

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS**  
**CÂMUPUS DE BOTUCATU**

**POTENCIAL ENERGÉTICO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO**  
**SUBSTRATO EM REATOR UASB**

**FERNANDO COLEN**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu,  
para obtenção do título de Doutor em Agronomia -  
Área de Concentração em Energia na Agricultura.

**BOTUCATU – SP**  
**Maio – 2003**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS**  
**CÂMUPUS DE BOTUCATU**

**POTENCIAL ENERGÉTICO DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO**  
**SUBSTRATO EM REATOR UASB**

**FERNANDO COLEN**  
**(Engenheiro Agrícola)**

**PROF. DR. ANTENOR PASQUAL**  
**(Orientador)**

Tese apresentada à Faculdade de Ciências  
Agronômicas da UNESP – Câmpus de Botucatu,  
para obtenção do título de Doutor em Agronomia -  
Área de Concentração em Energia na Agricultura.

**BOTUCATU – SP**  
**Maio – 2003**

*À minha Mãe Deijanira Pereira Colen e a meus irmãos: Pedro, Paulo, Edna  
Péricles, Pericélio, Glória, Gastão Jr, Kátia e Marcos, e aos sobrinhos e  
cunhados pelo incentivo, amor e cuidados dispensados em todos os momentos.  
A meu Pai, Gastão Colen e a meu Irmão Petrônio Colen, com saudades.*

## **DEDICO**

### *A Deus*

*“Não digas, pois no teu coração: a minha força e poder do meu braço me  
adquiriram estas riquezas.*

*Antes, te lembrarás do Senhor, teu Deus, porque é Ele o que te dá força para  
adquirires riquezas”...*

*Deuteronômio 8:17-18a.*

*Soli Deo Gloria!*

*À minha esposa Keila e a minha filha  
Rebeca, com muito Amor e carinho.*

## **OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde, disposição, orientação e oportunidade concedida para realizar este trabalho.

À Faculdade de Ciências Agrônômicas (UNESP) – Botucatu, pela permissão concedida para concluir o Doutorado.

Ao professor Dr. Antenor Pasqual pela orientação, amizade e conhecimentos compartilhados ao longo destes anos.

Aos professores Dr. Carlos Roberto Rúbio vice-chefe do Instituto de Biociências da UNESP – Botucatu e Dra. Maria José Queiroz de Freitas Neves, pelo empréstimo de equipamentos.

Ao professor Dr. Jorge de Lucas Júnior da UNESP/Jaboticabal pela análise do biogás e exame da tese.

Ao Professor Dr. Augusto Ferreira da Eira pelos equipamentos emprestados e sugestões de trabalho.

Ao Professor Dr. Valdemar Venturini, pelos materiais bibliográficos cedidos.

Ao Professor Dr. Arioaldo de Oliveira Florentino pela avaliação do projeto em nível de qualificação e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Cláudio Milton Montenegro Campos pelas diversas sugestões e correção do trabalho.

À Profa. Dra. Assunta Maria Marques da Silva pela correção da tese e materiais bibliográficos cedidos.

Ao Prof. Dr. Nilson Augusto Villa Nova pelos conhecimentos compartilhados.

Aos funcionários do Departamento de Recursos Naturais (Ciências Ambientais): Selma, Valdomiro, Isaura, Sílvia, Antônio, Dona Maria, e em especial ao técnico em laboratório Aparecido Pires de Campos (CIDO), pela amizade e auxílio para realizar este trabalho.

Aos funcionários do setor de produção vegetal das fazendas da Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP/Botucatu: Mário de Oliveira Munhoz (supervisor de setores), Marcos José Gonçalves (supervisor de seção), Carmo Fioravante (Seu Nelo –

tratorista), Paulo Roberto Freire , Antônio Benedito Delbone e João Campos Filho (auxiliares de campo). Agradeço também ao Prof. Dr. Sílvio Bicudo supervisor das fazendas.

A Tadeu Antônio Fernandes da Silva (Almoxarife) pela compra de materiais e a Benedito Tomé Franco, técnico em Agropecuária da Unesp pelo empréstimo do engenho de cana.

Ao supervisor de setores da Faculdade de Médica Veterinária e Zootecnia Luiz Carlos Fioravante, por ceder a cana utilizada no experimento.

Às funcionárias da seção de pós-graduação da UNESP: Marilena, Jaqueline, Marlene e Kátia, pelas informações e serviços prestados sempre com cordialidade.

Aos funcionários da Companhia de Bebidas das Américas S/A, Aurélio e Mateus pelo lodo cedido para o experimento.

Ao Chefe da área de silvicultura da Duratex, Marcos Antônio Protti e ao chefe de manutenção da Duratex, Vantuir Pereira Júnior pelas informações técnicas cedidas.

Aos colegas de pós-graduação que nos ajudaram nesta empreitada, e que homenageio na pessoa do colega e Prof. Dr. Osmar de Carvalho Bueno e Isabel Takitane.

Aos funcionários da biblioteca: Denise, Nilson, Cida, Ermete, Marli, Solange, Helen, Célia, Joel, Rita, Maria Inês, Luiz, Dirce, Mirian, Vanessa, Maria do Carmo e Neuza, que sempre nos atendeu de modo cordial e profissional.

Aos amigos fraternos em Cristo Jesus, pelas orações e apoio.

## 1 RESUMO

O estudo do potencial energético do caldo de cana-de-açúcar foi conduzido em laboratório, num reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB) de volume total de 9,72 litros e volume útil de 7,78 litros. A temperatura de funcionamento do reator foi de  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

A cana utilizada no experimento era cortada uma vez por semana, moída e armazenada em geladeira à temperatura de  $4^{\circ}\text{C}$  pelo mesmo período.

O substrato ou afluente foi caracterizado como o caldo de cana fermentado naturalmente (azedado) por 24 horas, no qual eram acrescentados bicarbonato de sódio, uréia e fosfato diácido de potássio para correção do pH e das relações carbono/nitrogênio e carbono/fósforo, respectivamente, o pH do afluente ficou fixado na faixa de 6,00 a 6,60.

O inóculo utilizado no estudo foi cedido por uma cervejaria e o reator recebeu 4,5 litros de lodo granulado.

Os parâmetros analisados foram: demanda química de oxigênio, sólidos totais e voláteis, alcalinidade total, acidez volátil, pH, composição química do caldo, açúcar redutor e redutor total, volume e composição do biogás.

Na partida do reator colocou-se o lodo e completou-se o volume restante com uma solução de água destilada e caldo de cana com uma DQO aproximada de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e esperou-se 48 horas; após este período começou-se a bombear 5 mL diariamente até que se chegou a um volume de 510 mL por dia, distribuídos em três períodos: primeiro das 12:00 às 12:30 horas; segundo das 18:00 às 18:30 horas e o terceiro das 00:00 às 00:30 horas, sendo que para isto utilizou-se um temporizador.

Os tempos de retenção hidráulica utilizados foram de 20, 18,78 e 15,30 dias.

Para o TRH de 20 dias, trabalhando com valores médios, a DQO afluyente foi de  $260304 \text{ mg.L}^{-1}$ , a eficiência atingiu 93,47%. O valor da DQO efluente foi de  $16991,40 \text{ mg.L}^{-1}$ . A redução de sólidos totais e voláteis foi de 83,96% e 88,43% respectivamente. A produtividade de biogás alcançou  $0,560 \text{ L de biogás.g}^{-1}$  de DQO removida. Nestas condições o volume de biogás foi de  $136,33 \text{ m}^3$  de biogás. $\text{m}^{-3}$  de caldo, sendo a sua composição média de 72,43% de metano.

Para o TRH de 18,78 dias, a DQO afluyente foi de  $272779 \text{ mg.L}^{-1}$ , a eficiência atingiu 96,84%. O valor da DQO efluente foi de  $8612 \text{ mg.L}^{-1}$ . A redução de sólidos totais e voláteis foi de 83,01% e 90,21% respectivamente. A produtividade de biogás alcançou  $0,558 \text{ L de biogás.g}^{-1}$  de DQO removida. Nestas condições o volume de biogás foi de  $147,42 \text{ m}^3$  de biogás. $\text{m}^{-3}$  de caldo, sendo a sua composição média de 72,91% de metano.

Quando o reator foi operado a 15,30 dias de tempo de retenção hidráulica os valores caíram substancialmente, sendo que a eficiência em redução de DQO ficou em 71,49%. Na redução de sólidos totais e voláteis a eficiência foi de 68,41% e 68,72% respectivamente. A produtividade de biogás chegou a  $0,546 \text{ L de biogás.g}^{-1}$  de DQO removida. O volume de biogás foi de  $103,58 \text{ m}^3$  de biogás. $\text{m}^{-3}$  de caldo, sendo a sua composição média de 63,30% de metano.

No estudo do potencial energético tomou-se como base o TRH de 18,78 dias e a quantidade de energia produzida foi de 2767,82 MJ (661,21 Mcal), por tonelada de cana processada. Esse valor foi extrapolado para unidade de área (ha), sendo 69,50

toneladas por hectare, e é de 192,36 GJ (45,95 Gcal) por hectare, e quando comparado com a produção de álcool etílico anidro, o biogás obteve uma eficiência 35,33% maior que a do etanol. Quando o valor energético do biogás foi somado ao do bagaço da cana que é utilizado como energia para destilação do etanol, o output de energia subiu para 4738,30 MJ.t<sup>-1</sup> de cana processada, contra 2045,27 MJ.t<sup>-1</sup> do etanol, desconsiderando o input do bagaço na destilação. O acréscimo passou para 131,67%.

## SUGAR CANE JUICE ENERGETIC POTENCIAL AS SUBSTRATE IN UASB REACTOR.

Botucatu, 2003. 85p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: FERNANDO COLEN

Adviser: ANTENOR PASQUAL

## 2 SUMMARY

The studies on the sugar cane juice energetic potential were carried out in an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) of 9,72 liters of total volume and 7,78 liters of useful volume, in a laboratory. The reactor functioning temperature was  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

The sugar cane used in the experiment was cut once a week, ground and stored in refrigerator at a temperature of  $4^{\circ}\text{C}$  for the same period.

