

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FILTROS ALTERNATIVOS PARA BIOGÁS DA BIODIGESTÃO ANAERÓBICA DE VINHAÇA DE ETANOL

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF ALTERNATIVE FILTERS FOR BIOGAS FROM THE ANAEROBIC BIODIGESTION OF ETHANOL VINASSE

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE FILTROS ALTERNATIVOS PARA EL BIOGÁS PROVENIENTE DE LA BIODIGESTIÓN ANAERÓBICA DE VINAZA DE ETANOL



10.56238/revgeov17n3-099

Manoel Rodrigues da Silva

Doutorado em Produção Vegetal, área de pesquisa em Bioenergia
Instituição: Universidade Estadual do Norte Fluminense

Elias Fernandes de Sousa

Professor Orientador, pesquisador do CNPq
Instituição: Universidade Estadual do Norte Fluminense

RESUMO

Este artigo tem como objetivo avaliar a eficiência de purificação do metano, (CH_4), em filtros alternativos, usando como substrato vinhaça da produção de álcool, e como inoculante o esterco bovino nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25%, biodegradada em 5 biodigestores de PVC (R1, R2, R3, R4 e R5), modelo indiano, em batelada. Cada biodigestor é constituído por um “selo d’água” de 400 mm, um fermentador de 200 mm e de um gasômetro de 300 mm de diâmetro. A temperatura interna é mantida em 35°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por um Datalogger. O pH foi corrigido com NaHCO_3 , em 10 gL^{-1} . Os 5 filtros foram encapsulados com limalha de ferro (F1), palha de aço (F2), bombril (F3), carvão vegetal (F4) e água nebulizada (F5), em tubo de PVC de 150 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento. As análises de CH_4 e CO_2 foram feitas no Engezer; o H_2S e SO_2 no sensor eletrostático Tempest, e o N_2O no espectrômetro fotoacústico. O poder calorífico inferior (PCI) do metano foi determinado pela fórmula de Dulong baseando-se no biogás com maior teor de CH_4 . A eficiência de remoção de SO_2 e H_2S ocorreu nos filtros F1, F3, F4, F2 e F5, respectivamente. O teor de N_2O variou na passagem pelos filtros combinando com o CH_4 , reduzindo este a CO_2 , H_2O e N_2 . A produção de CH_4 variou, em ordem decrescente, nos biodigestores R1, R3, R2, R4 e R5.

Palavras-chave: Vinhaça. Digestão Anaeróbica. Biogás. Biofertilizantes. Filtros Alternativos.

ABSTRACT

This article aims to evaluate the CH_4 purification efficiency in alternative filters, as stillage substrate and cattle manure (as inoculant), at concentrations of 5, 10, 15, 20 and 25%, biodegraded in 5 PVC biodigesters (R1, R2, R3, R4 and R5), Indian model, in batch. Each biodigester is constituted by a "water seal" 400 mm, a fermenter of 200 mm and a gasometer 300 mm in diameter. The internal temperature is maintained at 35°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) for a datalogger. At pH correction was used NaHCO_3 in the proportion of 10 gL^{-1} . The 5 filters were encapsulated with steel filings, steel wool, bombril, charcoal



and nebulized water, PVC pipe of 150mm diameter and 600 mm long. The analyzes of CH₄ and CO₂ were performed in Engezer apparatus; H₂S and SO₂ in electrostatic sensor Tempest, and N₂O in the photoacoustic spectrometer. The inferior calorific value was determined by Dulong formula based on the biogas with higher CH₄ content. The N₂O content change in the passage by the filters combining with CH₄, reducing this to CO₂, H₂O and N₂. The production of CH₄ ranged in descending order following the biodigesters R1, R3, R2, R4 and R5.

Keywords: Vinasse. Anaerobic Digestion. Biogas. Biofertilizers. Alternative Filters.

RESUMEN

Este artículo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de purificación del metano (CH₄) en filtros alternativos, utilizando como sustrato la vinaza de la producción de alcohol y como inoculante el estiércol bovino en concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 25%, biodegradado en 5 biodigestores de PVC (R1, R2, R3, R4 y R5), modelo indio, en lote. Cada biodigestor está constituido por un “sello de agua” de 400 mm, un fermentador de 200 mm y un gasómetro de 300 mm de diámetro. La temperatura interna se mantiene en 35 °C (±2 °C) mediante un Datalogger. El pH fue corregido con NaHCO₃, a 10 gL⁻¹. Los 5 filtros fueron encapsulados con limadura de hierro (F1), lana de acero (F2), bombril (F3), carbón vegetal (F4) y agua nebulizada (F5), en un tubo de PVC de 150 mm de diámetro y 600 mm de longitud. Los análisis de CH₄ y CO₂ se realizaron en el Engezer; el H₂S y SO₂ en el sensor electrostático Tempest, y el N₂O en el espectrómetro fotoacústico. El poder calorífico inferior (PCI) del metano fue determinado mediante la fórmula de Dulong, basándose en el biogás con mayor contenido de CH₄. La eficiencia de remoción de SO₂ y H₂S ocurrió en los filtros F1, F3, F4, F2 y F5, respectivamente. El contenido de N₂O varió al pasar por los filtros, combinándose con el CH₄, reduciéndolo a CO₂, H₂O y N₂. La producción de CH₄ varió, en orden decreciente, en los biodigestores R1, R3, R2, R4 y R5.

Palabras clave: Vinaza. Digestión Anaeróbica. Biogás. Biofertilizantes. Filtros Alternativos.



1 INTRODUÇÃO

A safra brasileira de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), equivalente a 659,8 milhões de toneladas moídas no ano de 2013, produziu nas usinas sucroalcooleiras 27,96 bilhões de litros de etanol, sendo 11,82 bilhões de litros anidro, adicionado à gasolina, na ordem de 30%, e 16,14 bilhões de litros de hidratado, combustível de carro flex (CONAB, 2014).

Dessa produção foram gerados 335,52 bilhões de litros de vinhaça como subproduto do etanol, considerando-se que para cada litro produzido originam-se, no mínimo, 12 litros de vinhaça (van HAANDEL, 2000; DINIZ, 2010). Somados aos 16,8 bilhões de litros de vinhaça da produção anual de 1,4 bilhão de litros de cachaça (SEBRAE, 2008), totalizaram 352,32 bilhões de litros de vinhaça no período considerado.

Parte desse coproduto é aplicada no canavial pelo processo de fertirrigação e o excedente é armazenado em lagoas de decantação e/ou é descartado no meio ambiente sem nenhum tipo de tratamento, degradando o solo, os recursos hídricos, o ar, proliferação de vetores de doenças, emissão de gases de efeito estufa (GEE) com enorme potencial de aquecimento global (PAG), sem o aproveitamento devido de sua energia (BLEY JUNIOR *et al.*, 2009; LAIME *et al.*, 2011).

A vinhaça, principal resíduo líquido produzido nas destilarias de álcool e nas agroindústrias de cachaça, é uma suspensão aquosa de sólidos orgânicos e minerais, com os elementos do vinho retidos na etapa de destilação, resíduos de açúcar, álcool e componentes voláteis mais pesados (ALMANÇA, 1994; REGO E HERNÁNDEZ, 2006).

O poder poluente da vinhaça é devido a sua composição em matéria orgânica biodegradável, pH de 3,1 a 4,9, corrosividade elevada, alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alta demanda química de oxigênio (DQO), alta temperatura na saída dos destiladores, alta concentração de K, Ca, Mg e N (ELIA NETO; NAKAHODO, 1995), tornando-a muito nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces (FREIRE e CORTEZ, 2000; SILVA *et al.*, 2007). Equivalente a cem vezes o poder de poluição do esgoto doméstico (CABELLO *et al.*, 2009).

