3$  de vinhaça tratada. Esse valor é 1,7 vezes maior do que o calculado no presente trabalho. A provável discrepância nessa relação se deve pela adoção por parte de Szymanski *et al* (2010) de um biogás de maior pureza (55 a 65% em metano), sendo que o poder calorífico inferior adotado foi de 5100 kcal por normal  $\text{m}^3$  de biogás, valor cerca de 3% maior do que o adotado nos cálculos da Tabela 17. A adoção de um valor teórico maior na relação de formação do biogás também contrasta com o valor experimental encontrado no presente estudo, e faz com que haja essa diferença entre os valores.

Segundo Deleo & Oliveira (2009), a equivalência energética do biogás está em torno de 1,43 kWh por  $\text{m}^3$ , porém com a baixa eficiência dos sistemas de cogeração (em torno de 35%), essa relação tende a cair para 0,5 kWh por  $\text{m}^3$  de biogás, valor próximo ao encontrado para o sistema projetado nesse trabalho que é de 0,45 kWh por  $\text{m}^3$  de biogás formado.

Lamonica (2006) fez estimativas bem superiores, usando como base dados de uma empresa chamada Brasmetano, que garante implementar um biodigestor de alto rendimento. Segundo este estudo, uma destilaria trabalhando uma produção de álcool de 250  $\text{m}^3$  por dia e vazão de vinhaça de 2.760  $\text{m}^3$  por dia (DQO de 28,5 g por litro), pode produzir 27.000 normal  $\text{m}^3$  de biogás diariamente (60% de metano e PCI de 5.088 kcal por normal  $\text{m}^3$ ). Deste modo, o fator de conversão de energia calculado para o sistema proposto foi de 1,56 kWh por  $\text{m}^3$  de biogás, valor superior aos demais dados bibliográficos. Como esse estudo foi baseado em dados de uma empresa com objetivo de venda de todo o sistema, é possível que muitos dados foram superdimensionados para gerar valores maiores e mais atrativos. Outro dado interessante ressaltado pelo autor, é que com todo o investimento necessário para colocar o sistema em operação, a energia produzida deve ser vendida por um valor mínimo de R\$323,92 por MWh para ser economicamente viável.

Segundo Pecora (2006), as características do biogás dependem da sua temperatura e da pressão, variando com elas e com o teor de umidade. Quando se trata de gases para fins de geração de energia os parâmetros mais importantes a

serem conhecidos são o seu volume, poder calorífico inferior, umidade e pureza em metano. Segundo a autora, o poder calorífico do biogás bruto é de aproximadamente 6 kWh por m<sup>3</sup> de biogás, sendo que o biogás purificado pode chegar a valores de 9,5 kWh por m<sup>3</sup> de biogás. Porém, o poder calorífico líquido vai depender dos equipamentos empregados na conversão biogás/energia elétrica.

Basicamente este último parágrafo explica as discrepâncias entre os vários estudos pesquisados. As variações nas características de cada processo, equipamentos e seus rendimentos, revelam valores bem distintos. Estudos econômicos, técnicos e experimentais devem ser realizados em escala mais ampla, para uma correta definição de rumo, inserindo os sistemas de biodigestão anaeróbia da vinhaça no setor sucroalcooleiro.

## 4 CONCLUSÕES

O potencial de geração de biogás e metano a partir da vinhaça apresentado nesse trabalho, reforça a importância da utilização inicial de inóculos já desenvolvidos em sistemas de biodigestão anaeróbia, visando altos rendimentos para a produção desse insumo energético. O desenvolvimento de biodigestores de alta performance (UASB), que suportem maior quantidade de resíduo por volume reacional, deve ser o principal ponto a ser pesquisado e desenvolvido para a expansão da digestão anaeróbia da vinhaça em nível industrial. A obtenção de um biogás com maior teor de metano aumenta consideravelmente o poder calorífico inferior desse combustível, e isso deve levar ao desenvolvimento específico de microorganismos metanogênicos que se adaptem melhor ao resíduo vinhaça.