The substrate or affluent was characterized as sugar cane juice naturally fermented (soured) for 24 hours, to which was added sodium bicarbonate, urea and potassium phosphate to correct pH and carbon/nitrogen and carbon/phosphorus relations respectively; the pH of the affluent was set in a range of 6,00 to 6,60.

The inoculum used in the study was provided by a brewery and the reactor received 4,5 liters of granulated sludge.

The analyzed parameters were: chemical oxygen demand, total and volatile solids, total alkalinity, volatile acidity, pH, sugar cane juice chemical composition, reductor sugar and total reductor, biogas volume and composition.

When starting-up the reactor, the sludge was placed and the remaining volume was completed with a solution of distilled water and sugar cane juice with an approximate COD of  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  and a pause of 48 hours was made, after that period, 5 ml of the solution started being pumped on a daily basis until it reached a volume of 510 ml a day, distributed along three periods: first, from 12:00 to 12:30, second from 18:00 to 18:30 and third from 00:00 to 00:30, having a timer been used for that.

The hydraulic retention time used were 20, 18,78 and 15,30 days.

For the HRT of 20 days, working with average values, the affluent COD was of 260304 mg.L<sup>-1</sup>, the efficiency reached 93,47% of average. The value of the effluent COD was of 16991,40 mg.L<sup>-1</sup>.

The total and volatile solids reduction was of 83,96% and 88,43% respectively. The biogas productivity reached 0,560 L of biogas.g<sup>-1</sup> of removed COD. Under these conditions the biogas volume was of 136,33 m<sup>3</sup> of biogas.m<sup>-3</sup> of juice, its average composition being of 72,43% of methane.

For the HRT of 18,78 days, the affluent COD was of 272779 mg.L<sup>-1</sup>, the efficiency reached 96,84%. The effluent COD value was of 8612 mg.L<sup>-1</sup>. The total and volatile solids reduction was of 83,01% and 90,21% respectively. The biogas productivity reached 0,558 L of biogas.g<sup>-1</sup> of removed COD. Under these conditions, the biogas volume was of 147,42 m<sup>3</sup> of biogas.m<sup>-3</sup> of juice, its average composition being of 72,91% of methane.

When the reactor was operated at 15,30 days of HRT the values decreased substantially, the efficiency in COD reduction being of 71,49%. For total and volatile solids reduction, the efficiency was of 68,41% and 68,72% respectively. The biogas productivity reached 0,549 L of biogas.g<sup>-1</sup> of removed COD. The biogas volume was 103,58 m<sup>3</sup> of biogas.m<sup>-3</sup> of juice, its average composition being of 63,30% of methane.

The study of the energetic potential was based on the HRT of 18,78 days and the produced energy amount was 2767,82 MJ (661,21 Mcal) per ton of processed sugar cane. That value was extrapolated into area unit (ha), and the production is 69,5 ton per hectare, and it is 192,36 GJ (45,95 Gcal) per hectare, and when compared to the production of anhydrous ethylic alcohol, biogas obtained an efficiency 35,33% higher than ethanol. When the biogas energetic value was added to sugar cane bagasse which is used as energy for ethanol destilation, the energy output increased to 4738,30 MJ.t<sup>-1</sup> of processed sugar cane, versus 2045,27 MJ.t<sup>-1</sup> of ethanol, not considering the bagasse input in the destilation. The addition now went up to 131,67%.

---

Keywords: sugar cane juice, energetic potential, UASB reactor, *Saccharum sp.*

### 3 INTRODUÇÃO

A digestão anaeróbia ganhou maior destaque no Brasil como forma produtora de energia a partir de 1970, com a primeira grande crise mundial do petróleo, onde o preço deste produto ficou muito elevado para o consumo, na época.

Outra distinção se deveu às vantagens no tratamento de resíduos, pois através da estabilização da matéria orgânica carbonácea, é produzida energia como produto final na forma de biogás.

Devido às constantes crises no setor petrolífero e as suas conseqüências danosas ao meio ambiente e à economia, fica cada vez mais imperativo o uso de fontes renováveis de energia e que poluam cada vez menos, evitando esses contratempos.

Mesmo com as vantagens mencionadas anteriormente, o uso da digestão anaeróbia ficou relegado ao tratamento dos resíduos, como alternativa para a redução da poluição do ambiente, principalmente das águas superficiais. O biogás produzido simplesmente era queimado, sem um aproveitamento adequado, devido ao pequeno volume gerado em relação à demanda necessária para substituir as outras fontes fornecedoras de energia.

Procurando destacar e justificar essas vantagens, e minorar tais problemas, no presente trabalho estudou-se o uso do caldo de cana-de-açúcar, que é altamente concentrado em açúcares e nutrientes, proporcionando um substrato para reatores anaeróbios, com isso, pode-se retirar carbono de uma fonte altamente concentrada e produzir metano em quantidades mais elevadas.

Desta forma, o conceito de carga poluidora, na forma carbonácea ganha uma nova conotação, não como um agente poluidor e sim como uma fonte energética potencial.

A finalidade do presente trabalho foi estudar o potencial energético do caldo de cana-de-açúcar, quando utilizado como substrato em reatores anaeróbios de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB).

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 O substrato - Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum sp*) é uma gramínea cultivada em todo território brasileiro, e é uma cultura de grande importância econômica para mundo e em especial para o Brasil.

Originária da Ásia é muito cultivada em países tropicais e subtropicais, sendo o seu colmo rico em sacarose. Com a cana podem-se alimentar animais e produzir açúcar para o consumo humano; também se pode produzir álcool e aguardente, além de uma infinidade de produtos.

O álcool produzido é utilizado na frota de veículos automotores movidos por este combustível, além de poder ser também misturado à gasolina, contribuindo para uma menor poluição.

A versatilidade no emprego da cana-de-açúcar, reforça a sua importância estratégica podendo substituir, mesmo que em parte, as demandas energéticas exigidas.

O Brasil produziu no ano de 2001 aproximadamente 340 milhões de toneladas de cana, com uma produtividade média de 69,5 toneladas por hectare. Estes dados para o estado de São Paulo ficam em 190 milhões de toneladas para uma produtividade média de 77,41 toneladas por hectare cultivado. Além da elevada produção e produtividade desta cultura no Brasil, o seu potencial de expansão é muito grande, haja vista a demanda energética em nosso país. A área cultivada da cana no Brasil foi da ordem de 4,90 milhões de hectares no ano de 2001, e a nossa capacidade em expandir essas fronteiras agrícolas é grande (CANADE-AÇÚCAR, 2002).

O resultado da moagem da cana é conhecido como caldo absoluto que é definido como a diferença entre o peso do colmo e o bagaço (DELGADO & DELGADO, 1999).

O processo de extração do caldo e/ou sacarose, consiste em submeter os colmos de cana-de-açúcar a uma ação mecânica, no sentido de romper as suas células, quando da maturação da cana (AQUARONE, 2001). Este estágio de maturação é considerado ideal quando o brix, que é entendido como sendo a porcentagem, em peso, de sólidos solúveis aparentes existentes numa solução de sacarose pura (DELGADO & DELGADO, 1999), for igual ou superior a 18º Brix, o teor de sacarose for igual ou superior a 15% e a contribuição com açúcares redutores (glicose, frutose) forem inferiores a 1,0%, apresentando ainda um pH variando de 5,2 a 6,8 (LIMA et al., 2001).

O teor de sacarose contido no caldo é de fundamental importância, pois ele é um indicativo da quantidade de carbono contida no líquido, e como consequência, uma produtividade de etanol, açúcar, etc, maior.

O rendimento médio de caldo produzido pela moagem varia em função de um conjunto de fatores, podendo-se destacar o teor de fibra da cana, assim como da moenda utilizada para extração (PAYNE, 1989). Estes valores oscilam desde 500 litros por tonelada de cana processada (DELGADO & DELGADO, 1999), até 1000 litros de caldo, sendo uma boa média de 850 litros (LIMA et al., 2001; PENIDO FILHO, 1981).

Fazendo-se uma comparação na evolução do rendimento de etanol produzido pela cana, Prates (1980), apud Carioca & Arora (1984), relata que o rendimento médio àquela época era de 66 litros de etanol por tonelada de cana processada, e aquele

mesmo autor projetava 77 litros para um futuro muito próximo. A justificativa para o baixo rendimento foi atribuída, segundo o autor, às mesmas razões mencionadas por Payne (1989).

Macedo (2000), mostrando que estas previsões tinham sido ultrapassadas, descreveu a melhoria daquela situação, demonstrando que para o período de 1985 a 1996 houve um incremento de produtividade da cana e extensão do ciclo produtivo, otimização do setor de transportes, mecanização da colheita e um aumento na conversão industrial de 73 para 85 litros de etanol por tonelada de cana processada.

A partir destas considerações percebe-se a importância da operação de extração do caldo e/ou sacarose da cana, pois o rendimento de caldo por tonelada de cana refletirá diretamente no rendimento do produto obtido com o caldo (açúcar, etanol, biogás, etc), considerando as condições de sacarose e produtividade por área plantada, iguais.

Como consequência da extração do caldo tem-se o bagaço da cana que é aproveitado na destilação do álcool. Benar (1991) apud Gonçalves (2000) afirma que na moagem de uma tonelada de cana obtém-se 360 kg de bagaço com 50% de umidade. Ainda segundo este autor a umidade final do bagaço para queima encontra-se entre 5 e 20%.

Na indústria os valores mais típicos são de 240 a 300 kg de bagaço, quando a percentagem de fibra encontra-se entre 11% e 14% respectivamente e são gastos aproximadamente 2,6 kg de bagaço para cada litro de álcool destilado.

Eid et al (1998) citado por Nagaoka (2002) afirmam que para produzir 1 Mwh de energia, através da cogeração, são necessárias 6,5 toneladas de bagaço.

## **4.2 Aspectos energéticos**

Um dos fatores utilizados para retratar o grau de desenvolvimento de um povo diz respeito ao consumo “per capta” de energia. Este consumo pode indicar que estas pessoas possuem muitos automóveis, eletrodomésticos, alimentam-se mais e melhor, etc.

