

LAYS FABIANA DOS SANTOS COSTA

**RESÍDUOS DO SETOR SUCROENERGÉTICO DE GOIÁS E SEU
POTENCIAL METANOGÊNICO E COMO BIOFERTILIZANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal de Goiás, como requisito à obtenção do título de Mestre em Agronomia, área de concentração: Solo e Água.

Orientador:

Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro

Co-orientador:

Prof. Dr. Joachim Werner Zang

Goiânia, GO ó Brasil

2015

LAYS FABIANA DOS SANTOS COSTA

**RESÍDUOS DO SETOR SUCROENERGÉTICO DE GOIÁS E SEU POTENCIAL
METANOGÊNICO E COMO BIOFERTILIZANTE**

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 26 de fevereiro de 2015, pela Banca Examinadora constituída pelos membros:

Prof. Dr. Jácomo Divino Borges
UFG / EA

Prof. Dr^a. Warde A. da Fonseca Zang
IFG/GO

Prof. Dr. Joachim Werner Zang
Co-orientador IFG/GO

Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro
Orientador - UFG/EA

Goiânia, Goiás
Brasil

Aos meus pais ...

Luiz, pelo exemplo de dedicação e amor.

Magda, pela presença e pelo apoio em todas as etapas da minha vida.

À minha filha, Vitória, com quem compartilho a alegria de viver.

*Só nos faz perder o bem que poderíamos conquistar,
o medo de tentar. ”*

William Shakespeare

Agradecimentos

À divindade, acima de tudo, que com sua presença e misericórdia permitiu que eu trilhasse o caminho por mim escolhido. Agradeço pelos amigos e familiares que preparou para estarem comigo nesta caminhada, dividindo comigo as minhas derrotas e vitórias.

Aos meus pais, Magda e Luís, e ao meu irmão Benedito Neto, que com carinho, amor e paciência compartilharam dos meus ideais e os alimentaram, incentivando-me e proporcionando-me fundamentos para almejar mais esta conquista. À minha filha, Vitória, por ser minha inspiração e motivação.

Ao meu orientador, Wilson Mozena Leandro, pelo apoio, paciência e amizade construída. Sou imensamente grata por ter me dado esta oportunidade. Depositou-me confiança e crédito, manteve-se sempre ao meu lado rumo à realização deste trabalho. A ele só tenho a agradecer. Obrigada por ter acreditado em mim. Obrigada por tudo!

Ao meu co-orientador, Joachim Werner Zang, pelas valiosas contribuições para a concretização deste trabalho. À Prof^a Warde Antonieta da Fonseca Zang, que em pouco tempo tornou-se uma amiga querida e muito especial.

Aos colegas da Escola de Agronomia, em especial à Ananda Helena Nunes Cunha, Evaldo de Melo Ferreira, Ho Mu Tsai, Kássia Karoline da Silva e Mariana Guimaraes Silva. Obrigada por contribuírem para meu sucesso e para meu crescimento como pessoa.

À equipe do Biogás UFG/IFG: Prof. Sergio B. de Oliveira, Athaydes Leite, Carlos Eduardo Cunha, Gleice Alves de Souza e Karla Cunha, os quais dedicaram várias tardes de seus afazeres para me auxiliar.

À Universidade Federal de Goiás e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia. Aos meus professores do Mestrado pela dedicação e conhecimentos disponibilizados, cada um de forma especial contribuiu para a minha formação profissional. Aos funcionários da Instituição pela presteza e atenção em atender-nos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa. Enfim, a todos que ajudaram, de forma direta ou indireta, para a conclusão deste trabalho e do Mestrado. Deus a todos abençoe!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1 A CANA-DE-AÇÚCAR	12
2.2 CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL	12
2.3 CONTEXTO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO MERCADO ATUAL	14
2.4 PROCESSO INDUSTRIAL	15
FONTES DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA	
2.5 SUCROALCOOLEIRA	17
2.5.1 Torta de Filtro.....	18
2.5.2 Vinhaça.....	19
2.6 FUNDAMENTOS DA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA	21
2.6.1 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia.....	23
2.6.2 Biogás.....	26
2.6.3 Biodigestores.....	29
2.6.4 Biofertilizantes.....	30
3 MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 ORIGEM DOS SUBSTRATOS	32
3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS	33
3.3 O INOCULO	36
3.4 TESTES DA ATIVIDADE METANOGÊNICA	36
3.5 ENSAIO DE BIODIGESTÃO	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 O INOCULO	43
4.2 TESTES DA ATIVIDADE METANOGÊNICA	44
4.3 ENSAIO DE BIODIGESTÃO	49
4.3.1 Produção de Biogás dos reatores em batelada.....	49
4.3.2 Biofertilizante.....	51
5 CONCLUSÕES	53
6 REFERÊNCIAS	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Substâncias inibidoras e sua concentração tóxica	26
Tabela 2.	Características físicas e químicas do inóculo, vinhaça e torta de filtro para a produção de biometano	33
Tabela 3.	Métodos e equipamentos utilizados para determinação dos vários parâmetros utilizados para caracterizar os substratos vinhaça, torta de filtro e o inóculo	33
Tabela 4.	Massa úmida (g), massa seca (g) e massa inorgânica (g) do inóculo e dos substratos vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro)	38
Tabela 5.	Valores de massa seca úmida do inóculo (mis) e massa seca do substrato (mss) vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e celulose a serem pesados (g)	39
Tabela 6.	Características e químicas do inóculo durante o período de multiplicação. Goiânia, GO. 2015	43
Tabela 7.	Contaminantes inorgânicos presentes no biofertilizante, obtido a partir da biodigestão dos substratos vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro)	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Substratos selecionados para o desenvolvimento da pesquisa com biometano e biofertilizante. A - vinhaça; B - torta de filtro	32
Figura 2.	Sistema de teste de potencial metanogênico (AMPTS II)	37
Figura 3.	Conjunto de frascos e tubos que constituíram o reator	40
Figura 4.	Temperatura máxima (°C), temperatura mínima (°C) e precipitação (mm) dos meses de outubro e novembro, coletados no ambiente do experimento, na Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás (EA/UFG) - Campus Samambaia, Goiânia (GO). 2014	41
Figura 5.	Produção acumulada de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle, durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015	45
Figura 6.	Produção específica de metano da vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro), durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015	45
Figura 7.	Produção de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle, durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015	46
Figura 8.	Produção acumulada de metano da vinhaça da torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle até o sétimo dia	46
Figura 9.	Produção de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle até o sétimo dia. Goiânia, GO. 2015	47
Figura 10.	Produção acumulada de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle durante o período do experimento. Goiânia, GO. 2015	47
Figura 11.	Produção específica de metano da vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro) durante o período do experimento. Goiânia, GO. 2015	48
Figura 12.	Produção diária de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle durante o período do experimento. Goiânia, GO. 2015	48
Figura 13.	Produção acumulada de biogás [NmL/gMSO] para os reatores em batelada obtido a partir da biodigestão de diferentes substratos. Goiânia, GO. 2015	49

RESUMO

COSTA, L. F. S. **Resíduos do setor sucroalcooleiro de Goiás na produção de Biometano e Biofertilizante**. 2015. 61f. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Solo e Água) ó Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.¹

A utilização de combustíveis fósseis têm vindo ao longo dos últimos anos a fomentar uma crescente preocupação, não só relacionada com as questões ambientais, mas também devido a problemas que a dependência energética de fontes externas pode causar nas economias nacionais. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo, verificar a contribuição para a geração de energia e os ganhos ambientais envolvidos, decorrentes da minimização dos impactos causados ao meio ambiente, representados pelo aproveitamento da vinhaça e da torta de filtro, resíduos gerados pelo processamento da cana-de-açúcar. O trabalho foi realizado no Laboratório de Biomassa e Biogás da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás. Inicialmente os resíduos foram coletados em usinas e destilarias, posteriormente destinadas a análises físicas e químicas. O inóculo utilizado passou por um processo de multiplicação e ¹análises de monitoramento foram realizadas. Logo após a multiplicação, foram realizados testes em batelada para avaliar o potencial de produção de biogás de cada resíduo. Os tratamentos foram: inóculo + vinhaça, inóculo + torta de filtro e o blend (mistura de torta de filtro e vinhaça) + inóculo. O rendimento de metano foi medido utilizando o Sistema de teste de potencial metanogênico (AMPTS II). Os resultados mostraram que a mistura de torta de filtro e vinhaça obteve maior produção de biogás nos testes em batelada e também na avaliação do potencial de rendimento de metano.

Palavras-chave: biogás, metano, vinhaça, torta de filtro

¹Orientador: Prof. Dr. Wilson MozenaLeando. EA-UFG
Co-orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang. IFG

ABSTRACT

COSTA, L. F. S. **Goiás sugarcane sector the waste biomethane and fertilizer production**. 2015. 61f. Dissertation (Master in Agronomy: Soil and Water)-Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.¹

The use of fossil fuels have been over the past few years to foster a growing concern, not only related to environmental issues, but also because of the problems that energy dependence on external sources can have on national economies. Thus, this study aimed to verify the contribution to the generation of energy and environmental benefits involved, arising from the minimization of impacts caused to the environment, represented by the use of vinasse and filter cake, waste from the processing of sugar cane. The work was carried out in the Biomass and Biogas Laboratory of Agronomy School of the Federal University of Goiás. Initially the waste is collected in plants and distilleries later for the physical and chemical analysis. The inoculum used for spent multiplication process monitoring and analysis were carried out. Soon after the multiplication, batch where one can have the idea of biogas each waste production potential tests were performed. The treatments were: inoculum + vinasse, inoculum + filter cake and the blend (filter cake mixture and vinasse) + inoculum. The methane yield was measured using the test potential methanogenic system (AMPTS II). The results showed that the filter cake and vinasse mixture obtained higher production of biogas in the batch tests and also to assess potential yield of methane.

Key words: biogas, methane, vinasse, filter cake

¹ Adviser: Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro. EA 6 UFG
Co-adviser: Prof. Dr. Joachim Werner Zang. IFG

1 INTRODUÇÃO

O aumento das necessidades energéticas mundiais, o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e os problemas ambientais relacionados ao uso contínuo destes combustíveis, definem um novo panorama para o século XXI e determinam que novas políticas referentes a fontes de energia sejam adotadas. O alarmante crescimento da procura por fontes de energia, associado à incerteza quanto à disponibilidade e preço do petróleo, conduzem à adoção de práticas para o desenvolvimento e exploração de novos recursos energéticos (Hallenbeck et al., 2009).

Dentro destas fontes de energia conhecidas como limpas e abundantes, a bioenergia a partir de resíduos agrícolas, tornou-se alternativa viável, diminuindo a capacidade poluidora desses resíduos, pois o gás emitido por eles na decomposição que antes iria para o meio ambiente agora se destina a produção de energia e a porção sólida utilizada como adubo orgânico. De acordo com Kunz et al. (2005), o grande crescimento da população mundial gerou fortes pressões sobre os setores industrial e agropecuário, forçando-os a produzirem cada vez mais para atender à crescente demanda, sem que houvesse, no entanto, maiores cuidados com o meio ambiente. Esse descaso trouxe sérias consequências em todo o mundo, como a desertificação de vastas regiões, a morte de importantes rios e a contaminação de lençóis subterrâneos.

A crise de energia, provocada pelos sucessivos aumentos nos preços do petróleo, fez com que o Governo Brasileiro desse maior atenção à produção de biogás, que nas áreas rurais poderá rapidamente permitir a autossuficiência energética, devido à existência de grande quantidade de resíduos orgânicos, para a utilização de biodigestores (Epamig, 2009). Os sistemas agropecuários dão origem a vários tipos de resíduos orgânicos, que quando corretamente manejados e utilizados, reverterem-se em fornecedores de nutrientes à produção de alimentos e melhoradores das condições físicas, químicas e biológicas do solo.

A economia brasileira é uma das mais importantes baseadas na agricultura, produzindo e exportando diversos produtos agroindustriais. Entretanto, a obtenção desses produtos agrícolas gera grande quantidade de resíduos (Uenojo & Pastore, 2007). O biogás gerado a partir da reciclagem dos resíduos oriundos do processamento industrial da cana-de-açúcar pode ser usado para produzir energia elétrica e biocombustível. Neste contexto, encontra-se o estado de Goiás, que é caracterizado como um importante polo agroindustrial do país, produzindo materiais residuais, que nem sempre costumam ter aproveitamento econômico e podem ser adquiridos a baixo custo ou a custo zero.

Os nutrientes contidos nos resíduos têm alto valor agregado, sobretudo quando considerada a alta que os preços dos fertilizantes químicos têm sofrido nos últimos anos. Estes nutrientes trazem muitas vantagens e agregam valor aos resíduos, melhorando as condições físicas, químicas e biológicas do solo (Kunz et al., 2005). Após a digestão anaeróbica no interior do digestor, os resíduos sobrenadantes apresentam alta qualidade para uso como fertilizante agrícola. Trata-se de um adubo orgânico, isento de agentes causadores de doenças e pragas às plantas e contribui de forma extraordinária no reestabelecimento do teor de húmus do solo, pois melhora a atividade microbiana do solo, que tem importante papel na sua estruturação e fixação de nitrogênio atmosférico.

Desse modo, o trabalho teve como objetivo, verificar a contribuição para o setor sucroenergético da produção de biometano e biofertilizante, representados pelo aproveitamento da vinhaça e da torta de filtro, gerados pelo processamento da cana-de-açúcar.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar, segundo Granner (1973), é originária da Oceania e pertence à família Poaceae do gênero *Saccharum*, cujas principais espécies são *Saccharum officinarum* L., *Saccharum spontaneum* L., *Saccharum sinense* Roxb, *Saccharum barberi* Jesw, *S. robustum* Jews. Sua propagação acontece por meio de pedaços de colmos, denominados toletes. Estes colmos são formados por nós e entrenós que na base apresentam uma zona de radículas de onde saem raízes finas e fibrosas, formando um sistema fasciculado desenvolvido. O colmo é cilíndrico e no topo saem folhas da base dos nós, de forma alternada e com bainhas invaginantes, com pêlos lignificados conhecidos como joçal, podendo ou não apresentar inflorescência tipo panícula.

De acordo com Souza (2011), a cana-de-açúcar é uma cultura semi-perene, desta forma, a correta implantação e condução do canavial são necessárias para conseguir uma boa produtividade, tanto na cana-planta (primeiro corte), como nas soqueiras (cortes subsequentes). Barbosa et al. (2007) apontam como características desejáveis nas variedades de cana-de-açúcar: produtividade elevada, elevado teor de sacarose, interação variedade x maturador, boa brotação e longevidade da soca, perfilhamento e características do colmo, florescimento não excessivo, tolerância às principais doenças e pragas.

2.2 CULTIVO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL

A cultura da cana-de-açúcar surgiu no Brasil em meados do século XVI pela necessidade de se colonizar, defender e explorar as riquezas deste território, até então sem tanta importância econômica para Portugal. Vários foram os motivos para a escolha da cana, entre eles, a existência no Brasil do solo massapê, propício para este cultivo. Além disso, o açúcar era, naquela época, um produto muito bem cotado no

comércio europeu, em crescente consumo e capaz de gerar valiosos lucros, transforando-se, assim, no alicerce econômico da colonização portuguesa no Brasil entre os séculos XVI e XVII (Rodrigues, 2010).

As primeiras mudas foram trazidas da Ilha da Madeira, em Portugal, no século XVI por Martim Afonso de Souza, responsável pela instalação do primeiro engenho brasileiro em São Vicente, no ano de 1532. Em seguida, muitos outros se proliferaram pela costa brasileira, sobretudo no litoral dos estados do Pernambuco e da Bahia ó os quais sorveram a maior parte da produção açucareira da colônia. A maior contribuição dos engenhos, contudo, foi estar em ponto bastante privilegiado, o que facilitava o escoamento da produção, agilizando a chegada dos produtos aos mercados consumidores. Alguns engenhos evoluíram e transformaram-se futuramente em usinas de cana (Mattos, 1942).

