

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
BIOENERGIA – NÍVEL DE MESTRADO

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR MEIO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA
VINHAÇA COM ENRIQUECIMENTO NUTRICIONAL**

PEDRO OSWALDO MORELL

TOLEDO – PR - BRASIL
Fevereiro de 2015

PEDRO OSWALDO MORELL

**PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR MEIO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA
VINHAÇA COM ENRIQUECIMENTO NUTRICIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. DilePontaroloStremel

TOLEDO – PR – BRASIL

Fevereiro de 2015

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

M841p Morell, Pedro Oswaldo
Produção de biogás por meio de biodigestão anaeróbia da
vinhaça com enriquecimento nutricional / Pedro Oswaldo Morell. --
Toledo, PR: [s. n.], 2015.
x, 34 f.: il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Coorientador: Prof. Dr. Dile Pontarolo Stremel
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual
do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação "Stricto sensu" em
Bioenergia, 2015.
Inclui Bibliografia

1. Bioenergia – Dissertações 2. Biogás 3. Biodigestão anaeróbia
4. Vinhaça 5. Bicombustível 6. Aproveitamento energético 7.
Energia – Fontes alternativas I. Souza, Samuel Nelson Melegari de,
orient. II. Stremel, Dile Pontarolo, orient. III. T

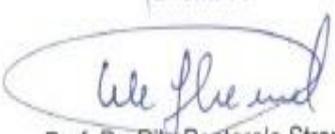
CDD 20. ed. 662.88

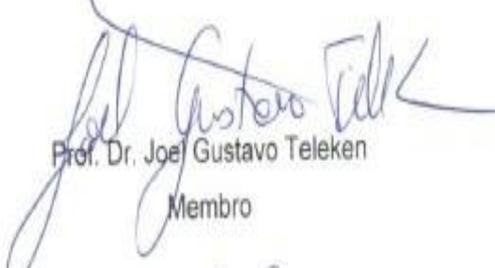
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

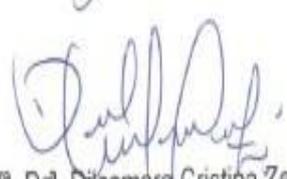
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por PEDRO
OSWALDO MORELL a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia
em 01 de abril de 2015

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Orientador


Prof. Dr. Dile Pontarolo Stremel
Co-orientador


Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken
Membro


Prof.ª Dr.ª Dilcemara Cristina Zenatti
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais (Osmar e Marli), a minha namorada (Viviane) ao Prof. Dr. (Dile) e aos colegas (Mateus e Wilian).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar a saúde e a capacidade de desenvolvimento deste trabalho.

À minha família e namorada, por me incentivar e apoiar na realização do Mestrado.

Ao colega Mateus Pimentel Mendes da Silva que muito se dedicou e colaborou no desenvolvimento da pesquisa, além do colega Wilian França que auxiliou na pesquisa.

A Universidade Federal do Paraná setor Palotina, por disponibilizar os laboratórios para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos técnicos do bloco multidisciplinar de química da Universidade Federal do Paraná setor Palotina, pela disposição e auxílio prestado.

Ao Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza pela orientação.

Ao Prof. Dr. Dile Pontarolo Stremel pela amizade e Co-orientação, proporcionando o desenvolvimento da pesquisa.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), e ao Programa de Mestrado em Bioenergia pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para elaboração deste trabalho.

EPÍGRAFE

“É o Senhor quem dá a sabedoria; a sabedoria e o entendimento vêm dele.”

Provérbios 2.6

Sumário

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE GRÁFICOS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1 Biomassa e Resíduos Agroindustriais	3
3.2 O Etanol Brasileiro.....	3
3.3 A Vinhaça.....	5
3.4 Tratamentos para a Vinhaça.....	7
3.5 Biodigestão Anaeróbia aliada ao Enriquecimento Nutricional	8
3.6 Biodigestores Anaeróbios para Produção de Biogás	11
3.7 Biogás.....	12
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
4.1 Local do Experimento.....	14
4.2 A Vinhaça da Cana – de – Açúcar	14
4.3 Inóculo	14
4.4 Caracterização Química da Vinhaça e Inóculo.....	14
4.5 Ensaio de Biodigestão Anaeróbia.....	15
4.6 Planejamento Experimental Fatorial Fracionário.....	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1 Caracterização Química da Vinhaça e Inóculo	19
5.2 Seleção de Variáveis.....	20
5.3 Otimização.....	22
5.3.1 Determinação da concentração de metano no biogás produzido....	26
6. CONCLUSÃO	28
6.1 Sugestões para Experimentos Futuros.....	28
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama do processamento da Cana-de-Açúcar para obtenção do etanol	4
Figura 2. Etapas da Fermentação Anaeróbica para Produção de Metano.....	9
Figura 3. Condução dos ensaios utilizando reatores em estufa de banho d'água	15
Figura 4. Esquema de estufa de banho d'água e reatores laboratoriais	16
Figura 5. Análise estatística dos resultados obtidos para a seleção de variáveis	22
Figura 6. Superfície de Reposta da Produção de Biogás Otimizado.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição Química da Vinhaça em Diferentes Tipos de Mosto.....	6
Tabela 2. Especificações dos níveis das variáveis usadas no Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais	17
Tabela 3. Matriz do Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais	18
Tabela 4. Caracterização química da vinhaça e inóculo	19
Tabela 5. Volume acumulado de biogás produzido em ensaio utilizando Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais	21
Tabela 6. Especificações dos níveis das variáveis usadas no Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais.....	22
Tabela 7. Matriz do Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais	23
Tabela 8. Volume acumulado de biogás produzido em ensaio utilizando Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais	25
Tabela 9. Produção de biogás e avaliação da concentração de metano	27

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Perfil de produção de biogás em ensaio utilizando Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais	20
Gráfico 2. Perfil de produção de biogás em ensaio utilizando Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais.....	24

LISTA DE SÍMBOLOS

Compostos e Componentes Químicos

K	Potássio
Ca	Cálcio
N	Nitrogênio
S	Enxofre
NaOH	Hidróxido de Sódio
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
O ₂	Oxigênio
N ₂	Nitrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
NH ₄ ⁺	Amônia
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
P ₂ O ₅	Fósforo
KOH	Hidróxido de Potássio

Abreviações

PRÓALCOOL	Programa Nacional do Alcool
DQO	Demanda Química de Oxigênio
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Controle de Poluição das Águas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PET	Poli tereftalato de etila
PVC	Policloreto de vinila
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional

Símbolos

VC	Vinhaça de Cana-de-Açúcar
MP	Fosfato Monobásico de Potássio
DP	Fosfato Dibásico de Potássio
UR	Uréia
DS	Dejeto Suíno
PC	Pontos Centrais

RESUMO

Neste trabalho empregou-se vinhaça proveniente da destilação da fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar, para avaliação do potencial metanogênico. Através da utilização do planejamento experimental fatorial fracionário foram realizados ensaios em reatores em escala laboratorial, sendo avaliada as variáveis vinhaça, uréia, fosfato monobásico de potássio e fosfato dibásico de potássio, o inóculo utilizado foi o efluente de suinocultura de terminação. Os ensaios foram conduzidos em estufa de banho d'água a 35 °C com tempo de retenção hidráulica de 14 dias, sendo avaliado o volume de biogás produzido no período, no qual, por meio de avaliação estatística dos resultados obtidos, selecionou-se variáveis para otimização da produção de biogás. A otimização realizou-se por meio do emprego do planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), utilizando-se as variáveis vinhaça e uréia, em que foram realizados ensaios em reatores em escala laboratorial, os quais foram conduzidos em estufa de banho d'água a 35 °C com tempo de retenção hidráulica de 14 dias, sendo avaliado o volume de biogás e a concentração de metano produzido. Verificando-se a otimização da produção de biogás com o aumento da proporção de uréia nas diferentes combinações.

PALAVRAS-CHAVE: Vinhaça, Biodigestão, Biogás.

ABSTRACT

This work showed the use of vinasse derived from the distillation of alcoholic fermentation of sugarcane juice, to evaluate the methanogenic potential. Through the use of fractional factorial design, reactors tests were performed in laboratory scale, assessing the vinasse variables, urea, phosphate monobasic potassium and dibasic potassium phosphate, the inoculum used, was the effluent of swine termination. The tests were conducted in a water incubator at 35 °C with hydraulic retention time of 14 days, and evaluated the volume of biogas produced in the period in which, by means of statistical evaluation of the results obtained, we selected variables for optimization of biogas production. The optimization was carried out through the use of Central Rotational Composite Designs (CRCR), using the variables vinasse and urea, in which reactors tests were performed in laboratory scale, which were conducted in a water incubator at 35 °C with hydraulic retention time of 14 days, being evaluated the volume of biogas and the concentration of methane produced. Verifying the optimization of biogas production with increasing proportion of urea in different combinations.

KEYWORDS: Vinasse, Biodigestion, Biogas.

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma das culturas mais expressivas para o agronegócio brasileiro sendo o Brasil considerado o maior exportador mundial de açúcar e o segundo maior produtor de etanol. No entanto, a atividade sucroalcooleira produz grandes volumes de resíduos. Dentre os resíduos gerados do beneficiamento da cana, o mais expressivo é a vinhaça, pois em média para a produção de um litro de etanol são gerados de 10 a 15 litros de vinhaça, dependendo da variedade da cana e do processo industrial utilizado (BARROS *et al.*, 2010).

A vinhaça apresenta em sua composição, 93% de água e 7% de sólidos orgânicos e inorgânicos, além de quantidade significativa de elementos químicos como potássio e nitrogênio (BRITO *et al.*, 2007).

É caracterizada por ser um líquido de odor desagradável, coloração marrom-escuro, baixo pH, alto teor de potássio, além de possuir três importantes componentes como nitrogênio e fósforo, alta demanda química de oxigênio (DBO), devido a alta carga de matéria orgânica contida no efluente, sendo considerado um material altamente poluidor (FERRAZ *et al.*, 2000).

Pelas características químicas apresentadas anteriormente, a vinhaça é considerada um resíduo nocivo, quando disposto no meio ambiente de forma indiscriminada. No Brasil, atualmente, grande parte da vinhaça produzida é reutilizada na adubação dos canaviais, onde os nutrientes presentes neste resíduo substituem, parcialmente, o uso de fertilizantes minerais, diminuindo, assim, os custos de aquisição de insumos agrícolas (RESENDE *et al.*, 2006).

Apresenta força poluente, cerca de cem vezes a do esgoto doméstico, decorre da sua riqueza em matéria orgânica, sendo que por muito tempo a vinhaça foi simplesmente descartada nos rios causando grandes impactos ambientais. A poluição dos cursos d'água é caracterizada pela introdução em sua massa líquida de qualquer elemento que lhe seja estranho, mesmo que esse elemento se constitua de alguma riqueza, a água que o transporta estará poluída.

Parte dos efluentes provenientes de destilarias é tratada por meio de tratamentos físico-químicos, como adsorção, coagulação e floculação, oxidação, tratamento utilizando membranas e evaporação/combustão ou por meio de métodos biológicos como a biodigestão para produção de biogás.