Leite (1997) mostra esta situação muito bem, propondo o Quadro 1, onde estão relacionados blocos de nações e a energia consumida pelos mesmos, estando as unidades dispostas em milhões de tEP (tonelada equivalente de petróleo) e percentualmente.

Quadro 1: Consumo de energia e população (1990).

| Regiões                         | Energia (milhões de tEP) | Energia (%) | População (milhões de hab.) | População (%) |
|---------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|---------------|
| OECD                            | 4.112                    | 50          | 852                         | 16            |
| Ex-URSS, Europa central e leste | 1.724                    | 20          | 413                         | 8             |
| Nações em desenvolvimento       | 2.459                    | 30          | 4.005                       | 76            |
| Totais mundiais                 | 8.295                    | 100         | 5.270                       | 100           |

Fonte: Leite, 1997. (OECD - Nações desenvolvidas de economia de mercado).

O Quadro 1 denota de forma explícita a desigualdade sócio-econômica mundial, e corrobora com a realidade de miséria observada mundialmente, onde 16% da população consome 50% de toda energia utilizada, enquanto os outros 84% da população utiliza os 50% da energia restante.

Tomando-se as observações relatadas nos parágrafos anteriores e relembrando o conceito clássico da física de que energia corresponde à capacidade de realizar trabalho, pode-se inferir daí que esta energia foi transformada em bens e serviços que têm um valor monetário agregado a ele, que esta gerando riquezas, que por sua vez permite a compra ou produção de mais energia, catalisando um ciclo virtuoso de produção aos países desenvolvidos.

Para realizar trabalho a energia contida em um combustível é quantificada na forma de poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). O poder calorífico é expresso na unidade Joule (J) (GIECK, 1975) e seus múltiplos, entretanto, por razões práticas e até históricas, outra unidade existente, a caloria (cal) cuja relação é 1 cal para 4,186 J (RAMALHO Jr et al., 1982) é também demonstrado nos trabalhos científicos. A energia é comumente expressa em poder calorífico ou calor de combustão, consistindo na relação entre a quantidade de calor liberado pela combustão (ou queima) e a unidade de massa (ou volume) de uma substância (VIEIRA, 1991). Uma outra nomenclatura utilizada para informar a quantidade de energia é a entalpia, que é definida como o conteúdo global de calor de um sistema ou de calor liberado numa reação química. (BUENO et al., 1978).

Taylor (1971) registra que o poder calorífico superior (PCS) também conhecido como maior calor de combustão é obtido através da queima de uma massa conhecida com excesso de oxigênio, em um recipiente a volume constante, chamado de bomba calorimétrica. A quantidade de oxigênio excede a estequiométrica necessária, a fim de que todo o carbono se transforme em  $\text{CO}_2$ , todo hidrogênio em  $\text{H}_2\text{O}$  e todo o enxofre em  $\text{SO}_2$ , etc. Iniciando com o calorímetro e seus componentes numa temperatura conhecida, a mistura entra em ignição, após a qual a bomba e seu conteúdo são resfriados para a temperatura inicial que usualmente, é baixa o bastante para que a maior parte da água nos produtos se condensem. O calor desprendido no processo ( $Q_e$ ) é igual à energia interna da mistura combustível-oxigênio acima da referência de energia Zero do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  na temperatura da experiência. Para determinar o calor da combustão, usa-se a seguinte Equação 1.

$$Q_{ch} = \frac{1}{M_f} \left[ Q_e + \frac{V}{J} (p_2 - p_1) \right] \quad (1)$$

Onde:

$Q_{ch}$  – maior calor de combustão do combustível;

$M_f$  – massa de combustível usada;

$Q_e$  – calor desprendido durante a experiência;

$V$  – volume do recipiente;

$J$  – coeficiente de Joule ( $426,9 \text{ kgm.kcal}^{-1}$  para unidade métrica).

$p_1$  – pressão na bomba antes da combustão;

$p_2$  – pressão na bomba após a combustão;

Outra medida, conhecida como o menor calor de combustão ou poder calorífico inferior do combustível é calculada pela equação 2.

$$Q_c = Q_{ch} + \frac{M_v \cdot H_v}{M_f} \quad (2)$$

Onde:

$M_v$  – massa do vapor d'água nos produtos da combustão;

$H_v$  – entalpia da unidade de massa de água líquida na temperatura da experiência, com base no vapor d'água. Como  $H_v$  é um valor negativo,  $Q_c$  é menor do que  $Q_{ch}$ .

Em suma pode-se afirmar que o poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de calor transferida com a água presente nos produtos de combustão no estado líquido, enquanto o poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de calor transferida com a água presente nos produtos de combustão no estado de vapor (WYLEN et al., 1995).

De um modo geral a energia é classificada como primária e secundária. A primária diz respeito aos produtos energéticos providos pela natureza na sua forma direta, como o petróleo, gás natural, carvão mineral, resíduos vegetais e animais, energia solar, eólica, etc; a energia secundária são os produtos energéticos resultantes dos diferentes centros de transformação que têm como destino os diversos setores de consumo e eventualmente outro centro de transformação. Exemplos de energias secundárias são: óleo diesel, óleo combustível, gasolina, GLP, querosene, eletricidade, carvão vegetal, álcool etílico (anidro e hidratado), etc (BRASIL, 2002). Esta classificação decorre da necessidade de separar as diferentes formas de obtenção de energia.

No caso específico do caldo de cana-de-açúcar como fonte para obtenção de álcool, alimentos, biogás, pode-se facilmente enquadrar o mesmo como uma fonte primária de energia, que de acordo com Brasil (2002), tem o seu poder calorífico inferior de 2511,60 kJ.kg<sup>-1</sup> (600 kcal.kg<sup>-1</sup>). Já o álcool anidro e o hidratado, classificados como energia secundária tem o seu poder calórico inferior de 28255,50 kJ.kg<sup>-1</sup> (6750 kcal.kg<sup>-1</sup>) e 26371,80 kJ .kg<sup>-1</sup> (6300 kcal.kg<sup>-1</sup>), respectivamente. Ainda de acordo com Brasil (2002), o poder calorífico inferior da gasolina automotiva, óleo diesel, óleo combustível e gás liquefeito de petróleo (GLP) é, 44162,30 kJ.kg<sup>-1</sup> (10550 kcal.kg<sup>-1</sup>), 43325,10 kJ.kg<sup>-1</sup> (10350 kcal.kg<sup>-1</sup>), 40604,20 kJ.kg<sup>-1</sup> (9700 kcal.kg<sup>-1</sup>) e 47301,80 kJ.kg<sup>-1</sup> (11300 kcal.kg<sup>-1</sup>) respectivamente.

Neste sentido o poder calorífico inferior para o biogás deve levar em consideração a composição do mesmo. De acordo com DEDINI CODISTIL (s.d), o poder calorífico inferior para o biogás com a composição de 70% de metano é de  $5900 \text{ kcal.m}^{-3}$ . Hernández (1965) trabalhando com ábaco com entradas de percentagem  $\text{CO}_2$ , carbono e hidrogênio, traz também o poder calorífico quando se combina tais concentrações. Walsh et al., (1989) fornece um ábaco onde estes valores podem ser encontrados, levando em consideração não só o dióxido de carbono, mas também o vapor d'água e Avellar (2001) afirma que este valor é  $6200 \text{ kcal.m}^{-3}$  quando o biogás tem 74,28% de metano.

A energia da cana como de todo vegetal é o resultado da interação da absorção da radiação solar, nutriente do solo e da água, e da atmosfera pelos vegetais, fazendo a conversão destes componentes em energia química através da fotossíntese, Whatley (1982) e Kendrick (1981), obtendo uma energia primária da biomassa. A Figura 1 traz um esquema de formação da energia primária na forma vegetal.

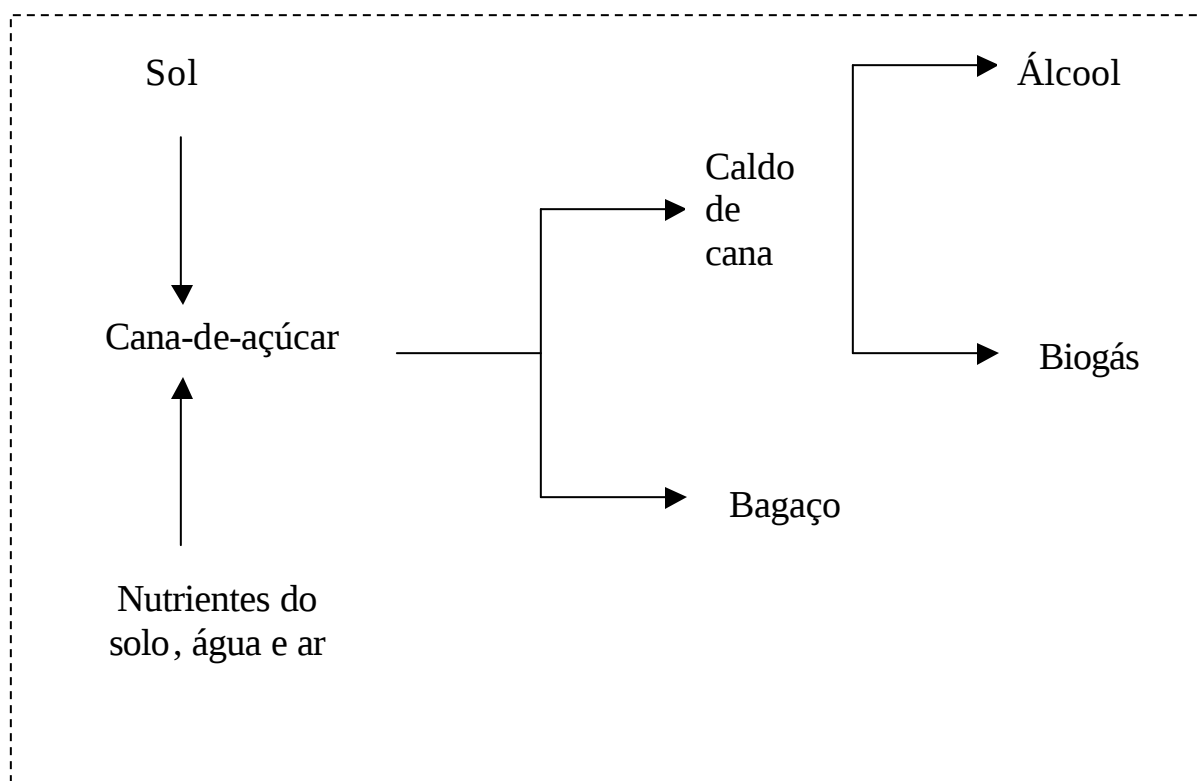


Figura 1: Caminhamento do processo fotossintético e opções de usos da cana-de-açúcar.