Devido ao fato de Portugal, àquela época, não ter assegurado à sua colônia condições para a manutenção do monopólio da cana sob seu domínio e ter havido no mercado europeu o declínio no consumo de açúcar, em meados do século XIX a cana-de-açúcar perdem espaço e deixam de ser o principal produto nacional. Na ocasião da Proclamação da República, no ano de 1889, o açúcar ocupava o terceiro lugar nas exportações brasileiras, após o café e a borracha (Rodrigues, 2010).

Os ciclos iniciais de expansão da cultura de cana-de-açúcar deixaram de herança o avanço da fronteira agrícola sobre áreas naturais, principalmente no bioma Mata Atlântica, práticas agrícolas arcaicas que resultaram na contaminação e mau uso das águas e solos e ainda a consolidação de relações de trabalho que em muito seguiram as tradições e injustiças do período colonial (Rodrigues & Ortiz, 2006).

No início da atividade sucroalcooleira no Brasil, seu principal produto foi o açúcar, sendo o álcool um produto bem mais recente, que começou a ter importância quando, além de produto para a indústria de fármacos, passou a ser utilizado como combustível (Farina & Zylbersztajn, 1998). O principal estímulo à produção do álcool foi dado pelo Programa Nacional do Álcool ó PROÁLCOOL, que consagrou sua importância como combustível. Este programa foi criado pelo Governo Federal em 1975, mas somente na década de 1980, após a crise do petróleo em 1979, ocorreu vertiginoso crescimento dos investimentos e, conseqüentemente, a produção do álcool.

2.3 CONTEXTO DA CANA-DE-AÇÚCAR NO MERCADO ATUAL

Historicamente, a cana-de-açúcar sempre foi um dos principais produtos agrícolas do Brasil. A agroindústria canavieira nacional é tecnicamente qualificada e com os menores custos de produção do mundo, além seu bom potencial para aumentar a produção.

O Brasil é o maior produtor de derivados de cana-de-açúcar, reconhecido mundialmente como um dos líderes na produção, responsável por 1/3 de toda a produção mundial. De acordo com dados da última safra (2014/2015), a agroindústria canavieira ocupa uma área de cerca de 9 milhões de hectares, com uma produção correspondente a 642,09 milhões de toneladas, o que resultou na produção de aproximadamente, 36,4 milhões de toneladas de açúcar e 28,7 bilhões de litros de etanol (Conab, 2014).

A cana-de-açúcar é uma das principais e mais importantes culturas do Brasil, sendo o agronegócio sucroalcooleiro responsável por, aproximadamente, 1,76% do PIB nacional (Procana, 2014). Este setor é, também, um dos que mais empregam no país, gerando, aproximadamente, 4,5 milhões de empregos diretos e indiretos. Cerca de 73% do açúcar produzido no País teve como destino o mercado internacional (Unica, 2014).

Em função de suas especificidades geográficas e edafoclimáticas, são permitidas duas safras por ano: uma no Norte-Nordeste e outra no Centro Sul, possibilitando a produção de açúcar e etanol para os mercados interno e externo ao longo de todo o ano. De acordo com dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab, 2014), São Paulo é o principal estado produtor de cana, com 52% da produção. A região Centro Sul, representada pelos estados de São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Paraná, lidera a produção de cana-de-açúcar e, consequentemente, de álcool anidro e hidratado.

A participação das regiões Norte e Nordeste na produção nacional da cana tem apresentado uma tendência decrescente, sendo que os principais estados produtores são Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Sergipe, Rio Grande do Norte e Bahia que em 1990 detinham 23% da produção nacional, atualmente respondem por apenas 10,9%. Os custos de produção nessas regiões são mais elevados que na região Centro

Sul devido, sobretudo, à topografia menos apta à mecanização e à qualidade inferior do solo (Unica, 2007).

O Brasil é o maior exportador de açúcar, respondendo sozinho por 45% de todo o produto comercializado no mundo. Em relação ao álcool, o País também é o maior produtor e exportador mundial. Em 2012, as exportações de etanol renderam, aproximadamente, 2,4 milhões de dólares em divisas para o País. O setor passa por um momento de desaceleração do crescimento na produção de etanol. Até a metade de 2010, o setor crescia, em média, 10% ao ano. A partir desse período, o crescimento diminuiu e a produção chegou a cair (CIB, 2014).

Conforme Lima (2013), apesar das dificuldades enfrentadas pelo mercado do etanol, este segmento sucroenergético se manteve forte no mercado brasileiro de combustíveis durante os anos que sucederam à sua crise. Isso porque, segundo Neves et al. (2009), a cadeia produtiva do etanol exerce, no setor sucroenergético, uma movimentação de capital de, aproximadamente, US\$ 80 bilhões por ano, além de suprir produtos tradicionais de maneira sustentável, relevante como energia mais limpa e utilizada proficuamente dentro dos veículos nacionais. Ainda, Neves et al. (2009) estimam que, do total de combustíveis consumidos no Brasil por veículos leves em 2015, 80% já será o etanol, o que já se mostra uma realidade, segundo dados recentes de Silva (2013).

2.4 PROCESSO INDUSTRIAL

A cana-de-açúcar é a principal matéria prima para a indústria sucroalcooleira brasileira. A agroindústria da cana envolve etapas, como produção e abastecimento da indústria com matéria prima; gerenciamento dos insumos, resíduos, subprodutos e da versatilidade da produção e armazenamento e comercialização dos produtos finais. Estas etapas são executadas com o emprego de técnicas eficientes de gerenciamento (Alcarde, 2009).

Na indústria, a cana pode ter dois destinos: produção de açúcar ou de etanol e a sequência das operações são descritos por Silva (2011): após a chegada à unidade industrial, a cana-de-açúcar é processada o mais rápido possível, pois é uma matéria prima sujeita a perdas e contaminações. Antes da moagem a cana é lavada nas mesas alimentadoras para retirar a terra proveniente da lavoura, posteriormente passa

por picadores que trituram os colmos, preparando-os para a moagem. Em seguida, a cana desfibrada é enviada à moenda onde ocorre a extração do caldo. Na moenda, a cana é exposta entre rolos submetidos a uma pressão de, aproximadamente, 250 kg cm^2 , expulsando o caldo do interior das células. O caldo extraído vai para o processo de tratamento e o bagaço para posterior queima nas caldeiras.

Na fabricação de açúcar, o caldo extraído na moenda, chamado de caldo misto, é um caldo impuro sendo necessário o processo de clarificação para retirada de sólidos em suspensão. O caldo é sulfitado e caleado, pois a adição de enxofre e cal facilita a floculação das substâncias coloidais. Este processo é chamado de dosagem. Após a dosagem, o caldo é aquecido a 107°C em aquecedores verticais e enviado aos clarificadores que retêm o caldo por, aproximadamente, três horas em regime contínuo. Neste tempo de retenção, ocorrem reações de floculação e precipitação do material em suspensão que são retirados na forma de lodo. O caldo clarificado e limpo segue o para o processo de evaporação e o lodo vai para filtração à vácuo, onde é recuperada a sacarose ainda existente. O caldo clarificado com, aproximadamente, 15°Brix entra em um conjunto de evaporadores de múltiplo efeito pra retirada da maior parte da água, concentrando até cerca de 65°Brix , tomando a consistência de um xarope. Este xarope é bombeado aos tachos de cozimento para a cristalização do açúcar (Silva, 2011).

Os tachos de cozimento são equipamentos que continuam a evaporação do xarope, tornando o meio supersaturado e dando as condições necessárias à cristalização da sacarose. O produto obtido nesse cozimento é uma massa, que corresponde a uma mistura de cristais de açúcar e seu correspondente licor-mãe (mel), de onde foi obtida a cristalização do açúcar. Numa segunda etapa, os tachos de cozimento recebem o mel e, por um processo de nucleação, produzem-se os pequenos cristais, de modo controlado e padronizado. Posteriormente, a massa passa por um processo denominado centrifugação, onde ocorre a separação do mel e o açúcar propriamente dito que é enviado ao secador de açúcar. O mel, ou melaço, é enviado para a fabricação do etanol. Na etapa da secagem, o açúcar passa no secador para retirada da umidade contida nos cristais. Na saída do secador, o açúcar é enviado por esteiras sanitárias até a moega de açúcar onde é feito o ensacamento (Silva, 2011).

Na fabricação do etanol, o caldo proveniente da moagem, passa pelo processo de tratamento. Este tratamento consiste em aquecer o caldo a 105°C sem

adição de produtos químicos e, posteriormente, é decantado. Após a decantação, o caldo clarificado vai para a pré-evaporação, onde é aquecido a 115°C evaporando a água e concentrando a 20°Brix. Esse aquecimento favorece a fermentação por fazer uma esterilização das bactérias e leveduras selvagens que concorreriam com a levedura do processo de fermentação (Silva, 2011).

O mosto é o material fermentescível previamente preparado. O mosto é composto pelo caldo clarificado, melaço e água. O caldo quente que vem do pré-evaporador é resfriado a 30°C em trocadores de calor tipo placas, e enviado às dornas de fermentação. A fermentação é contínua e agitada, e é nela que ocorre a transformação dos açúcares em etanol. No processo de transformação há despreendimento de gás carbônico e calor, sendo portanto, necessário que as dornas sejam fechadas para recuperar o álcool arrastado pelo gás carbônico e o uso de trocadores de calor para manter a temperatura nas condições ideais para as leveduras (Silva, 2011).

O mosto fermentado é chamado de vinho, que contém cerca de 9,5% de álcool. O tempo de fermentação é de seis a oito horas. Após a fermentação, a levedura é recuperada do processo por centrifugação, e em separadores que separam o fermento do vinho. O vinho delevurado vai para os destiladores onde o álcool é separado, concentrado e purificado. Na destilação do vinho resulta um subproduto importante, a vinhaça. A vinhaça é rica em água, matéria orgânica, nitrogênio, potássio e fosforo sendo utilizada na lavoura para irrigação da cana, na forma de fertirrigação (Silva, 2011).

2.5 FONTES DE GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Decorrentes do processamento industrial da cana são emitidos diversos efluentes (líquidos e gasosos) gerando quantidades significativas de resíduos sólidos. As fontes de poluição atmosférica são os canaviais pela despalha a fogo realizada, as caldeiras utilizadas para geração de vapor e o armazenamento do bagaço ao ar livre.

Do processo industrial têm-se a torta oriunda da filtração do lodo retido nos clarificadores, composta de resíduos sólidos solúveis e insolúveis na fase de calagem (água e cal) e que pode ser empregada como fertilizante na lavoura, sendo disposta com os devidos cuidados através de equipamentos móveis adequados. Da

extração do caldo têm-se o bagaço, que se constitui, pelas suas características e volume produzido, no principal resíduo sólido gerado nessas unidades industriais e que habitualmente é utilizado como combustível nas caldeiras, e a vinhaça. Estima-se que para cada litro de álcool sejam produzidos entre 12 e 16 litros de vinhaça. As cinzas das caldeiras ou lamas provenientes da lavagem dos gases são também enviadas à lavoura (Paoliello, 2006).

A poluição provocada pelas usinas diminuiu drasticamente desde que se passou a aproveitar o bagaço da cana como combustível, o vinhoto e a torta de filtro como fertilizantes, evoluindo ambos da categoria de resíduos à de valiosos insumos. O mesmo caminho está sendo trilhado em relação à palha da cana, cujo aproveitamento para cogeração de energia começa a ser visto como um importante incremento a ser incorporado ao processamento da cana-de-açúcar, alçando-a também da condição de resíduo para a categoria de insumo.

2.5.1 Torta de filtro

A torta de filtro é um subproduto da agroindústria canavieira, obtida nos filtros rotativos após a extração da sacarose residual da borra. Sua composição é variável, em função da variedade da cana, tipo de solo, maturação da cana, processo de clarificação do caldo e outros. Durante o processo de clarificação, a adição de produtos que auxiliam na floculação das impurezas pode aumentar o teor de alguns minerais, principalmente fósforo e cálcio. Cerca de 30% do conteúdo total de fósforo aparece na forma orgânica e o nitrogênio predomina na forma protéica, propiciando lenta liberação desses elementos e consequentemente alto aproveitamento pelas plantas.

A torta de filtro possui também altos valores de matéria orgânica. A matéria orgânica presente na torta de filtro traz grandes benefícios a cana-de-açúcar, dentre eles: presença de micronutrientes na matéria orgânica; os minerais nela contida estão menos sujeitos a lixiviação; aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos na região onde a torta foi aplicada; capacidade de reter maiores quantidades de água, que podem suprir deficiências hídricas, principalmente na brotação; propicia melhores condições físico-químicas e microbiológicas para o desenvolvimento da planta (Penatti, 1991).

Quando incorporada ao solo em doses elevadas (até 268 t ha⁻¹), apresenta propriedades corretivas da acidez do solo, devido aos efeitos quelantes da matéria orgânica sobre o alumínio, sendo sua vantagem sobre o calcário a de provocar menor alteração no balanço catiônico do solo. Por ser um material orgânico, a torta de filtro, por excelência, mostra elevada capacidade de retenção de água a baixas tensões, e esta propriedade contribui, tanto para aumentar a produtividade da cana-de-açúcar, especialmente em regime não irrigado, como para assegurar melhor brotação em plantios realizados em épocas desfavoráveis (Rossetto & Dias, 2005).

2.5.2 Vinhaça

A vinhaça é o efluente líquido originado no processo de destilação do álcool e que se constitui na mais preocupante água residuária da indústria. Suas características de efluente ácido, com significativa carga poluidora (DBO entre 15.000 e 23.000 mg L⁻¹), a elevada vazão (12 a 16 litros por litro de álcool produzido), sua alta temperatura, entre outros fatores, tornam-se problemas relevantes de tratamento e destinação final. É o principal efluente das destilarias de álcool, também conhecida por restilo, vinhoto ou vinhote (Junqueira et al., 2009).

Até a década de 1970 a vinhaça era despejada em corpos d'água e com o advento do Proálcool, cresceu a produção do álcool, o que, conseqüentemente, causou o aumento da produção de vinhaça, aumentando mais a poluição. Esta ação de despejo da vinhaça acabou quando foi criada a proibição pelas portarias no 323, de 29 de novembro de 1978, e nº 158, de 03 de novembro de 1980 do extinto Ministério do Interior. A partir desta proibição, iniciou-se o uso da vinhaça para fertirrigação. Após esta proibição, a vinhaça passou a ser aplicada nas chamadas áreas de sacrifício (Miranda et al., 2008).

A vinhaça é caracterizada como efluente de destilarias com alto poder poluente e alto valor fertilizante (Freire e Cortez, 2000). A composição química da vinhaça é bastante variável e depende, principalmente, de fatores como a natureza e a composição da matéria prima, do sistema usado no preparo do mosto, do método de fermentação adotado e do sistema de condução da fermentação alcoólica, do tipo de levedura utilizada, do tipo de aparelho destilatório empregado, da maneira de destilação e do tipo de flegma (Glória & Orlando Filho, 1984).

Os constituintes da vinhaça são: a matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e, em menor quantidade, por cátions como o K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo que sua riqueza nutricional depende da origem do mosto. Quando se parte do mosto de melaço, apresenta maiores concentrações em matéria orgânica, potássio, cálcio e magnésio, ao passo que esses elementos decaem consideravelmente quando se trata de mosto de caldo de cana (Rossetto, 1987). Praticamente 60% da vinhaça produzida provêm de mosto de caldo e 40% de mosto misto (Lelis Neto, 2008).