A composição média da vinhaça é 23,44% de matéria orgânica, 0,28% de N, 0,20% de P, 1,47% de K, 0,46% de Ca, 0,29% de Mg, 1,32% de S, 69,00 ppm de Fe, 7,00 ppm de Cu, 2,00 ppm de Zn, 7,00 ppm de Mn, porém, com algumas variações (LUZ, 2005). Essa composição química faz dela um potente agente poluidor, porém, excelente matéria-prima para produção de biogás por fermentação anaeróbia, em biodigestores, e produção de efluente com alto valor fertilizante (DINIZ, 2010).

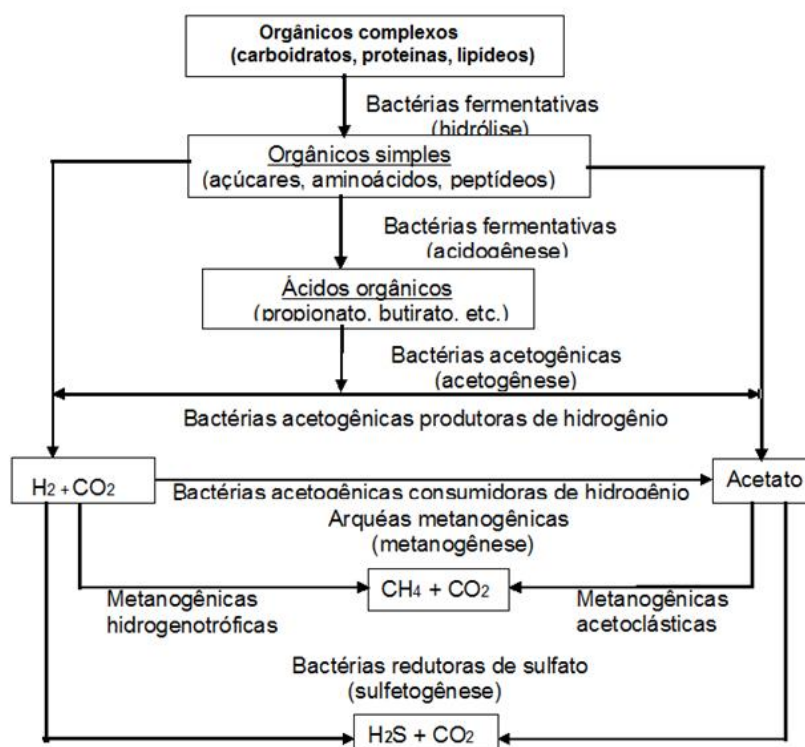
A disposição de vinhaça em fontes hídricas causa sérios desastres ecológicos, com morte da fauna aquática, desabastecimento de água, proliferação de insetos, doenças de veiculação hídrica e desorganização de economias locais que dependem de pesca (PINTO, 1999), transformando essas fontes impróprias para qualquer uso (GLÓRIA, 1975).



A biodigestão anaeróbia é uma das alternativas de tratamento da vinhaça, com retorno econômico da produção de biogás para uso na cogeração de energia e de calor, e da biomassa digerida como biofertilizante, substituto dos adubos químicos convencionais (GRANATO, 2003; CHERNICHARO, 2007).

Para Chernicharo, (2007) os diversos grupos de microrganismos atuam conjuntamente nos processos metabólicos da digestão anaeróbia, como as bactérias fermentativas acidogênicas convertendo, por hidrólise e fermentação, compostos orgânicos complexos (carboidratos, lipídios, proteínas). As bactérias acetogênicas degradam compostos orgânicos intermediários (propionato e butirato) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. As arqueias metanogênicas convertem o acetato e o hidrogênio em metano e dióxido de carbono, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacteriana finalizando o processo, como representado na Figura 1

Fig. 1 - Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia da vinhaça



Fonte: Adaptado de Chernicharo (2007)

Assim, contribui para diminuição de contaminação e emissão de gases do aquecimento global, recicla os nutrientes e mantém a produtividade do solo em níveis adequados de nutrientes, fechando o ciclo de carbono (SOUZA, 2011). É uma ação que oferece condições às usinas de se tornarem autossuficientes em energia e comercializarem o excedente para as concessionárias, contribuindo para a sustentabilidade ambiental (BLEY JUNIOR *et al.*, 2009).

O processo de biodigestão anaeróbia diminui a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) em 95% e 88% respectivamente, com rendimento de 13 m³ de



biogás por m³ de vinhaça, com teor de 50 a 75% de metano (CH₄), 30 a 45% de dióxido de carbono (CO₂) e 5% de outros gases, além da produção de biofertilizante (ALMANÇA, 1994; FREIRE; VITALI, 1995 e CORTEZ, 2000).

A biodigestão anaeróbia é uma operação realizada em biodigestor, que é uma estrutura de alvenaria, de concreto ou PVC, com formas e tamanhos variados, dependendo da disponibilidade de área e da finalidade a que se pretende utilizá-los. Os modelos mais comuns são os indianos, chineses, canadenses ou marinha e o RALFA (Reator Anaeróbio de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente), também denominado de UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) (LUCAS JUNIOR, 1987; von SPERLING, 1997; FRANÇA JUNIOR, 2008).

Pela biodigestão anaeróbia da matéria orgânica afluyente em biodigestores obtém-se um balanço de massa de 2 a 4% de biogás, com 45 a 75% de metano (CH₄), 25 a 50% de dióxido de carbono (CO₂) e de 5% de outros gases. A biomassa efluente digerida, que constitui o biofertilizante, é de 96 a 98%, com 7 a 25% de fibras e 75 a 93% de água, que pode passar por processo de separação de fases ou ser aplicada diretamente no solo, com retorno para o canavial, pelo processo de fertirrigação, através de bombeamento direto da lagoa de decantação (LUCAS JUNIOR., 1987).

Para produzir biogás pela digestão anaeróbia recomendam-se manter nos biodigestores uma biomassa adaptada à temperatura, pH e alcalinidade, nutrientes e capacidade de assimilação de cargas tóxicas, e com elevada atividade microbológica, notadamente das arqueas metanogênicas. A maior produção de biogás ocorre em temperatura na faixa mesofílica (20°C a 45°C) e com o pH entre 6 e 8, que são os dois parâmetros principais limitantes da atividade microbológica para degradação da matéria orgânica na biodigestão (PINTO, 1999).

Adotando-se uma eficiência de remoção de 80%, pela digestão anaeróbia, em 1 m³ de álcool produzido remove 400 kg de DQO pela estequiometria da Equação 1 (REGO e HERNÁNDEZ, 2006):



Pela Equação 1 verifica-se que 40 gramas de DQO por litro de vinhaça (4:1), correspondem a 10 gramas de metano (CH₄) ou 14 litros, considerando-se a densidade do metano de 0,716 gL⁻¹. Devido à característica orgânica da vinhaça, consegue-se produzir de 7,8 a 8,5 litros de CH₄ e 4,5 a 5,2 litros de CO₂ de 1 litro de vinhaça (van HAANDEL, 2000).

O biogás obtido a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça é composto de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), gás amônia (NH₃), nitrogênio gasoso (N₂), óxido nitroso (N₂O), sulfeto de hidrogênio (H₂S), H₂O, dióxido de enxofre (SO₂), e outros gases em menores proporções, com

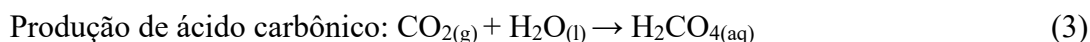


predominância do primeiro, que são os mesmos gases de efeito estufa (GEE), com ação distinta sobre as consequências climáticas (KONESWARAN; NIERENBERG, 2008), descritos na sequência.