Tomando-se este enfoque e reportando-se à primeira lei da termodinâmica que diz que em qualquer processo a energia não é criada nem destruída, mas sim transformada ou conservada (ODUM, 1988), percebe-se daí que a variação da energia interna é a diferença entre a energia fornecida ao sistema como calor ou a luz, e a energia removida do sistema como trabalho realizado no ambiente. A aplicação desta lei pode ser percebida, por exemplo, numa reação química exotérmica, quando as moléculas transferem energia interna e o meio externo adquire calor e trabalho.

Neste sentido um balanço energético contempla uma contabilização das entradas (Input) e saídas (output) de energias, sendo melhor este balanço a medida em que a relação output/input aumentar.

Macedo (2000) estudando o balanço energético da cana-de-açúcar e fabricação de etanol, obteve os seguintes dados: Quadro 2. Considerou-se uma produtividade média de 85 litros de etanol por tonelada de cana processada, além de trazer os melhores valores considerados pela literatura.

Quadro 2: Energia na produção de etanol (MJ.t<sup>-1</sup> cana-de-açúcar).

| Etapas               | Médias |         | Melhores valores |         |
|----------------------|--------|---------|------------------|---------|
|                      | Input  | Output  | Input            | Output  |
| Agricultura          | 189,87 | -       | 175,53           |         |
| Indústria            | 46,08  | -       | 36,39            |         |
| Etanol produzido     |        | 1996,37 |                  | 2045,27 |
| Total                | 235,95 | 1996,37 | 211,92           | 2045,27 |
| Relação output/input | 8,46   |         | 9,65             |         |

Fonte: Adaptado de Macedo (2000).

Deve-se salientar que a energia do bagaço não está contabilizada no Quadro 2, nem é considerada no estudo por aquele autor.

Outra maneira de se entender o comportamento da energia é determinada pela segunda lei da termodinâmica ou da entropia, que afirma que “nenhum processo que implique uma transformação de energia ocorrerá espontaneamente, a menos que

haja uma degradação da energia de uma forma concentrada para uma forma dispersa” (ODUM, 1988, p.55). A aplicação desta lei pode ser notada no fato de um objeto com maior temperatura dispersar calor espontaneamente, para um meio com menor temperatura.

A primeira lei da termodinâmica considera a transformação da energia enquanto a segunda lei, a da entropia, o entendimento é que a energia é degradada. A degradação natural da energia é uma evolução para a desordem. As energias ordenadas (mecânica, química, elétrica) tendem a se converter em energia desordenada de agitação térmica, portanto em todos os fenômenos naturais, a tendência é uma evolução para um estado de maior desordem (RAMALHO Jr, 1982, p. 115-116).

Segundo Campos (2001), a lei da entropia com seu sentido sombrio, está na base de toda política conservacionista de energia ao mesmo tempo em que estimula a criação de hábitos de moderação e poupança energética.

#### **4.3 Consumo energético do setor agropecuário**

O setor agropecuário brasileiro passou pelas últimas décadas por mudanças estruturais importantes o que o obrigou a se modernizar, prova disto é a sua notória contribuição para estabilização econômica no plano real e no crescente superávit da balança comercial externa, conferindo ao mercado produtos de qualidade a preços internacionais competitivos.

Entretanto, para que tal fato acontecesse, tornou-se obrigatória uma mudança de mentalidade empresarial, passando por uma conscientização do empreendedor rural e culminando-se no conhecido “agribusiness”.

Com o aperfeiçoamento deste setor a estrutura de produção também evoluiu, fazendo com que mais máquinas e equipamentos fossem adquiridos e com isso os produtos também puderam ter uma maior agregação de valor.

A consequência direta desta transformação foi a elevação do consumo energético e uma substituição e ampliação da matriz energética utilizada por este setor da economia (BRASIL, 2002).

Outro aspecto a ser observado é que os habitantes da zona rural foram estimulados pelos programas de expansão de eletrificação rural dos governos Federal e

Estaduais, a adquirir eletrodomésticos, que antes não era possível, devido a impossibilidade operacional de uso dos mesmos.

Como se pode ver no Quadro 3, o consumo energético do setor agropecuário brasileiro, contabiliza a energia da lenha, óleo diesel e óleo combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene, eletricidade e carvão vegetal.

Algumas evidências que devem ser destacadas no Quadro 3 são a queda do consumo de lenha, da ordem de 45,35%, com aumento no consumo de óleo diesel e eletricidade, que foi de 133,90% e 45,78% respectivamente, concordando que a aquisição de novas máquinas e equipamentos obrigaram também a mudar a fonte de energia neste período de 20 anos.

Quadro 3: Consumo de energia no setor agropecuário brasileiro em milhões de tEP.

| Ano  | Lenha | Óleo diesel | Óleo combustível | GLP | Querosene | Eletricidade | Carvão vegetal | Total |
|------|-------|-------------|------------------|-----|-----------|--------------|----------------|-------|
| 1981 | 3202  | 2100        | -                | 0   | 2         | 723          | 10             | 6037  |
| 1986 | 2479  | 2900        | 25               | 0   | 1         | 400          | 8              | 5812  |
| 1990 | 2142  | 3146        | 26               | 1   | 0         | 533          | 11             | 5859  |
| 1991 | 2081  | 3289        | 21               | 1   | 0         | 586          | 13             | 5989  |
| 1992 | 1897  | 3372        | 31               | 1   | 1         | 603          | 9              | 5913  |
| 1993 | 1851  | 3726        | 34               | 1   | 1         | 640          | 8              | 6261  |
| 1994 | 1824  | 3909        | 61               | 1   | 0         | 671          | 6              | 6473  |
| 1995 | 1861  | 4164        | 92               | 1   | 0         | 734          | 7              | 6858  |
| 1996 | 1846  | 4363        | 80               | 1   | 0         | 788          | 8              | 7086  |
| 1997 | 1828  | 4538        | 78               | 4   | 0         | 864          | 6              | 7317  |
| 1998 | 1755  | 4402        | 44               | 8   | 0         | 928          | 6              | 7143  |
| 1999 | 1702  | 4557        | 84               | 13  | 0         | 990          | 5              | 7352  |
| 2000 | 1651  | 4098        | 94               | 16  | 0         | 1062         | 5              | 6925  |
| 2001 | 1750  | 4912        | 79               | 16  | 0         | 1054         | 6              | 7816  |

Fonte: Brasil (2002).

Há que se salientar o consumo de óleo diesel, lenha e eletricidade para o ano de 2001 que correspondeu a 62,84%, 22,38% e 13,48% respectivamente, evidenciando a elevada dependência do setor agropecuário, principalmente no que diz respeito ao óleo diesel e a lenha, que são fontes energéticas que podem ser substituídas, mesmo que em partes pelo biogás. Estes três itens segundo Brasil (2002) respondem por 98,70% da demanda energética do setor agropecuário brasileiro, mostrando a forte dependência do setor, de fontes externas de energia, e que qualquer variação nos preços destes itens têm reflexos imediatos nos custos de produção e preço final dos produtos do setor.

Para facilitar a visualização das informações contidas no Quadro 3, é demonstrado na Figura 2, a evolução do consumo percentual das três principais fontes de energia (lenha, óleo diesel e eletricidade) no setor agropecuário brasileiro.

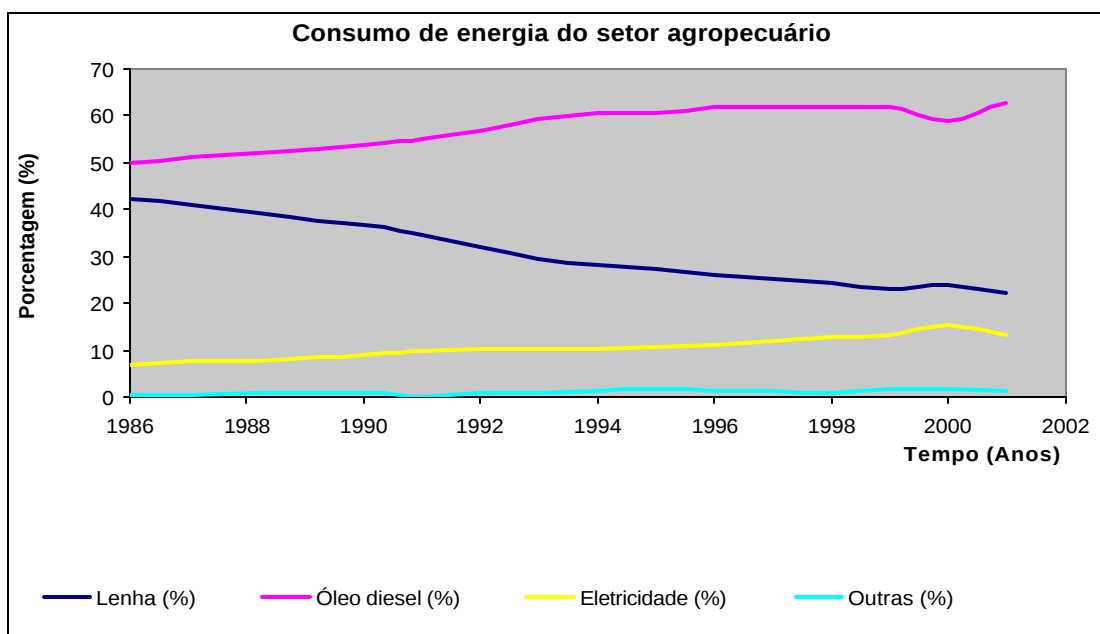


Figura 2- Consumo energético percentual do setor agropecuário brasileiro (Fonte: BRASIL, 2002).