A produção de biogás por meio da biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos ou líquidos constitui-se uma fonte de energia alternativa, além de contribuir para a solução dos problemas ambientais, reduzindo potencialmente os impactos da fonte poluidora (SALOMON, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de produção de biogás em escala laboratorial, utilizando vinhaça e enriquecimento nutricional para otimização da produção de biogás.

2.2 Objetivos Específicos

Avaliar a influência do enriquecimento nutricional por meio da adição de Uréia, Fosfato Monobásico de Potássio e Fosfato Dibásico de Potássio, na produção de biogás a partir da biodigestão da vinhaça de cana-de-açúcar.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa e Resíduos Agroindustriais

A biomassa está entre as fontes para a produção de energia com elevado potencial, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética brasileira, proporcionando a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis (NETO & ALVARENGA, 2010).

A biomassa é uma fonte renovável de energia sendo que a produção e utilização ganham espaço, pois contribuem para afixação do dióxido de carbono atmosférico, auxiliando na redução das emissões desse gás, envolvido no efeito estufa (CERVI, 2009).

Segundo Cortez *et al.*, (2008), a biomassa utilizada na geração de energia alternativa renovável pode ser proveniente de resíduos sólidos urbanos, animais, vegetais, florestais e agroindustriais apresentando diferentes tecnologias para o processamento e transformação de energia.

Os resíduos agroindustriais são provenientes do processamento industrial de produtos agrícolas e florestais, resíduos das indústrias de alimentos, bebidas e biocombustíveis, entre outros, podendo ser gerados nos processos produtivos além das atividades auxiliares, como limpeza, operação, manutenção, obras e outros serviços (PHILIPPI JR, 2005).

O gerenciamento destes resíduos agroindustriais deve-se basear na adoção de medidas preventivas de eliminação ou minimização de resíduos. Cortez *et al.*, (2008), afirmam que a conversão energética dos resíduos agroindustriais pode ser alcançada através da queima direta em fornos e caldeiras ou por meio da biodigestão anaeróbia.

3.2O Etanol Brasileiro

O etanol brasileiro é em sua maioria produzido a partir da biomassa de cana-de-açúcar, fonte renovável e de significativo seqüestro de carbono atmosférico. A produção de etanol no Brasil é fato marcante, pois além da frota veicular movida a etanol hidratado, existe também o consumo do etanol anidro no mercado interno na adição deste na gasolina e mercado externo (GRANATO & SILVA, 2002).

Até a década de 70, o etanol no Brasil representava apenas um subproduto da produção de açúcar, contudo a situação mudou a partir da crise do petróleo, em que o governo brasileiro retomou as pesquisas e os investimentos com o objetivo de

desenvolver um combustível alternativo, dando origem ao Programa Nacional do Álcool (PRÓALCOOL), graças a este programa, o Brasil conquistou uma tecnologia única no mundo para utilização em grande escala de um combustível renovável que independe do mercado internacional do petróleo (GRANATO & SILVA, 2002).

A energia produzida a partir da cana-de-açúcar teve um crescimento expressivo na matriz energética brasileira, principalmente devido ao consumo de etanol. Esse tipo de energia já é a segunda fonte primária de energia renovável no país, sendo superada pela geração de energia hidrelétrica (EPE, 2008).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, tendo na safra de 2013-2014 produção de 653.519 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, dos quais foram produzidos 27.543 mil de metros cúbicos de etanol. Os estados com maior produção são: São Paulo com 13.944 mil de metros cúbicos, Goiás com 3.879 mil de metros cúbicos, seguido de Minas Gerais com 2.657 mil de metros cúbicos, o estado do Paraná é o quinto maior produtor nacional de etanol com 1.488 mil de metros cúbicos (UNICA, 2015).

A projeção para a produção de cana-de-açúcar para a safra 2014/2015, segundo a UNICA (União da Indústria de Cana – de – Açúcar), apresenta redução de 5% no volume de moagem de cana-de-açúcar e variação positiva de 0,9% na produção de etanol (UNICA, 2015).

O processamento de cana-de-açúcar para produção do etanol passa por diversas etapas sendo o preparo da matéria prima, extração do caldo, tratamento do caldo, fermentação e destilação as etapas principais, conforme Figura 1.

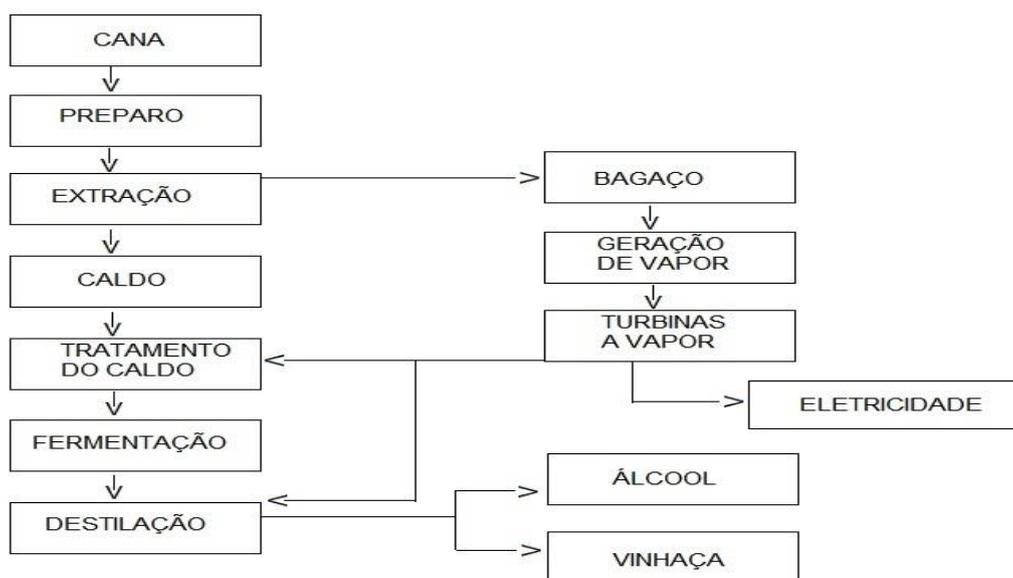


Figura 1. Diagrama do processamento da Cana-de-Açúcar para obtenção do etanol

Fonte: Adaptado de Xavier, 1970.

São gerados diversos resíduos como bagaço, cinzas, resíduos líquidos destacando-se a geração de vinhaça e emissões gasosas (VACCARI, 2005).

As usinas de etanol e açúcar já produzem energia a partir dos seus resíduos, utilizando de forma direta ou por intermédio de co-geração, tornando, dessa forma, seu fluxo energético mais favorável, ambiental e economicamente (SANTOS & LUCAS JUNIOR, 2004).

A agroindústria sucroalcooleira exerce influências diretas nas áreas adjacentes às usinas no aspecto social, gerando empregos, aumentando a renda agrícola e fixando o homem no campo, no aspecto ambiental, causa impacto, que é ampliado devido às grandes extensões de áreas monocultivadas, práticas agrícolas, uso de agrotóxicos, queimada da cana-de-açúcar e disposição, em muitos casos, indiscriminada da vinhaça, resíduo líquido do processo de destilação do álcool (OMETTO, 2000).

3.3 A Vinhaça

Durante os processos de produção do etanol são gerados resíduos que quando não reutilizados podem causar impactos ambientais, entre esses resíduos estão: bagaço, torta de filtro, vinhaça, levedura seca e óleo fusel (SILVA *et al.*, 2007). A maioria desses resíduos tem alto teor de matéria orgânica que, se tratada adequadamente, pode resultar em fonte potencial de energia (RAJESHWARI, 2000).

De acordo com a Cooperativa de Produtores de Cana de Açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (COPERSUCAR, 1979), a vinhaça é considerada o principal resíduo da produção do etanol, não apenas pelo grande volume gerado, mas, principalmente, pelo seu elevado potencial poluidor.

A vinhaça de cana-de-açúcar é um efluente altamente poluidor de cor marrom escuro, de natureza ácida, pH variando entre 3,7 e 5, com cheiro que vai do adstringente ao nauseabundo, é composta, em sua maioria, por 93% de água e 7% de sólidos, a fração sólida é constituída, principalmente, de compostos orgânicos e elementos minerais (MARQUES, 2006), tais como o potássio (K), o cálcio (Ca), o nitrogênio (N) e o enxofre (S) (LUDOVICE, 1997). A natureza e o processo empregado determinam as características da vinhaça, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química da Vinhaça em Diferentes Tipos de Mosto

Elementos/Unidades	Mosto		
	Melaço	Misto	Caldo
N kg/m ³ vinhaça	0,75– 0,79	0,33– 0,48	0,26 – 0,35
P ₂ O ₅ kg/m ³ vinhaça	0,10 – 0,35	0,09 – 0,61	0,09 – 0,50
K ₂ O kg/m ³ vinhaça	3,50 – 7,60	2,10 – 3,40	1,01 – 2,00
CaO kg/m ³ vinhaça	1,80 – 2,40	0,57 – 1,46	0,13 – 0,76
MgO kg/m ³ vinhaça	0,84 – 1,40	0,33 – 0,58	0,21 – 0,41
SO ₄ kg/m ³ vinhaça	1,5	1,6	2,03
*MO kg/m ³ vinhaça	37 – 57	19 – 45	15 – 35
Mn mg/dm ³	6 – 11	5 – 6	5 – 10
Fe mg/dm ³	52 – 120	47 – 130	45 – 110
Cu mg/dm ³	3 – 9	2 – 57	1 – 18
Zn mg/dm ³	3 – 4	3 – 50	2 – 3
pH	4,0 - 4,5	3,5 - 4,5	3,5 - 4,0

Fonte: Orlando Filho e Leme, 1984.

Sua força poluente, cerca de cem vezes a do esgoto doméstico, decorre da sua riqueza em matéria orgânica (BITTENCOURT *et al.*, 1978).O lançamento da vinhaça de modo indiscriminado aos rios e corpos d'água pode poluir as reservas hídricas e, portanto causar sérios danos à biodiversidade e ecossistemas destes meios. A poluição dos cursos d'água é caracterizada pela introdução em sua massa líquida de qualquer elemento que lhe seja estranho. Mesmo que esse elemento se constitua de alguma riqueza, a água que o transporta estará poluída (DAMIANO, 2005).

Sendo assim, há a necessidade de um tratamento prévio antes do seu descarte ao solo. Não obstante, em se tratando de uma “indústria de produto energético”, a possibilidade de se converter a matéria orgânica da vinhaça em metano não deve ser desprezada, pois tal prática, além de minimizar os eventuais riscos de acidentes durante manuseio desse resíduo, facilita sua aplicação na lavoura na medida em que neutraliza o pH do efluente (VIANA, 2006).