CH₄ – é o principal gás presente no biogás, na ordem de 50 a 80%, com alto poder de queima, ou seja, quanto maior a sua pureza maior o seu poder calorífico (PC). Assim, ele pode ser utilizado para produção de energia elétrica, combustível veicular, em motores de combustão interna (ciclo Otto), aquecedor de água, secagem de grãos, aquecimento de granjas, cocção, iluminação, tratamento de chorume de estação de tratamento de esgoto (ETE), em geladeiras, chuveiros, chocadeiras e em outros usos (GRANATO, 2003; SOUZA *et al.*, 2005). Porém, com poder de aquecimento global (PAG) de 23 vezes ao CO₂ equivalente (CO₂-eq). Ou de 25 vezes ao CO₂-eq, com tempo de permanência na atmosfera de 100 anos (EPA, 2013).

O CH₄ e outros gases contribuem com 33% para o balanço de energia incidente e da energia emergente da terra, denominado de forçamento radioativo da atmosfera (FRA), responsável pelo potencial de aquecimento global (PAG) da atmosfera (ROBERTSON, 2004).

CO₂ - O carbono ao sofrer a combustão, reage com oxigênio e produz CO₂. Este, por sua vez, reage com a água e forma o ácido carbônico, um dos principais formadores da chuva ácida, segundo as Equações 2 e 3 (MEHTA, 2010):



O CO₂ é o gás responsável por mais da metade do potencial de aquecimento global do planeta, juntamente com outros gases que provocam o mesmo efeito, mas, com maiores intensidades, expressas em toneladas equivalentes de CO₂ (tCO₂eq) (CORDARO *et al.*, 2010). Ele está presente no biogás na ordem de 25 a 45%, porém, quanto maior os seus teores, juntamente com a H₂O, absorvem mais energia contida no biogás e diminui o poder calorífico do CH₄ (SOUZA *et al.*, 2005; SILVA, 2009; FREIRE *et al.*, 2009). Ele contribui com 49% do FRA, enquanto que o ozônio troposférico (O₃) e o carbono negro (CN) são responsáveis por mais de 18% (ROBERTSON, 2004).

CN - O carbono negro (CN) é formado pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa, e pode ser emitido tanto de forma antropogênica quanto natural, com a ocorrência de fuligem em motores a diesel, a etanol, fogões, fogueiras e incêndios florestais. Quando o CN absorve e libera na atmosfera a radiação solar, há aquecimento do planeta e pode continuar na atmosfera por vários dias ou semanas (ROBERTSON, 2004; CONTI; HOLTBERG, 2011).

Pelo processo aeróbico de nitrificação, em solos secos, as bactérias nitrificantes quimiossintéticas, principalmente as Nitrosomonas e Nitrosococcus oxidam a amônia (NH₃) em nitrito (NO₂⁻), segundo a reação $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$. A bactéria Nitrobacter oxida o NO₂⁻,



formando nitrato (NO_3^-), liberando energia, segundo a reação $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$, que é a forma pela qual quase todo o nitrogênio circula do solo para as raízes e a partir daí é novamente reduzido a NH_3 (MEHTA, 2010; DAVIDSON; SCHIMEL, 1995; JANTALIA *et al.*, 2006; CASTRO; HUBER, 2012; GALLO; BASSOS, 2013).

Pelo processo da desnitrificação, em solos alagados, as bactérias *Pseudomonas denitrificans* convertem os NO_3^- em N_2O , NO e N_2 , utilizando o carbono orgânico como fonte redutora e os Nox como aceptores de elétrons, em condições anaeróbicas, segundo a reação $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, os quais voltam para a atmosfera, fechando o ciclo do nitrogênio (DAVIDSON; SCHIMEL, 1995; JANTALIA *et al.*, 2006; CASTRO; HUBER, 2012; GALLO; BASSOS, 2013).

N_2O - O óxido nitroso (N_2O) é resultado das atividades agrícolas com a adubação nitrogenada na agricultura e a decomposição da matéria orgânica (ROBERTSON, 2004), que além de ser gás de efeito estufa (GEE), tem efeito regulador sobre a camada de ozônio (O_3). Quando a concentração desse gás duplica na atmosfera, diminui em 10% essa camada, favorecendo um aumento de 20% na entrada da radiação ultravioleta, causando incidência de câncer de pele e outros problemas de saúde pública (MADARI *et al.*, 2007).

O óxido nitroso (N_2O) tem potencial de aquecimento global (PAG) do planeta de 310 vezes maior do que o $\text{CO}_2\text{-eq}$, com tempo de permanência na atmosfera de 114 anos. Este gás com o CH_4 e outros halocarbonos são responsáveis por 33% do forçamento radioativo da atmosfera (FRA). Na atmosfera o N_2O reage com a água da chuva, formando o ácido nítrico (HNO_2) e o ácido nitroso (HNO_3), que ao longo do tempo pode causar impacto ambiental, segundo as Equações 4 e 5 (EPA, 2013; BUTLER; MONTZKA, 2014; ROBERTSON, 2004):



O óxido nítrico (NO_2) é formado pelas reações entre o nitrogênio gasoso (N_2) e oxigênio (O_2) na atmosfera. Eles conseguem a energia de ativação para a reação pelos raios de tempestades, ou pelas reações que ocorrem em motores à explosão de automóveis, quando o NO_2 é eliminado pelos canos de escapamentos de veículos (CONTI; HOLTBERG, 2011; DAVIDSON; SCHIMEL, 1995; JANTALIA *et al.*, 2006).

O excesso de NO_3^- pode causar (GALLO; BASSOS, 2013):

1. Eutrofização de águas, com excessivo crescimento de plantas e algas.
2. Metehemoglobinemia infantil ou animal. O NO_3^- ingerido é transformado em NO_2^- durante o processo de digestão. Este NO_2^- ao chegar na corrente sanguínea oxida a hemoglobina, formando a metehemoglobina, bloqueando o transporte de O_2 .



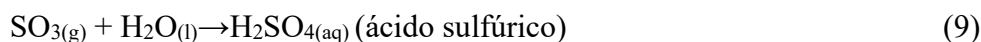
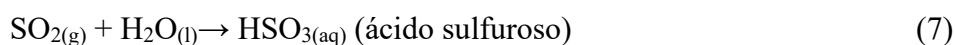
3. Formação de nitrosaminas, compostos carcinogênico, mutagênicos e teratogênicos, isto é, podem causar câncer, mutações e anomalias e algumas vezes mortes de fetos. A sua formação requer a presença de um segunda amina e nitrato, e a reação é de simples condensação. Esta reação pode ser conduzida por reações enzimáticas de microrganismos ou pelo processo não enzimático pela presença de matéria orgânica do solo.

H₂S - A presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S) na ordem de 0,3 a 2%, pode causar corrosão em máquinas e caldeiras, diminui o rendimento e a vida útil dos equipamentos, o que justifica a purificação com a remoção desses inconvenientes (WILKIE *et al.*, 2000).

A exposição do ser humano a uma situação branda ao sulfeto de hidrogênio (H₂S), geralmente causa irritação nos olhos, na pele e nariz, garganta e pulmões, tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, sensação de secura, dor no peito, falta de ar, gastrite, dor de cabeça e danos neurológicos. Com exposição prolongada pode causar coma imediato com ou sem convulsão e até a morte com a paralização dos pulmões (PRICE; CHEREMISINOFF, 1981).