Uma informação importante que pode ser extraída da Figura 2, diz respeito à baixa utilização de outras fontes de energia no setor agropecuário, o que indica uma

possibilidade de uso, por exemplo, de biodigestores como forma de substituir a lenha, eletricidade e óleo diesel.

Um estímulo neste sentido foi dado pelo governo Federal em 26 de abril de 2002 através da Lei 10.438 que trata do Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica que vem estimulando os investimentos das usinas sucroalcooleiras na co-geração de energia elétrica a partir do bagaço. Para os usineiros, através dessa lei, o preço mínimo estipulado pelo governo para compra de energia é favorável. Os novos projetos de co-geração vão ser remunerados em pelo menos R\$ 97,60 o MWh, enquanto a média recebida hoje é de R\$ 67,00. Por essa lei, a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) deverá comprar, em 24 meses, cerca de 1.100 MWh de cada uma das três fontes previstas: biomassa, eólica e pequenas centrais hidrelétricas - no total de 3.300 MWh, com o funcionamento das usinas previsto para o final de 2003, passando as fontes alternativas de energia a integrar, oficialmente, a matriz energética nacional. O custo da energia co-gerada a partir do bagaço alcança, em média, US\$ 40,00 o MWh, e a tendência é a de haver um declínio para US\$ 32,00 o MWh, tornando-se próximo ao estipulado para as novas hidrelétricas. Essas questões têm caráter relevante se levado em consideração o fato de o bagaço, diante das alternativas de resíduos disponíveis no campo, ser a biomassa que será mais requerida para geração de energia, conforme consta nos projetos de co-geração em carteira do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES, onde há estimativas de geração de cerca de 1.117 MWh, quando se utiliza o bagaço, 39 MWh quando são utilizadas as sobras de madeira e 30 MWh, quando utilizada a casca de arroz<sup>1</sup>.

#### **4.4 Processo anaeróbio**

A biodigestão anaeróbia é um processo de estabilização da matéria orgânica através de microrganismos que vivem na ausência de oxigênio.

---

<sup>1</sup>Texto publicado no encarte Nordeste da Gazeta Mercantil, do dia 24 de julho de 2002.

A redução da carga orgânica presente em um resíduo e a produção de metano são as duas principais vantagens do tratamento anaeróbio. Os resíduos da produção agro-pastoril apresentam na sua maioria, elevada demanda de oxigênio e sólidos na sua composição e decomposição.

Para que esses resíduos retornem à natureza sem agredi-la, é necessária a estabilização dos mesmos, isso significa que, para que um dejetos possa ser decomposto por atividade biológica, é obrigatório que ele sirva de alimento a algum tipo de microrganismo.

A necessidade de preservação dos recursos hídricos trouxe avanços consideráveis nos processos de estabilização dos resíduos. Em contraposição aos sistemas aeróbios cujos custos de operação e implantação são mais elevados e complexos, foram concebidos os sistemas anaeróbios que é uma tecnologia que está sendo difundida cada vez mais em todo país (CHERNICHARO, 1997).

Uma das maiores dificuldades associada ao tratamento anaeróbio está na manutenção do tempo de retenção celular (TRC) dentro do reator, enquanto o tempo de retenção hidráulica (TRH) tende a diminuir. Um tempo de retenção hidráulica mínimo implica em um reator de menor tamanho e mais econômico (BOOPATHY & SIEVERS, 1991). A construção de um reator anaeróbio deve levar em consideração aspectos que contemplem as características do resíduo quanto à cinética das suas partículas.

Embora o potencial de uso de sistemas anaeróbios tenha ganho notoriedade a partir da crise energética de 1973 (NOGUEIRA, 1986), atualmente além da importância referente à conservação ambiental, anunciam-se novamente elevações substanciais no preço do petróleo e seus derivados, bem como do declínio na produção do mesmo (LEITE, 1997). Clausen & Gaddy (1989) relatam que o preço do barril de petróleo no ano de 1973 era US\$ 3,00 enquanto em março de 2003 passou de US\$ 37,00.

É de grande importância o entendimento dos vários aspectos da digestão anaeróbia como, a microbiologia e bioquímica envolvida no processo, o pH, a alcalinidade e a acidez do meio, a cinética dos processos anaeróbios, a importância do tempo de retenção hidráulica e celular, a produção de biogás, o efeito da temperatura, os efeitos dos agentes tóxicos, o processo de partida dos reatores. Neste sentido, a revisão a seguir se norteará por esses tópicos.

#### **4.4.1 Microbiologia e bioquímica dos processos anaeróbios**

A ciência que estuda, descreve e sistematiza os microrganismos é denominada de microbiologia (JÖRGENSEN, 1978). Certos microrganismos possuem semelhanças comuns aos vegetais e animais. Procurando uma forma de classificação que dirimisse essas dúvidas, especialistas propuseram um reino separado chamado de *Protista*. A diferença crucial entre os protistas e os demais (vegetais e animais) é o elevado nível de diferenciação celular encontrado nos últimos. Isto significa que, num protista, as células de um mesmo indivíduo são morfológica e funcionalmente similares, o que reduz muito a sua capacidade de adaptação e desenvolvimento (SCHROEDER, 1977; von SPERLING, 1996).

Os microrganismos responsáveis pelo processo de estabilização da matéria orgânica via digestão anaeróbia podem ser divididos em bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

##### **4.4.1.1 Bactérias fermentativas**

As bactérias fermentativas são responsáveis pelo início do processo anaeróbio. Elas hidrolisam os complexos orgânicos (polímeros) a monômeros solúveis, por meio de enzimas extracelulares (proteases, celulasas e amilases). Os produtos oriundos daí são absorvidos pelo mesmo grupo de bactérias dando formação a produtos como ácidos graxos de cadeia curta, hidrogênio e dióxido de carbono (AHRING & WESTERMANN 1988 e ENDO & TOHYA, 1988).

##### **4.4.1.2 Bactérias acetogênicas**

Os produtos provenientes das bactérias fermentativas são utilizados pelas bactérias acetogênicas que irão produzir hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. As bactérias acetogênicas metabolizam esses produtos se a pressão parcial do hidrogênio se mantiver baixa (AHRING & WESTERMANN 1988). Como observado, o termo acetogênicas não condiz totalmente com a realidade, haja vista que além de acetato, elas também são

produtoras de dióxido de carbono e hidrogênio. A justificativa pelo nome é que o acetato é o produto com maior sintetização por estes microrganismos.

#### **4.4.1.3 Bactérias metanogênicas**

As bactérias metanogênicas são as responsáveis pela destinação final dos produtos oriundos das bactérias acetogênicas. Elas subdividem-se em dois grandes grupos: as acetoclásticas e hidrogenotróficas, também conhecidas como sintróficas (CHERNICHARO, 1997; AHRING & WESTERMANN 1988 e KIRSOP et al., 1984).

Os produtos resultantes da ação das bactérias acetogênicas servem como alimento para as bactérias metanogênicas, que ao se alimentarem destes substratos, produzem o biogás, principalmente o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). As metanogênicas acetoclásticas produzem o metano pela clivagem da molécula do ácido acético, e as hidrogenotróficas utilizam o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e o dióxido de carbono (RITTMANN et al., 1988 e NOGUEIRA 1986).

De acordo com Gunnerson et al., (1989) as bactérias metanogênicas exercem um papel preponderante para a estabilidade do sistema anaeróbio. A importância se deve ao consumo de hidrogênio do meio com uma velocidade similar à de produção do mesmo pelas bactérias acetogênicas. Ainda em conformidade com estes autores, as bactérias metanogênicas apresentam-se sensíveis principalmente às mudanças bruscas de temperatura e pH, devendo sempre evitá-las, ainda mais porque a multiplicação desse grupo bacteriano é muito lenta. Estes microrganismos são anaeróbios estritos, desenvolvendo-se somente na ausência de oxigênio, sendo também muito sensíveis a altas concentrações de ácidos orgânicos (GROVER et al., 1999, ESPITIA et al., 1998 e NOGUEIRA, 1986).

No processo de conversão da matéria orgânica em condições de ausência de oxigênio são utilizados aceptores de elétrons inorgânicos como  $\text{NO}_3^-$  (redução de nitrato),  $\text{SO}_4^{2-}$  (redução de sulfato), ou  $\text{CO}_2$  (formação de metano), (CHERNICHARO, 1997; MARAMBA et al., 1989 e ROSE, 1978).

De modo a contribuir para um melhor entendimento sobre o processo de digestão anaeróbia, a Figura 3 traz um esquema dos grupos bacterianos e as fases da digestão anaeróbia.