A geração de energia elétrica a partir da queima do biogás em processos de cogeração apresenta valores consideravelmente positivos. Os resultados nas simulações realizadas reforçam o uso desse sistema para a geração de receitas extras no setor sucroalcooleiro, além é claro de obter uma utilização mais nobre de um passivo ambiental (vinhaça). A avaliação dos custos de implantação e operação do sistema global descrito nesse trabalho deve ser estipulada para a avaliação econômica do projeto.

A padronização de metodologias para realizar pesquisas sobre esse tema deve ser discutida entre todos os envolvidos (meios acadêmicos e industriais), visando a obtenção de resultados que possam ser comparados de maneira mais eficiente, e assim o desenvolvimento da biodigestão anaeróbia da vinhaça e o uso do biogás em processos de cogeração irão ocorrer de maneira mais satisfatória.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMANÇA, A. R. **Avaliação do uso da vinhaça da cana-de-açúcar na geração de energia elétrica (estudo de caso)**. Dissertação de Mestrado, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ALVES, J. W. S. **Diagnóstico técnico institucional da recuperação e uso energético do biogás gerado pela digestão anaeróbia de resíduos**. Dissertação de Mestrado, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2000.

ALVES, M. M.; MOTA, M.; NOVAIS, J. M. **Estudo comparativo de suportes para reactores anaeróbios de leito fluidizado**. Actas da 4ª Conferência Nacional Sobre qualidade do Ambiente, p. 47-57, Lisboa – PT, 1994.

AQUINO, S. F. de; CHERNICHARO, C. A. L. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 10, n. 2, p. 152-161, 2005.

AQUINO, S. F. de; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. D.; MONTEGGIA, L. O. **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 12, n. 2, p. 192-201, 2007.

BARRERA, P. **Biodigestores: energia, fertilidade, e saneamento para a zona rural**. Editora Ícone, 2ª Edição, 106 p., São Paulo – SP, 1993.

BARROS, G. S. C.; MORAES, M. A. F. D. **A Desregulamentação do Setor Sucroalcooleiro**. Revista de Economia Política, Vol. 22, nº 2 (86), p. 156-173, abril - junho 2002.

BAUER, A.; BOSCH, P.; FRIEDL, A.; AMON, T. **Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production**. Journal of Biotechnology, Vol. 142, p. 50-55, 2009.

BENINCASA, M.; ORTOLANI, A. F.; LUCAS JÚNIOR, J. **Biodigestores convencionais**. Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal – SP, 1990.

BOZADZHIEV, O. E.; VALCHEVSKO, I; LALOV, I. G. **Biometanation of distillery wastewater in an anaerobic baffled reactor system**. Bioautomation, Vol. 8, n. 1, p. 146-153, 2007.

CAMARGO, J. A.; PEREIRA, N.; CABELLO, P. R.; TERAN, F. J. C. **Viabilidade da aplicação do método respirométrico de bartha para a análise da atividade microbiana de solos sob aplicação de vinhaça**. Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, Vol. 6, n. 2, p. 264-271, maio/agosto de 2009.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Reatores anaeróbios**. Vol. 5, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 1997.

COPERSUCAR. **Proálcool – Conceito Geral – Diretrizes Básicas**. São Paulo - 1990

CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A.; LUCAS JÚNIOR, J. de; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. de. **Biodigestão de efluentes. Biomassa para Energia**. Cap. 15, p. 493-529, Editora da Unicamp, Campinas – SP, 2007.

CORTEZ, L.; FREIRE, W. J.; ROSILLO-CALLE, F. **Biodigestion of vinasse in Brazil**. International Sugar Journal (Cane Sugar Edition), Vol. 100, n. 1996, p. 403-404 e 409-413, 1998.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista Brasileira de Energia, Vol. 2, n. 2, 1992.

CRIVELARO, S. H. R. **Associação de borra oleosa de refinaria de petróleo e vinhaça visando a biodegradação**. Trabalho de Conclusão de Curso, Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro-SP, 2005.

DA SILVA, G. A. **Avaliação das tecnologias de disposição de vinhaça de cana-de-açúcar quanto ao aspecto de desenvolvimento ambiental e econômico**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2012.