Para contornar os problemas ambientais causados pela vinhaça, diversas normas e leis foram propostas no Brasil. Em março de 2005, foi homologada a Norma Técnica Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Controle de Poluição das Águas (CETESB) com objetivo de estabelecer os critérios e procedimentos para a aplicação de vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira no

processamento da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. A referida norma considerou aspectos da Legislação Federal e Estadual, além de normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e CETESB para estabelecer os critérios e procedimentos propostos para a utilização da vinhaça (LUZ, 2005).

Desde 1978, há no Brasil uma Portaria do Ministério do Estado do Interior (BRASIL, 1978) que proíbe, a partir da safra de 1979/1980, o lançamento direto de vinhaça em qualquer corpo hídrico pelas destilarias de álcool instaladas no país.

3.4 Tratamentos para a Vinhaça

Devido a essas características e por apresentar um custo relativamente baixo, a vinhaça pode ser utilizada para produção ração animal, recuperação do potássio nela existente em teores razoáveis, produção de proteína unicelular, reciclagem para diluição do melão, combustão, produção de levedura, uso na construção civil e atualmente esta sendo amplamente utilizada na fertirrigação de áreas de cultivo de cana-de-açúcar, e biodigestão para produção de biogás (SZYMANSKI *et al.*, 2010).

A reciclagem da vinhaça para diluição do melão é empregada para substituir o uso da água como diluente, sendo o aproveitamento da vinhaça para este fim limitado. Já a combustão da vinhaça é uma alternativa em que vinhaça é concentrada e queimada na caldeira, sendo inviável em muitos casos devido ao consumo elevado de energia para evaporar a água da vinhaça. Na construção civil, a vinhaça pode ser adicionada à massa de cimento e na fabricação de materiais de construção, principalmente tijolos, obtendo-se avanços significativos quanto à resistência do material obtido (LAIME *et al.*, 2011).

A produção de levedura, a partir da vinhaça, é uma alternativa que permite reduzir a descarga de vinhaça, possuindo custos elevados nesta tecnologia, por meio da adição de sais de amônia e de magnésio para se obter o fermento seco, e a necessidade de evaporação da água da vinhaça, requerida neste processo. Para a fabricação de ração animal, utilizando vinhaça, é necessária a redução do nível de potássio, podendo ser empregada na fabricação de ração para bovinos, suínos e aves, em ruminantes, a ração não deve ultrapassar 10% da alimentação diária, em suínos de 2 a 3% (CORAZZA & SALLES FILHO, 2000).

A fertirrigação consiste na aplicação da vinhaça in natura ao solo, a vinhaça irriga e, ao mesmo tempo, fertiliza a lavoura, razão pela qual ela traz o duplo benefício da disposição da vinhaça e da economia de custos em insumos, diminuindo gastos com fertilizantes e, em consequência disso, tornou-se uma prática adotada por quase todas as usinas e destilarias, sendo necessário considerar parâmetros ambientais

como: tipo de solo, distância de cursos de água, capacidade de campo do solo e percentual de sais presentes no solo (LAIME *et al.*, 2011).

A biodigestão anaeróbia da vinhaça é uma tecnologia em que se produz o metano e o dióxido de carbono, apresenta redução significativa na DBO diminuindo o poder poluidor da vinhaça (GRANATO, 2003).

A viabilidade econômica da biodigestão encontra basicamente três dificuldades sendo a falta de valorização do biogás como combustível alternativo, a difusão bem sucedida da fertirrigação e o declínio do Proálcool que não permitia investimentos. Atualmente o processo de maior interesse é a biodigestão anaeróbia, pois apresenta diversas vantagens quando comparada aos outros processos de aproveitamento da vinhaça, tais como a redução da sua carga orgânica, por meio da conversão de parte da DBO em biogás, neutralização pH aproximando-o de 7, solucionando o problema de corrosão, conservando os teores de NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio) da vinhaça in natura, mantendo o seu poder fertilizante e eliminando o odor desagradável, e a atração de moscas e outros agentes causadores de doenças (PRADA *et al.*, 1998).

3.5 Biodigestão Anaeróbia aliada ao Enriquecimento Nutricional

A biodigestão anaeróbia é considerada um tratamento de alta eficiência e baixo custo, possibilitando a diminuição o teor de matéria orgânica de efluentes enquanto produz biogás que é uma fonte energética (ANGELIDAKI & AHRING 1993).

A biodigestão ocorre na ausência de oxigênio molecular, onde existem consórcios entre diferentes tipos de microrganismos que promovem a transformação de composto orgânico complexos, em simples (PENG *et al.*, 2013).

Como alternativa tecnológica para reduzir o potencial poluidor da vinhaça quanto à matéria orgânica, destaca-se o processo anaeróbio, além de promover o tratamento e reciclagem dos dejetos, promove agregação de valor às atividades com a produção do biogás e do fertilizante, que podem ser revertidos ao sistema na economia de energia e fertilizantes (SANTOS *et al.*, 2007).

Segundo Côté *et al.*, (2006) a biodigestão anaeróbica tem sido tradicionalmente utilizada na China e Índia (HALL & ROSILLO-CALLE, 1998). Esta tecnologia tem sido muito aplicada em vários projetos e plantas industriais em plena execução na Europa, (SPIEGELEER, 1999). A biodigestão anaeróbia pode ser definida como uma complexa interação de microrganismos na ausência de oxigênio molecular, que degradam os diversos componentes orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos presentes no resíduo até a forma final de metano e dióxido de carbono, principalmente.

A biodigestão anaeróbia se realiza em quatro etapas principalmente, conforme Figura 2.

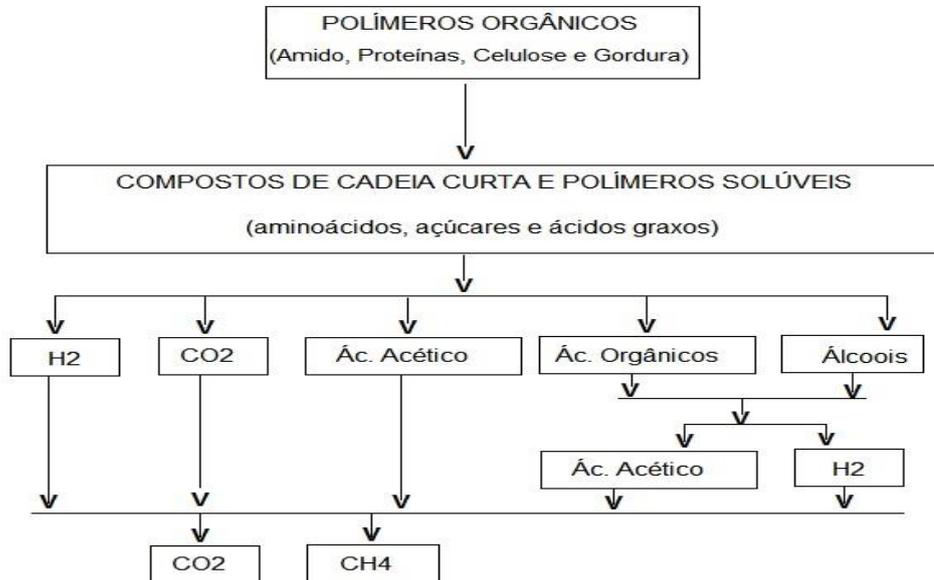


Figura 2. Etapas da Fermentação Anaeróbica para Produção de Metano

Fonte: Adaptado de Chernicharo, 1997.

- i) A hidrólise promove a conversão do material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor peso molecular.
- ii) Na acidogênese ocorre a absorção de compostos gerados na hidrólise através de bactérias fermentativas, resultando na formação de compostos orgânicos simples, estes produtos metabólicos são importantes substratos para as bactérias acetogênicas e para as arqueas metanogênicas. Os gêneros de bactérias acidogênicas comumente encontrados em reatores anaeróbios são *Clostridium*, *Bacteroides*, *Ruminococcus*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Eubacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pseudomonas*, *Desulfobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus* e *Escherichia*.
- iii) Na acetogênese ocorre a conversão de compostos originados na acidogênese formando substratos para a produção de metano, tais como: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros de bactérias acetogênicas encontrados em biodigestores anaeróbios são *Syntrophobacter* e *Syntrophomonas*.
- iv) Na metanogênese ocorre a formação do metano por meio de bactérias acetotróficas e bactérias hidrogenotróficas, sendo que as acetotróficas utilizam acetato, formando gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), são responsáveis por 60 a

70% de toda produção de metano. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*. As hidrogenotróficas utilizam o gás carbônico como fonte de carbono e acceptor final de elétrons, e o hidrogênio como fonte de energia, sendo que parte do gás carbônico reage com o hidrogênio para formação do metano (CHERNICHARO, 1997).

No entanto, os processos anaeróbios de efluentes com alta carga orgânica geram maior quantidade de ácidos voláteis, o que pode provocar um desbalanceamento entre a produção e consumo de ácidos, seguido por distúrbios da população metanogênica, que cresce mais lentamente que as populações hidrolíticas e fermentativas (VAN LIER, 1996).

Os nutrientes contidos nos resíduos garantem a sobrevivência e reprodução dos microrganismos presentes durante a biodigestão anaeróbia, permitindo que ocorra a degradação da fração orgânica não estável e, portanto poluente, até a forma estável, o biofertilizante que pode ser usado com maior segurança como fertilizante de solos, com reduzida quantidade de matéria orgânica, mas ainda com concentrações consideráveis de nutrientes, além de produzir o biogás (MADEJÓN, 2001).

Além do biogás tem-se o biofertilizante como produto deste processo. O mesmo apresenta compostos bioativos que resultam de compostos orgânicos de origem animal e vegetal após a biodigestão. Estes dois produtos permitem o aumento da produção agrícola, agregando valor às cadeias produtivas, organizando e garantindo uma fonte de energia renovável e de baixo custo (COSTA, 2012).

De modo geral, a biodigestão anaeróbia da vinhaça apresenta como vantagens o menor consumo de energia comparado a sistemas aeróbios, menor produção de lodo em virtude da menor produção de biomassa. Como desvantagem, o pH ácido da vinhaça que dificulta a biodigestão anaeróbia, possui o maior tempo de retenção comparado a sistemas aeróbios e produção de gases sulfurados com odor desagradável (CORTEZ *et al.*, 2007).

A vinhaça após tratada deve ser utilizada com cautela, uma vez que pode contaminar águas subterrâneas e mananciais superficiais, devido á percolação ou arraste de elementos químicos como manganês, ferro, potássio, alumínio, cloreto, matéria orgânica, dentre outros (SZYMANSKI *et al.*, 2010).

Muitos pesquisadores consideram que os processos termofílicos têm maior eficiência na degradação de matéria orgânica em comparação com processos mesofílicos, podendo ser obtida maior produção de biogás (ZÁBRANSKÁ, 2002).

A composição dos resíduos utilizados na biodigestão afeta diretamente a produção de biogás, sendo que quanto maior a disponibilidade de sólidos voláteis, nitratos, fosfatos e sulfatos, têm-se elevadas produções de biogás. A produção de

metano está diretamente relacionada com a DQO do resíduo, e a presença de nitrogênio na forma de proteínas é desejável, uma vez que a mineralização conduz à formação de amônia, que é útil no estabelecimento da alcalinidade (GRANATO, 2003).