Em relação aos micronutrientes, o ferro é o que aparece em maior concentração, seguido do manganês, cobre e zinco em pequenas concentrações; os teores mais elevados dos elementos contidos na vinhaça, apresentados nos trabalhos mais antigos deve-se à prioridade de, à época, produzir-se mais açúcar que álcool e, conseqüentemente, maior proporção de vinhaça de mosto de melaço; teores de potássio, em virtude da maior proporção de vinhaça de mosto misto e de caldo, utilizada atualmente, diminuíram até 60% aproximadamente na vinhaça de mosto e até quatro vezes na de caldo de cana (Lelis Neto, 2008).

A biodigestão anaeróbia da vinhaça é uma alternativa de tratamento deste subproduto apresentando uma importante consequência econômica: a produção de metano e seu aproveitamento como fonte de energia (Corazza, 1996). De modo geral, a biodigestão anaeróbia da vinhaça apresenta como benefícios, principalmente um menor consumo de energia, menor produção de lodo em virtude da menor produção de biomassa, possibilidade de aproveitamento do biogás gerado, redução da carga orgânica da vinhaça para sua aplicação no solo, entre outros (Salomom, 2007).

O processo de biodigestão anaeróbia é uma das maneiras de se obter o metano, de forma a substituir sua exploração em jazidas subterrâneas, onde se encontra às vezes associado ao petróleo. Granato (2003) frisa que, em anos recentes, estudos da atmosfera mostravam que aproximadamente 0,5% da produção total anual de matéria seca, por fotossíntese, era transformada em metano, acumulando a fabulosa quantidade de 800 milhões de toneladas do gás que é descarregada anualmente em nossa biosfera, contribuindo para o chamado efeito estufa. De fato, o metano é considerado o segundo principal responsável pelo aquecimento global do planeta, enquanto que o dióxido de carbono é o maior responsável.

De acordo com Granato (2003), com base em estudos efetuados por Nogueira (1986) o efluente líquido final do processo integra a parcela da matéria

orgânica não convertida em forma solúvel e estável. A digestão pode ser realizada em diferentes tipos de reatores, também chamados digestores ou biodigestores. Segundo Lamo (1991), obtêm-se através da vinhaça 0,30 L de CH_4/gDQO consumida, sendo que a proporção de CH_4 no biogás é de 55 a 65%. A viabilidade técnica da digestão anaeróbica da vinhaça, de acordo com Granato (2003), vem sendo provada por vários estudos, operando em plantas-piloto nas condições reais de trabalho, sendo que algumas delas foram instaladas em escala de trabalho normal no Brasil e que, segundo Souza (2000), parte-se do pressuposto que a tecnologia da digestão anaeróbica da vinhaça, chamada de tecnologia limpa, contribui diretamente para o desenvolvimento sustentável, propondo o uso desse efluente para a obtenção de biogás, que poderia ser queimado numa turbina, para acionar um gerador de eletricidade.

O uso desse insumo representa vantagem extra, uma vez que a vinhaça, após passar pelo processo de biodigestão anaeróbica, poderá, ainda, ser utilizada como biofertilizante no processo de fertirrigação já existente, sem prejudicar suas características de adubação orgânica, com uma taxa reduzida de DQO/DBO, baixa produção de lodo, baixa relação C/N, reduzindo custos operacionais e de investimentos, oferecendo a possibilidade de descentralização de tratamento do efluente (Copersucar, 1978). O processo para a geração de energia renovável utiliza todos os resíduos agroindustriais. No caso do sucroalcooleiro, a vinhaça e a torta de filtro, que associados a um processo de biofermentação, gera biogás de alta qualidade e alto teor de pureza. Esse biogás pode ser armazenado e pode ser usado em geradores para produzir energia elétrica 100% limpa, comercializada no mercado livre ou ser transformado em biometano para uso como biocombustível em tratores, colheitadeiras, caminhões e ônibus. Os resíduos da produção desse biogás também não geram qualquer impacto ambiental, pois voltam à natureza na forma de dois subprodutos agrícolas: adubo orgânico sólido e fertilizante líquido.

2.6 FUNDAMENTOS DA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA

A matéria orgânica, quando decomposta em meio anaeróbio, na ausência de oxigênio, origina uma mistura gasosa chamada de biogás. Esse processo é muito comum na natureza e ocorre, também, em pântanos, fundo de lagos, esterqueiras e no

rúmen de animais ruminantes. Por meio de diversos microrganismos, a matéria orgânica é convertida em biogás quase por completo (BMELV, 2010).

De acordo com Nogueira (1986), a mistura gasosa é composta principalmente de metano (50% - 75% em volume) e dióxido de carbono (25% - 50% em volume). O biogás contém, ainda, pequenas quantidades de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia e outros gases traço. A sua composição é influenciada principalmente pelos substratos utilizados, pela técnica de fermentação e pelas diferentes tecnologias de construção de usinas. O processo de formação de biogás se divide em várias etapas. Os estágios de decomposição devem estar perfeitamente coordenados entre si para que todo o processo se realize adequadamente.

De acordo com Chernicharo (1997) e Pierotti (2007), assim podem ser definidas as quatro fases do processo de digestão anaeróbia:

- Hidrólise: é a fase inicial do processo anaeróbio, em que a matéria orgânica particulada é convertida em materiais dissolvidos mais simples. Essa degradação ocorre pela ação de bactérias hidrolíticas, sendo necessária a produção de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas que degradam proteínas, aminoácidos e carboidratos em mono e dissacarídeos e convertem lipídeos em ácidos graxos de cadeia longa e em glicerina.
- Acidogênese: é a conversão dos produtos solúveis da hidrólise em compostos que incluem ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido lático, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, por meio da ação das bactérias fermentativas acidogênicas. As bactérias acidogênicas são estritamente anaeróbias, no entanto, cerca de 1% são facultativas, de grande importância, pois consomem o oxigênio presente no meio tóxico às bactérias anaeróbias estritas.
- Acetogênese: as bactérias acetogênicas são responsáveis pela conversão de um espectro amplo de compostos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as arqueas metanogênicas. Os produtos gerados são: hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Durante a formação dos ácidos acético e propiônico, grande quantidade de íons hidrogênio é formada fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça.
- Metanogênese: é a etapa final do processo de degradação anaeróbia, em que são produzidos o metano e o dióxido de carbono. Esses produtos são gerados

por meio das arqueasmetanogênicas, que utilizam os compostos orgânicos oriundos da fase acetogênica. Em função da afinidade por diferentes substratos, as arqueasmetanogênicas são divididas em dois grupos principais: as acetoclásticas, que formam metano a partir do ácido acético ou metanol, e as hidrogenotróficas, que utilizam hidrogênio e dióxido de carbono na formação de metano.

Há casos em que o líquido apresenta, em sua composição, sulfatos ou muitos dos compostos intermediários passam a ser utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato, é a sulfetogênese, ou seja, formação de H_2S no meio, o que ocasiona uma alteração das rotas metabólicas no reator. Assim, essas bactérias passam a competir com as bactérias fermentativas acetogênicas e metanogênicas pelos substratos disponíveis (Guimarães & Nour, 2001).

A importância da digestão anaeróbia no tratamento de resíduos aumentou significativamente nas últimas décadas, principalmente por apresentar balanço energético mais favorável em relação aos processos aeróbios convencionais, como baixo consumo de energia, baixa produção de lodo e a possibilidade de recuperação e utilização do metano como gás combustível (Moraes, 2005). No tratamento aeróbio, a decomposição da matéria orgânica ocorre na presença de oxigênio, produzindo o dióxido de carbono (CO_2), enquanto no processo de biodigestão há produção de metano (CH_4). Este, por sua vez, quando não liberado para a atmosfera, possibilita com sua queima, a geração de créditos de carbono que pode ser comercializado no mercado internacional (Cunha, 2007). Segundo Campos et al. (2005), a digestão anaeróbia é considerada uma opção viável para o tratamento biológico dos resíduos agroindustriais, pois além de permitir a redução do potencial poluidor, configura-se como importante vetor energético capaz de fornecer os benefícios da energia e a produção de biofertilizante (Amaral et al., 2004).

2.6.1 Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

A degradação anaeróbia é influenciada por vários fatores ambientais que podem interferir no êxito do processo. Os principais são: temperatura, pH, nutrientes e elementos tóxicos (Leite et al. 2004; Cunha, 2007).

2.6.1.1 Temperatura

A temperatura é considerada um dos fatores físicos mais importantes da digestão anaeróbia, pois está diretamente relacionada com o processo de crescimento biológico. Os microrganismos anaeróbios não dispõem de meios para o controle de sua temperatura interna, assim, sua temperatura fica sob controle ambiental (Chernicharo, 1997).

De forma geral, quanto maior for a temperatura do meio, maior será a velocidade de uma reação química. Essa regra, porém, nem sempre se aplica aos processos biológicos de transformação e degradação, uma vez que cada microrganismo envolvido nos processos metabólicos tem a sua própria faixa de temperatura ideal (Kaltschitt&Hartmann, 2001). A variação da temperatura acima ou abaixo dessa faixa ideal pode acarretar a inibição dos microrganismos, podendo levar até mesmo a danos irreversíveis. Em função de sua temperatura ótima, os microrganismos envolvidos na degradação se dividem em psicrófilicos, mesófilicos e termófilicos (Wellinger, et al. 1991).

2.6.1.2 pH

Os microrganismos envolvidos nos diversos estágios de decomposição necessitam de diferentes valores de pH para o seu desenvolvimento ótimo. No caso das bactérias hidrolíticas e acidogênicas, o pH ideal é de 5,2 a 6,3 (Weiland, 2001). Estas bactérias, porém, não dependem estritamente dessa faixa e são capazes de transformar o substrato mesmo na presença de valores de pH levemente elevados, sendo a sua atividade apenas ligeiramente diminuída. As bactérias acetogênicas e as arqueasmetanogênicas, por outro lado, dependem inteiramente de um pH entre 6,5 e 8 (Lebuhn, et al. 2008).

De acordo com Van Haandel&Lettinga (1994), o valor e a estabilidade do pH no reator são extremamente importantes, pois uma taxa elevada de metanogênese só pode desenvolver quando o pH se mantiver numa faixa estreita, embora se possa conseguir a formação de metano com pH variando de 6,0 a 8,0. Porém, valores de pH

abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados uma vez que podem inibir por completo a atividade das bactérias formadoras de metano (Chernicharo, 1997).

2.6.1.3 Nutrientes

Cada espécie de microrganismo envolvido na decomposição anaeróbia tem sua necessidade própria de vitaminas, micro e macronutrientes. Após o carbono, o nitrogênio é o nutriente mais importante, sendo necessário para a formação de enzimas responsáveis pela realização do metabolismo. Por isso é importante que o substrato tenha a relação C/N correta: uma relação C/N muito elevada reduz a atividade metabólica e, como consequência, o carbono não é completamente degradado e o rendimento de metano não atinge o seu pico máximo. Inversamente, a abundância de nitrogênio pode causar a formação excessiva de amônia (NH_3), capaz de inibir o crescimento das bactérias mesmo em baixas concentrações, podendo até ocasionar o colapso de toda a população de microrganismos (Braun, 1982).

Os elementos essenciais ao estímulo nutricional das arqueasmetanogênicas são o fósforo e o nitrogênio, sendo que o resíduo deve conter concentrações destes componentes em quantidades suficientes para suprir as necessidades das bactérias responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia (Souza, 1984). No entanto, são igualmente importantes: C, H, O, S, K, Ca e Mg (Henn, 2005).

Além dos macronutrientes, a disponibilidade de micronutrientes é essencial para a sobrevivência dos microrganismos. Arqueasmetanogênicas necessitam de cobalto (Co), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e selênio (Se), e algumas espécies de arqueas exigem também o tungstênio (W). Ni, Co e Mo são cofatores em reações essenciais no metabolismo (Abdoun&Weiland, 2009) o ferro (Fe) e o manganês (Mn) são importantes para o transporte de elétrons e a função de determinadas enzimas.

2.6.1.4 Inibidores

Durante a digestão são originadas diversas substâncias que podem inibir o processo. A amônia livre (NH_3), não iônica, prejudica as bactérias mesmo em pequenas concentrações. A amônia livre se encontra em equilíbrio com a

concentração de amônio (NH_4^+), ela reage com a água formando o amônio e um íon OH^- e vice-versa. Desta forma, se a concentração dos íons OH^- se elevar e tornar o pH muito alcalino, o equilíbrio se desloca e a concentração de amônia aumenta.

Do processo de fermentação participa também o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que na forma não dissociada em solução age como citotóxica, sendo capaz de inibir o processo de digestão já a partir de concentrações de 50 mg l^{-1} . A medida em que o pH se reduz, aumenta a fração de H_2S livre, agravando o risco de inibição. O H_2S reage também com outros metais pesados, ligando-se e precipitando sob a formação de íons de sulfeto (S^{2-}) (Braun, 1982). Desta forma, o efeito inibitório das diferentes substâncias depende de diversos fatores e dificilmente podem-se determinar limites absolutos (Tabela 1).

Tabela 1. Substâncias inibidoras e sua concentração tóxica.

Inibidor	Concentração de inibição	Observação
Oxigênio	$> 0,1 \text{ mg l}^{-1}$	Inibição das arqueasmetanogênicas anaeróbias obrigatórias.
Sulfeto de hidrogênio	$> 50 \text{ mg l}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$	Quanto menor o pH maior o efeito inibitório.
Ácidos graxos voláteis	$> 2000 \text{ mg l}^{-1} \text{ HAc}$ (pH = 7,0)	Quanto menor o pH, maior o efeito inibitório.
Nitrogênio amoniacal	$> 3500 \text{ mg l}^{-1} \text{ NH}_4^+$ (pH = 7,0)	Quanto maiores o pH e a temperatura, maior o efeito inibitório.
Metais pesados	$\text{Cu} > 50 \text{ mg l}^{-1}$ $\text{Zn} > 150 \text{ mg l}^{-1}$ $\text{Cr} > 100 \text{ mg l}^{-1}$	Só metais dissolvidos apresentam efeito inibidor. Descontaminação pela precipitação de sulfeto.

Fonte: Adaptado de Weiland(2000).

Segundo Souza (1984), a toxicidade é um termo relativo e vai depender da concentração em que se encontra uma substância. Quando ocorre uma aclimação das bactérias ao composto tóxico, elas podem adaptar-se, até certo limite, a concentrações adequadas daqueles compostos. O cianeto é um componente tóxico ao processo de digestão anaeróbia, e as bactérias podem se adaptar a ele nas concentrações de 20 a 40 mg L^{-1} .

2.6.2 Biogás

Idealmente, a digestão anaeróbia conduz à biodigração total dos resíduos orgânicos, produzindo metano, dióxido de carbono e vestígios de outros gases. A esta mistura dá-se o nome de biogás. Segundo Chernicharo (1997), a composição do biogás produzido durante a digestão anaeróbia varia de acordo com as condições ambientais e as características do composto orgânico a ser degradado.

Os primeiros estudos sobre o biogás foram realizados em meados de 1600, quando foi documentada a existência de alguma substância inflamável de composição química desconhecida em regiões pantanosas. Com a evolução dos estudos, descobriu-se que o odor estava relacionado à decomposição de matéria orgânica (Palhares, 2008).

O biogás surgiu há milhões de anos, no entanto no século XIX, quando um aluno de Pasteur realizou uma experiência com a digestão anaeróbia utilizando uma mistura de dejetos de animais e água, conseguiu obter 100 litros de gás por m³. Em 1884, Pasteur mostrou essas experiências na Academia de Ciências, onde considerou que a digestão anaeróbia poderia constituir uma fonte de aquecimento e iluminação. Entretanto, na Índia, a ideia de aproveitar o gás proveniente da digestão anaeróbia já não era novidade. Em 1859, realizou-se em Bombaim, a primeira experiência com a utilização do biogás. Na Europa, somente em 1895 começaram a utilizar o biogás para a iluminação de algumas ruas de Exter na Inglaterra (Anastacio, 2010).