SO₂ - O dióxido de enxofre (SO₂) origina-se da decomposição de restos vegetais e animais e de erupções vulcânicas. O enxofre é um elemento contido nos combustíveis fósseis, como o carvão mineral usado em indústrias, e os derivados do petróleo usados em automóveis, principalmente o óleo diesel. Assim, quando esses combustíveis entram em combustão produzem grandes quantidades de enxofre na forma de seus óxidos (FRANÇA JUNIOR, 2008; FRARE *et al.*, 2009; SILVA, 2009; BUTLER; MONTZKA, 2014).

Os óxidos de enxofre (SO_x) reagem com a água, formando ácidos fortes. A reação de SO₃ com a água da chuva forma o ácido sulfúrico (H₂SO₄), considerado o principal componente da chuva ácida, segundo as Equações de 6 a 9: (MEHTA, 2010).



O SO₂ em contato com a umidade transforma em trióxido de enxofre (SO₃) e passa imediatamente a ácido sulfúrico (H₂SO₄) formando chuva ácida na atmosfera (FRARE *et al.*, 2009; BUTLER; MONTZKA, 2014).

Os principais ácidos formadores da chuva ácida são os óxidos de nitrogênio (NO_x), de enxofre (SO_x) e o CO₂ em contato com a água da atmosfera (MEHTA, 2010)

Para fazer uso seguro do biogás é necessário purificar o metano (CH₄), etapa que consiste na retirada de CO₂ e H₂O, que absorvem parte de energia contida no biogás e diminui o poder calorífico



do metano (CH₄); e do sulfeto de hidrogênio (H₂S) que é extremamente corrosivo e letal para o ser humano (SOUZA *et al.*, 2005; SILVA, 2009; FRARE *et al.*, 2009).

A remoção de gases pelo processo da absorção com reação química, baseia-se na transferência de um componente de uma mistura gasosa para um líquido absorvente, devido à solubilidade entre ambos e à diferença de concentração (SOUZA *et al.*, 2005; SILVA, 2009; FRARE *et al.*, 2009).

Os processos empregados para purificar o biogás dependem da finalidade a que ele se destina e, principalmente, para evitar danos de corrosão nos equipamentos, problemas de saúde e para aumentar o poder calorífico do CH₄, com a eliminação do H₂S, CO₂, H₂O e outros gases (SILVA, 2009). Os processos mais empregados para este fim são purificação por membrana Water Scrubbing (WS), Pressure Swing Adsorption (PSA) e Separação do sulfeto de hidrogênio por óxido de ferro.

A purificação do biogás pelo processo de membranas ocorre por diferença de pressão parcial entre os componentes do biogás, em que alguns deles podem ser transportados através de uma membrana muito fina (<1mm), de acordo com a afinidade de cada um deles a permeabilidade do material da membrana, enquanto outros ficam retidos. Uma membrana polimérica de acetato-celulose, como exemplo, é de 20 a 60 vezes mais permeável para o CO₂ e H₂S do que para o CH₄, com pressão requerida de 25 a 40 bar (SILVA, 2009).

O método de purificação do CH₄ Water Scrubbing (WS) trabalha com água pressurizada como absorvente e pouca infraestrutura e com baixo custo. O biogás é comprimido e entra na coluna de absorção no sentido ascendente e a água no sentido descendente. A absorção é contra corrente e assim o CO₂ e o H₂S são dissolvidos na água pelas reações $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{SO}_2$ formando o ácido carbônico e o dióxido de enxofre e o hidrogênio gasoso, que são recolhidos no fundo da torre de absorção (FDET, 2006).

O método de Variação de Pressão de Adsorção (PSA) separa determinados componentes de uma mistura de gases sob pressão, segundo as características moleculares e a capacidade de serem captados pelos materiais de adsorção. Os materiais de adsorção são utilizados como filtro molecular a altas pressões, como carvão ativado, sílica gel, alumina, e outros, que selecionam apenas algumas moléculas do gás (EUT, 2008). Este sistema é constituído de quatro colunas de adsorção onde ficam retidos nesta coluna o CO₂, O₂, H₂O, H₂S e N₂, fazendo com que o CH₄ sai das colunas com mais de 97% de pureza (EUT, 2008). O processo é realizado da seguinte forma: antes da coluna saturar-se completamente dos gases indesejáveis, a fase de adsorção é parada e é passada para outra coluna de adsorção que já tenha sido restabelecida para permitir o contínuo funcionamento. A regeneração da coluna é feita por despressurização até à pressão atmosférica e depois até próximo do vácuo. Os gases que saem das colunas de adsorção nesta fase contêm grandes quantidades de CH₄, que depois de reciclado, passa novamente para o purificador de biogás.



A remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) do biogás por óxido de ferro (Fe_2O_3) consiste em passar o biogás por uma torre encapsulada com Fe_2O_3 e aparas de madeira. O gás entra pela base da torre e conforme vai circulando ele perde o H_2S que fica retido ao reagir com o Fe_2O_3 através da reação $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Esse é possivelmente o processo mais simples e barato de purificação do CH_4 (PRATI, 2010).

Para recuperar o óxido de ferro (Fe_2O_3) e o enxofre (S) basta expor ao oxigênio, como apresentado pela reação química da Equação 10:



Para o cálculo da geração de energia do biogás é necessário determinar a eficiência do sistema, que depende da tecnologia utilizada na conversão do biogás. Consideram-se três diferentes tecnologias: turbinas, microturbinas a gás e motores de combustão interna de ciclo Otto (MOREIRA *et al.*, 2006; COSTA, 2006).

Da energia contida na cana-de-açúcar para produção de etanol 38% é convertida em álcool, 50% no bagaço e 12% na vinhaça (van HAANDEL, 2000).

Considerando-se que 1 m^3 de vinhaça produzida a partir de uma tonelada de cana-de-açúcar moída, após passar pelo processo de biodigestão anaeróbia, apresenta 7,2 kg de metano (CH_4) (COSTA, 2006; SOUZA *et al.*, 2007). Ou ainda, outra indicação (van HAANDEL, 2000; CHERNICHARO, 2007) é a de considerar a massa do CH_4 em relação a 1 m^3 de álcool produzido equivalente a 100 kg em 12 m^3 de vinhaça, o que corresponde a 8 gramas de $\text{CH}_4 \text{ m}^{-3}$ de vinhaça.

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

A produção de energia elétrica do biogás de vinhaça pode ser determinada baseando-se na produção de etanol obtido transformado em quilos de metano pela biodigestão anaeróbia e este em kWh de energia (PECORA *et al.*, 2008)

Outra recomendação para a determinação de energia do biogás é baseando-se na quantidade de toneladas de cana-de-açúcar moída em um ano de referência, considerando-se o teor de CH_4 em metros cúbicos, em cada tonelada moída, e finalmente em kWh de energia (SOUZA, 2007).

A geração de energia do biogás da vinhaça produzida do etanol da cana-de-açúcar moída em 2013, equivalente a 352,32 bilhões de litros, pela digestão anaeróbia poderiam gerar 2.818.560.000 kg de CH_4 por ano, baseando-se na recomendação de 8 gramas de CH_4 por litro de vinhaça (van



HAANDEL, 2000), suficientes para gerar energia elétrica na ordem de $3,912 \times 10^{10}$ kWhano⁻¹, considerando-se, ainda, 13,88 kWhkg⁻¹ de CH₄ (LIMA, 2005). Esta energia é suficiente para atender uma população de 65.203.688 pessoas, considerando-se um consumo médio de 50 kWhpessoa⁻¹mês⁻¹ (ANEEL, 2002), se ela for localizada.