Castro & Cortez (1998), estudaram diferentes temperaturas para analisar a produção de biogás e a degradação de sólidos totais e voláteis em biodigestores batelada escala laboratorial, e concluíram que a temperatura mais adequada para a produção de biogás foi de 31 °C.

3.6 Biodigestores Anaeróbios para Produção de Biogás

De forma geral os biodigestores são constituídos de uma câmara fechada onde ocorre a decomposição da matéria orgânica a qual é depositado em solução aquosa, formando o biogás que se acumula na parte superior da câmara (DEGANUTTI *et al.*, 2002). Os biodigestores proporcionam condições adequadas para a produção do biogás, além de atuar no saneamento ambiental dos resíduos e geração de biofertilizantes (AZEVEDO, 2010).

Devido ao aumento do interesse na biodigestão anaeróbia de resíduos, diversos modelos de biodigestores foram propostos (SARAVANAN & SREEKRISHNAN, 2006). Sendo que estes podem ser divididos em biodigestores agrícolas e sanitários. No entanto, os biodigestores de uso sanitário podem ser utilizados nas agroindústrias para tratamento de resíduos agroindustriais, principalmente em indústrias de alimentos (FAISAL & UNNO, 2001). Dentre os biodigestores de modelos chinês, indiano e tubular, são os mais antigos no uso agrícola com sistema de abastecimento contínuo, sendo muito utilizados no Brasil (CERVI, 2009).

Novas configurações de reatores anaeróbios para conversão da matéria orgânica em biogás têm merecido a atenção dos pesquisadores com a intenção de aperfeiçoar o processo. Nesse contexto, devido à sua flexibilidade operacional (KENNEDY, 1991), e à possibilidade de aplicação a diversos tipos de águas residuárias, o reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais tem sido investigado com vários tipos de águas residuárias, tanto em condições de temperatura mesofílica (em torno de 35°C), como termofílica (55°C) (DÖLL & FORESTI, 2010).

O pH ideal para a biodigestão anaeróbia de resíduos está entre 6,8 a 7,5, podendo ocorrer de forma eficiente em faixa mais ampla entre 6 e 8 em taxa menos elevadas (FORESTI, 1998).

Moura (2012) afirma que em meios muito ácidos a atividade enzimática das bactérias não ocorre e em meio altamente alcalino a fermentação produz anidrido

sulfuroso e hidrogênio. Sendo assim assumindo-se que valores de pH próximos a neutralidade são os mais indicados na biodigestão.

A relação entre carbono e nitrogênio é um fator relevante nos processos de biodigestão, esta proporção deve ser a mais próxima do ideal entre 20 e 30, caso contrário, as bactérias não serão capazes de consumir todo carbono presente no meio e o desempenho do processo será baixo (SGORLON *et al.* 2011).

Segundo Silva (2001), quando se busca uma produção máxima de biogás pelo volume do biodigestor e unidade de tempo, a concentração de sólidos totais máxima deve ser menor que 8%, em casos em que as concentrações são maiores que 10%, observa-se a diminuição da eficiência do biodigestor e o aumento da probabilidade da criação de crostas.

O tempo de retenção hidráulica é outro fator importante, sendo este o tempo necessário para que o material passe pelo biodigestor, o diferencial de tempo de entrada e saída dos diferentes materiais no digestor, como a água, sólidos e células (MOURA, 2012).

Segundo Gomes & Cappi (2011), tempo de retenção hidráulica está diretamente relacionado com o teor de sólidos totais do substrato e se refere ao tempo necessário para que o material seja degradado dentro do biodigestor.

3.7 Biogás

Registros históricos apontam que as civilizações desenvolvidas como a egípcia utilizavam a fermentação anaeróbia e obtinham biogás, o qual era empregado nas iluminações das pirâmides (SCHNEIDER, 2009). Em 1776 o químico Alessandro Volta, obteve a primeira comprovação experimental na Itália, com a produção de metano por meio da decomposição de restos vegetais em ambientes confinados (COLDEBELLA *et al.*, 2008).

O biogás é uma mistura gasosa, combustível, resultante da biodigestão anaeróbica da matéria orgânica. A proporção de cada gás na mistura depende de vários parâmetros, como o tipo do biodigestor e o substrato utilizado, sendo basicamente constituído de Metano (CH₄), Dióxido de Carbono (CO₂), Oxigênio (O₂), Nitrogênio (N₂), Água (H₂O) e Ácido Sulfídrico (H₂S). O biogás contém aproximadamente 36 a 50% de metano (CH₄) e de 15 a 60% de dióxido de carbono (CO₂) (STARR *et al.*, 2012).

Segundo Ozturk & Demirciyeva (2013) a composição do biogás é de 40 a 70% de metano, 30 a 60% de dióxido de carbono, e traços de sulfeto de hidrogênio (H₂S).

O metano é o gás de maior interesse na mistura, sendo que quanto maior seu percentual, maior será o poder calorífico do biogás.

O biogás pode ser utilizado na geração de energia, devido ao seu potencial combustível, e poder calorífico em torno de 5.000 a 7.000 kcal.m³, entretanto pode chegar a 12.000 kcal.m³ caso o CO₂ seja retirado da mistura, seu poder calorífico depende diretamente do seu teor de metano (CORTEZ *et al.*, 2007).

A produção de biogás por meio da biodigestão anaeróbia de resíduos sólidos ou líquidos constitui-se uma fonte de energia alternativa, além de contribuir para a solução dos problemas ambientais, reduzindo potencialmente os impactos da fonte poluidora (SALOMON, 2007).

Devido a problemas ambientais e a aprovação do Protocolo de Kyoto, além da constante elevação do preço dos combustíveis, o biogás passa a ser considerada uma fonte de energia alternativa. O biogás representa um avanço importante no sentido da solução do problema da disponibilidade energética no meio rural e industrial, tanto no uso para aquecimento e geração de vapor, quanto para a geração de energia elétrica (CERVI, 2009).

O biogás pode ser empregado em diferentes propósitos, desde a geração de calor, uso em motores de combustão interna, até a geração de energia elétrica. Em uma usina sucroalcooleira existem diversas opções para a utilização do biogás, dentre elas, queima em caldeira para geração de vapor, utilização em turbinas a gás para geração de energia elétrica e substituição de combustíveis utilizados na agroindústria (GRANATO, 2003).

A utilização de processos anaeróbios é amplamente praticada no tratamento de resíduos, uma vez que os microorganismos anaeróbios degradam a matéria orgânica, gerando o biogás e biofertilizante como produtos finais. O biogás pode ser utilizado para a geração de eletricidade e calor, portanto, traz ganhos econômicos e ambientais para indústrias e propriedades rurais, (LIANHUA *et al.*, 2010).

Segundo Souza *et al.* (2004) uma outra vantagem no aproveitamento do biogás é o fato do metano ser um gás que contribui para o efeito estufa mais intensamente que o dióxido de carbono e sua queima para a geração de energia contribui sobremaneira para a redução de seu efeito como tal.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local do Experimento

A caracterização da vinhaça bem como os ensaios de biodigestão anaeróbia foram realizados no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Federal do Paraná Setor Palotina.

4.2 A Vinhaça da Cana – de – Açúcar

A vinhaça utilizada no presente estudo foi adquirida no Laboratório de Produção Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná Setor de Palotina, no período de safra 2013/2014, sendo imediatamente acondicionada em garrafas de poli tereftalato de etila (PET) de dois litros e armazenada em freezer.

4.3 Inóculo

O inóculo utilizado na biodigestão anaeróbia da vinhaça foi efluente, coletado na saída do biodigestor, em propriedade de suinocultura de terminação do senhor Ari Zimmermann no município de Maripá PR.

4.4 Caracterização Química da Vinhaça e Inóculo

A caracterização química da vinhaça e do inóculo foi realizada por meio da determinação da DQO, amônia, nitrito, nitrato, nitrogênio total, fósforo total, fósforo inorgânico e teor de sólidos. A DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido em função da oxidação química da matéria orgânica, foi determinada pelo método espectrofotométrico. O teor de amônia (NH_4^+) foi determinado de acordo com o método proposto por Koroleff (1976). O teor de nitrito (NO_2^-) foi determinado de acordo com o método proposto por Mackereth *et al.*, (1978). O teor de nitrato (NO_3^-) foi determinado através do método de Valderrama (1981) que pressupõe a redução do nitrato a nitrito por meio de cádmio, sendo a técnica mais adequada, em termos de sensibilidade e rapidez. O teor de fósforo inorgânico foi determinado através do método colorimétrico do azul de molibdênio, de acordo com Lampert & Sommer (1997). Os teores de nitrogênio total (N_2) e fósforo total (P_2O_5) foram determinados simultaneamente de acordo com o método proposto por Valderrama (1981). A determinação do teor de Sólidos compreende a determinação de Sólidos Totais,

Sólidos Fixos, Sólidos Voláteis, Sólidos Dissolvidos Totais, Sólidos Dissolvidos Fixos, Sólidos Dissolvidos Voláteis, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Fixos e Sólidos Suspensos Voláteis, de acordo com o método proposto por Wetzel & Likens (1991).

4.5 Ensaios de Biodigestão Anaeróbia

Os ensaios de biodigestão anaeróbia foram conduzidos em reatores laboratoriais e estufa de banho d'água a temperatura de 35 °C, sendo necessário a construção de reatores laboratoriais com volume de 120 mL, bem como a construção de estufa para incubação dos reatores conforme Figura 3.



Figura 3. Condução dos ensaios utilizando reatores em estufa de banho d'água

Os reatores laboratoriais foram construídos utilizando-se canos de policloreto de vinila (PVC) com diâmetro de 25 mm, comprimento de 30 cm, volume de 120 mL sendo reservado 20 mL do volume total para câmara de gás, hermeticamente fechados com luvas de PVC perfurados em uma das extremidades, acoplado seringas de 20 mL, cuja função foi medir o volume de biogás produzido.

A estufa foi construída com as seguintes dimensões de 50 cm de largura x 90 cm de comprimento x 30 cm de profundidade, sendo composta por termostato da marca IMIT modelo com controle de temperatura de 0 a 120 °C em escada de 5 °C e comando *on – off* interligado com o aquecedor de água, circulador de água modelo moto bomba submersa da marca Sarlobetter com vazão de 540 L.h⁻¹ para homogeneização do meio, termômetro com faixa de leitura de -10 a 100 °C com escala de 1 °C da marca Incoterm para verificação da temperatura do sistema, suporte para acomodação dos reatores, conforme figura 4.

Os reatores foram parcialmente imersos em água a temperatura de 35 °C, temperatura esta mantida por aquecedores ligados à termostatos, os circuladores de água que garantem a homogeneidade da temperatura.