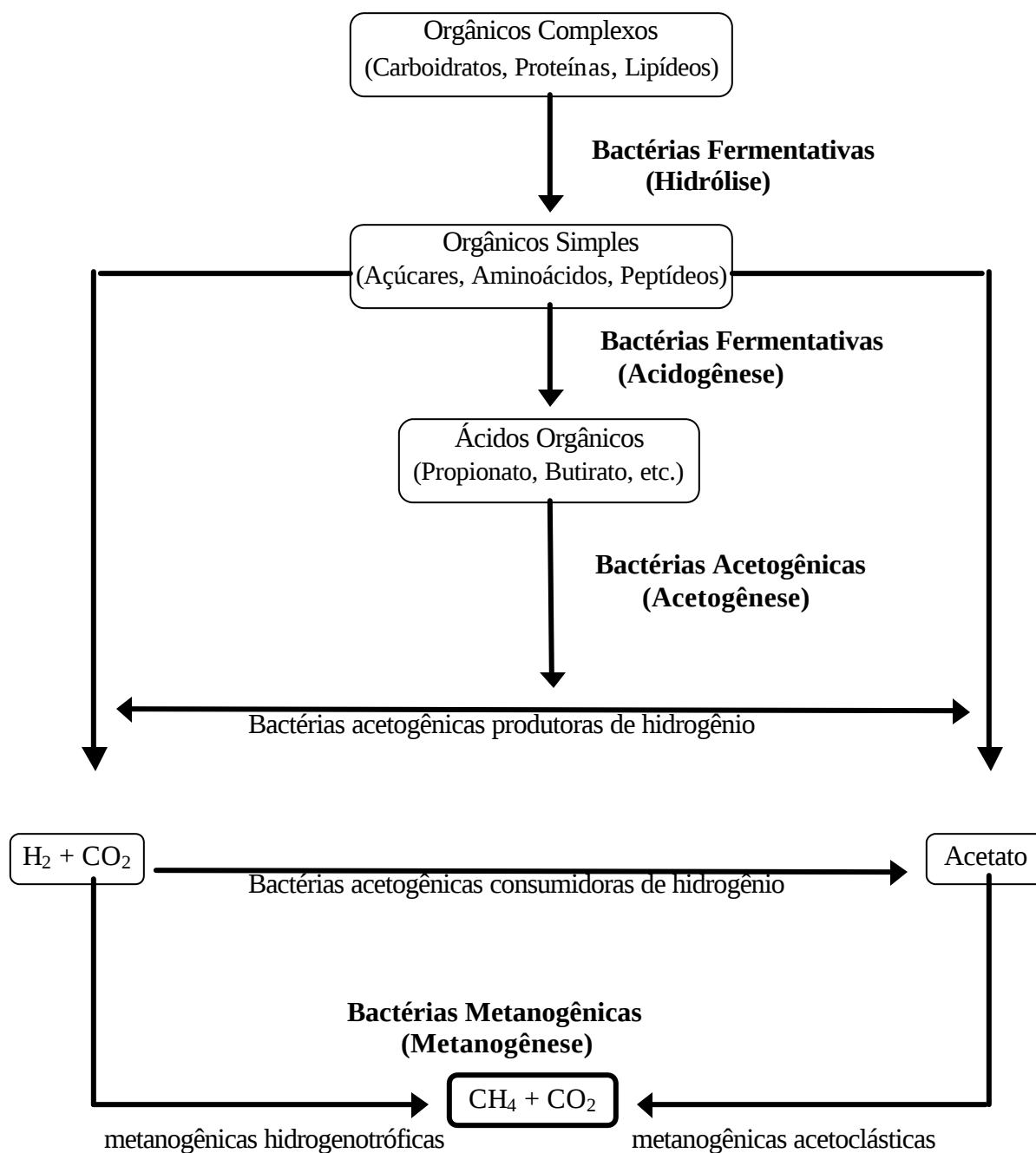


Figura 3 - Sequências metabólicas e grupos microbianos da digestão anaeróbia, (CHERNICHARO, 1997).

Seguindo o fluxograma da Figura 3, o processo da biodigestão anaeróbia pode ser subdividido em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo estas oriundas da função ou produtos resultantes da ação das bactérias.

Nota-se na Figura 3 que de todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, somente o hidrogênio e o acetato é que podem ser usados diretamente pelas bactérias metanogênicas, transformando-os em metano.

Para a formação do metano, as bactérias metanogênicas utilizam um número reduzido de substratos, compreendendo o ácido fórmico, metanol, metilaminas, monóxido de carbono, ácido acético e hidrogênio/dióxido de carbono (KIRSOP et al., 1984).

Como pode ser observado no Quadro 4, a formação de metano como produto final do processo de estabilização anaeróbia depende, portanto, da existência de populações microbianas com funções metabólicas distintas, e em proporções tais que permitam a manutenção do fluxo do substrato e energia sob controle.

Apesar das bactérias metanogênicas pertencerem a diversos grupos quanto à morfologia, fisiologicamente elas são semelhantes porque todas são anaeróbias estritas e possuem a capacidade de produzir metano.

O Quadro 4, a seguir apresenta o nome das principais bactérias metanogênicas e o substrato utilizado por elas (KIRSOP et al., 1984).

Diversos estudos têm mostrado que cerca de 70% do metano formado na digestão anaeróbia é produzido pela descarboxilação do acetato (Equação 3). Sendo assim, o acetato é o maior precursor do metano (BARANA, 1995; CARIOCA & ARORA, 1984).



O restante do metano é formado a partir do dióxido de carbono e do hidrogênio (Equação 4).



Nogueira (1986), afirmou que as duas fontes principais de produção de metano são estas, independente da taxa de produção deste gás, em diferentes reatores.

Quadro 4 - Grupos de microrganismos e substrato utilizado para produção de metano.

| Microrganismo                               | Substrato                                                      |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <i>Methanobacterium formicicum</i>          | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanobacterium bryantii</i>            | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i> | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanobrevibacter ruminantium</i>       | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanobrevibacter smithii</i>           | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanobrevibacter arboriphilus</i>      | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanococcus vanniellii</i>             | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanococcus voltae</i>                 | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanococcus maripaludis</i>            | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanococcus deltae</i>                 | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanococcus jannaschii</i>             | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanococcus thermolithotrophicus</i>   | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanomicrobium mobile</i>              | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanomicrobium paynteri</i>            | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanogenium cariaci</i>                | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanogenium marisnigri</i>             | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanogenium olentangyi</i>             | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanogenium thermophilicum</i>         | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanospirillum hungatei</i>            | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanoplanus limicola</i>               | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ; formiato                    |
| <i>Methanothermus fervidus</i>              | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                               |
| <i>Methanotherx soehngenii</i>              | Acetato                                                        |
| <i>Methanolobus tindarius</i>               | Metanol, metilaminas                                           |
| <i>Methanococoides methylutens</i>          | Metanol, metilaminas                                           |
| <i>Methanosarcina barkeri</i>               | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ; metanol/Acetato, metilaminas |
| <i>Methanosarcina mazei</i>                 | H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ; metanol Acetato, metilaminas |

Adaptado de Kirsop et al., 1984.

#### 4.4.2 pH, Alcalinidade e acidez

O pH, a alcalinidade e a acidez volátil são na maioria das vezes os parâmetros analíticos mais relacionados na literatura para indicar um bom funcionamento de reatores anaeróbios. Valores de pH próximos à neutralidade são considerados os mais adequados para as bactérias metanogênicas, sendo que a faixa mais aceita está entre 6,4 e 7,8 (BRANCO & HESS, 1975; FERRAZ & MARRIEL, 1980).

Koster (1988), relata que um fator crucial na operação de biodigestores é a tolerância à acidez das bactérias fermentativas; muitas delas preferem valores de pH inferiores a seis e só cessam suas atividades quando o pH é inferior a quatro.

De acordo com Lettinga et al., (1996) citado por Chernicharo (1997), o efeito do pH sobre o processo anaeróbio se manifesta diretamente afetando a atividade de enzimas, como é o caso da alteração de suas estruturas protéicas, que pode ocorrer de maneira drástica como resultado de mudanças no pH, e indiretamente, afetando a toxicidade de vários compostos.

Quanto à capacidade de crescimento num meio a diferentes valores de pH, os microrganismos podem ser classificados como, alcalinofílicos, neutrofílicos e acidofílicos. Os alcalinofílicos se desenvolvem melhor na faixa de pH elevada, enquanto os neutrofílicos em pH neutro e os acidofílicos em pH com baixos valores (BROCK, 1970).

O controle dos biodigestores somente com a medida do pH não pode ser suficiente. O motivo principal se deve à escala logarítmica do pH, ou seja, para pequenos abaixamentos no pH do meio, implicará num consumo elevado na quantidade de alcalinidade, diminuindo assim a capacidade tampão do meio. A alcalinidade indica a condição na qual há uma quantidade de substâncias alcalinas que resultem em pH próximo a sete (GUNNERSON et al., 1989).

Acetato e os ácidos graxos produzidos durante a digestão abaixam o pH do meio, entretanto, o íon bicarbonato exerce uma função substancialmente importante, criando resistência a esta mudança. Esta resistência na variação do pH também conhecida como poder tampão é a quantidade de bases adicionadas à solução do reator para manter o pH

do meio com a menor alteração possível (GUNNERSON et al., 1989; METCALF & EDDY, 1979).

O teor dos ácidos voláteis é o parâmetro que indica a situação de funcionamento dos reatores de forma mais rápida. A sua brusca elevação é um indicativo de mau funcionamento no digestor, e a diminuição no pH só será observada quando toda a alcalinidade do meio for consumida pelos ácidos voláteis (SAWYER & McCARTY, 1978).

De acordo com Souza (1984) o mais importante é fazer a relação entre a acidez volátil e a alcalinidade. Segundo esse autor, os valores ideais de relação estão entre 0,1 e 0,3 e que valores próximos de 0,4 indicam que o digestor estaria instável e acima deste valor já estaria em colapso. Colen (2000), trabalhando com reatores de chicanas e substrato sintético relatou realmente que a faixa de funcionamento do reator para a relação acidez alcalinidade está próxima aos valores mencionados por Souza (1984).

#### **4.4.3 Cinética dos processos anaeróbios**

Para melhor entendimento do processo de digestão anaeróbia se faz necessário o estudo dos modelos cinéticos os quais descrevem esse processo em termos de crescimento bacteriano. Este conhecimento é importante para o projeto dos reatores anaeróbios e também para a previsão da qualidade do efluente. As principais variáveis envolvidas nos modelos cinéticos são: a concentração dos microrganismos e a concentração do substrato (LOBOS et al., 1998; CHERNICHARO, 1997).

O crescimento bacteriano constitui-se num processo muito complexo, devido a inúmeros fatores ambientais necessários ao desenvolvimento dos microrganismos. Contudo, é possível, através de modelos matemáticos simples, descrevê-lo de maneira aproximada. A teoria do crescimento bacteriano baseia-se em três aspectos fundamentais: taxa de crescimento, coeficiente de produção celular e a relação entre a concentração do substrato e a taxa de crescimento (CHERNICHARO, 1997).

A complexidade envolvida no que diz respeito aos aspectos cinéticos de reatores, demonstra o grau de dificuldade em tratar desse assunto da mais alta importância para o estudo da digestão anaeróbia.

Dois outros parâmetros a serem utilizados, entretanto, são de suma importância e mais simples nesse estudo, sendo eles o tempo de retenção celular ou idade do lodo ( $\phi_C$ ) e o tempo de retenção hidráulica (TRH), dados pelas Equações 5 e 6.