O total de cana-de-açúcar moída em 2013, correspondente a 659,8 milhões de toneladas, considerando-se 7,2 kg de metano por tonelada moída, gerariam 4.750.560.000 kg de CH₄ (SOUZA *et al.*, 2007). Considerando-se, ainda, que em 1 kg de CH₄ equivale a 13,88 kWh (LIMA, 2005), o CH₄ produzido pela digestão anaeróbia da vinhaça corresponde a $6,59 \times 10^{10}$ kWhano⁻¹ ou 5.494.814.400 kWhmês⁻¹ suficientes para atender uma população de 109.896.288 pessoas, estimando-se em 50 kWhmês⁻¹pessoa⁻¹ (ANEEL, 2002).

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

O poder calorífico (PC) é classificado como poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar à pressão constante e com todos os produtos da combustão retornando à temperatura e pressão iniciais dos reagentes, onde toda a água formada pela reação encontra-se na forma líquida, enquanto que no PCI toda a água formada pela reação encontra-se na forma gasosa (ABNT, 2008).

O PCS do CH₄ é igual a 15,40 kWhkg⁻¹ enquanto que o PCI é de 13,88 kWhkg⁻¹ com a combustão do CH₄ pela reação $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{energia}$, que do ponto de vista energético, os 16,04 kg de CH₄ geram o PCI de 222,64 kWh e 247,02 kWh de PCS (LIMA, 2005).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O substrato usado neste trabalho, constituído de vinhaça e esterco bovino como inoculante nos teores de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, com volume total de 20 litros, é biodegradado em cinco biodigestores de PVC (R1, R2, R3, R4 e R5), modelo indiano, em batelada, baseando-se em modelo já desenvolvido (ORRICO JUNIOR *et al.*, 2011), para avaliar qual dos teores de inoculante em cada um deles produz mais biogás e com maior teor de metano (CH₄).

Cada conjunto de biodigestor é constituído por um “selo d’água” de 400 mm, um fermentador de 200 mm, conectado ao primeiro através de uma torneira para retirada do biofertilizante efluente do processo, e de um gasômetro de 300 mm de diâmetro que flutua entre os dois.

O gasômetro é constituído de um cap de vedação, e nesse cap há um tubo de entrada do substrato, de 1 polegada de diâmetro, de uma torneira de $\frac{3}{4}$ de polegada para coleta e transporte de



biogás até aos filtros de purificação, por meio de mangueira; há, também, uma torneira de 5 mm de diâmetro para coleta de biogás, através de bag coletora, para análises físico-químicas, como mostram as figuras 2, 3, 4 e 5 a seguir.

Fig.2^a - Conj.selo d'água, fermentador(b) e gasômetro



Fig.3 - Conj. biodigestores



Fig.4 - Biodigestores p/coleta de gases



Fonte: Autores.

Fig.5 - Coleta de biogás nos biodigestores e nos filtros com bolsa Bag para análises



Fonte: Autores.

A temperatura interna em cada biodigestor é mantida em 35 °C (± 2 °C), por meio de um Datalogger. Na correção do pH da vinhaça foi usado o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), também conhecido como barrilha, na ordem de 10 gL⁻¹, suficiente para elevar o pH de 3,1 para próximo da neutralidade, criando condições favoráveis para o desenvolvimento dos microrganismos decompositores da matéria orgânica (CAMPOS, 1997; CHERNICHARO, 2007; WILKINSON, 2011).

A produção de biogás é medida diariamente através de régua graduada com a elevação do gasômetro.

As coletas do biogás para análises físico-químicas foram feitas com bolsas coletoras (bag) na saída dos biodigestores e na saída dos filtros, todas as vezes em que os gasômetros atingirem a sua capacidade máxima de armazenamento, que é de 67 litros.

Os cinco filtros alternativos foram encapsulados, em 1/3 médio, com limalha de ferro (F1), palha de aço (F2), Bombril (F3), carvão vegetal (F4) e água pressurizada (F5), em tubo de PVC com 150 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento, com o gás entrando pela parte inferior do filtro, passando pelo material filtrante e coletado na parte superior, através de saída coletoras de 5 mm de diâmetro, conforme a Figura 5b.

As análises de massa seca (MS, ST e SV) do substrato foram realizadas no Laboratório de Zootecnia e Nutrição Animal (LZNA), e os resultados contidos nas Tabelas 2 e 3, segundo as recomendações contidas na ABNT/NBR 10664 de abril de 1989.

As análises de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) foram realizadas no Laboratório de Catálises Heterogêneas, no aparelho analisador de gases Engezer, no Departamento de Química. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de enxofre (SO_2) foram analisados no sensor eletrostático Tempest, e o óxido nitroso (N_2O) no espectrômetro fotoacústico no Laboratório de Física, todos da Universidade Estadual do Norte Fluminense (ENF).

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo adotando os procedimentos do Standard Methods 5220-D (Chemical Oxygen Demand – Closed Refluxed, Colorimetric Method) (APHA, 2012)

O biofertilizante foi analisado no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, da UENF adotando a metodologia de digestão sulfúrica para nitrogênio (método de Nessler com leitura no $\lambda = 480\text{nm}$) e digestão nítrica mais peridrol para os demais nutrientes com determinação executada pelo ICPE-9000.

O delineamento experimental utilizado neste trabalho foi inteiramente casualizado com quatro repetições em esquema fatorial 2×5 , em que os tratamentos representaram a combinação de 2 substratos (vinhaça e esterco bovino) e 5 dosagens (5%; 10%; 15%; 20%; 25%) em condições anaeróbia, totalizando 10 tratamentos.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e de correlação. Inicialmente as variâncias dos tratamentos foram avaliadas quanto a sua homogeneidade pelo teste de Duncan e correlações pelo teste de Pearson.

Os resultados de campo e de laboratório foram analisados estatisticamente pelo programa SAEG. Também foram feitas pelo mesmo programa as análises de variâncias, para verificação da homogeneidade, além do teste de comparação de médias onde se adotou o de TUCKEY, ao nível de 5% de probabilidade.

Os caracteres avaliados foram referentes a produção diária e final de biogás em cada biodigestor e a porcentagem de metano para avaliação da eficiência em produção. Foi avaliado, também, o poder de purificação do metano pelos filtros alternativos, com relação a retenção de CO_2 , H_2S , SO_2 , N_2O e outros gases.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas referentes a DQO da matéria orgânica do substrato *in natura* da destilaria de álcool, equivalentes a 100.261 mgL⁻¹, após a biodegradação revelou uma redução para 5.853 mgL⁻¹, correspondendo a 94% de eficiência, e o pH foi elevado para 8,75, segundo a Tabela 3.

A concentração de DQO do substrato, segundo dados da literatura, corresponde a uma energia equivalente a 0,33 kWh por litro de vinhaça.

Tabela 1–Variação da DQO e pH da vinhaça *in natura* e biodigerida de uma destilaria de etanol

Parâmetro	Unidade	Valores	Variação
DQO	mgL ⁻¹	100.261	5.853
pH	-	3,82	8,75

Os resultados médios da massa seca (MS), referentes a sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), DQO e pH das amostras coletadas na Destilaria de cachaça Dois Irmãos estão contidos na Tabela 2, com a respectiva legenda.

Fonte: Autores.

Tabela 2 - Composição em massa seca média das amostras coletadas na Destilaria Dois Irmãos(*) com esterco.