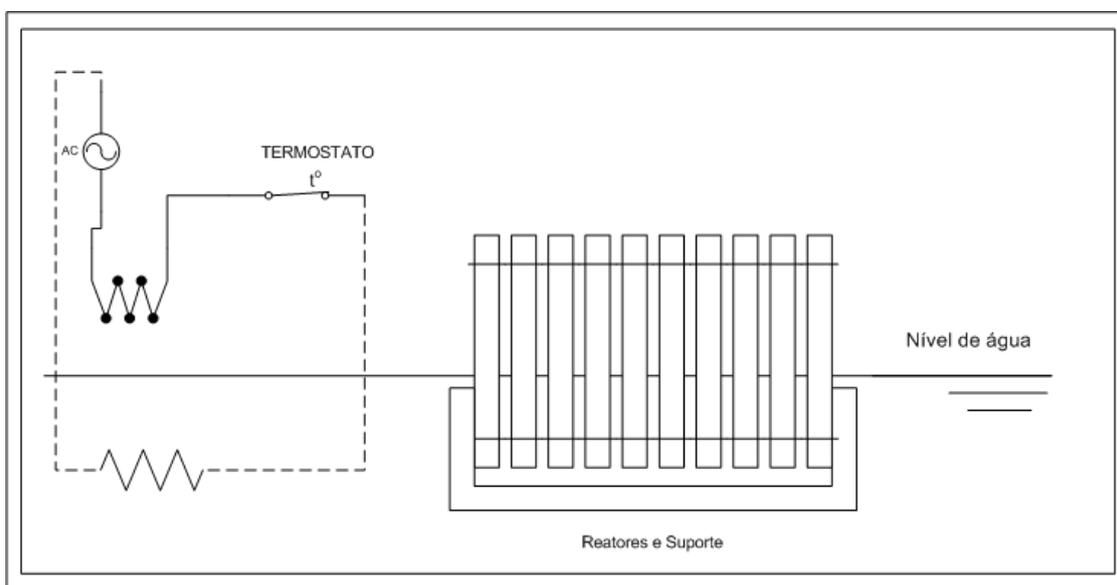


Figura 4. Esquema de estufa de banho d'água e reatores laboratoriais

4.6 Planejamento Experimental Fatorial Fracionário

Para avaliação da produção de biogás a partir da vinhaça utilizando-se Fatorial Fracionário 2⁵⁻¹ + 4 pontos centrais (PC).

Utilizou-se as variáveis Vinhaça de Cana-de-Açúcar (VC) nas proporções de 25 e 50 mL, como fonte de fósforo utilizou-se Fosfato Monobásico de Potássio (MP) a partir de solução 20 g.L⁻¹, nas proporções de 5 e 10 mL da respectiva solução e o Fosfato Dibásico de Potássio (DP) a partir de solução 2 g.L⁻¹, nas proporções de 5 e 10g da respectiva solução, como fonte de nitrogênio utilizou-se Uréia (UR) a partir de solução 3,5 g.L⁻¹, nas proporções de 5 e 10 mL da respectiva solução.

O inóculo foi utilizado na proporção de 10 mL, a massa total adicionada aos reatores foi de 100 mL, completando-se a massa restante com água, conforme Tabela 2, objetivando a variável resposta volume de biogás.

Xavier *et al.*, (2010) afirmaram que a presença de inóculo favorece o processo de biodigestão, contribuindo para a melhoria nos teores de metano na composição do biogás.

A correção de pH para 7,0 foi realizada com solução de Hidróxido de Potássio (KOH) 10N. O volume de biogás foi avaliado diariamente durante 14 dias observando o deslocamento do êmbolo da seringa.

O tempo de retenção hidráulica deste experimento foi estipulado em 14 dias, sendo que VEDRENNE *et. al.* (2008), realizou experimento de diferentes resíduos, concluindo que a biodigestão ocorre por um período muito mais longo podendo chegar a 80 dias. Um tempo de retenção hidráulico mais longo poderia implicar numa taxa de produção de biogás maior.

Tabela 2. Especificações dos níveis das variáveis usadas no Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2⁴ + 4 pontos centrais

Variável	Níveis		
	-1	0	+1
Vinhaça (mL)	25	37,5	50
Fosfato Monobásico de Potássio (mL)	5	7,5	10
Fosfato Dibásico de Potássio (mL)	5	7,5	10
Uréia (mL)	5	7,5	10

Obteve-se 20 combinações diferentes, sendo os reatores identificados de C1 a C20 conforme Tabela 3.

Tabela 3. Matriz do Planejamento Experimental Fatorial Fracionário 2⁴ + 4 pontos centrais

Ensaio	Vinhaça	Fosfato Monobásico de Potássio	Fosfato Dibásico de Potássio	Uréia
C1	-1 (25 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)
C2	+1 (50 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)
C3	-1 (25 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)
C4	+1 (50 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)
C5	-1 (25 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)
C6	+1 (50 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)
C7	-1 (25 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)
C8	+1 (50 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)
C9	-1 (25 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)	+1 (10 mL)
C10	+1 (50 mL)	-1 (5 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)
C11	-1 (25 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)
C12	+1 (50 mL)	+1(10 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)
C13	-1 (25 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)
C14	+1 (50 mL)	-1 (5 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)
C15	-1 (25 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)
C16	+1 (50 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)	+1(10 mL)
C17	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)
C18	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)
C19	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)
C20	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)	0 (7,5 mL)

Após a realização dos ensaios, os resultados obtidos foram submetidos a análise estatística, por meio de modelo multivariável ajustado, utilizando Software Statistica Versão 8 (StatSoft, 2009), com finalidade de verificar as variáveis mais significativas, sendo estas utilizadas na otimização da produção de biogás.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Química da Vinhaça e Inóculo

A vinhaça utilizada no presente estudos possui DQO de 27.224 mg.L⁻¹ sendo que Rosseto (1987) afirmou que a vinhaça apresenta DBO variando de 20.000 a 35.000 mg.L⁻¹. De acordo com Freire & Cortez (2000), a vinhaça apresenta elevadas taxas de demanda química de oxigênio 10.000 a 210.000 mg.L⁻¹.

Segundo Glória & Orlando Filho (1984), a vinhaça possui quantidades significativas de elementos químicos essenciais às plantas apresentando 460 mg.L⁻¹ de nitrogênio e 240mg.L⁻¹ de fósforo, enquanto que UENO *et al.*, (2013), caracterizaram a vinhaça e obtiveram valores de nitrogênio total 2.380 mg.L⁻¹, e fósforo 127,3 mg.L⁻¹, a vinhaça utilizado nos ensaios apresenta nitrogênio total de 6.537 mg.L⁻¹ e fósforo total 19.567 mg.L⁻¹. A caracterização química da vinhaça e inóculo esta expressa na Tabela 4.

Tabela 4. Caracterização química da vinhaça e inóculo

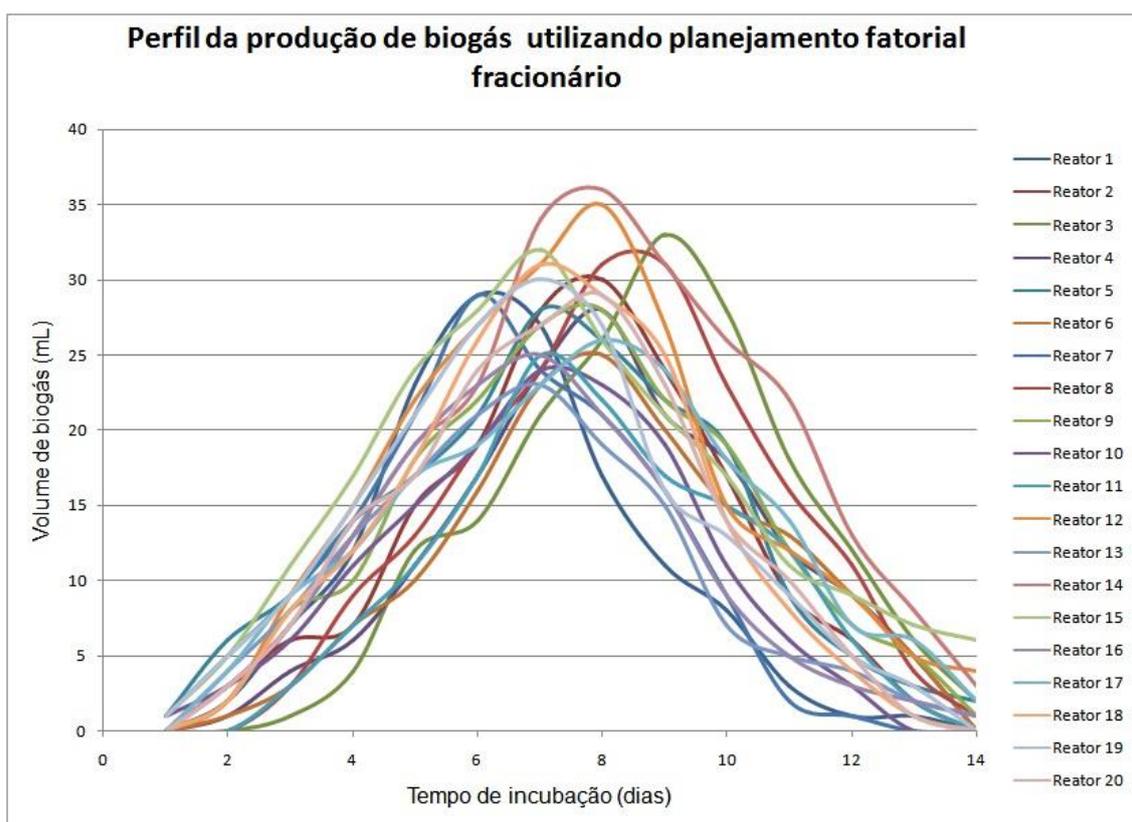
Determinações	Vinhaça	Inóculo
DQO	27.224 (mg.L ⁻¹)	32.657 (mg.L ⁻¹)
Amônia	4.387,5 (mg.L ⁻¹)	16.828 (mg.L ⁻¹)
Nitrato	1.264,9 (mg.L ⁻¹)	10.718 (mg.L ⁻¹)
Nitrito	393,6 (mg.L ⁻¹)	3.286 (mg.L ⁻¹)
Nitrogênio Total	6.537,0 (mg.L ⁻¹)	13.546 (mg.L ⁻¹)
Fósforo Total	19.567,0 (mg.L ⁻¹)	43.340 (mg.L ⁻¹)
Fósforo Inorgânico	15.135,5 (mg.L ⁻¹)	36.504 (mg.L ⁻¹)
Sólidos Totais	15,0 (g.L ⁻¹)	18,93 (g.L ⁻¹)
Sólidos Fixos	3,0 (g.L ⁻¹)	6,40 (g.L ⁻¹)
Sólidos Voláteis	12,0 (g.L ⁻¹)	12,53 (g.L ⁻¹)
Sólidos Dissolvidos Totais	13,9 (g.L ⁻¹)	13,73 (g.L ⁻¹)
Sólidos Dissolvidos Fixos	2,85 (g.L ⁻¹)	5,33 (g.L ⁻¹)
Sólidos Dissolvidos Voláteis	11,05 (g.L ⁻¹)	8,40 (g.L ⁻¹)
Sólidos Suspensos Totais	0,24 (g.L ⁻¹)	1,62 (g.L ⁻¹)
Sólidos Suspensos Fixos	0,03 (g.L ⁻¹)	0,77 (g.L ⁻¹)
Sólidos Suspensos Voláteis	0,21 (g.L ⁻¹)	0,85 (g.L ⁻¹)

De acordo com Cabello (2009), a composição da vinhaça pode variar em relação ao tipo de solo, método de colheita, processo de produção e variedades da matéria-prima. Segundo Oliveira (2012), a composição química da vinhaça pode variar dentro de largos limites, sendo influenciada por diversos fatores, em que pode ser destacada a natureza e composição da matéria-prima.