Contudo, a exploração do biogás sempre foi bastante reduzida e apenas nos anos 1940, com as carências energéticas provocadas pela 2^a Guerra Mundial, voltou a ser utilizado para o aquecimento de casas e para a alimentação de motores de combustão. Nas décadas de 1950 e 1960, o biogás desempenhou um papel importante em países com poucos recursos energéticos e econômicos, como a Índia e China. Sobretudo em comunidades rurais e a partir da crise energética dos anos 1970, voltou a despertar interesse aumentando, assim, a sua produção nos países europeus (Lebuhn et al., 2008).

Segundo Soares et al. (2010), no Brasil, o interesse pelos biodigestores começou com a crise do petróleo da década de 1970. Em novembro de 1979, na Granja do Torto em Brasília, foi construído um dos primeiros biodigestores do país. O projeto instalado na sede do governo foi importante, por que demonstrou ser possível

instalar uma unidade produtora de biogás com a utilização de materiais simples e de baixo custo, além disso, incentivou o próprio governo, no início da década de 1980, no contexto do Programa de Mobilização Energética ó PME, a estimular a sua instalação em propriedades rurais. Na época foram instalados cerca de 7 mil biodigestores nas regiões sul, sudeste e centro-oeste. No entanto, problemas operacionais relacionados, em especial à falta de informações e treinamento, tornaram o sistema de baixa eficiência, fazendo com que muitos produtores rurais abandonassem a tecnologia. Este foi primeiro ciclo da utilização do biogás no Brasil.

O segundo ciclo dos biodigestores no Brasil teve início em meados dos anos 2000 com o advento do mercado de créditos de carbono que mobilizou recursos para a construção de biodigestores, em especial em propriedades rurais com criação de suínos de médio e grande portes, visando à coleta e combustão do biogás (Soares et al. 2010). No contexto do mercado de créditos de carbono, os gases gerados pelos dejetos expostos, em geral em lagoas ou esterqueiras abertas, e não coletados, quando emitidos para a atmosfera, contribuem negativamente para o aumento do efeito estufa ou aumento da temperatura da Terra. Neste caso, os recursos dos créditos de carbono são aplicados em tecnologias capazes de minimizar este efeito, sendo o biodigestor uma destas tecnologias. Estima-se que entre 2005 e 2013 foram instalados no Brasil cerca de 1.000 biodigestores considerando os incentivos financeiros dos créditos de carbono (Barin et al., 2009).

Observa-se durante este segundo ciclo do biogás no Brasil, quando comparado ao primeiro, um grande avanço tecnológico, e não diferente do primeiro ciclo, um grande potencial desta fonte energética (Zachow, 2000). Este entendimento é compartilhado pelo governo brasileiro, que para além dos incentivos dos créditos de carbono, que não são aplicáveis a todos os produtores rurais, tem disponibilizados, incentivos especiais para a construção e aquisição de biodigestores, como o Programa Agricultura de Baixo Carbono, ou Programa ABC, e o Pronaf ECO, para agricultura familiar (Almeida, 2008).

Atualmente a instalação de biodigestores e o uso de biogás é uma tecnologia bastante avançada, conhecida, desenvolvida e com um grande potencial de aplicação no mundo, como na China e Índia, onde já vem sendo adotado há mais de meio século, e em especial no Brasil, país que cuja identidade é o agronegócio e ainda

possui um pequeno número de unidades instaladas quando comparado como os países asiáticos citados (Barin et al. 2009).

O biogás, devido ao seu alto conteúdo de metano, pode ter poder calorífico um pouco superior à metade do poder calorífico do gás natural, podendo variar entre 5.000 e 6.000 kcal m⁻³. Se o biogás contiver 60% de metano, o seu poder calorífico é de 5.500 kcal m⁻³ ou 6,4 kWh/Nm³.

O aproveitamento do biogás como gás combustível conduz a uma redução no potencial de poluição do meio ambiente, pois em sua composição há acentuada concentração de metano que é um gás 24 vezes mais danoso que o dióxido de carbono no que se refere ao efeito estufa (Coelho et al. 2006). A utilização do biogás pode ser por queima direta em aquecedores, fogões e caldeiras, o que apresenta grande vantagem diante de outros combustíveis, pois é produzido pela degradação de resíduos orgânicos, ou seja, uma fonte de energia renovável (Andreoli et al. 2003).

2.6.3 Biodigestores

A aplicação do processo da digestão anaeróbia deve considerar o tipo de reator adequado ao tratamento de determinado resíduo. Assim, é necessário conhecer as propriedades físicas e químicas do resíduo a tratar para que se possa ter o melhor rendimento possível no processo. Os biodigestores consistem basicamente de uma câmara de formato variado onde se processa a fermentação, de uma campânula para armazenamento do biogás produzido e de uma saída para o material digerido ou biofertilizante (Magalhães, 1986).

Os biodigestores podem operar de duas maneiras diferentes: contínuo ou descontínuo. No processo descontínuo, a matéria orgânica é introduzida no reator ficando retida durante um determinado tempo até a degradação total. Isto implica que as diferentes fases da degradação ocorram sequencialmente e que a produção de biogás se dê de forma descontínua. Este tipo de reator é útil no tratamento de resíduos com a produção sazonal e com alto teor de sólidos. São, normalmente, processos de concepção simples e econômicos. Este processo apresenta três modelos principais de reatores: o Batch de uma fase, o Batch de suas fases e o reator híbrido. No processo contínuo, a matéria orgânica é constantemente adicionada ao reator com consequente

saída de matéria tratada, permitindo, assim, que o volume se mantenha constante ao longo do tempo. Assim, a produção de gás ocorre continuamente (Pontes, 2005).

Nas comunidades rurais utilizam-se digestores mais simples. Em geral são pequenos, funcionam de forma descontínua e são alimentados com resíduos domésticos e da atividade agropecuária. Assim, foram desenvolvidos dois tipos de digestores rurais: o modelo chinês e o modelo indiano (Nishimura, 2005). O modelo chinês é mais simples e econômico do que o modelo indiano. O modelo indiano é mais sofisticado em termos técnicos aproveitando melhor a produção de biogás (Oliveira, 2000).

2.6.4 Biofertilizante

A produção de biofertilizante ocorre pela fermentação (digestão anaeróbia) dos resíduos orgânicos. É um material orgânico, com grande poder fertilizante, fornecendo elementos essenciais para o crescimento das plantas, como nitrogênio, fósforo e potássio. Quando aplicado ao solo, pode melhorar suas qualidades físicas, químicas e biológicas (Magalhães, 1986; Ubalua, 2007). A matéria orgânica presente no biofertilizante também atua como condicionadora de solos pesados ou arenosos, minimizando a lixiviação dos sais e alterando, de forma favorável, a estrutura e a porosidade do solo (Nogueira, 1986).

No processo de digestão anaeróbia, há maior retenção do nitrogênio quando comparada com a decomposição aeróbia. Isto pelo fato de as bactérias anaeróbias utilizarem menos nitrogênio para sintetizar proteínas (Kiehl, 1985). O aproveitamento agrícola ou subprodutos de determinadas atividades produtivas tem tido um crescente interesse, por ser uma alternativa técnica e ambientalmente adequada. Essa prática se ajusta à necessidade de reposição da matéria orgânica e nutrientes no solo, buscando manter os níveis de fertilidade que permitam um razoável rendimento das culturas (Miguel & Caseiro, 2003). Além disso, com esse procedimento, objetiva-se reduzir a exploração dos recursos naturais envolvida na produção de fertilizantes e minimizar os impactos ambientais causados (Nogueira et al., 2006).

Segundo Santos & Akiba (1996), em função dos baixos custos de produção e da forma simplificada de preparo, o biofertilizante está surgindo como um

adubo natural para a nutrição das plantas e redução do ataque de pragas e doenças na busca de aumentos significativos no rendimento das culturas. A aplicação de efluentes agroindustriais no solo deve ser feita de forma controlada, sob pena de promover sérios danos ambientais, como a contaminação química ou microbiológica do meio ambiente, principalmente do solo e das águas subterrâneas. De acordo com Botelho (2006), deve-se, também, tomar cuidado com a definição da taxa de aplicação sobre o solo, que deve ser baseada em estudos da composição químicas do efluente e da dosagem de nutrientes recomendados para cada tipo de cultura agrícola.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ORIGEM DOS SUBSTRATOS

A escolha dos substratos utilizados no processo de biodigestão foi o passo inicial de todo o processo. Os substratos selecionados advindos do processamento industrial da cana-de-açúcar, foram vinhaça e torta de filtro *in natura* (Figura 1).

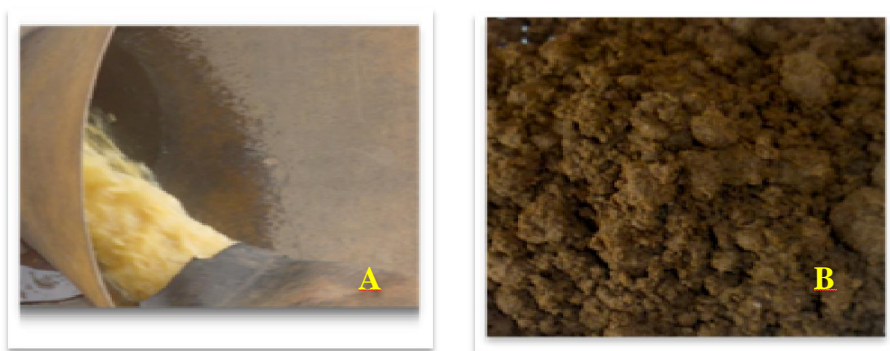


Figura 1. Substratos selecionados para o desenvolvimento da pesquisa com biometano e biofertilizante. A - vinhaça; B - torta de filtro.

Fonte: Costa (2015)

A vinhaça foi fornecida pela UsinaCentroálcool S/A localizada no município de Inhumas (GO) e a torta de filtro *in natura* pela Denusa Destilaria Nova União S/A localizada no município de Jandaia (GO). Todos os substratos foram produzidos na safra de 2014/2015 e armazenados no Laboratório de Biomassas e Biogás da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, campus Samambaia em Goiânia(GO).

Foram retiradas amostras simples e em triplicata para análises físico-químicas do inóculo, da vinhaça e da torta de filtro realizadas no Laboratório de Analise de Solo e Foliar da Escola de Agronomia (EA/UFG).As características apresentam-se na Tabela 2.

Tabela 2. Características físicas e químicas do inóculo, vinhaça e torta de filtro para a produção de biometano e biofertilizante.

	pH	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
	-----dagkg ⁻¹ -----						-----mg kg ⁻¹ -----			
Inoculo	7,57	0,91	0,018	0,94	0,04	0,07	9	114	13	9,1
Vinhaça	3,73	0,14	0,055	0,48	0,08	0,03	11	110	13	9,5
Torta de filtro	6,8	0,14	0,173	0,15	0,25	0,34	-	200	11	2,0

pH: Potencial Hidrogeniônico

3.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

Antes de se iniciar dos ensaios é necessário analisar tanto os substratos como o inóculo, determinando-se alguns parâmetros importantes para se definir corretamente a concentração a utilizar nos ensaios. A determinação destes parâmetros foi baseada nos métodos descritos na 14^a edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 1998).

Tabela 3: Métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos vários parâmetros utilizados para caracterizar os substratos vinhaça, torta de filtro e o inóculo.

Parâmetro	Método utilizado	Equipamentos
pH	Eletrometria	pHmetro de bancada
EC	Eletrometria	Condutivímetro de bancada
ST e SV	Standard Methods	Estufa e mufla
Nitrogênio	Digestão sulfúrica	Bloco digestor e destilador
Fósforo	Digestão Nitro-perclórica	Bloco digestor e Espectrofotômetro
Potássio	Digestão Nitro-perclórica	Fotômetro de chamas
Cálcio	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica
Magnésio	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica
Cobre	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica
Ferro	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica
Manganês	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica
Zinco	Digestão Nitro-perclórica	Espectrofotômetro de absorção atômica

pH: Potencial Hidrogeniônico; EC: condutividade elétrica; ST: sólidos totais; SV: sólidos voláteis

Essas determinações foram feitas, numa primeira fase, para caracterizar o inóculo e os substratos utilizados, sendo depois realizadas também às misturas de entrada e de saída dos reatores nos testes de biodigestão. Os parâmetros determinados

foram: potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, sólidos totais, sólidos voláteis, macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio) e micronutrientes (cobre, ferro, manganês e zinco).

As amostras destinadas às determinações dos teores de sólidos totais e voláteis dos substratos nos ensaios de biodigestão, foram acondicionadas em cadinhos de porcelana previamente tarados, pesados (10 g para cada substrato, sendo realizado em triplicatas) para se obter a massa úmida do material. Posteriormente, foram levadas à estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 105°C até atingir peso constante e, a seguir, foram pesadas novamente em balança com precisão de 0,01 g, obtendo-se o peso seco (massa seca orgânica). Para a determinação do teor de sólidos voláteis, os materiais secos obtidos após a determinação do teor de sólidos totais, foram levados à mufla e mantidos a uma temperatura de 550°C durante um período de três horas e trinta minutos e, em seguida, após resfriamento, os materiais foram pesados em balança com precisão de 0,0001 g, obtendo-se o peso de cinzas (massa seca inorgânica).

As amostras dos biofertilizantes obtidas após a digestão anaeróbia dos substratos foram submetidas a análises físico-químicas para determinação do pH, macronutrientes, micronutrientes e metais pesados. Os procedimentos analíticos usados foram executados conforme a Instrução Normativa SDA nº 28 de 27 de julho de 2007 que aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos.

Na indicação do teor de nitrogênio foi realizada a digestão ácida a quente com ácido sulfúrico. O H_2SO_4 em presença de agentes catalisadores ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SeO_3) e de sais usados com a finalidade de elevar o ponto de ebulição do ácido, promove a oxidação da matéria orgânica, transformando o nitrogênio para a forma de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Para a determinação analítica pesou-se 0,1 g da amostra e esta foi transferida para os tubos de digestão, adicionando-se 7 mL da mistura digestora (solução sulfúrica). Posteriormente, os tubos foram levados para o bloco digestor, aumentando-se a temperatura gradativamente até atingir 350°C quando obteve-se um líquido incolor ou levemente esverdeado. A análise foi realizada em destilador que transforma o nitrogênio amoniacal em amônia, a qual é fixada pelo ácido bórico e, posteriormente, titulada com ácido sulfúrico até a nova formação de nitrogênio amoniacal na presença de um indicador de ácido/base.

Para a extração do teor de fósforo foi utilizada a digestão nitroperclórica. Pesou-se 0,5 g de matéria seca, sendo esta transferida para os tubos de digestão, onde foram adicionados 6 mL de solução nitro-perclórica que corresponde a uma mistura de ácido nítrico e ácido perclórico na proporção de 2:1 (v/v). Os tubos foram levados ao bloco digestor aumentando gradativamente a temperatura até atingir 160°C e deixado nesta temperatura até que o volume fosse reduzido pela metade. Em seguida a temperatura foi aumentada até atingir 210°C, deixando nesta temperatura até a obtenção de fumos brancos de HClO_4 e o extrato apresentar-se incolor.

Após o resfriamento, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 50 mL e completado com água destilada (extrato b). O ânion H_2PO_4 , em presença do ânion molibdato (MoO_4^{2-}) em meio redutor (ácido ascórbico), origina um complexo de cor azul, cuja intensidade é proporcional à quantidade de fósforo. Foi retirado 0,25 mL do extrato b e 4,5 mL de água destilada que foram transferidos para tubos de ensaio nos quais foram adicionado 10 mL de molibdato de amônio diluído e uma pitada de ácido ascórbico. Após 30 minutos realizou-se a leitura de transmitância no espectrofotômetro. O resultado da concentração de P na amostra foi obtido através da tabela construída anteriormente pela curva padrão. Encontrado o valor em ppm, este foi dividido por 50.