	Vin(mgL ⁻¹)	pH	R1(mgL ⁻¹)	R2(mgL ⁻¹)	R3(mgL ⁻¹)	R4 (mgL ⁻¹)	R5 (mgL ⁻¹)
ST	15.552		13.961	30.515	48.284	34.684	24.254
STF	2.593		7.498	6.627	12.186	5.294	2.684
STV	12.959		6.464	23.889	36.098	29.390	21.571
DQO	22.214	3,1	-	-	-	-	-

Legenda: Vin=100% vinhaça; R1=95% vin+5% esterco; R2=90% vin+10% esterco; R3=85% vin+ 15% esterco; R4=80% vin+20% esterco; R5=75% vin+25% esterco. ST=sólidos totais; STF=sólidos totais fixos; STV = sólidos totais voláteis; DQO =demanda química de oxigênio.(*) Foram realizadas três coletas de vinhaça nessa destilaria, em data de 03/04/13; 01/08/13; 05/02/14. As coletas foram realizadas diretamente no tanque de armazenamento da vinhaça no momento da descarga, com uma temperatura média de 90°C, sempre no mesmo horário. (*) Destilaria Dois Irmãos Ltda (Barril de Ouro), localizada em Itapemirim, ES.

Fonte: Autores.

Na Tabela 3 estão contidos a composição média da massa seca (MS), da DQO e pH da amostra de substrato coletado na destilaria de álcool Canabrava, Campos dos Goytacazes, RJ.

Tabela 3 – Composição em massa seca, DQO e pH da amostra coletada na Usina Canabrava de destilaria de etanol(*) com esterco

	Vin(mgL ⁻¹)	pH	R1(mgL ⁻¹)	R2(mgL ⁻¹)	R3(mgL ⁻¹)	R4(mgL ⁻¹)	R5(mgL ⁻¹)
ST	8.543		21.431	25.557	29.610	25.570	29.441
STF	1.079		10.141	4.093	6.563	3.988	4.613
STV	7.464		11.290	21.464	23.047	21.582	24.828
DQO	100.261	3,82					

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

Fonte: Autores.

Os resultados revelaram que a eficiência de purificação do óxido de enxofre (SO₂) ocorreu no filtro de limalha de ferro (F1=98,72%), bombril (F3=98,18%), carvão vegetal (F4=97,25%), palha de aço (F2=94,37%) e água (F5=76,6%). A eficiência de purificação para o sulfeto de hidrogênio (H₂S) ocorreu, em ordem decrescente, nos filtros F4 (98,53%), F3 (98,06%), F1 (96,10%), F2 (91,94%) e F5



(80,86%), como apresentados na Tabela 2. O teor de N_2O variou na passagem pelos filtros combinando, principalmente, com o CH_4 reduzindo este a CO_2 , H_2O e N_2 . A produção de CH_4 variou em ordem decrescente na sequência dos biodigestores R4, R1, R2, R3 e R5, segundo os resultados constantes nas Tabela 4, 5 e na Figura 6.

Tabela 4 – Teores de SO_2 e H_2S do biogás dos biodigestores e remoção dos filtros

Biodigestores	(ppmV)	(ppmV)	Filtros	(ppmV)	(ppmV)	Remoção (%)	
	SO_2	H_2S		SO_2	H_2S	SO_2	H_2S
R1	1723	475	F1	22	18,5	98,72	96,10
R2	1230	475,5	F2	69,3	38,3	94,37	91,94
R3	1281,5	480	F3	23,3	9,3	98,18	98,06
R4	737,5	477	F4	20,3	7,0	97,25	98,53
R5	656	486	F5	153,5	93,0	76,6	80,86

Fonte: Autores.

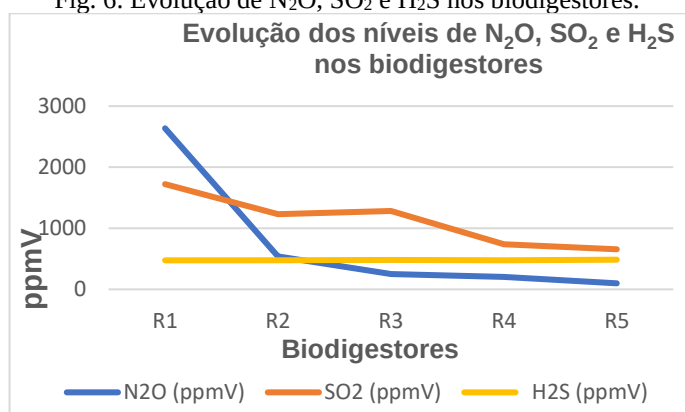
Tabela 5 – Produção de metano nos cinco biodigestores.

Amostra	Teores de CH_4 (%)							
R1	40	47	49	58	60	64	65	67
R2	30	40	47	51	51	59	63	65
R3	28	32	38	42	46	48	50	53
R4	43	48	54	59	65	65	66	68
R5	31	35	43	47	52	56	59	60

Fonte: Autores.

A evolução dos níveis de N_2O , SO_2 e H_2S com a biodigestão anaeróbia da vinhaça ocorre de maneira bem acentuada, em ordem decrescente, do biodigestor com maior conteúdo de vinhaça (biodigestor R1) para o que tem maior teor de esterco (biodigestor R5) para o N_2O , de maneira menos acentuada para o SO_2 e sem variação para o H_2S , como ilustrado na Figura 6.

Fig. 6. Evolução de N_2O , SO_2 e H_2S nos biodigestores.



Fonte: Autores.

As maiores taxas de remoção de SO_2 ocorreram no filtro de limalha de ferro (F1) por adsorção, enquanto que a remoção do H_2S ocorreu no filtro de carvão vegetal (F4) por absorção. Porém, recomenda-se fazer mais ensaios com estes contaminantes do biogás nos mesmos materiais filtrantes, pois deveria ocorrer o contrário, ou seja, maior remoção do H_2S no filtro F1 por adsorção do que no



filtro F4, pois a reação do H_2S com Fe_2O_3 no F1 é imediata, como a Equação $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Isto não ocorre com H_2S ao passar pelo filtro F4.

4 CONCLUSÃO

A remoção do H_2S pelo filtro F5 (água pressurizada), apesar de ser o de menor eficiência, é de custo operacional menor pois não precisa de reposição de material filtrante periodicamente, como ocorre nos outros processos de remoção de contaminantes do biogás, sendo o recomendado para pequenas agroindústrias, principalmente de cachaça.

O maior teor de CH_4 ocorreu no biodigestor R4 (com 20% de inoculante) igual a 68%.

Segundo a fórmula de Dulong para combustíveis gasosos, o poder calorífico inferior (PCI) é calculado pela fórmula:

$$\text{PCI} = 3050.\text{CO} + 2580.\text{H}_2 + 8530.\text{CH}_4 + 13500.\text{C}_2\text{H}_2 + 14050.\text{C}_2\text{H}_4, \text{ onde:}$$

PCI = poder calorífico inferior (kcal/Nm^3);

CO = monóxido de carbono, é um produto da combustão incompleta ($\text{Nm}^3\text{CO/Nm}^3$ combustível) (JOSÉ, 2004);

H_2 = faz parte da água de constituição (Nm^3 hidrogênio/ Nm^3 combustível);

CH_4 = teor de metano na constituição do biogás ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{Nm}^3$ combustível);

C_2H_2 = teor de etino (Nm^3 etino/ Nm^3 combustível);

C_2H_4 = teor de eteno (Nm^3 eteno/ Nm^3 combustível).

Devido a predominância do CH_4 na constituição do biogás e os outros elementos da fórmula do PCI apresentarem com baixos teores ou não detectados (ND), a fórmula acima fica: $\text{PCI} = 8.530 \times \text{CH}_4$ (kcal/Nm^3).