5.2 Seleção de Variáveis

Durante o período de incubação foi realizado a medição do volume de biogás produzido, sendo assim construiu-se um gráfico de perfil de produção para cada reator, conforme gráfico 1.

Gráfico 1. Perfil de produção de biogás em ensaio utilizando Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais



Observando-se que a maior produção diária de biogás dos reatores em geral, se obteve entre o sexto e nono dia de incubação, alcançando-se volumes entre 25 e 35 mL de biogás em um único dia, sendo que alguns reatores não obtiveram sua produção de biogás finalizada no período de incubação.

O volume acumulado de biogás produzido durante o período de incubação utilizando planejamento experimental fatorial fracionário está expresso na Tabela 5.

Tabela 5. Volume acumulado de biogás produzido em ensaio utilizando Planejamento Experimental Fatorial Fracionário $2^4 + 4$ pontos centrais

Ensaio	Biogás (mL)
C1	141
C2	166
C3	177
C4	156
C5	182
C6	147
C7	152
C8	185
C9	181
C10	141
C11	137
C12	213
C13	139
C14	238
C15	215
C16	147
C17	181
C18	178
C19	181
C20	174

Observando-se que os volumes acumulados de biogás produzido durante o período de incubação variou entre os volumes de 137 mL de biogás do ensaio C11 e 238 mL de biogás do ensaio C14.

Em análise estatística dos resultados considerando a somatória do quadrado dos resíduos com menores erros com coeficiente de correlação satisfatório, obteve-se $R^2=0,99$, as variáveis analisadas apresentaram-se significativas para um modelo com interação de segunda ordem.

Para que as variáveis sejam significativas, estas devem apresentar confiabilidade acima de 95%, ou seja, $P < 0,05$, sendo assim todas as variáveis influenciam positivamente a produção de biogás, conforme Figura 5.

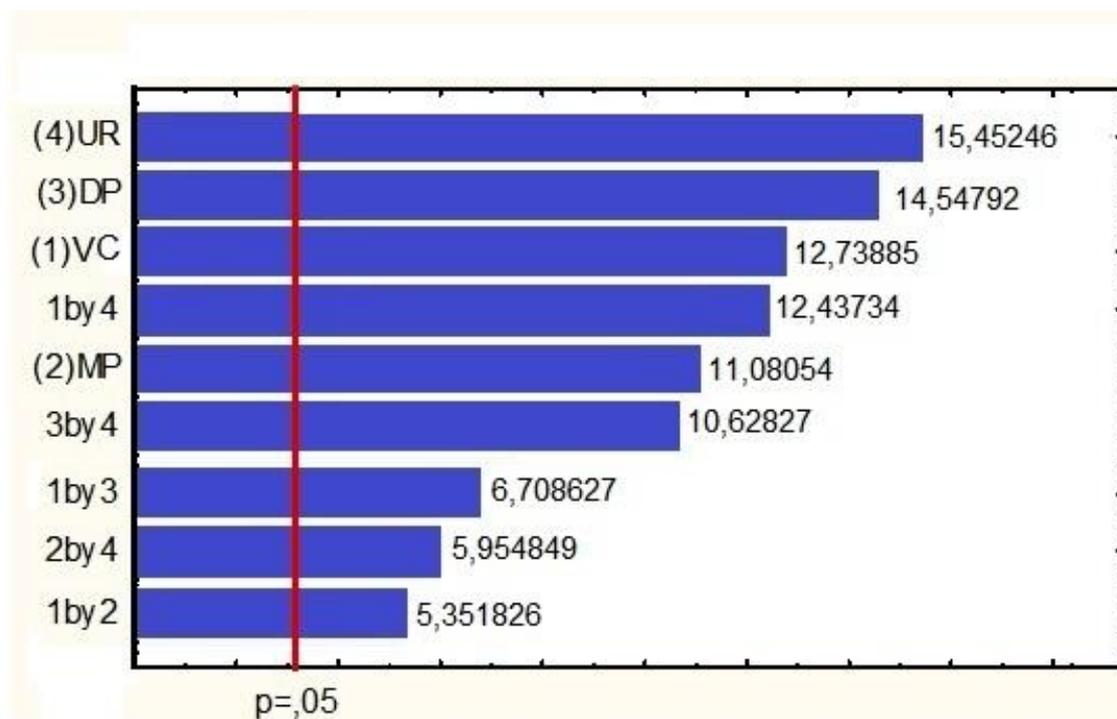


Figura 5. Análise estatística dos resultados obtidos para a seleção de variáveis

5.3 Otimização

Para otimização da produção de biogás utilizou-se a variável Vinhaça e a variável mais significativa, segundo análise do gráfico de Pareto na figura 5, a variável mais significativa é Uréia.

Aplicando-se o planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais, sendo empregado VC utilizada nas proporções entre 25 e 50 mL e UR utilizada nas proporções entre 5 e 10 mL conforme Tabela 6.

Tabela 6. Especificações dos níveis das variáveis usadas no Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais

Variável	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Vinhaça (mL)	16,5	25	37,5	50	58,5
Uréia (mL)	3,3	5	7,5	10	11,7

Obteve-se 11 combinações, sendo os reatores identificados de C1 a C11, conforme Tabela 7. Os ensaios foram conduzidos nos mesmos critérios anteriormente citados.

Tabela 7. Matriz do Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais

Ensaio	Vinhaça	Uréia
C1	-1 (25 mL)	-1 (5 mL)
C2	+1 (50 mL)	-1 (5 mL)
C3	-1 (25 mL)	+1 (10 mL)
C4	+1 (50 mL)	+1 (10 mL)
C5	-1,68 (16,5 mL)	0 (7,5 mL)
C6	+1,68 (58 mL)	0 (7,5 mL)
C7	0 (37,5 mL)	-1,68 (3,3 mL)
C8	0 (37,5 mL)	+1,68 (11,7 mL)
C9	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)
C10	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)
C11	0 (37,5 mL)	0 (7,5 mL)

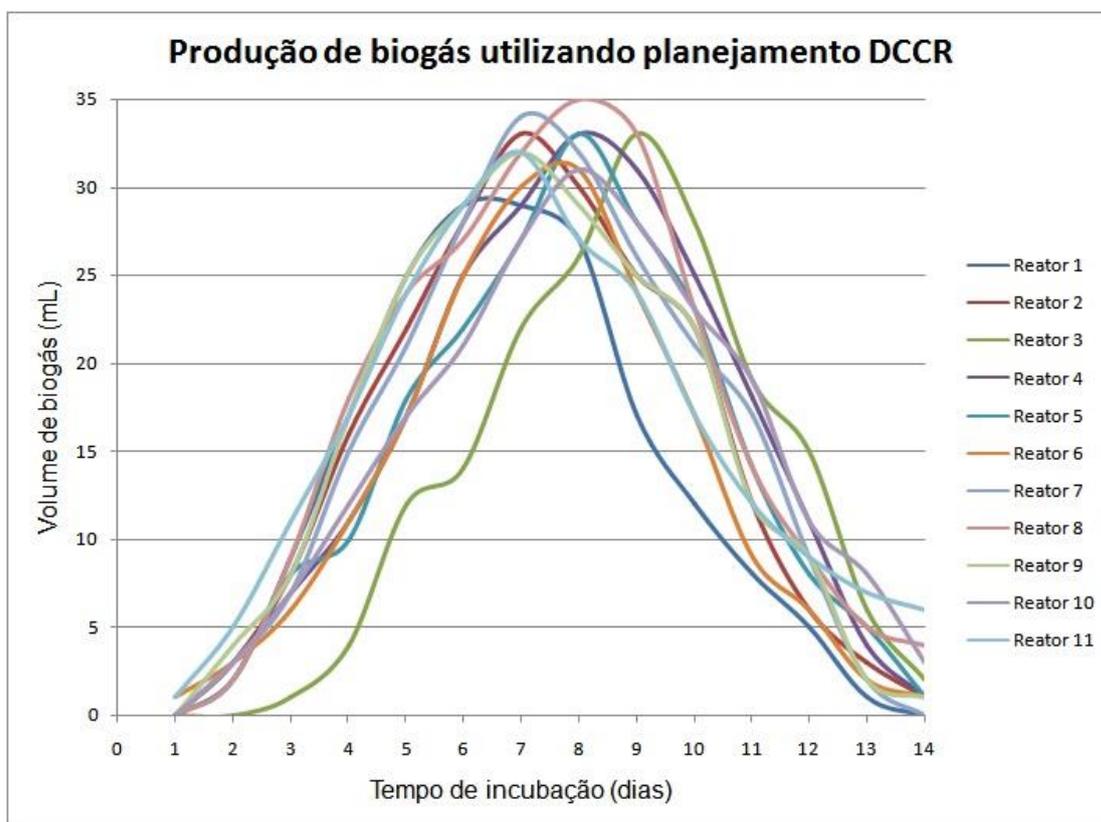
Durante o período de incubação foi realizado a medição do volume de biogás produzido, sendo assim gerado um gráfico de perfil de produção de biogás para cada reator ao longo do tempo, conforme gráfico 2.

Sendo possível observar que ambos os reatores tiveram perfis de produção de biogás muito semelhantes, sendo a produção diária de biogás varia entre os reatores.

O maior volume de biogás produzido diariamente se obteve entre o sexto e nono dia de incubação, alcançando-se volumes entre 25 e 35 mL de biogás em um único dia.

Ao final do período de incubação de 14 dias, alguns reatores não obtiveram sua produção de biogás finalizada, demonstrando que se faz necessária a incubação dos reatores por período mais longo.

Gráfico 2. Perfil de produção de biogás em ensaio utilizando Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais



Os valores de volume acumulado de biogás produzido durante o período de incubação, em ensaio utilizando Planejamento Experimental Delineamento Central Composto Rotacional $2^2 + 2x2 + 3$ pontos centrais, estão expressos na Tabela 8.

Onde é possível observar que os volumes acumulados de biogás produzido durante o período de incubação de 14 dias variou entre os volumes de 181 mL a 235 mL de biogás do ensaio C1 e ensaio C8, composto por 25 mL de Vinhaça e 5 mL de Uréia e 37,5 mL de Vinhaça e 11,7 mL de Uréia respectivamente.

Demonstrando que o aumento da proporção de Uréia em relação a Vinhaça, proporcionou volume mais elevado de biogás durante o período de incubação.