Para a determinação do teor de potássio, foram utilizados tubos de ensaio com 0,25 mL do extrato b (definido acima) e adicionado a 4,75 mL de água destilada. A leitura foi realizada em um fotômetro de chamas em que o teor de potássio foi dado pela leitura direta no aparelho e, posteriormente, os valores encontrados foram divididos por 50. O princípio do método se baseia quando uma solução que contém diversas substâncias é atomizada e as minúsculas partículas da solução são projetadas sobre uma chama, há uma excitação dos átomos, isto é, ocorre o deslocamento de certos elétrons para níveis energéticos mais elevados, quando os elétrons voltam ao nível energético normal, havendo emissão da energia absorvida na forma de radiação. A intensidade das radiações emitidas, num determinado comprimento de onda (766 a 767 nm para o potássio), foi relacionada com a concentração dos elementos.

Após a oxidação do material pela digestão Nitro-perclórica, o cálcio e o magnésio foram quantificados pelo espectrofotômetro de absorção atômica com lâmpada de cátodo oco de cálcio-magnésio, sendo que para a determinação destes dois materiais foi necessária a adição de lantânio para prevenir interferências

ocasionais pela presença de fosfatos e de alumínio. Os tubos de leitura foram preparados adicionando-se 0,25 mL do extrato b e 4,5 mL de lantânio a 0,22%. A leitura de cada nutriente foi realizada separadamente. A determinação dos elementos cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), foram realizadas diretamente em extratos nitro-perclóricos por espectrofotometria de absorção atômica.

3.3 O INÓCULO

O inóculo corresponde à suspensão de microrganismos de concentração adequada a ser usado na fermentação. O inóculo utilizado na biodigestão foi doado pela Usina São Martinho, situada no município de Quirinópolis (GO). Após o seu recebimento, foi realizado o processo de multiplicação: o inóculo foi distribuído em vasilhames de plástico com capacidade para 20 L e em cada vasilhame foram adicionados 5 L do inóculo puro e um litro de vinhaça, sendo este a fonte de alimento para os microrganismos.

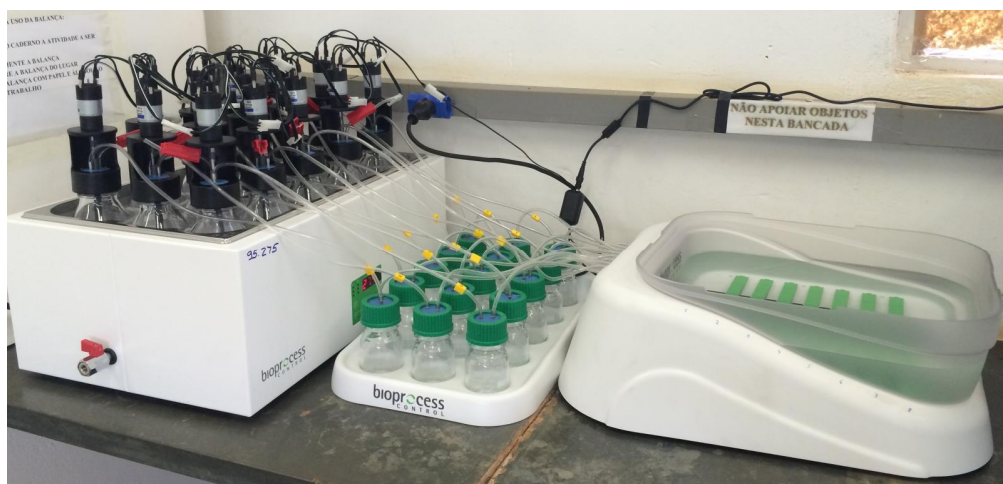
A cada 15 dias adicionava-se mais um litro de vinhaça. Durante a multiplicação foram realizadas análises físico-químicas de monitoramento realizadas semanalmente durante vinte e oito dias. Nestas análises foi determinado o pH, a condutividade elétrica (EC), a densidade, a massa seca orgânica (MSO) e a massa seca inorgânica (MSI), além dos teores de macro e micronutrientes. Os dados foram submetidos à análise de variância (Teste F) e as medias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, para os tratamentos. A análise estatística foi realizada utilizando o Software SISVAR (Ferreira, 2008).

3.4 TESTES DE ATIVIDADE METANOGÊNICA

Na realização dos testes de atividade metanogênica foi utilizado equipamento da marca BioprocessControl, modelo AMPTSII - AutomaticMethanePotential Test System (Figura 2), doado pela Agência Alemã de Cooperação GIZ, através da embaixada da Alemanha no Brasil, para os membros da Rede de Avaliação de Substratos (RAS). O sistema de medição permite determinar o potencial de produção de metano e o perfil de degradação do substrato, além de

indicar o tempo de retenção ótimo, análise dos métodos de pré-tratamento e se há necessidade do uso de aditivos.

O equipamento consta de um sistema de banho-maria com controle de temperatura automático, além de quinze reatores idênticos com volume de 650 mL e com agitação controlada por software. Os testes em triplicata foram realizados sob mesma condição de agitação programada. O sistema é fechado hermeticamente e dispõe de um sistema de purificação de biogás onde os frascos são preenchidos com hidróxido de sódio 3M e, à medida em que o biogás se forma, é levado através de mangueiras específicas de TYGON até estes frascos, onde ocorre, o arraste alcalino. O CO₂ e traços de gás sulfídrico são retirados, deixando somente o metano alcançar o sistema de contagem de bolhas. Isso ocorre porque o metano é inerte na solução alcalina, o CO₂ e o gás sulfídrico reagem com a solução e são removidas do fluxo de gás.



Fonte: Cunha (2014).

Figura 2. Sistema de teste de potencial metanogênico (AMPTS II)

A contagem de metano ocorre com a passagem de gás até o contador de bolhas, que contabiliza, através de um equilíbrio mecânico de uma estrutura de plástico, interligada ao sistema elétrico. Quando o gás chega ao mecanismo de contagem, o arraste de gás desequilibra o empuxo do material plástico, fazendo com que se movimente, identificando a produção controlada de biogás. Este sistema de reatores e de contagem é monitorado on-line por um computador pelo software BioprocessControl, que permite definir as condições da relação entre inóculo e

substrato, e monitora sob, condições padrão, a quantidade de gás produzido, gerando arquivos numéricos e gráficos.

A instalação do experimento foi realizada no dia 21 de janeiro de 2015. A massa seca orgânica que representa o teor de sólidos resultantes após a evaporação da água presente nos substratos, bem como a massa seca inorgânica que representa a quantidade de minerais resultantes do processo de carbonização da matéria orgânica, foram determinadas segundo as metodologias descritas no item 3.2.

Tabela 4: Massa úmida (g), massa seca (g) e massa inorgânica (g) do inóculo e dos substratos vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça+torta de filtro)

	Massa úmida (g)	Massa seca orgânica (g)	Massa seca Inorgânica (g)
Vinhaça	9,933	0,140	0,016
Inóculo	10,325	0,580	0,156
Torta de filtro	10,000	2,938	1,088
Blend (vinhaça+torta)	10,078	1,458	0,639

Os cálculos realizados para determinar a quantidade de substrato e inóculo a ser adicionado em cada reator, considerando os dados de massa úmida, massa seca orgânica e massa inorgânica foram padronizados seguindo as normas do Manual AMPTS II.

- Teor de sólidos (TS)

$$TS (\%) = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida}} \quad \text{Equação 1}$$

- Teor de sólidos voláteis (VS)

$$VS (\%) = \frac{\text{massa seca} - \text{massa inorgânica}}{\text{massa úmida}} \quad \text{Equação 2}$$

Outra operação fundamental para quantificação do substrato e do inóculo é a que define a relação que irá compor o meio reacional. Para definir a quantidade padronizada com a mesma quantidade de massa seca orgânica em todos os reatores, com a mesma quantidade de inóculo, foi necessário alterar a quantidade de substratos (visto que eram diferentes) de acordo com as equações 3 e 4:

$$2 = \frac{m_{is}}{m_{ss}} \times \frac{VS_i}{VS_s} \quad \text{Equação 3}$$

$$m_{is} + m_{ss} = 400 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

m_{is} = massa do inóculo a ser pesada;

m_{ss} = massa do substrato a ser pesada;

VS_i = massa seca orgânica do inóculo;

VC_{is} = massa seca orgânica do substrato.

Realizando o sistema entre as equações e substituindo a equação 4 na equação 3 obtém-se:

$$m_{is} = 400 - m_{ss} \quad \text{Equação 5}$$

logo:

$$2 = \frac{m_{is}}{(400 - m_{is})} \times \frac{VS_i}{VS_s} \quad \text{Equação 6}$$

Resolvendo a equação 6 encontra-se o valor do m_{is} . Com este valor substitui-se na equação 5 e encontra-se o valor de m_{ss} . Seguindo as instruções do manual do AMPTS II, após os cálculos para todos os substratos, seleciona-se aquele com menor m_{is} . Ele será a quantidade de inóculo a ser adicionada no reator para todos os demais substratos. Neste caso, o substrato com menor m_{is} foi a vinhaça, sendo adotada a equação 7 para calcular a massa real de substrato que foi adicionada no reator. O volume restante para os 400 mL foi preenchido com água destilada (Tabela 4).

$$m_{ss} = \frac{m_{is} \times VS_i}{2 \times VS_s} \quad \text{Equação 7}$$

Tabela 5: Valores de massa seca do inóculo (m_{is}) e massa seca do substrato (m_{ss}), vinhaça, torta de filtro, blend e celulose, a serem pesados (g).

	m_{is}	m_{ss}	Água	Massa total
Inóculo (Branco)	151,355	-	248,645	400
Vinhaça	151,355	248,645	0	400
Torta de Filtro	151,355	16,788	231,857	400
Blend (Vinhaça + Torta)	151,355	38,216	210,429	400
Celulose (Padrão)	151,355	3,110	245,535	400

O sistema consta de quinze reatores com tampas e agitação integrados por meio do mesmo contato elétrico, muito embora tenham as mesmas características: volume de 650 mL, e volume utilizável de 400 mL. Foram três reatores para cada amostra padrão, ou seja, o experimento ocorreu em triplicata por 30 dias, com monitoramento 24 horas pelo computador integrado ao sistema.

3.5 ENSAIO DE BIODIGESTÃO

O experimento foi realizado no Laboratório de Biomassas e Biogás da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás(EA/UFG), município de Goiânia (GO) com coordenadas geográficas 16°40'22" S e 49°15'19" W e altitude média de 730 m. Foram utilizados biodigestores de bancada (escala laboratorial), operando em batelada (Figura 3) e, como câmaras de biodigestão foram utilizados recipientes de vidro cor âmbar que possuíam capacidade para 1 L, e que foram abastecidos com substrato e inóculo, com volume total de 600 mL para cada biodigestor.



Figura 3. Conjunto de frascos e tubos que constituíram o reator.

Os referidos recipientes foram fechados com tampa plástica e vedados com resina sintética de alumínio. Nas tampas, foram adaptadas mangueiras, que tinham a função de conduzir o biogás ao gasômetro. Em cada biodigestor, foi

instalado um gasômetro independente. Para a captação do biogás foi utilizado um gasômetro de vidro cor ôambarô que possuía água ocupando todo seu volume.

A tampa do gasômetro foi projetada com duas saídas. Na primeira foi instalada uma mangueira específica para gás e com um conector na saída que servia como exaustor, e na segunda saída foi instalada outra mangueira com o mesmo material que foi conectada com a garrafa plástica com a função de transportar a água até a garrafa plástica receptora.

O princípio de funcionamento é o deslocamento de fluidos, sendo a quantificação do biogás realizada quando ele, à medida que enche a mangueira, desloca o fluído nele contido (água) e eleva o nível do fluído para o lado oposto. Os biodigestores foram armazenados em local com temperatura interna variando entre 35 e 45 °C. Os dados de temperatura (máxima e mínima) e precipitação do local do experimento estão na Figura 4.

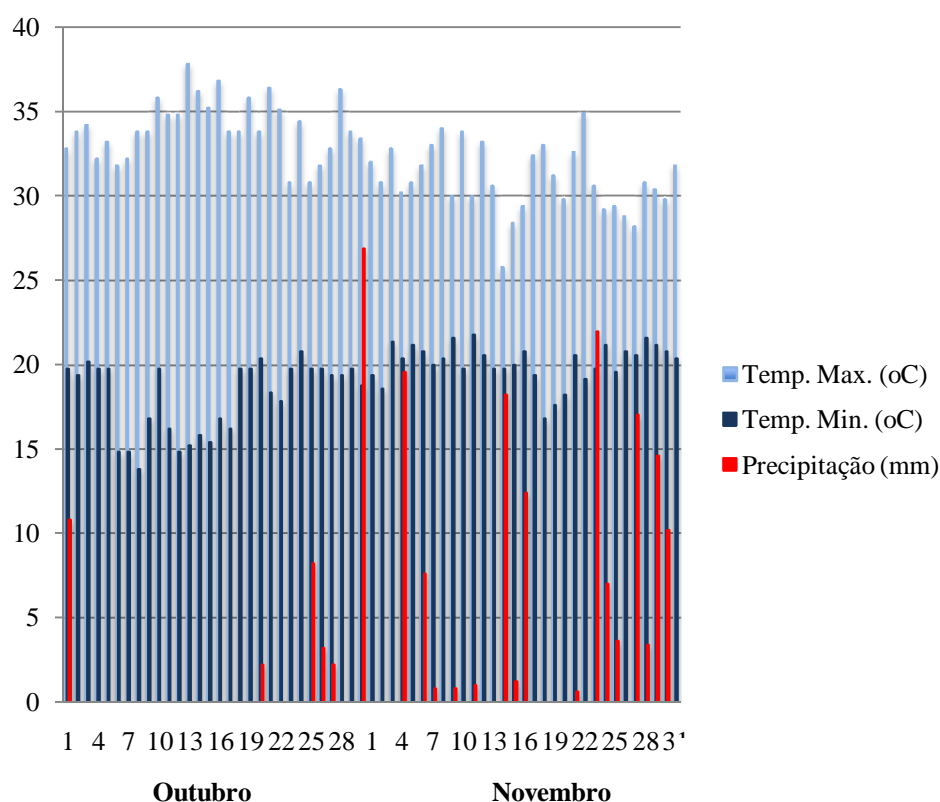


Figura 4. Dados diários de temperatura máxima (°C), temperatura mínima (°C) e precipitação (mm) nos meses de outubro e novembro coletados no ambiente do experimento na Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás (EA/UFG) ó Campus Samambaia, Goiânia (GO), 2014.

A produção de biogás fazia com que a água que ocupava o interior do gasômetro fosse pressionada e, através de mangueiras era transferida para uma garrafa plástica que recebia a quantidade de água equivalente a quantidade de gás que era produzida. A medição da produção de biogás foi realizada com auxílio de uma balança de precisão, onde, diariamente, a garrafa plástica contendo água proveniente do gasômetro era pesada e o volume proporcional ao volume de biogás produzido. Para os reatores em batelada foram utilizados como substrato a vinhaça e a torta de filtro em três condições diferentes:

- Vinhaça e inóculo
- Torta de filtro e inóculo
- Vinhaça + torta de Filtro (50% m/m) e inóculo.

A proporção de inóculo/substrato foi de ¼ conforme a norma alemã VDI 4630/2006 e os valores de massa seca orgânica (MSO) e massa seca inorgânica (MSI) foram determinadas conforme especificado no item 3.2. O pH da composição entre o substrato e o inóculo foi verificado e se encontrava na faixa entre 6,5 e 7,5. O experimento ocorreu em triplicata totalizando nove reatores.