Assim, para o teor de CH_4 produzido no biodigestor R4, equivalente a 68%, o PCI é igual a $8.530 \times 0,68$: $\text{PCI} = 5.800 \text{ kcal/Nm}^3$. Convertendo este valor em energia elétrica equivale a 6,75 kWh.

Os filtros alternativos utilizados neste trabalho não foram eficientes na remoção de óxido nitroso (N_2O), ocorrendo a combinação deste gás com outros elementos presentes no biogás, reduzindo a CO_2 , H_2O e N_2 . Entretanto, recomenda-se estudos para o isolamento desse gás do biogás, com intuito de evitar a sua emissão para atmosfera como gás de altíssimo potencial de aquecimento global.

A recomendação para o uso do óxido nitroso (N_2O) na medicina é como anestésico, com características farmacodinâmicas em associação com anestésicos venosos ou inalatórios (DUARTE *et al.*, 2012).

Porém, o N_2O causa aumento da frequência respiratória, e de maneira isolada causa aumento da pressão intracraniana e do fluxo sanguíneo cerebral (BRUNTON *et al.*, 2012).

Com a eficiência de 94% de biodegradação da vinhaça de destilarias para produção de biogás, o biofertilizante efluente do processo pode ser aplicado no solo sem causar problema de contaminação,



devido ao seu pH básico próximo a 7,5, teores médios de 1,5 a 2% de N, 1,0 a 1,5% de P, 0,5 a 1,0% de K e de micronutrientes, sendo assim, um adubo orgânico indicado para a correção de solos (OLIVER *et al.*, 2008; GRANATO, 2003)

A DQO da matéria orgânica da vinhaça da destilaria de etanol, equivalente a $100.261 \text{ mgL}^{-1}\text{O}_2$, tem um poder de poluição de cinco vezes mais do que a vinhaça da produção de cachaça, que tem a DQO média de 22.214 mgL^{-1} . Assim, conclui-se, em tese, que a DQO de destilaria de etanol tem um poder de produção de gás metano muito superior ao da destilaria de cachaça, porém, é importante a atenção dada aos dois tipos de coprodutos no que se refere a sua destinação, pois são todos poluentes se descartados no meio ambiente sem tratamento (GLORIA, 1975; PINTO, 1999)



REFERÊNCIAS

1. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2002) Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 199 p. Brasília, DF.
2. Almança, R. A. (1994) Avaliação do uso da vinhaça da cana-de-açúcar na geração de energia elétrica: Estudo de caso. Dissertação (Mestrado em Programa Interunidades em Energia). 144p. Instituto de Física. Escola Politécnica. Faculdade de Economia e Administração. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – NBR 15213 (2008) Gás Natural e outros combustíveis gasosos. Cálculo do poder calorífico, densidade absoluta, densidade relativa e índice de Wobbe a partir da composição. 44 p. Rio de Janeiro, RJ.
4. Bley Junior, C.; Libânio, J. C.; Galinkin, M.; Oliveira, M.M. (2009). Agroenergia da Biomassa Residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais. 2ª ed. revisada. Tecnopolitik editora. 140p. Fozes do Iguaçu/Brasília, PR/DF.
5. Brunton, L. L.; Chabner, B. A.; Knollmann, B. C. (2012) As Bases Farmacológicas da Terapêutica de Goodman e Gilman. 12ª ed. Mc Graw Hill, p. 547. Porto Alegre, RS.
6. Butler, J. H; Montzka, S. A. (2014) The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI). National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Departamento de Comércio. Boulder, USA. 10 p.
7. Cabello, P. E., Scognamiglio, F. P., Terán, F. J. C. (2009) Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. Engenharia Ambiental. v. 6, n.1, p. 321-338. Presidente Prudente, SP.
8. Campos, A.T. de. (1997) Análise da viabilidade da reciclagem de dejetos de bovinos com tratamento biológico, em sistema intensivo de produção de leite. Tese (Doutorado em Agronomia/Engenharia na Agricultura). 141p. Faculdade de Ciências Agrônômicas. Universidade Estadual Paulista. Botucatu, SP.
9. Castro, P; Huber, M. E. (2012) Biologia Marinha. 8ª edição. Editora Artmed (McGraw Hill). 460p. Porto Alegre, RS.
10. Chernicharo, C. A. de L. (2007) Reatores Anaeróbios. In: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 2ª Ed. v. 5. 379 p. UFMG, Belo Horizonte, MG.
11. Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG, 2012) Alternativas Energéticas: uma Visão Cemig. 373 p. Belo Horizonte, MG.
12. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014). Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar. 4º Levantamento. p.1-14. Brasília, DF. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acessado em 22/11/2014.
13. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012). Dióxido de enxofre. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. 3 p. São Paulo, SP.
14. Conti, J.; Holtberg, P. (2011) Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2009, 86 p. U. S. Energy Information Administration. Department of Energy. Washington, DC 20585



15. Cordaro, V. M.; Totti, P.; Pecora, V. (2010) Manual para Aproveitamento de Biogás. Vol. 1. Aterros Sanitários. ICLEI: Governos Locais para a Sustentabilidade. Secretaria para América Latina e Caribe (LACS). 82 p. São Paulo, SP.
16. Costa, D. F. da. (2006) Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás do Tratamento de Esgoto. Dissertação (Mestrado em Energia). 194 p. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
17. Davidson, E. A; Schimel, J. P. (1995) Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide and methane. In: P.A. Matson and R. L. Harris (Eds.) Biogênic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water. p. 327-357. Oxford, Blackweell Science
18. Diniz, K. M. (2010) Subsídios para a Gestão dos Planos de Aplicação de Vinhaça (PAV): um estudo de caso da região de Piracicaba. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). 104p. Escola de Economia de São Paulo. FGV. São Paulo, SP.
19. Eindhoven University of Technology (EUT, 2008). Disponível em: <<http://www.tue.nl/en>> Acessado em 23/11/2014.
20. Elia Neto, A; Nakahodo, T. (1995) Caracterização físico-química da vinhaça. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar. 26 p. Piracicaba, SP.
21. Envrironmetal Protection Agency (EPA, 2013). Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources. Office of Atmospheric Programs. Pensylvania Ave. Washington, USA. DC 20460.
22. Flotech Driving Energy Technology (FDET,2006) FlotechGreenlane–Biogás Upgrading. Disponível em: <<http://www.flotech.com/biogás.htm>>. Acessado em 28/11/2014.
23. França Junior, A.T. de. (2008) Análise do Aproveitamento Energético do Biogás Produzido numa Estação de Tratamento de Esgoto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 147p. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, SP.
24. Frare, L. M.; Gimenes, M. L.; Pereira, N. C. (2009) Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v.14 n.2, p.167-172. Maringá, PR.
25. Freire, W. J., Cortez, L. A. B. (2000) Vinhaça de cana-de-açúcar. 203p. Editora Agropecuária. Guaíba, PR.]
26. Gallo, L. A.; Bassos, L. C. (2013) Metabolismo do Nitrogênio e Ciclo do Nitrogênio.67p. Disponível em: <<http://docentes.esalq.usp.br/luagallo/nitrogenio.htm>> Acessado em 28/11/2014.
27. Gloria, N. A. (1975) Utilização agrícola da vinhaça. Brasil Açucareiro. v. 86, n.5, p. 11-17. Rio de Janeiro, RJ.
28. Granato, E. F. (2003) Geração de Energia através da Biodigestão Anaeróbia da vinhaça. 139p. Dissertação (Mestrado). Engenharia Industrial. Universidade Estadual Paulista. Bauru, SP.
29. Haloua, F.; Ponsard, J-N.; Lartigue, G.; Hay, B.; Villermaux, C.; Foulon, E.; Zaréa, M. (2012) Thermal behaviour modelling of a reference calorimeter for natural gas. International Journal of Thermal Sciences 55. 40-47. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ijts> Acessado em 25/11/2014.