Tabela 8. Volume acumulado de biogás produzido em ensaio utilizando Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional $2^2 + 2 \times 2 + 3$ pontos centrais

Ensaio	Volume de Biogás (mL)
C1	181
C2	209
C3	182
C4	215
C5	199
C6	183
C7	215
C8	235
C9	215
C10	210
C11	221

Em análise estatística dos resultados obtidos obteve-se a superfície de resposta dos ensaios, conforme Figura6, sendo possível observar que a otimização da produção de biogás ocorre no ponto em que a concentração de Vinhaça é de 55g e Uréia 11g, obtendo-se 230 mL de biogás.

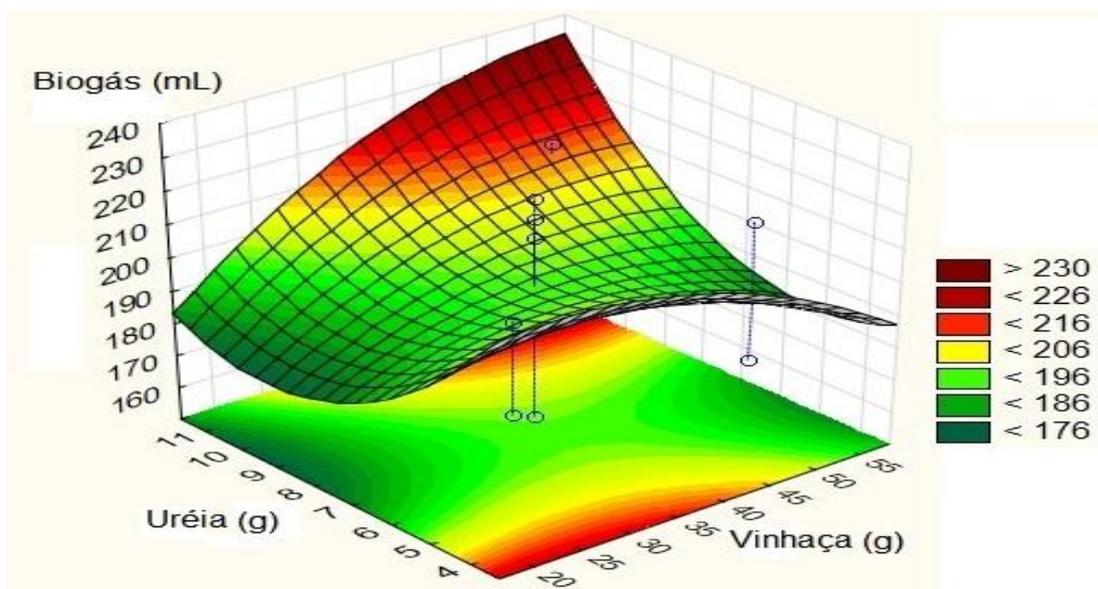


Figura 6. Superfície de Resposta da Produção de Biogás Otimizado

O modelo matemático da otimização dos ensaios está expresso na fórmula a seguir:

$$\text{Biogás} = 285,0161 + (0,3867 * VC) - (0,0263 * VC^2) - (27,5326 * UR) \\ + (1,2760 * UR^2) + (0,2399 * (VC * UR))$$

5.3.1 Determinação da concentração de metano no biogás produzido

Os experimentos otimizados foram reproduzidos em reator confeccionado com cano de PVC com diâmetro de 100mm, comprimento de 65 cm, volume de 5 L, hermeticamente fechados com luvas de PVC perfurados em uma das extremidades, acoplado-se mangueira de silicone que liga o reator ao gasômetro.

O gasômetro foi confeccionado com cano de PVC de 75 mm, emborcado em cano de PVC de 100 mm, fechado na extremidade superior com luva de PVC e duas saídas, adaptador para mangueira de silicone ligada ao reator e saída para coleta de biogás, sua vedação se dá pelo selo d'água, conforme (SIQUEIRA, 2012).

O volume de biogás gerado foi medido pelo deslocamento vertical dos gasômetros, posteriormente corrigido para a CNTP (condições normais de temperatura e pressão), conforme (BARANA, 2001).

$$\frac{P_0 \times V_0}{T_0} = \frac{P_1 \times V_1}{T_1} \times F$$

Onde:

P0 - pressão nas CNTP (mmHg);

V0 - volume nas CNTP (L);

T0 – temperatura nas CNTP (K);

P1 – pressão local de Palotina – PR (mmHg)

V1 – volume medido (L);

T1 – temperatura medida (K);

F – fator de correção de umidade

O teor de metano foi determinado por meio da utilização do Kit de Análise de Biogás desenvolvido em parceria entre EMBRAPA aves e suínos e ALFAKIT LTDA, o qual é comercializado visando atender as necessidades das propriedades rurais que operam biodigestores, este disposto em patente de tecnologia P.I. 0706174-9 INPI, a análise foi realizada seguindo as orientações do manual de análises.

O método promove a lavagem do biogás em solução alcalina, o kit é composto por uma seringa de vidro conectado por meio de um suporte a outra seringa plástica contendo a solução alcalina, apresentando 2,5% de precisão, uma vez que segundo o fabricante o kit foi calibrado através de cromatografias.

Os ensaios otimizados obtiveram concentração de metano entre 68 do ensaio C1 e 89% do ensaio C8, conforme tabela 9.

Tabela 9. Produção de biogás e avaliação da concentração de metano

Ensaio	Volume de Biogás (mL)	Concentração de Metano (%)
C1	9.068	68
C2	10.871	73
C3	9.118	69
C4	10.772	78
C5	9.770	75
C6	9.168	70
C7	10.472	71
C8	11.774	89
C9	10.672	81
C10	10.521	82
C11	11.172	77

A partir dos resultados obtidos é possível observar que o aumento da concentração de Uréia otimizou o volume de biogás gerado, bem como, a concentração de metano, o que aumentou o poder calorífico do biogás produzido.

UENO *et al.*, (2013), observaram a produção de 19 mL de biogás acumulados em experimento ao longo de 5 dias, utilizando apenas mistura de lodo + vinhaça na proporção de 20 mL de inóculo de lodo anaeróbio de indústria de gelatinas e 100 mL de vinhaça. Ainda observaram que tratamentos utilizando vinhaça, sem a adição de microrganismos do lodo, obtiveram produção de biogás em nível desprezível, comprovando a necessidade da utilização de uma fonte de microrganismos.

A composição do biogás produzido em experimentos com vinhaça, observando variação entre 37,03 e 2,21 % de metano, concluíram que a adição fracionada de vinhaça, favoreceu o volume de biogás gerado na biodigestão anaeróbia, assim como no teor de metano presente no biogás.

6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a vinhaça apresenta grande potencial de produção de biogás em escala laboratorial, sendo possível realizar ensaios em escala industrial, possibilitando o aproveitamento energético da vinhaça.

A utilização da vinhaça e enriquecimento nutricional por meio da adição de Uréia, Fosfato Monobásico de Potássio e Fosfato Dibásico de Potássio, na produção de biogás a partir da biodigestão da vinhaça de cana-de-açúcar, mostrou-se uma alternativa expressiva na otimização da produção de biogás, sendo que a Uréia apresentou maior significância na otimização, além de proporcionar elevadas taxas de metano no biogás produzido.

Pode-se concluir ainda que a utilização do planejamento experimental fatorial fracionário auxiliou na identificação das variáveis mais significativas para a produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar, onde foram selecionadas as variáveis, Vinhaça de Cana-de-Açúcar e Uréia.

No entanto a utilização do planejamento experimental delineamento central composto rotacional, proporcionou a otimização da produção de biogás, por meio da adição de quantidades específicas de Uréia, podendo-se concluir que o enriquecimento da vinhaça com uréia nas proporções analisadas eleva a produção de biogás, apresentando significativa proporção de metano.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a vinhaça de cana-de-açúcar oriunda da produção de etanol, é um substrato viável para a produção de biogás.

6.1 Sugestões para Experimentos Futuros

Em experimentos futuros sugiro a utilização de fontes alternativas de nitrogênio e fósforo, como resíduos agrícolas e industriais.

Operar os reatores com tempo de retenção hidráulica mais longa podendo aumentar o volume médio acumulado de biogás produzido.

Utilização de lodos diferenciados para avaliação do inóculo apropriado para a elevação da produção de biogás e metano a partir da vinhaça.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELIDAKI, I; AHRING, B. K. **Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia**. Appl. Microbiol Biotechnol, v.4, p.38-56. 1993.

ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara**, Tese USP, 2001.

AZEVEDO, F. G. **Estudo das condições ambientais para produção de Biogás a partir de glicerol co-produto do Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Pernambuco – Campus de Recife – PE – Área de Concentração Engenharia Química, Recife, PE, 2010.

BARANA, A. C. **Avaliação de Tratamento de Manipueira em Biodigestores Fase Acidogênica e Metanogênica**. Botucatu, 2001. 82p. Tese (Doutorado em agronomia – área de concentração em energia na agricultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Faculdade Estadual Paulista.

BARRA, M. E. **Utilização de gás metano em veículos pesados**. In: Simpósio de engenharia automotiva, 2, Brasília. Anais. 1985.

BARROS, R. P; VIÉGAS, P. R. A; SILVA, T. L; SOUZA, R. M; BARBOSA, L; VIÉGAS, R. A. **Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça**. Pesquisa Agropecuária Tropical, v. 40, p. 341-346, 2010.

BENINCASA, M; ORTOLANI, A. F; LUCAS JÚNIOR, J. **Biodigestores convencionais**. Jaboticabal: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, p.25, 1986.

BITTENCOURT, V. C; CASTRO, L. J. B; FIGUEIREDO, A. A. M; PAIXÃO, A. C. S; POLLI, D. M. **Composição da Vinhaça**. Brasil Açucareiro, v.92, n.4, p.25-35, 1978.

BRITO, F. L; ROLIM, M. M; DA SILVA, J. A. A; PEDROSA, E. M. R. **Quality of percolate from soils after application of different doses and incubation time of vinasse**, Rev. bras. eng. agríc. ambient. v.11 n.3 Campina Grande jun. 2007.

CABELLO, P. E; SCOGNAMIGLIO, F. P; TERÁN, F. J. C. **Tratamento de Vinhaça em Reator Anaeróbio de leito fluidizado**. Engenharia ambiental, Presidente Prudente – SP, v.6, n.1, p.321-338, 2009.

CASTRO, L. R; CORTEZ, L. A. B. **Influência da temperatura no desempenho de biodigestores com esterco bovino**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.2, n.1, p.97-102, 1998.

CERVI, R. G. **Avaliação econômica do aproveitamento do biogás e biofertilizante produzido por biodigestão anaeróbia: Estudo de caso em unidade biointegrada.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas da Unesp –Campus de Botucatu – SP – Área de Concentração em Energia na Agricultura, Botucatu, SP,2009.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios.** Belo Horizonte. Departamento de Engenharia sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, v. 5. 2ª Ed. 380 p. 1997.