Os reatores foram acondicionados em local arejado com cobertura de telha de amianto que possibilitou ao ambiente manter-se aquecido durante a maior parte do tempo. A avaliação da produção de biogás foi realizada diariamente com a pesagem realizada no horário entre as 13:00 e 14:00 horas. A quantidade de volume de biogás presente nos frascos foi calculada através da equação dos gases perfeitos:

$$P V = n R T$$

Equação 8

Onde:

P é a pressão (atm);

V é o volume de biogás obtido (m³);

n é o número de moles;

R é a constante dos gases ideais[0,082 atm l / (mol.K)];

T é a temperatura (K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 O INÓCULO

Na tabela 10 encontram-se os valores das análises físicas e químicas realizadas durante o período de multiplicação do inóculo.

Tabela 6. Características físicas e químicas do inóculo durante o período de multiplicação. Goiânia, GO. 2015.

	Após 15 dias	Após 30 dias	Após 45 dias
pH	8.630 a	7,420 b	7,600 b
EC(-m^{-1})	7,900 b	9,760 a	9,550 a
Densidade (g cm^{-3})	0,806 b	1,035 a	0,982 a
MSO (g)	0,770 a	0,672 a	0,244 b
MSI (g)	0,086 a	0,054 b	0,046 b
Nitrogênio (dag kg^{-1})	0,390 b	0,570 a	0,730 a
Fósforo (dag kg^{-1})	0,027 b	0,045 a	0,055 a
Potássio (dag kg^{-1})	0,840 b	0,920 a	0,940 a
Cálcio (dag kg^{-1})	0,050 a	0,050 a	0,060 a
Magnésio (dag kg^{-1})	0,080 a	0,080 a	0,090 a
Cobre (mg kg^{-1})	10,00 a	10,00 a	9,000 a
Ferro (mg kg^{-1})	99,00 b	111,0 a	112,0 a
Manganês (mg kg^{-1})	5,000 a	5,000 a	5,000 a
Zinco (mg kg^{-1})	9,200 a	9,200 a	9,100 a

Médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. pH: potencial hidrogeniônico; EC: condutividade elétrica; MSO: massa seca orgânica; MSI: massa seca inorgânica.

Os teores de cálcio, magnésio, cobre, manganês e zinco não diferiram estatisticamente nas três épocas de avaliação. Os valores de nitrogênio, fosforo, potássio, condutividade elétrica e densidade foram maiores aos 30 e 45 dias.

Segundo Xavier et al. (2010), a presença de inóculo favorece o processo de biodigestão, contribuindo para a melhoria nos teores de metano na composição do biogás. Vedrenne et al. (2008) afirmam que o material a ser digerido deve ser misturado à fonte de microrganismos em frações reduzidas para que não ocorram perdas de microrganismos na fase de adaptação. Raposo et al. (2009) verificaram que

as constantes cinéticas de degradação de sólidos voláteis e produção de metano diminuíram quando a relação substrato/inóculo diminuiu, indicando um efeito de inibição com a concentração do substrato.

O pH é resultado dos valores de alcalinidade da digestão anaeróbia termofílica, que é gerada a partir da degradação de compostos orgânicos, redução de sulfato e liberação de ortofosfato. Mesmo operando o reator com pH maior que o recomendado para microrganismos anaeróbios (entre 6,8 e 7,4), Song et al. (2004) não observaram efeito negativo na eficiência do sistema. Paulo et al. (2003) citaram que a faixa ótima de pH para o crescimento de arqueas metanogênicas termofílicas situa-se entre 6,5 e 8,0, e de bactérias acetogênicas, entre 5,8 e 7,0. Para que a biodigestão ocorra satisfatoriamente, o pH do sistema deve ser mantido entre 7 e 7,2, pois as bactérias metanogênicas são sensíveis à presença de ácido (Cortez et al., 2007).

Os teores de nitrogênio, fósforo, potássio e ferro aumentaram durante a fase de multiplicação. Os demais nutrientes mantiveram-se constantes. Cada espécie de microrganismo envolvido na decomposição anaeróbia tem sua necessidade própria de vitaminas, macro e micronutrientes. A taxa de crescimento e a atividade das diversas populações estão condicionadas à concentração e à disponibilidade desses nutrientes. Os limites máximo e mínimo de concentração, típicos de cada espécie, são difíceis de definir, uma vez que existe uma grande diversidade de culturas, em parte caracterizadas por uma excepcional capacidade adaptativa (BMELV, 2010). A condutividade elétrica é utilizada para medir a quantidade de sais presente na solução do solo. Quanto maior a presença de sais na solução, maior o valor obtido de condutividade elétrica (Brandão & Lima, 2002).

4.2 TESTES DA ATIVIDADE METANOGÊNICA

A produção de metano após vinte e quatro horas do início de funcionamento do equipamento de medição é apresentada na Figura 5. Observa-se que durante as cinco primeiras horas, a vinhaça superou a produção de gás dos demais substratos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a vinhaça já vem de um processo de fermentação que ocorre durante a produção do etanol na indústria, o que facilitou a degradação da matéria orgânica pelos microrganismos neste período inicial. Posteriormente, o blend, que é a mistura de torta de filtro e vinhaça, e a torta de filtro, superaram a produção de metano da vinhaça, no período entre 9 e 11 horas. A

Figura 6, corresponde a produção específica de metano, ou seja, a quantidade de gás produzido para cada grama de massa seca volátil.

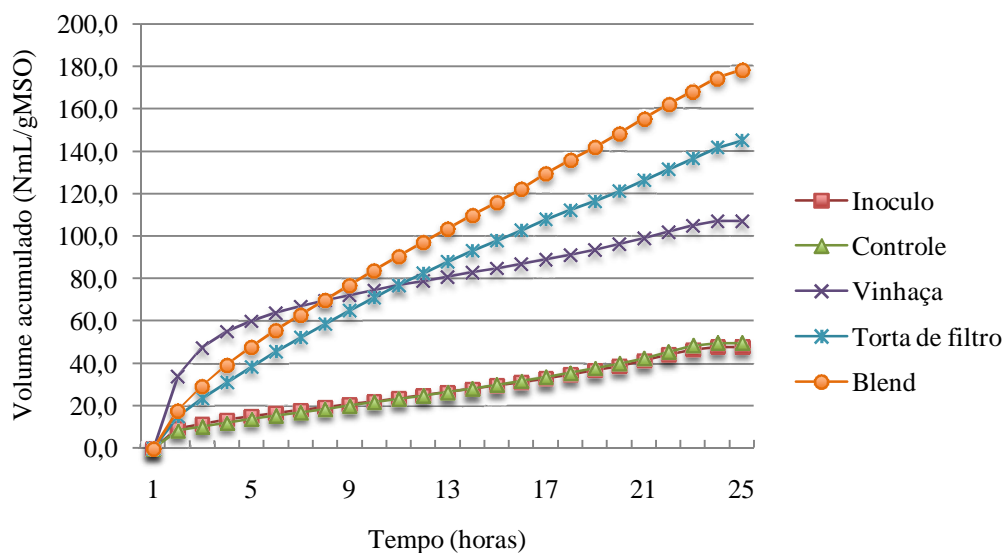


Figura 5. Produção acumulada de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça+torta de filtro) e controle durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015.

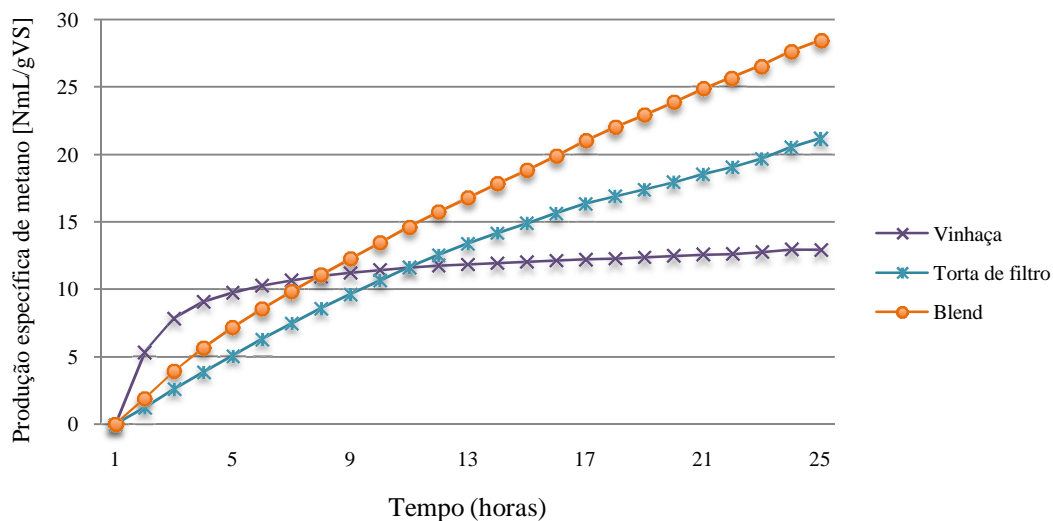


Figura 6. Produção específica de metano da vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça+torta de filtro) durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015.

O pico de produção de biogás ocorreu logo nas primeiras horas, demonstrando uma rápida adaptação dos microrganismos presentes, no inóculo aos, substratos (Figura 7). Nas horas subsequentes, o blend se sobressaiu em relação aos demais substratos.

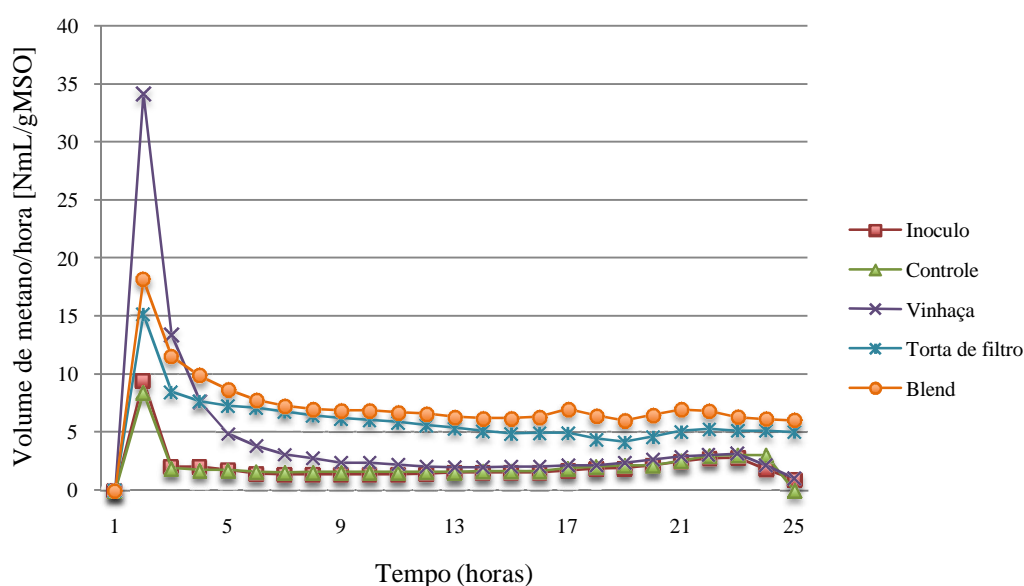


Figura 7. Produção de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça+torta de filtro) e controle durante as primeiras vinte e quatro horas de medição. Goiânia, GO. 2015.

Após sete dias de experimento, o blend apresentou maior volume de gás acumulado com uma produção acima de 750 NmL. Em seguida, a torta de filtro se destacou com uma produção acumulada de 680 NmL. No quinto dia a amostra controle se sobressaiu em relação a vinhaça (Figura 8).

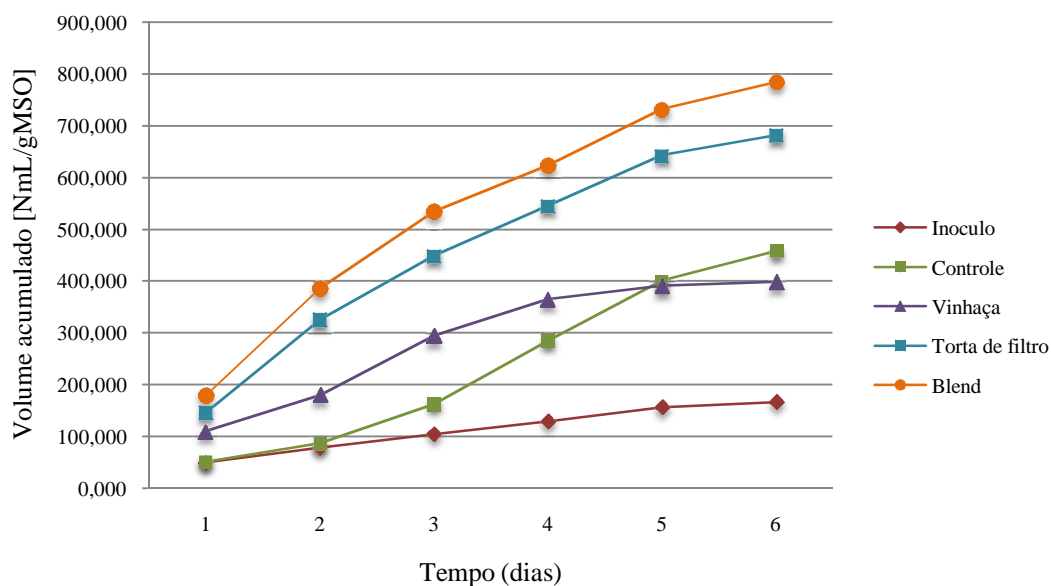


Figura 8. Produção acumulada de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça+torta de filtro) e controle até o sétimo dia. Goiânia, GO. 2015.

Durante todo experimento, o blend se manteve superior aos demais substratos. Observa-se, na Figura 9, que, a amostra controle, que corresponde ao controle positivo, começou com uma produção acumulada menor, mas no quarto dia superou o inóculo e no quinto dia superou a vinhaça.

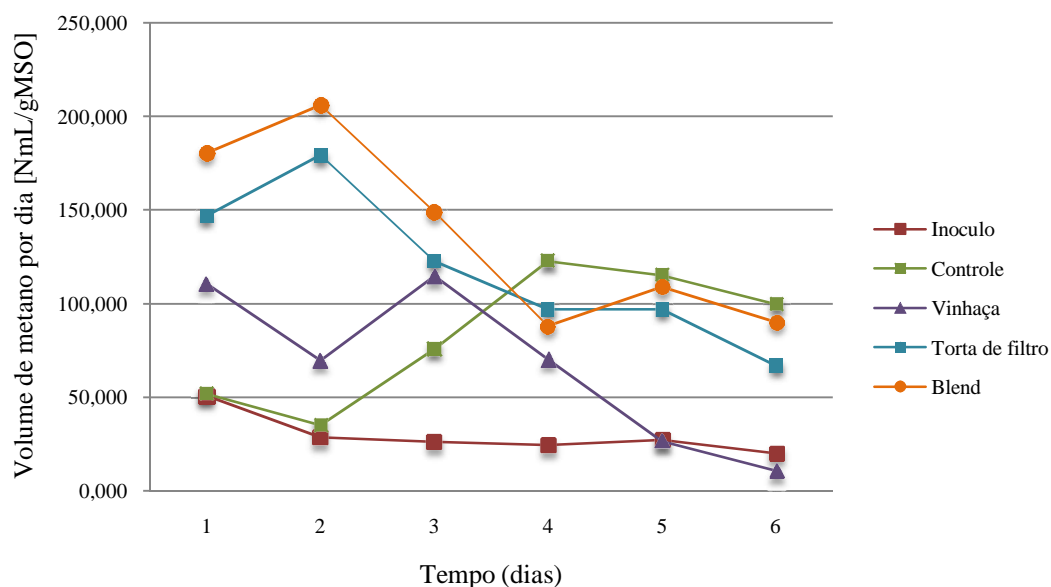


Figura 9. Produção de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça+torta de filtro) e controle até o sétimo dia. Goiânia, GO. 2015.