#### 4.4.3.1 Tempo de retenção celular

$$f_c = \frac{g}{r} \quad (5)$$

onde,

$\phi_C$  - idade do lodo (d);

$\gamma$  - massa de lodo no digestor;

$\rho$  - massa de lodo decantado por unidade de tempo.

De acordo com Barana (1995), se um sistema estiver submetido a um tempo de retenção celular menor que o tempo de geração médio das bactérias limitantes do processo, ocorrerá lavagem das bactérias, inviabilizando o processo.

#### 4.4.3.2 Tempo de retenção hidráulica

De acordo com Gunnerson et al., (1989), o tempo de retenção hidráulica é definido como o período de residência de um dado volume. É calculado através da relação do volume do reator pela vazão de substrato introduzida no mesmo. Deve-se considerar que a vazão de entrada é igual à de saída, e é expresso da seguinte forma:

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (6)$$

onde,

TRH - tempo de retenção hidráulica (h);

V - volume do reator (m<sup>3</sup>);

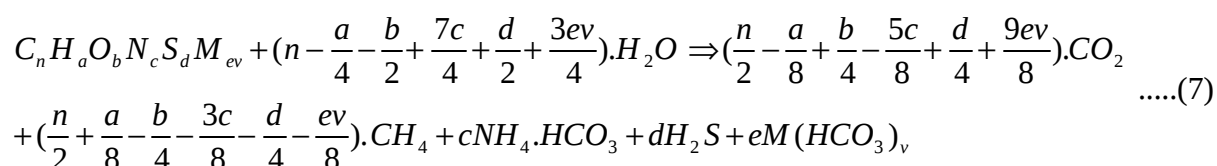
Q - vazão do líquido (m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>).

#### 4.4.4 Produção de biogás (metano)

O principal subproduto da decomposição anaeróbia de materiais orgânicos é o metano. O metano é um gás inodoro, sem cor e de grande valor energético, podendo atingir valores de poder calorífico inferior em torno de  $50010 \text{ kJ.kg}^{-1}$  ou  $11.946,97 \text{ Kcal.kg}^{-1}$  (WYLEN et al., 1995).

A produção de biogás é expressa geralmente em volume de gás por volume de reator  $\text{dia}^{-1}$ , ou em metros cúbicos de gás por kg de sólidos voláteis convertidos, ou ainda em metros cúbicos de gás por grama de DQO convertida (CAETANO, 1991; CHERNICHARO, 1997).

Chernicharo, (1997), estima a produção de metano a partir da composição química do despejo, e afirma que para se produzir 1 mol de  $\text{CH}_4$  (16 g) é necessário uma DQO teórica de 64 gramas. Koster (1988) propõe a Equação 7 para verificar estequiometricamente se há biodegradabilidade do composto orgânico ao processo anaeróbio e seu potencial de produção de metano. Não é considerada aqui a utilização do substrato para a produção de biomassa bacteriana, nem outras rotas de conversão da matéria orgânica.



As letras “C, H, O, N e S” são referentes aos símbolos dos respectivos elementos químicos, o “M” ao padrão para cada íon com a valência “v”, e os números indicam a quantidade de átomos.

As taxas de produção de biogás variam em função de diversos fatores, dos quais pode-se destacar o modelo do reator e seu tamanho, a forma de operação do reator, se em batelada ou contínua, a carga orgânica, a composição do substrato, o tempo de retenção hidráulica, temperatura de operação, dentre outros.

#### 4.5 Efeito da temperatura

A estabilização dos componentes orgânicos contidos em um resíduo é resultado da atuação microbiológica no mesmo. A este respeito é de fundamental importância que os microrganismos encontrem um ambiente favorável ao seu desenvolvimento. Dentre os vários parâmetros de dependência das bactérias, em especial as metanogênicas, está a temperatura (SCHROEDER, 1977; CLAUSEN & GADDY, 1989; METCALF & EDDY, 1979).

De maneira geral, as reações bioquímicas aumentam com a elevação da temperatura (METCALF & EDDY, 1979), dentro da faixa tolerável pelos microrganismos. Ademais, temperaturas muito elevadas causarão um declínio no metabolismo, com conseqüente degradação (desnaturação) de enzimas, as quais são fundamentais para a vida celular (GUNNERSON et al., 1989).

O processo de digestão anaeróbia pode ocorrer em três faixas de temperatura, as quais podem ser assim subdivididas: faixa psicofílica (criofílica), com temperaturas menores de 20°C (CAMPBELL, 1990), mesofílica, variando de 20°C a 45°C (ZURB, 1989) e termofílica, acima de 45°C (DURÁN-BARRANTES et al., 1998; FERNÁNDEZ et al., 1998; BATISTA, 1980).

De acordo com Chernicharo (1997), as temperaturas máximas e mínimas definem os limites da faixa em que o crescimento é possível e a temperatura ótima é aquela em que o crescimento é máximo.

Na faixa de temperatura mesofílica, as bactérias metanogênicas predominantes são as do gênero *Methanospirillum*, *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanosarcina* e *Methanothrix*, sendo que as três primeiras são utilizadoras de hidrogênio e as últimas de acetato (KIRSOP et al., 1984).

#### 4.6 Efeitos dos agentes tóxicos

De acordo com Gunnerson et al., (1989) muitos compostos presentes num substrato podem ser tóxicos aos microrganismos. As bactérias metanogênicas são mais

susceptíveis a componentes tóxicos no seu ambiente do que as acidogênicas. A presença de materiais inibidores no afluente pode ser fatal para o processo de biodigestão. O potencial inibidor de certos agentes tóxicos na metanogênese pode ser dividido em dois estágios, primeiro, componentes que não estão normalmente presentes no sistema, ou em baixa concentração, exemplo, clorofórmio. Segundo, componentes que comumente estão presentes no ambiente microbiológico. Neste caso, estes constituintes são inertes às bactérias metanogênicas e ao mesmo tempo necessário ao seu crescimento, exemplo, nutrientes (amônia) e elementos (níquel).

A toxicidade de um certo elemento químico e/ou nutriente pode ser determinada não só por esse material ser potencialmente tóxico, mas também pela quantidade de determinado elemento em um meio. Biologicamente, a estabilização da matéria orgânica depende de um equilíbrio nutricional favorável aos microrganismos, uma vez que a falta de determinado nutriente inibe o crescimento bacteriano, assim também o seu excesso poderá se tornar biocida. Carioca & Arora (1984), destacaram a relação ideal de carbono/nitrogênio (C/N) como sendo de 30:1 e a relação carbono/fósforo (C/P) sendo de 150:1.

Diversas substâncias podem ser tóxicas às bactérias presentes num reator, dentre elas a amônia  $\text{NH}_3$ , quando em altas concentrações (NOGUEIRA, 1986). Outras substâncias como os metais alcalinos, alcalinos terrosos, sulfetos, e solventes orgânicos, como álcoois e ácidos graxos de cadeia longa também são prejudiciais. Ferraz & Marriel (1980), descrevem o Quadro 5, com as doses nutricionais de alguns íons inibidores da formação do metano.

O conhecimento da composição dos resíduos é de grande importância para verificar a possibilidade ou não do sucesso ou insucesso no processo de digestão anaeróbia, ou mesmo dos microrganismos mais adaptados àquele substrato.

Quadro 5 - Elementos inibidores da formação de metano (Biogás).

| Elementos                    | DOSAGEM mg.L <sup>-1</sup> |             |           |
|------------------------------|----------------------------|-------------|-----------|
|                              | ESTIMULANTE                | MÉDIA       | INIBIDORA |
| Na <sup>+</sup>              | 100 – 200                  | 3500 - 5500 | 8000      |
| K <sup>+</sup>               | 200 – 400                  | 2500 - 4500 | 12000     |
| Ca <sup>+2</sup>             | 100 – 200                  | 2500 - 4500 | 8000      |
| Mg <sup>+2</sup>             | 75 – 150                   | 1000 - 1500 | 3000      |
| NH <sub>3</sub>              | 50                         | -           | 150       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 200 – 1000                 | 1500 - 3000 | 3000      |
| S <sup>-2</sup>              | 50 – 100                   | 100 - 200   | 200       |

Adaptado de Ferraz & Marriel (1980).

#### 4.7 Partida de reatores anaeróbios

A partida (start) de um biodigestor é tarefa de fundamental importância, haja vista que, se esse processo for mal conduzido, o êxito de funcionamento do reator será prejudicado ou mesmo frustrado (NASCIMENTO, 1995).

O início da operação de um biodigestor está inteiramente ligado à sequência bioquímica das transformações metabólicas do processo de biodigestão anaeróbia (MIRANDA, 1991).

A partida de um reator é caracterizada como sendo o início do processo de inoculação dos microrganismos no biodigestor, para que esses possam se adaptar ao resíduo em suas condições de vazão e carga orgânica. O aumento gradativo na produção de biogás é um indicativo de que o sistema está se adaptando ao substrato.

Boopathy (1998), relatou que uma das formas de dar a partida em um biodigestor é através de inóculo já adaptado ao tipo de resíduo a ser tratado. Nestas condições, começa-se o processo com baixas cargas orgânicas, e vai-se aumentando gradativamente, até atingir o valor da carga poluidora do resíduo.

Lucas Jr et al., (1987) desenvolvendo trabalhos de adaptação de certos inóculos ao resíduo, concluíram que o uso de inóculo na partida não só antecipa o pico de

produção de biogás, como também pode aumentar o potencial efetivo da biomassa, porém sugerem o desenvolvimento de mais pesquisas nesse sentido.

Sans et al., (1995) estudando a fase acidogênica de biodigestores, colocaram um inóculo que foi se adaptando às condições do resíduo. Neste caso, houve uma demora um pouco maior para se iniciar o processo.

Encerrando esse tópico, é importante observar todos os detalhes nessa fase inicial de operação de um reator, tais como a temperatura de funcionamento, o controle da vazão (em reatores de fluxo contínuo), o valor pH e da alcalinidade, os agentes tóxicos ao meio e o nível nutricional do substrato.