COLDEBELLA, A; SOUZA, S. N. M; FERRI, P; KOLLING, E. **Viabilidade da Geração de Energia elétrica através de um motor gerador utilizando biogás da suinocultura.**Informe Gepec – Vol. 12, nº2, jul./dez. 2008

COPERSUCAR. **Aproveitamento da vinhaça, viabilidade técnica-econômica.** Piracicaba: Centro de Tecnologia da Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo, 1979.

CORAZZA, R. I; SALLES FILHO, S. **Opções produtivas mais limpas: uma perspectiva evolucionista a partir de um estudo de trajetória tecnológica na agroindústria canavieira.** Núcleo PGT – USP. São Paulo. Anais. São Paulo: XXI Simpósio de Gestão da Inovação da Tecnológica, p.89-102, 2000.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia.** Campinas, SP:Editora da Unicamp, 2008.

CORTEZ, L. A. B; SILVA, A; LUCAS JUNIOR, J. de; JORDAN, R. A.; CASTRO, L. R. de. **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.

COSTA, L. V. C. **Produção de Biogás Utilizando Cama de Frango Diluída em Água e em Biofertilizante de Dejetos de Suínos.** Tese (Doutorado Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônomicas da Unesp. Botucatu – SP. 90f. 2012.

CÔTE, C; MASSE, D.I; QUESY, S. **Reduction of indicator and pathogenic microorganisms by psychrophilic anaerobic digestion in swine slurries.** Bioresource Technology, Oxford, v.97, n.1, p.686-691, 2006.

DAMIANO, E. S. G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leite fluidificado.** Dissertação (Mestrado). EESC-USP, São Carlos. 98 p. 2005.

DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R.; Dos SANTOS, C. DÖLL, M. M. R; FORESTI, E. **Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C**, Engenharia Sanitária Ambiental. v. 15 n. 3 p. 275-282, 2010.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Cana-de-açúcar já é a segunda fonte primária de energia no Brasil**. In: EPE. *Balanço Energético Nacional: Resultados preliminares*, 2008.

FAISAL, M; UNNO, H. **Kinetic analysis of palm oil Mill waste water treatment by a modified anaerobic baffed reactor**. Biochemical Engineering Journal, v. 9, p 25-31, 2001.

FERRAZ, J. M. G; PRADA, L. DE S; PAIXÃO, M. Â. **Certificação socioambiental do setor sucroalcooleiro**. Jaguaríuna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 195p.

FORESTI, E. **Notas da aula de Processos e Operações em Tratamento de Resíduos SHS-705**. Pós Graduação em Hidráulica e Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 1998.

FREIRE, W. J; CORTEZ, L. A. B, **Vinhaça de cana-de-açúcar**, Editora, Agropecuária, Campinas, 203p. 2000.

GLÓRIA, N; ORLANDO FILHO, J. **Aplicação de vinhaça: Um resumo e discussões sobre o que foi pesquisado**. Revista de Alcool e Açúcar, v.1, p.32-39, 1984.

GOMES, F. O. de C; CAPPI, N. **Redução de Sólidos de Dejetos de Poedeiras em Biodigestores Operados com Diferentes Tempos de Retenção Hidráulica**. In: Periódicos UEM. Anais... Encontro de Iniciação Científica, v.1, n.1. 2011.

GRANATO, E. F. & SILVA, C. L.. **Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2002.

GRANATO, E. F. **Geração de energia através da biodigestão anaeróbia de vinhaça**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Universidade Estadual Paulista, Bauru.2003.

HALL, D. O; ROSILLO-CALLE, F.**The role of bioenergy in developing countries; 10th European Conference and Technological Exhibition**; Proceedings of the International Conference. H. Kopetz, T. Weber, W. Palz, P. Chartier, G.L. Ferrero, Eds., Würzburg, Germany, p. 52-55, 1998.

KENNEDY, K.J. **Performance of anaerobic sludge blanket sequencing batch reactors**. Research Journal of Water Pollution Control Federation, v. 63, p. 75-83, 1991.

KOROLEFF, F. **Determination of nutrients**. pg. 117-181. In: Grasshoff, K. (ed.) Methods of seawater analysis. Verlag Chemie Weinheim, 1976.

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

LAMPERT, W; SOMMER, U. **Limnoecology: the ecology of lakes and streams**. New York: Oxford University Press, 382 p. 1997.

LAURENTINO, F. B. **Construção e operação de biodigestores**. Brasília: EMBRATER, p.24, 1980.

LIANHUA, L; DONG, L; YONGMING, S. **Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China**. International Journal of Hydrogen Energy, v.35, p.7261-7266, 2010.

LUDOVICE, M. T. **Estudo do Efeito Poluente da Vinhaça Infiltrada em Canal Condutor de Terra Sobre o Lençol Freático**, Campinas, FEC-Unicamp, p.5-6, Dissertação de Mestrado, 1996.

LUZ, P. H. C. **Novas tecnologias no Uso da Vinhaça e alguns Aspectos Legais**, II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-açúcar, ESALQ, Piracicaba. 2005.

MACKERETH, J. F. H; HERON, J; TALLING, J. F. **Water analysis: some revised methods for limnologists**. Freshwater Biological Association, n. 36, 121 p., 1978.

MADEJÓN, E. **Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain)**. Agriculture, Ecosystems & Environment, v. 84, n. 1, p. 55-65, 2001.

MARQUES, M. O. **Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça**. In: SEGATO, S.V.; PINTO, A.S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J.C.M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Editorial 2006. p.369-375.

MOURA, J. P. de. **Estudo de casos das rotas tecnológicas para produção de biogás e da influência da composição química de dejetos de matrizes suínas na qualidade do biogás gerada por biodigestor**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco. 122f. 2012.

NETO, E. D. D; ALVARENGA, L. H. **Implementação e Avaliação de um Biodigestor de Produção Descontínua**. Revista eletrônica E-xacta, v.3, n.2. 2010.

OLIVEIRA, F. S. Vinhaça: **O Futuro da Bioeletricidade, Tecnologia em Biocombustíveis**, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, SP, 2012.

OMETTO, A. R. **Discussão sobre os fatores ambientais impactados pelo setor sucroalcooleiro e a certificação socioambiental**. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

ORLANDO FILHO, J; LEME, E. J. A. **Utilização Agrícola dos Resíduos da Agroindústria Canavieira**, Simpósio Sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira, Brasília, DF, Anais, p.451-475, 1984.

OZTURK, B; DEMIRCIYEVA, F. **Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes**. Chemical Engineering Journal, v.222, p.209–217. 2013.

PENG, J; SONG, Y; WANG, Y; YUAN, P; LIU, R. **International Biodeterioration & Biodegradation Spatial succession and metabolic properties of functional microbial communities in an anaerobic baffled reactor**. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 80, p. 60–65, 2013.

PHILIPPI JR, A. (Ed). **Saneamento, Saúde e Ambiente: Fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. Barueri, SP: Manole, 2005. 842p. (Coleção Ambiental, 2).

PRADA, S. M; GUEKEZIAN, M; SUAREZ-IHA, M. E. V. **Metodologia Analítica Para a Determinação de Sulfato em Vinhoto**. Quím.Nova, vol.21, nº 3, p.249-252, maio/jun.1998.

RAJESHWARI, K. V. **State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 4, n. 2, p. 135-156, 2000.

RESENDE, A. S; XAVIER, R. P; OLIVEIRA, O. C; URQUIAGA, S; ALVES, R. J; BODDEY, R. M. **Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse application on yield of sugarcane and carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, NE. Brazil**. Plant and Soil, v. 281, n. 1/2, p. 339-351, 2006.

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.

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

SANTOS, T. M. B; LUCAS JÚNIOR, J; SILVA, F. M. **Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível.** Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.27, n.3, p.658-664, 2007.

SARAVANAN, V; SREEKRISHNAN, T.R. **Modelling anaerobic biofilm reactors - A review.** Journal of Environmental Management, v. 81, p-1-18, 2006.

SCHENEIDER, M. E. **O Egito Antigo. Que história é essa?** Editora Saraiva. 2009.

SGORLON, J G; RIZK, M. C; BERGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G. **Avaliação da DQO e da Relação C/N Obtidas no Tratamento Anaeróbio de Resíduos Frutihortícolas.** Acta Scientiarum Technology, v.33, n.4, p.421-424. 2011.

SILVA, M. A. S; GRIEBELER, N. P; BORGES, L. C. **Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v11n1/v11n1a14.pdf>. Acessado em: 02/02/2015.

SILVA, M. S. **Biodigestão anaeróbia no saneamento rural.** Lavras: UFLA/FAEPE, 71p. (Textos Acadêmicos). 2001.

SIQUEIRA, J. **Co-Digestão de Glicerina Bruta Associada d Esterco Bovino da Produção de Biogás,** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, UNIOESTE, 2012.

SOUZA, S. N. M. DE; PEREIRA, W. C; PAVAN, A. A. **Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura.** Acta Scientiarum Technology, v.26, p.127-133, 2004.

SPIEGELEER, E.**The power of organic wastes;** CADDET Renewable Energy Newsletter, p. 4-6.1999.

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

StatSoft, Inc. (2009). STATISTICA (data analysis software system), version 08. www.statsoft.com.

SZYMANSKI, M. S. E; BALBINOT, R; SCHIRMER, W. N. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso.** Ciências Agrárias, v. 31, p. 901-912, 2010.

THEODORO, J. M. P. **Considerações sobre os custos ambientais decorrentes do gerenciamento dos resíduos sólidos e dos efluentes industriais gerados no setor sucroalcooleiro: um estudo de caso.** 2005. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) – Centro Universitário de Araraquara, Araraquara.

UENO, C. R. J; FRARE, L. M; GIMENES, M. L; ZANIN, G. M. **Influência da adição fracionada de vinhaça na produção de biogás.** Revista brasileira de Biociências, v.11, n.1, p.115-118, 2013.

UNICA. Tabelas Safra 2013/14. <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1610&safra=2013%2F2014&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR> Acesso em 17/02/2015.

VACCARI, G. **Overview of the environmental problems in beet sugar processing: possible solutions.** Journal of Cleaner Production, v. 13, n. 5, p. 499-507, 2005.

VALDERRAMA, J.C. **The simultaneous analysis of total nitrogen and phosphorus in natural waters.** Mar. Chem., v.10, p.109-122,1981.

VAN LIER, J.B. **Limitations of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design.** Antonie van Leeuwenhoek, v. 69, n. 1, p. 1-14, 1996.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio da vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 88 p. 2006.

WETZEL, R. G; LIKENS, G.E. **Limnological Analyses.** New York: Springer Velage. 391p. 1991.

XAVIER, C. A. N. DE LUCAS JÚNIOR, J. 2010. **Parâmetros de dimensionamento para biodigestores batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inóculo.** Engenharia Agrícola, 30(2): 212-223.

XAVIER, S. **Álcool como Carburantes Razões da sua Utilização.** Brasil Açucareiro, Vol. 76 n.º 5, p. 16-20, nov/1970.

ZÁBRANSKÁ, J. **The contribution of thermophilic anaerobic digestion to stable operation of wastewater sludge treatment.** Water Science and Technology, v. 46, n. 4-5, p. 447-453, 2002.