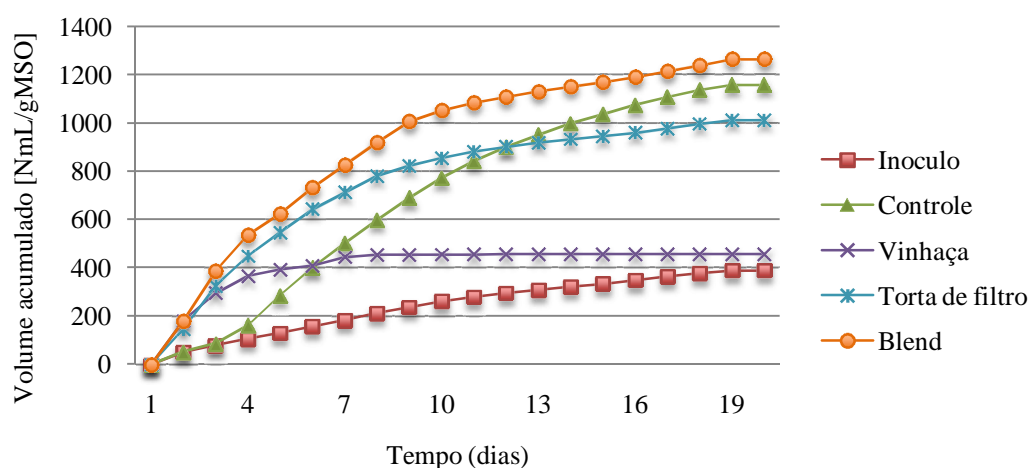


Figura 10. Produção acumulada de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça+torta de filtro) e controle, durante o período do experimento. Goiânia, GO. 2015.

De acordo com Cunha (2014), em seus estudos sobre o potencial da torta de filtro como substrato para produção de biogás, foi obtido o valor de 400 NmL após

quinze dias de digestão, que é inferior ao encontrado neste trabalho (acima de 800 NmL) (Figura 10). Esta diferença pode estar relacionada ao uso de inóculos diferentes, que provocaram um menor rendimento de metano.

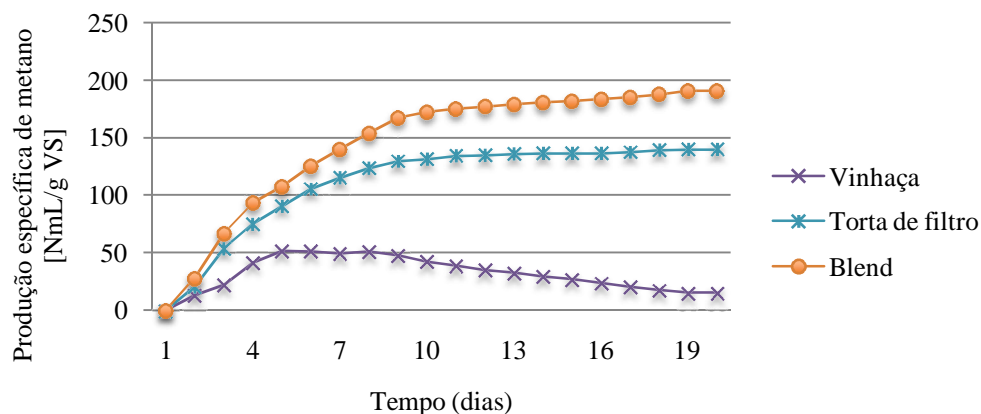


Figura 11. Produção específica de metano da vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro), durante o período do experimento. Goiânia, GO. 2015.

O pico de produção para todos substratos ocorreu nos primeiros dias de digestão (Figura 12). A produção de metano do blend, comparado à produção da vinhaça e da torta de filtro proporcionou maior rendimento de metano. Esta mistura de vinhaça com torta de filtro pode ser uma alternativa interessante, pois promove o aproveitamento de dois subprodutos importantes da indústria sucroalcooleira: a vinhaça e a torta de filtro.

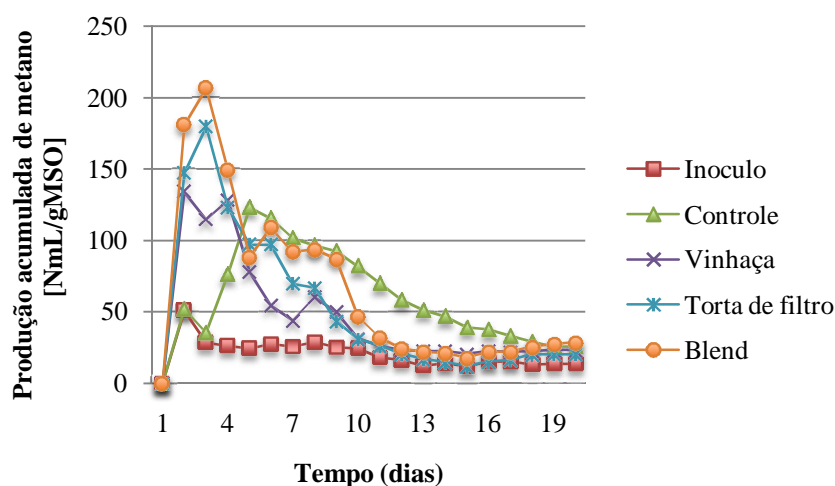


Figura 12. Produção diária de metano da vinhaça, torta de filtro, blend (vinhaça + torta de filtro) e controle, durante o período experimento. Goiânia, GO. 2015.

4.3 ENSAIO DE BIODIGESTÃO

4.3.1 Produção de biogás dos reatores em batelada

Com o objetivo de analisar a produção de biogás de uma maneira simples e de forma a se aproximar às condições de propriedades rurais, os ensaios foram realizados em batelada. Os resultados de produção diária de biogás a partir dos substratos avaliados estão apresentados na Figura 13.

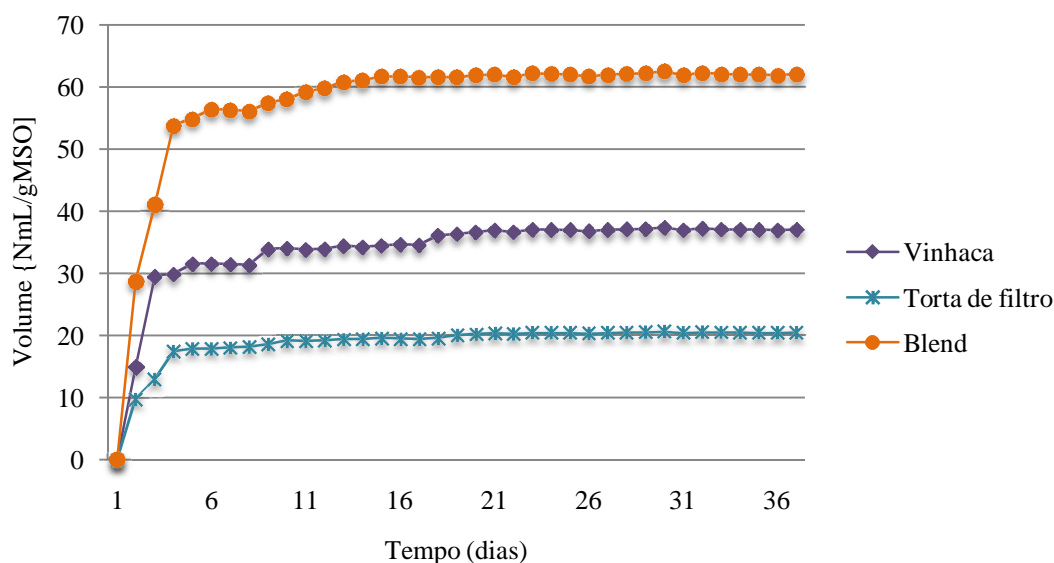


Figura 13. Produção acumulada de biogás [NmL/gMSO] para os reatores em batelada obtido a partir da biodigestão de diferentes substratos. Goiânia, GO. 2015.

A figura 13, que indica o volume acumulado da produção de biogás nos reatores durante os trinta e seis dias de operação, mostram que o blend, correspondente a mistura de vinhaça e torta de filtro (50% v/v), apresentou maior produção de biogás em relação aos demais substratos. Porém, após onze dias de experimento, a produção de biogás foi baixa para todos os substratos.

A quantidade de matéria orgânica convertida em biogás pela ação das bactérias anaeróbias indica uma taxa de conversão baixa. Freitas (2014), avaliou o volume acumulado de biogás utilizando resíduos oriundos do processamento da cana-de-açúcar e encontrou valores acima de 2.500 NmL/gMSO para a mistura de torta de filtro e vinhaça, e 2.000 NmL/gMSO para a torta de filtro. Esta baixa produção pode estar relacionada à temperatura que se encontrava em uma faixa abaixo do recomendado, que é de aproximadamente 40°C.

Segundo Fulford (1988), temperaturas inferiores a 10°C inibem a atividade microbiana e mudanças súbitas de mais de 5°C em um dia podem interromper a atividade de bactérias metanogênicas, resultando na formação de ácidos voláteis não digeridos. A temperatura pode ter influência na composição do biogás produzido, visto que durante a digestão, temperaturas mais baixas dão origem a um biogás com porcentagem superior de metano. Este fato deve-se à maior solubilidade de CO₂ e do H₂, servindo de substrato para a produção de CH₄ através das bactérias metanogênicas e hidrogenotróficas (Massé et al. 2003). A ausência de sistema de agitação pode também ter influenciado a adaptação dos microrganismos e, consequente, a produção de biogás. De acordo com Kaltschmitt & Hartmann (2001), um nível de produção elevado de biogás só é possível através do contato intenso entre as bactérias e o substrato, o que geralmente é obtido pela agitação no biodigestor.

A digestão anaeróbia depende absolutamente da interação entre os microrganismos e a matéria orgânica. Quanto mais homogêneo encontrar o meio, mais contato haverá entre as partículas do substrato e a comunidade bacteriana. Os sistemas de agitação normalmente são utilizados em digestores aquecidos, condição para funcionarem como homogeneizadores da temperatura e dos sólidos em suspensão (Cantrell et al., 2008). Os sistemas de agitação funcionam preferencialmente de forma intermitente e de intensidade variável, visto que se a agitação for realizada de forma exagerada, pode haver destruição das estruturas formadas pelas bactérias metanogênicas, resultando numa redução de produção de biogás (Ward et al., 2008).

Na fase final do ensaio é normal que a produção de metano seria menor, devido à diminuição da quantidade de substrato facilmente biodegradável, o que aumenta o consumo para a manutenção celular em relação à síntese de compostos. Quando o biogás é produzido num sistema agrícola, a partir de substratos agrícolas, é considerado como uma fonte de obtenção de energia que permite reduzir custos e, na melhor das hipóteses obter lucros a partir da venda do excedente.

4.3.2 Biofertilizante

Na Tabela 7, encontram-se os teores de macro e micronutrientes presente no biofertilizante gerado pela degradação da matéria orgânica dos substratos.

Tabela 7. Concentração de nutrientes presentes no biofertilizante obtido a partir da biodigestão dos substratos, vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro). Goiânia, GO. 2015.

Substratos	MO	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
	(dag kg ⁻¹)					(mg kg ⁻¹)				
Vinhaça	0,8	0,25	0,083	18,6	0,22	0,21	33,0	236,0	37,0	11,6
Torta de Filtro	1,7	2,44	0,562	0,20	1,41	0,40	107,0	11562	185	29,5
Blend	0,7	1,09	0,198	13,2	0,24	0,33	72,0	4819,0	53,0	15,3

Após o processo de biodigestão anaeróbia dos substratos, o biodigestato se torna um importante insumo: o biofertilizante. O biofertilizante é um subproduto obtido a partir da fermentação anaeróbia de resíduos na produção de biogás.

O nitrogênio (N) pode ocorrer nas formas inorgânica e orgânica. A mineralização da fração de nitrogênio orgânico depende da temperatura e teor de umidade do solo, práticas de cultivo e do teor geral de matéria orgânica. O teor de nitrogênio presente no biofertilizante indica que o reator com maior presença deste nutriente foi a torta de filtro. A torta se sobressaiu também com maiores os teores de fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn). A maior concentração de potássio (K) foi encontrada para a vinhaça, seguida pela mistura de torta e vinhaça. Esperava-se que nos reatores que possuíam vinhaça o teor de potássio seria superior devido ao fato de que este substrato é rico neste nutriente.

A utilização de biofertilizantes produzidos a partir de insumos renováveis, e localmente disponíveis, é muito importante, pois reduz a quantidade de fertilizantes químicos utilizados, além de ser uma alternativa viável para emprego em sistemas orgânicos de produção agrícola (Devide et al., 2000). Villela Junior et al. (2007) analisaram a composição química do biofertilizante proveniente da digestão anaeróbia de efluentes da bovinocultura e obtiveram valores de 1,5 g L⁻¹ de nitrogênio, 0,076 g L⁻¹ de fósforo e 0,79 g L⁻¹ de potássio.

A utilização de subprodutos com a possibilidade da presença de metais potencialmente tóxicos pode acarretar sérios problemas ao solo e até ser absorvido pelas plantas. Assim, faz-se necessário que se faça o monitoramento desses elementos

no meio ambiente, pois a alta toxicidade e sua concentração ao longo da cadeia alimentar poderão acarretar impactos toxicológicos (Freitas, 2014). A presença de contaminantes inorgânicos nos resíduos da produção de açúcar e etanol estão abaixo dos limites máximos permitidos pelo MAPA (Tabela 8). Freitas (2014), encontrou valores limitantes do teor de níquel (Ni) para a torta de filtro que foi de 62,47 mg kg⁻¹, sendo um possível problema no futuro.

Tabela 8. Contaminantes inorgânicos presentes no biofertilizante obtido a partir da biodigestão dos substratos vinhaça, torta de filtro e blend (vinhaça + torta de filtro). Goiânia, GO. 2015.

	Cd	Pb	Cr	Ni
	mg kg ⁻¹			
Vinhaça	0,0	0,0	0,0	10,0
Torta de Filtro	0,0	20,0	50,0	20,0
Blend	0,0	10,0	10,0	10,0
Limite máximo*	3,0	150,0	200,0	70,0

*Limites máximos de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos conforme a Instrução Normativa SDA nº 27, de 05 de junho de 2006 do MAPA.

5 CONCLUSÕES

Durante o processo de multiplicação do inóculo o pH diminuiu tornando o meio, que antes era alcalino, próximo à neutralidade. Aspecto positivo para a utilização do inóculo. Os teores dos nutrientes N, P, K e Fe aumentaram durante o processo e os demais nutrientes, Ca, Mg, Cu, Mn e Zn, mantiveram-se constantes, não havendo perdas dos mesmos durante o processo de multiplicação.

Nos testes da atividade metanogênica, observou-se grande rendimento de biometano para a mistura de torta de filtro e vinhaça, indicando que este tratamento pode se tornar uma alternativa viável para ser utilizada por indústrias sucroalcooleiras no aproveitamento destes resíduos pelo processo de digestão anaeróbia. Este comportamento foi confirmado nos testes em batelada onde a mistura destes dois resíduos também apresentou maior produção de biogás.

Os biofertilizantes apresentaram teores de contaminantes inorgânicos abaixo do limite máximo, o que propicia seu uso como fertilizante orgânico.

A queima do biogás é uma prática vantajosa em relação à queima dos combustíveis fósseis, pois neste caso são liberadas taxas consideráveis de CO_2 e CH_4 na atmosfera, sendo que na queima do biogás estas taxas liberadas são equilibradas pela fotossíntese realizada pela cultura canavieira. A queima de combustível fóssil promove grande impacto ambiental e o tratamento anaeróbio dos resíduos, como a vinhaça e a torta de filtro, reduz sua carga orgânica poluente e produz energia. É uma alternativa viável e duplamente benéfica ao meio ambiente.