DA SILVA, L. L.; DA SILVA, V. C.; DA SILVA, M. S. A.; ROCHA, A. L. **Princípios de termoeletricas em pequenas propriedades rurais**. In: 2º International Workshop Advances in Cleaner Production “Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change”, São Paulo – SP, 20 a 22 de Maio de 2009.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R. **Biodigestores Rurais: Modelo Indiano, Chinês e Batelada**. Trabalho apresentado no AGRENER 2002. Departamento de Artes e Representação, Faculdade de Arquitetura, Artes e Comunicação, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Bauru – SP, 2002.

DELÉO E OLIVEIRA, R. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Elétrica com ênfase em Sistemas de Energia e Automação, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogás from waste and renewable resources: an introduction**. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 443 p., 2008.

DOS SANTOS, M. T. L. **Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos**. Tese de Doutorado, Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa – PT, 2010.

ECKE, H.; LAGERKVIST, A. **Anaerobic treatment of putrescible refuse (ATRP)**. The Division of Waste Science & Technology, Lulea University of Technology, SE-971 LULEA, Suécia, 2000.

ELIA NETO, A.; NAKAHODO, T. **Caracterização físico-química da vinhaça**. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba – SP, 1995

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Análise de Conjuntura dos Bicomcombustíveis**. Ministério de Minas e Energia, Brasília, Brasil, 2012

FRANÇA JUNIOR, A. T. **Análise e aproveitamento energético do biogás produzido numa estação de tratamento de esgoto**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira - SP, 2008.

FRANCISCO, G. A. **Biodegradação da vinhaça resíduo da produção de etanol.** Trabalho de Conclusão de Curso, Ecologia, Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2008.

GASPAR, R. M. B. L. **Utilização de biodigestor em pequenas e médias propriedades rurais com ênfase na agregação de valor: um estudo de caso na região de Toledo-PR.** Dissertação de Mestrado, Engenharia de Produção, Faculdade de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2003.

GORDINHO, M. C. **Do álcool ao etanol: trajetória única.** Editora Terceiro Nome, São Paulo – SP, 2010.

GRANATO, E. F. **Geração de energia elétrica pela biodigestão anaeróbia da vinhaça.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Campus de Bauru, Universidade Estadual Paulista, 2003.

GRYSCHKEK, J. M. **Utilização de resíduos urbanos e rurais como fonte de energia.** In **3º Seminário Bioenergia: Desafios e Oportunidades de Negócios.** Instituto de Eletrotécnica e Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 24 de Novembro de 2011.

HIRATA, Y. S.; CRAVEIRO, A. M.; SOARES, H. M.; VITORATTO, E.; ROMERO DE LA IGLESIA, M.; SCHIMIDELL NETTO, W. **Aplicação de reatores de fluxo ascendente com leite de lodo (UASB) no tratamento de efluentes líquidos e produção de energia.** Anais do I Simpósio Nacional Sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia, Vol. 1, 1998.

ISEPON, O. J. **Efeito da aplicação de vinhaça, do nitrogênio e da idade de corte sobre a produção e valor nutritivo do capim Braquiária (*Brachiaria decumbens stapf.*).** Tese de Doutorado, Biologia Vegetal, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro-SP, 1990.

JOLY, C. A.; BICUDO, C. E. de M. **BIODIVERSIDADE DO ESTADO DE SÃO PAULO Síntese do conhecimento ao final do século XX, 1: Microorganismos & Vírus,** Vol. 2, FAPESP, São Paulo, 1999.

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. de S.; FREIRE, E. de A. **Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão.** Revista Trópica, Ciências Agrárias e Biológicas, Vol. 5, n. 3, p. 16-29, 2011.

LAMO, P. de. **Sistema produtor de gás metano através de tratamento de efluentes industriais.** METHAX-BIOPAQ, CODISTIL, Piracicaba, 1991.

LAMONICA, H. M. **Potencial de geração de excedentes de energia elétrica com o biogás produzido a partir da biodigestão da vinhaça na indústria sucro-alcooleira brasileira.** In 6º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas – SP, 2006.