30. Jantalia, C. P.; Zotarelli, L.; Santos, H. P.; Torres, E.; Urquiaga, S.; Boddey, R. M.; Alves, B. J. R. (2006) Busca da Mitigação da Produção de Óxido Nitroso em Sistemas Agrícolas: Avaliação de Práticas Usadas na Produção de Grãos do Sul do País. In: Alves, B. J. R.; Urquiaga, S.; Aita, C.; Boddey, R. M.; Jantalia, C. P.; Camargo, F.A.O. em Manejo dos Sistemas Agrícolas: Impacto no Sequestro de Carbono e nas Emissões de GEE. Genese. p. 81-108. Porto Alegre, RS.
31. José, H. J. (2004) Combustão e Combustíveis: Apostila de Química Tecnológica Geral. 73 p. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, SC.
32. Koneswaran, G.; Nierenberg, D. (2008) Global Farm Animal Production and Global Warming: Impacting and Mitigating Climate Change. Environmental Health Perspectives. 2008. v.116. 578-582. Rockville Pike, Bethesda MD, 20894. USA.
33. Laime, E.M.O.; Fernandes, P.D.; Oliveira, D.C. de S.; Freire, E.de A. (2011) Possibilidades Tecnológicas para a Destinação da Vinhaça: uma revisão. Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas. V.5. n.3. 14 p. Campina Grande, PB.
34. Lima, A. G. G. (2005) Curso de Geração de Energia Elétrica. Geração Térmica. Poder Calorífico. Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Disponível em: <<http://www.sntoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>> Acessado em 21/11/2014.
35. Lucas Jr, J. (1987) Estudo comparativo de biodigestores modelo Indiano e Chinês. 114 f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura). Faculdade de Ciências Agrárias. Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP.
36. Luz, P.H. de C. (2005) Novas tecnologias no uso da Vinhaça e alguns Aspectos Legais. II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-açúcar. 53p. Faculdade de Zootecnia e Engenharia Agrônômica (FZEA/USP). Pirassununga, SP.
37. Madari, B.E.; Costa, A. R. da.; Jantalia, C.P.; Machado, P.L.O. de A.; Cunha, M. B.da.; Martins, D.R.; Santos, J.H.G.dos.; Alves, B.J.R. (2007) Fator de Emissão de Oxído Nitroso (N₂O) para a Fertilização com N na Cultura do Fejoeiro Comum Irrigado no Cerrado. Comunicado Técnico 144. 4 p. Embrapa, Goiás, GO.
38. Mehta, P. (2010) Science behind Acid Rain: Analysis of Its Impacts and Advantages on Life and Heritage Structures. 10 p. 123 a 132. South Asian Journal of Tourism and Heritage. Vol. 3, n. 2. Jodhpur, India.
39. Moreira, J. R.; Coelho, S. T.; Velázquez, S. M. S. G.; Silva, O. C.; Pecora, V.; Abreu, F. C. (2006) Sewage biogas, Production and Electric Energy Generation. In: Rio Oil e Gas Expo and Conference. IBP. p. 1489. Rio de Janeiro, RJ.
40. Oliver, A. de P. M.; Souza Neto, A. de A.; Quadros, D. G. de; Valadares, R. E. (2008). Manual de Treinamento em Biodigestão – Energia e Desenvolvimento. 23p. 2ª ed. Instituto Winrock Internacional, Salvador, BA.
41. Orrico Junior, M. A. P.; Orrico, A. C. A.; Lucas Junior, J. (2011) Produção Animal e o meio Ambiente: uma Comparação entre Potencial de Emissão de Metano dos dejetos e a quantidade de alimento produzido. Revista Engenharia Agrícola. v. 31, n. 2, p 339-410. Jaboticabal, SP.
42. Pecora, V.; Figueiredo, N. J. V.; Velázquez, S. M. S. G.; Coelho, S. T. (2008). Potencial de Geração de Energia Elétrica e Iluminação a Gás por meio do aproveitamento de Biogás Proveniente de Aterro Sanitário. 7 p. Universidade de São Paulo, SP.



43. Pinto, C. P. (1999) Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos). 145p. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.
44. Prati, L. (2010) Geração de Energia Elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores. Monografia em Engenharia Elétrica. 82 p. Universidade Federal do Paraná. Paraná, PR.
45. Price, E. C.; Cheremisinoff, P. N. (1981) Biogas: Production and Utilization. 152 p. New Jersey Institute of Technology. Ann Arbor Science Publishers, Inc. New Jersey, USA.
46. Rego, E. E., Hernández, F. D. M. (2006) Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, econômicos e ambientais de uma opção. Encontro de Energia no Meio Rural. 9 p.
47. Robertson, G. P. (2004) Abatement of Nitrous Oxide, Methane, and the Other Non-CO₂ Greenhouse Gases: The Need for a Systems Approach. Pages 493-506 in C. B. Field and M. R. Raupach, ed. The Global Carbon Cycle. Island Press, 8p. Washington, DC, USA.
48. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2008). Panorama Atual do Mercado de Cachaça Artesanal. Estudos de Mercado SEBRAE/ESPM. 42p. Brasília, DF.
49. Silva, C. A. B. V. (2009) Limpeza e Purificação de Biogás. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). 103 f. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Portugal, Port.
50. Silva, M. A. S. da.; Griebeler, N. P.; Borges, L. C. (2007) Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. V.11, n.1, p.108–114. DEAg/UFCG. Campina Grande, PB.
51. Souza, C.F.; Ferreira, W. P. M.; Lucas Junior, J. de. (2005) Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: considerações sobre a partida. Revista de Engenharia Agrícola, vol. 25, nº 2. p.530-539, Jaboticabal, SP.
52. Souza, F. A. F. (2011) Adaptação de lodo sanitário e industrial ao tratamento do vinhoto. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Centro de Ciências e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.
53. Souza, M. R.; Oliveria, A. A.; Tomé, F. B.; Moreira, F. R. V.; Angelis, L. M. de; Pizetta, E.; Koza, S.; Portofe, L.; Veronezzi, G.; Vendranini, P. M.; Manzano, L. F.; Camargo, M. (2007) Relatório: TR8. Geração de Eletricidade a partir de biomassa e biogás. 75p. São Paulo, SP. Disponível em: <<http://www.saneamento.sp.gov.br/noticias/set07/TR8%20Relat%C3%B3rio%20-%20Minuta.pdf>>. Acessado em 27/11/2014.
54. van Haandel, A. (2000) Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 7p. Rio Grande do Sul, RS.
55. Vitali, V.M. (1995) Cultivo de fungo do gênero aspergillus em vinhaça da produção de etanol a partir do caldo da cana e de resíduos cítricos. Dissertação (Mestrado). 100 p. Instituto de Biociências. Universidade Paulista Júlio de Mesquita. Rio Claro, SP.
56. von Sperling, M. (1997) Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados. UFMG/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 196 p. Belo Horizonte, MG.



57. Wilkie, A. C.; Riedesel, K. J.; Owens, J. M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass & Bioenergy*. p.63–102. Soil and Water Science Department, PO Box 110960. 40 p. University of Florida, Gainesville, FL, USA.
58. Wilkinson, A. (2011). Anaerobic Digestion of Corn Ethanol Thin Stillage for Biogas Production in Batch and by Down-flow Fixed Film Reator. Dissertation (Master of Applied Science in Environmental Engineering). 163 f. Ottawa-Carleton Institute for Environmental Engineering. Department of Civil Engineering. University of Ottawa. Canada.