6 REFERÊNCIAS

- ABDOUN, E.; WEILAND, P; Gabe von Spurenelementen; Bornimer Agrartechnische Berichte. **Potsdam**, n. 28, 2009.
- ALCARDE, A. R. Processamento da cana-de-açúcar: outros produtos. Agência de informação EMBRAPA, 2009. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html>. Acesso em: 06 nov. 2014.
- ALMEIDA, G. V. B. P. Biodigestão anaeróbica na suinocultura. Centro Universitário das Faculdades Metropolitanas Unidas ó FMU: São Paulo, 2008.
- AMARAL, C. M. C.=AMARAL, L. A.=LUCAS JUNIOR, J.=NASCIMENTO, A. A.=FERREIRA, D. S. =MACHADO, M. R. F. Digestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 6, p. 1897-1902, 2004.
- ANASTACIO, M. C. F. Produção de energia na forma de biogás a partir de resíduos animais para o desenvolvimento rural. 2010, 63 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado Integrado em Engenharia Química). Universidade do Porto, FEUP, Lisboa, 2010.
- ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C. CHERNICHARO, C. A. Secagem e higienização de lodos com aproveitamento do biogás. ABES, Rio de Janeiro, 2003. 210p.
- APHA, AWWA & WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.*, Clesceri, L. S.; Greenberg, A.E.; Eaton A.D., 20th Ed., Washington-USA, 1998.
- BARBOSA, M. H. P.; SILVEIRA, L. C. I.; MACEDO, G. A. R.; PAES, J. M. V. Variedades melhoradas de cana-de-açúcar para Minas Gerais. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 28, n. 239, p. 20-24, 2007.
- BARIN, A.; CANHA, L. N.; ABAIDE, A. R.; MARTINS, L. F. G. Análise crítica dos atuais incentivos ao uso de fontes renováveis de energia no cenário energético nacional ó O caso do biogás. Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria ó RS, 2009.
- BMELV. Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidos da Alemanha. Guia Prático do Biogás. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2010. 236 p.
- BOTELHO, C. A. V. A. Resíduos agroindustriais e fertirrigação. 2006. Disponível em: <<http://sbrtv1.ibict.br/upload/sbrt3794.pdf>> Acesso em 28 dez. 2014

BRANDÃO, S. L.; LIMA, S. C. pH e condutividade elétrica em solução do solo em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (MG). *Caminhos de Geografia*, Uberlândia, v.3, n.6, 2002.

BRAUM, R.: *Biogas ó Methangärungorganischer Abfall- stoffe*; Springer Verlag Viena, Nova Iorque, 1982

CAMPOS, C. M. M.=DAMASCENO, L. H. S.=MOCHIZUKI, E. T.=BOTELHO, C. G. Avaliação do desempenho do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala laboratorial na remoção da carga orgânica de águas residuárias da suinocultura. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 29, n. 2, p. 390-399, 2005.

CANTRELL, K.B.; DUCEY, T.; RO, K.S. & HUNT, P.G. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities, **Bioresource Technology**, n. 99, p. 794167953, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. *Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), 1997. 246p.

CIB. Conselho de Informação sobre Biotecnologia. Guia da cana-de-açúcar ó Avanço científico beneficia o país. CIB, 2014.

COELHO, S. T.; VELAZQUEZ, S. M. S. G.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. In: Congresso Brasileiro de Energia, 2006. Anais ... Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto/2014 ó Brasília: Conab 2014.

COPERSUCAR. Aproveitamento da vinhaça: viabilidade técnico-econômica. Boletim Técnico Copersucar, p. 1-66, 1978.

CORAZZA, R. I. Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas -mais limpas- numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre o problema da disposição da vinhaça. 1996. 108 p. Tese (Doutorado em Política Científica e Tecnológica) ó Instituto de Geociências Universidade de Campinas, Unicamp, Campinas, 1996.

CORTEZ, L. A. B.; SILVA, A.; LUCAS JUNIOR, J.; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. Biodigestão de efluentes. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. (Coord.). *Biomassa para energia*. Campinas: Editora da UNICAMP, cap. 15, p. 493-529, 2007.

CUNHA, C. E. Carbonização hidrotermal: pré-tratamento para biodigestão anaeróbia de resíduos da indústria do etanol. 2014. 27p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis) ó Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Goiânia, 2014.

CUNHA, F. L. M. Digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos: um panorama tecnológico atual. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) ó Instituto Tecnológico do Estado de São Paulo. Área de concentração: Mitigação de Impactos Ambientais. 2007.

DEVIDE, A. C. P.; AGUIAR, L. A.; MIRANDA, S. C.; RICCI, M. S. F.; ALMEIDA, D. L.; RIBEIRO, R. L. D. Determinação do efeito fitotóxico de um biofertilizante utilizado em viveiros de café, por meio de bioensaios em casa de vegetação. Embrapa Abrobiologia, 2000. (Comunicado Técnico, nº42).

EPAMIG. Informe Agropecuário. Belo Horizonte, v. 30, 2009. 172 p.

FARINA, E. M. Q.; ZYLBERSZTAJN, D. Sistema Agroindustrial da Cana-de-açúcar. São Paulo: FEA/USP, 1998. 72 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. Revista Symposium, Lavras, v.6, n.1, p.36-41, 2008.

Freire, W. J.; Cortez, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

FREITAS, R. A. Biodigestão anaeróbia como proposta de gerenciamento de torta de filtro e vinhaça na indústria do etanol. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis) ó Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Goiânia, 2014.

FULFORD, D. Running a biogas program: a handbook. London: Intermediate Technology, 1988. 187 p.

GLÓRIA, N. A.; ORLANDO FILHO, J. Aplicação de vinhaça: um resumo e discussões sobre o que foi pesquisado. Álcool e Açúcar, São Paulo, v.4, n. 15, p 22-31, 1984.

GRANATO, E. F. Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça. 2003. Dissertação ó Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru/SP, 2003.

GRANER, E. A. Agricultura. ESALQ/USP, v.1, 1973.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, edição especial ó Maio 2001.

HALLENBECK, P.C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? Trends Biotechnology, v. 27, p.287-297, 2009;

HENN, A. Avaliação de dois sistemas de manejo de dejetos em uma pequena propriedade produtora de suínos ó condição de partida. 2005. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina ó UFSC, Florianópolis ó SC, 2005.

JUNQUEIRA, C. A. R. et al. Identificação do potencial de contaminação de aquíferos livres por vinhaça na bacia do Ribeirão do Pântano, Descalvado (SP), Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. São Carlos (SP), v.39.3.ed. p. 507-518. 2005.

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. *Energie aus Biomasse ó Grundlagen, Techniken und Verfahren*; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, Nova Iorque, 2001.

KIEHL, E. J. *Fertilizantes Orgânicos*. São Paulo: Ceres, 1985. 492 p.

KOFFLER, N. F.; DONZELLI, P. L. Avaliação dos solos brasileiros para a cultura da cana-de-açúcar: cultivo e utilização. *Campinas, Fundação Cargill*, v.1, p.19, 1987.

KUNZ, A.; HIGARASHI, M. M.; OLIVEIRA, P. A. Tecnologias de manejo e tratamento de dejetos suínos estudadas no Brasil. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília, v.22, n.3, p. 651-665, 2005.

LAMO, P. Sistema produtor de gás metano através de tratamento de efluentes Industriais. *METHAX/BIOPAQ ó CODISTIL ó Piracicaba/SP*, 1991.

LEBUHN, M.; BAUER, C.; GRONAUER, A. Probleme der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen im Langzeitbetrieb und molekularbiologische Analytik. *VDLUFA-Schriftenreihe* 64, 2008, p. 118 ó 125.

LEITE, V.D.=LOPES, W.S.=SOUSA, J.T. Tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos com baixa concentração de sólidos. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 9, n 4, p.280-284, 2004. (Nota técnica).

LELIS NETO, J. A. Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) ó Escola de Agricultura ó Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2008.

LIMA, N.C. Considerações tributárias do combustível etanol hidratado. **Revista de Administração e Ciências Contábeis do IDEAU**, Getúlio Vargas, v.7, p. 1-15, 2013.

MAGALHÃES, A. P. T. *Biogás: Um projeto de saneamento urbano*. Nobel, São Paulo, 1986. 120p.

MASSÉ, D. I.; MASSE, L.; CROTEAU, F. The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure. *Bioresource Technology*, Barking, v. 89, n. 1, p. 57-62, 2003.

MATTOS, A. R. *Açúcar e álcool no Brasil*. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1942.

MIGUEL, J. O.; CASEIRO, J. L. Estudo do potencial de aplicação dos principais fluxos de resíduos orgânicos na região do Lis. 2003.

MIRANDA, L. L. D.; VASCONCELOS, A. C. M. LANDELL, M. G. A. Cana-de-açúcar. Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, p.349-404, 2008.

MORAES, L. M. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lodos de esgotos provenientes de reatores anaeróbiosseqüenciais. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola ó Área de concentração de Água e Solo), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V.G.; CONSOLI, M.A. Mapeamento e quantificação do setor sucroenergético. Markestrat: Ribeirão Preto, 2009.

NISHIMURA, R. Análise do balançoenergético do sistema de produção de biogás em granja de suínos: Implementação de uma aplicação computacional. Brasil, p.18-19, 2009.

NOGUEIRA, L. A. Biodigestão: a alternativa energética. São Paulo: Nobel, 1986. 93 p.

NOGUEIRA, T. A. R.; SAMPAIO, R. A.; FERREIRA, C. S.; FONSECA, I. M. Produtividade de milho e de feijão consorciados adubados com diferentes formas de lodo de esgoto. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.6, n.1, 2006.

Oliveira, R. Apontamentos unidade curricular residuossólidos." Universidade do Minho , 2000.

ORLANDO FILHO, J.; LEME, E. J. A. Utilização agrícola dos resíduos da agroindústria canavieira. In: Simpósio sobre fertilizantes na Agricultura Brasileira, Brasília, Anais, p.451-475, 1984.

PALHARES, J. C. P. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: aprendendo com o passado para entender o presente e garantir o futuro. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária ó EMBRAPA. Brasília, 2008.

PAOLIELLO, J. M. M. Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira. 2006. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) ó Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.

PAULO, P. L.; VILLA, G.; VAN LIER, J. B.; LETTINGA, G. The anaerobic conversion of methanol under thermophilic conditions: pH and bicarbonate dependence. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Suíça, v. 96, n. 3, p. 213-218, 2003.

PIEROTTI, S. M. Avaliação da partida de reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), em escala real, sob condições hidráulicas desfavoráveis. 2007. 141p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) ó Escola de Engenharia de São Carlos-SP, 2007.

PONTES, M. R. C. Potencialidade da agricultura açoriana na produção biogás. Tese Doutorado Universidade dos Açores, 2005.

PROCANA. Programa da cana-de-açúcar. 2014 Disponível em:
<<http://www.jornalcana.com.br/procana-brasil/>> Acesso em: 22 nov. 2014

RAPOSO, F.; BORJA, R.; MARTIN, M. A.; MARTIN, A.; DE LA RUBIA, M. A.; RINCÓN, B. Influence of inoculum ó substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. **ChemicalEngineeringJournal**, v.149, n.3, p.70-71, 2009.

RODRIGUES, L. D. A cana-de-açúcar como matéria prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação. 2010. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Especialização em Análise Ambiental) ó Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.

RODRIGUES, D.; ORTIZ, L. Em direção à sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil. 2006. Disponível em:
<http://www.vitaecivilis.org.br/anexos/etanol_sustentabilidade.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2014.

ROSSETTO, A. J. Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. In: PARANHOS, S. B. (Ed.). Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, 1987, v.2, p. 435-504.

ROSSETTO, R; DIAS, F. L. F. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar: indagações e reflexões. Encarte do Informações Agrônômicas, Piracicaba, v. 1, n. 110, 2005.

SANTOS, A .C.; AKIBA, F. Biofertilizantes líquidos: uso correto na agricultura alternativa. Seropédica: UFRRJ, Impr. Univer. 1996. 35 p.

SILVA, J. Produção sucroalcooleira e agroindústria. 2011. Disponível em:
<http://producaosucroalcooleira.blogspot.com.br/2011_03_01_archive.html>. Acesso em: 15 dez. 2014.

SILVA, A. T. B. Cenários prospectivos para o comércio internacional do etanol em 2020. **Revista de Administração**, São Paulo, v. 48, n.4, p. 727-738, 2013.

SOARES, R. C.; DA SILVA, S. R. C. M. Evolução histórica do uso de biogás como combustível. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso ó IFT: Cuiabá, 2010.

SALOMON, K. R. Avaliação técnico-econômica da biodigestão anaeróbia da vinhaça. Universidade de São Paulo. Trabalho apresentado no II GERA: Workshop de Gestão de Energia e Resíduos na Agroindústria Sucroalcooleira. Pirassununga: [s.n.], 2007

SONG, Y. C.; KWON, S. J.; WOO, J. H. Mesophilic and thermophilic temperature cophaseanaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic

digestion of sewage sludge. **Water Research**, London, v. 38, n. 7, p. 1653-1662, 2004.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, (44), p. 88-94, 1984.

SOUZA, R. M. Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com outros energéticos. In: IX Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro ó BA, 2000

SOUZA, V. F. Análise da cadeia produtiva do etanol e do biodiesel. 2011. 37f. Dissertação (Especialização em Formas Alternativas de Energia) ó Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

UBALUA, A. O. Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives. **African Journal of Biotechnology**. vol. 6, p. 2065-2073, 2007.

UENOJO, M.; PASTORE, G. M. Pectinases: aplicações industriais e perspectivas. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 388-394, 2007.

UNICA ó União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Usina virtual. 2007. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/usina-virtual>> Acesso em 16 nov. 2014

UNICA ó União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Relatórios sobre a evolução da safra atual na região Centro-Sul do Brasil. UNICA, 2014. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/documentos/>> Acesso em 15 nov. 2014.

VAN HAANDEL, A. C., LETTINGA, G. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente, Eptgraf, Campina Grande, 1994, 240 p.

VEDRENNE, F.; BÉLINE, F.; DABERT, P.; BERNET, N. The effect of incubation conditions on the laboratory measurement of the methane producing capacity of livestock wastes. **Bioresource Technology**, v.99, n. 1, p. 146-155, 2008.

VILLELA, JR, L. V. E.; ARAÚJO, J. A. C.; BARBOSA, J. C.; PEREZ, L. R. B. Substrato e solução nutritiva desenvolvidos a partir de efluente de biodigestor 75 para cultivo do meloeiro. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.11, n.2, p.152-158, 2007.

XAVIER, C. A. N.; DE LUCAS JÚNIOR, J. Parâmetros de dimensionamento para biodigestores em batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inoculo. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n.2, p.212-223, 2010.

WARD, A.I.; HOBBS, P.I.; HOLLIMAN, P.I.; IONES, D.L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources, **Bioresource Technology**, 99: 7928 ó 7940. 2008

WEILAND, P.: Stand und perspektiven der biogasnutzung und erzeugung in Deutschland, Gülzower Fachgespräche. Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial. Weimar, v.15, p. 8 ó 27, 2000

WEILAND, P.: Grundlagen der methangärungsbiologie und substrate; VDI-Berichte, no 1620 "Biogas als regenerative Energie ó Stand und Perspektiven". p. 19-32, 2001

WELLINGER, A.; BASERGA, U.; EDELMANNdel, W.; EGGER, K.; SEILER, B.: Biogas Handbuch, Grundlagen ó Planung ó Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen, Verlag Wirz ó Aarau, 1991.

ZACHOW, C. R. **Fontes Alternativas de Energia - Biogás**. Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul: Panambi, 2000.