LEITE, V. D.; POVINELLI, J. **Comportamento dos sólidos totais no processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos e industriais.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Vol. 3, n. 2, p. 229-232, 1999.

LIMA, H. Q. **Sustentabilidade energética e ambiental do sítio ecológico Falkoski.** Engenharia em Energia e Desenvolvimento Sustentável. Novo Hamburgo, Janeiro de 2008.

LUCAS JÚNIOR, J. **Estudo comparativo de biodigestores modelos Indiano e Chinês.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, 114 p., Botucatu - SP, 1987.

MAGAZONI, F. C. **Análise dinâmica de um chiller de absorção de brometo de lítio-água em processo de resfriamento de dorna de fermentação alcoólica.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

MICHELLON, E.; SANTOS, A. A. L.; RODRIGUES, J. R. A. **Breve descrição do PROÁLCOOL e perspectivas futuras para o etanol produzido no Brasil,** XLVI

Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Rio Branco – Acre, Julio 2008

MILANEZ, A. Y.; NYKO, D.; GARCIA, J. L. F.; XAVIER, C. E. O. **Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros.** Sucroenergético, BNDES Setorial. Vol. 31, p. 49-98, 2010.

MIRANDA, T. L. **Relações entre atributos físicos e biológicos do solo após operações de colheita e aplicação de vinhaça em cana-de-açúcar.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – PE, 2009.

MME/EPE - Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2021.** Brasília, Brasil, 2012

NACHEVA, P. P.; MEDINA, C.; TOMASINI, C.; HORNELAS, Y. **Treatment of distillery vinasse using anaerobic expanded bed GAG reactor.** In: IWA, VIII Taller y Simposio Latinoamericano sobre Digestión Anaerobia, Punta Del Leste – Uruguay, 2005.

NISHIMURA, R. **Análise de balanço energético de sistema de produção de biogás em granja de suínos: implementação de aplicativo computacional.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS, 2009.

NITSCH, M. **O Programa de Biocombustíveis Proálcool no Contexto da Estratégia Energética Brasileira.** Revista de Economia Política, São Paulo, vol. 11, n. 2, 123 a 138, abril-junho/1991.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão a Alternativa Energética.** Editora Nobel, 93 p., São Paulo, 1986.

ODUM, E. P. **Fundamentos de Ecologia.** Editora Lisboa, Fundação Calouste Gulberkian, 6ª Edição, 2001.

OLIVEIRA E SOUZA, P. H. T. **Rede neural artificial para monitoramento em tempo real da concentração de potássio na vinha *in natura*.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2010.

OLIVEIRA, B. G. de. **Vinhaça da cana-de-açúcar: fluxo de gases de efeito estufa e comunidades de *archaea* presente no sedimento do canal de distribuição.** Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, 2010.

OLIVEIRA, F. dos S. **Vinhaça: o futuro da bioeletricidade.** Curso de Tecnologia em Biorrecursos, Faculdade de Tecnologia Araçatuba, Araçatuba – SP, 2012.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso.** Dissertação de Mestrado, Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2006.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Planejamento de Sistemas Energéticos, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1999.

POHLAND, F. G. **Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications and new horizons.** In: design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. Malina, J. F. J. & Pohland F. G., Vol, 7, Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., p. 1-40, 1992.

PORTES, Z. A.; FLORENTINO, H. O. **Aplicativo computacional para projetos e construções de biodigestores rurais.** Energia na Agricultura, Vol. 21, p. 118-138, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Botucatu – SP, 2005.

PRATI, L. **Geração de energia elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores.** Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Elétrica, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2010.

PREVITALI, N. R. **Uso de vinhaça para fertirrigação.** Trabalho de Conclusão de Curso, Tecnologia em B combustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba – SP, 2011.

PRICE, E. C.; CHEREMISINOFF, P. N. **Biogás: production & utilization.** Ann Arbor Science Publishers, 146 p., Michigan, 1981.

RAMOS, R. A. **Avaliação da influência da operação de descarte de lodo no desempenho de reatores UASB em estações de tratamento de esgotos no Distrito Federal.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2008.

REGIS SILVA, W. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

REJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; KLATA, K.; KISHORE, V. V. N. **State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment.** Pergamon, Vol. 4, p. 135-156, 2000.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas.** Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2006.

ROCHA, V. C. **Processamento anaeróbio de vinhaça pré-tratada com biopolímero á base de cálcio.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2010.

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

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. **Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogás in Brazil.** Biomass & Bioenergy, Vol. 33, n. 9, p. 1101-1107, September 2009.

SANTA CRUZ, L. F. L.; **Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do estado de São Paulo.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2011.

SANTOS, A. M. **Fermentação alcoólica com levedura imobilizada em colmos de bambu e em fibra de coco.** Dissertação de Mestrado, Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

SILVA FELIPE, A. L. **Vinhoto, responsabilidade pelo dano ambiental.** Revista do Instituto de Pesquisas e Estudos, Divisão Jurídica, Centro de Pós-Graduação da Instituição Toledo de Ensino, Ed. 44, p. 593-599, Bauru – SP, Setembro a dezembro de 2005.

- SILVA SANTOS, L. de. **Digestão anaeróbia da vinhaça e determinação de parâmetros para gerenciamento do processo em tempo real**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Departamento de Hidráulica e Transportes, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2010.
- SILVA, M. V. G. da. **Previsão dos preços de etanol nos mercados doméstico e internacional**. Dissertação de Mestrado Profissionalizante, Programa de Pós-Graduação em Economia, Faculdades IBMEC, Economia Empresarial, 2009.
- STANO JÚNIOR, A.; TIAGO FILHO, G. L. **Energias Renováveis**. Série Energias Renováveis, Editora FAPEPE, 1ª Edição, 40 p., Itajubá – MG, 2007.
- SZYMANSKI, M. S. E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W. N. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso**. Semina: Ciências Agrárias, Vol. 31, n. 4, p. 901-912, Londrina-PR, outubro/dezembro 2010.
- ÚNICA - União das Indústrias de Cana-de-açúcar. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil: respostas às questões mais frequentes**. São Paulo, 2007
- VAN HAANDEL, A. C. **Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants**. Water Science & Technology, Vol. 52, n. 1-2, p. 49-57, 2005.
- VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Editora EPGRAF, 240 p., Campina Grande – PB, 1994.
- VDI 4630. **Fermentation of organic materials. Characterisation of substrate, sampling, collection of material data, fermentations tests**. [1872]. VDI Gesellschaft Energietechnik, 2006.
- VEIGA FILHO, A. de A. **Novo ciclo do PROÁLCOOL: problemas derivados do aumento da produção de etanol**. Pesquisa & Tecnologia, Vol. 4, n. 1, Janeiro-Junho 2007.
- VEIGA FILHO, A. de A.; RAMOS, P. **Proálcool e evidências de concentração na produção e processamento de cana-de-açúcar**. Informações Econômicas, São Paulo, v. 36, n. 7, p.48-61, Julho 2006
- VELOSO e SILVA, C. A. **Limpeza e purificação de biogás**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharias da Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal, 2009.
- VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2006.
- VITALI, V. M. V. **Cultivo de fungos do gênero Aspergillus em vinhaça resultante da produção de etanol a partir de caldo de cana e de resíduos cítricos**. Dissertação de Mestrado, Biologia Vegetal, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro-SP, 1995.
- VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Volume 1: Introdução á qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 240 p. Belo Horizonte – MG, 1995.
- WARD A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN P. J.; JONES, D. L. **Optimisation of the anaerobic digestion of the agricultural resources**. Bioresource Technology, Vol. 9, p. 1928-1940, 2008.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWNES, J. M. **Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks.** Biomass and Bioenergy, Vol. 19, p. 63-101, 2000.

ZANATTA, F. L. **Desenvolvimento e avaliação de um gaseificador de biomassa e estudo potencial de produção de biogás com resíduos agrícolas e da avicultura.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2011.