#### **4.8 Características do reator UASB**

A sigla UASB (upflow anaerobic sludge blanket reactor) foi traduzida para o português como reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo. No Brasil esta tradução resultou em diversas outras como RAFA (reator anaeróbio de fluxo ascendente), DAFA (digestor anaeróbio de fluxo ascendente), RALF (reator anaeróbio de leito fluidizado), etc. (CHERNICARO, 1997).

No reator UASB o processo consiste de um fluxo ascendente de substrato através de um leito de lodo denso e de grande atividade, uma das principais características do processo.

A estabilização da matéria orgânica se dá em todas as zonas de reação (leito de manta de lodo), e a mistura do sistema é realizada pelo fluxo ascende do substrato e das bolhas de gás (CHERNICARO, 1997).

De acordo com Souza et al., (1986) apud Toledo (1996), para o projeto deste tipo de reator é importante observar que a carga orgânica volumétrica (COV) compreende uma faixa de 15 a 20 kg de DQO.m<sup>-3</sup> de reator.dia<sup>-1</sup> e a velocidade de ascensão da ordem de 1,2 a 1,5 m.h<sup>-1</sup>.

Outra característica importante do reator UASB é o separador de gases, localizado na parte superior do reator, que tem a finalidade de separar os gases contidos na mistura líquida, criando uma condição adequada à sedimentação do lodo (CHERNICARO, 1997).

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi conduzido no Departamento de Recursos Naturais (Ciências Ambientais) da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Botucatu.

Para verificar a capacidade produtiva de biogás utilizando-se caldo de cana-de-açúcar, foi construído um reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito de lodo (UASB), com tubo de PVC (cloreto de polivinila), com volume total de 9,72 litros, sendo a altura total do reator de 55 cm e diâmetro de 15 cm. O volume útil do reator foi de 7,78 litros, com altura útil de 44 cm.

O controle da temperatura do reator foi feito por aquecedores automáticos para aquários, colocados diretamente no banho-maria.

O caldo era armazenado em reservatório e bombeado para o reator por meio de uma bomba peristáltica da marca Milan, modelo P-202, dentro da vazão estabelecida para o reator.

O inóculo utilizado foi fornecido pela AMBEV (Companhia de Bebidas das Américas S/A), unidade de Agudos, Estado de São Paulo e suas principais características estão no Quadro 6.

Quadro 6: Características do lodo utilizado na experimentação.

| Parâmetro                         | Valor                                                                             |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Atividade específica metanogênica | 0,25 m <sup>3</sup> de CH <sub>4</sub> .kg <sup>-1</sup> de SVT.dia <sup>-1</sup> |
| pH                                | 7,03                                                                              |
| Alcalinidade                      | 832 mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>                                         |
| Acidez volátil                    | 96,80 mg CH <sub>3</sub> COOH.L <sup>-1</sup>                                     |
| Relação Acidez/Alcalinidade       | 0,12                                                                              |
| Sólidos totais                    | 25 g.L <sup>-1</sup>                                                              |
| Redox                             | - 344 Mv                                                                          |

Fonte: AMBEV – Agudos – São Paulo.

A Figura 4 demonstra como estava disposto o experimento.

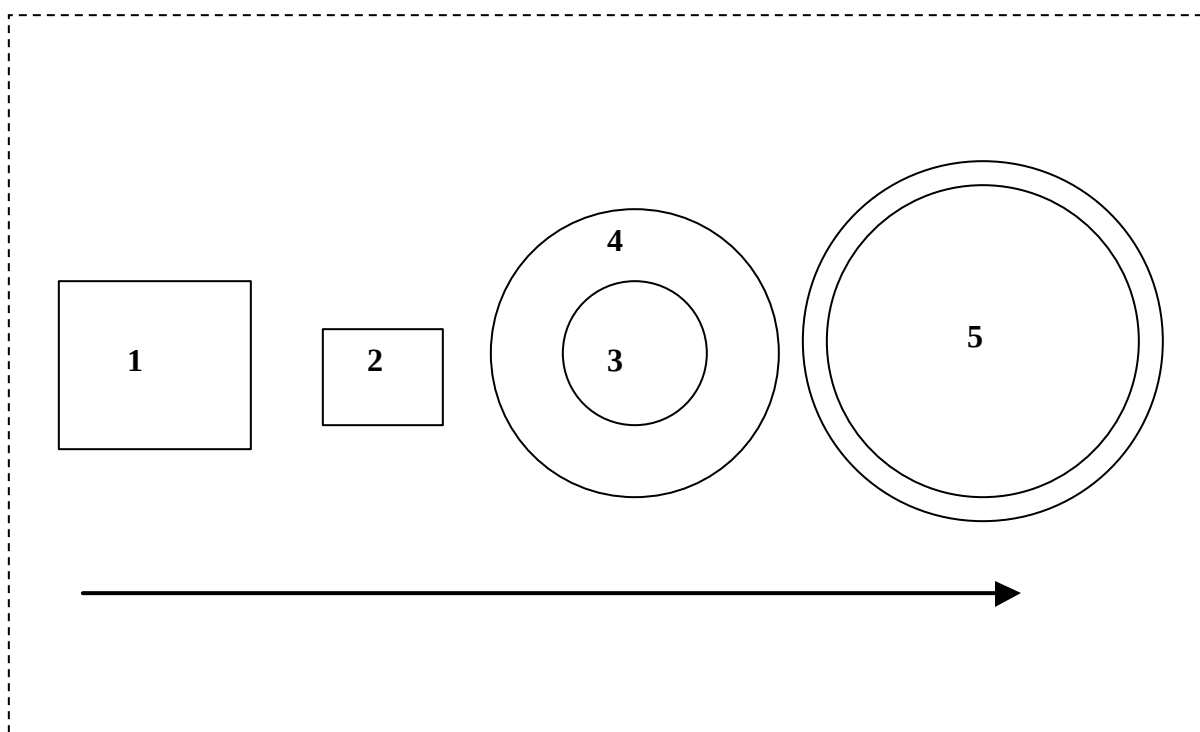


Figura 4 - Esquema geral do experimento.

1 – Reservatório com caldo de cana; 2 – Bomba peristáltica; 3 – Reator anaeróbico; 4 – Banho-maria e aquecedores; 5 – Gasômetro.

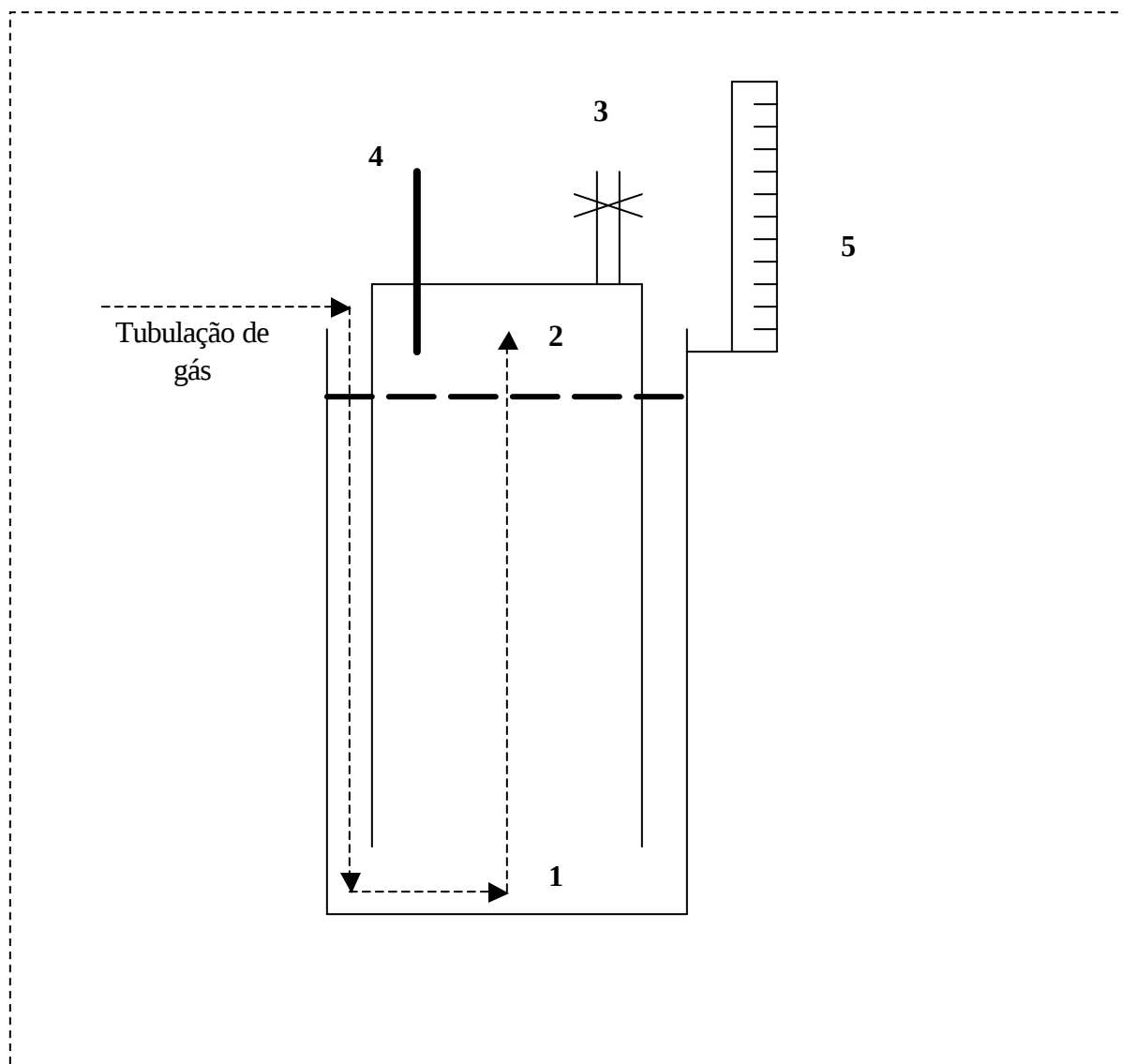


Figura 5 - Gasômetro.

- 1 – Compartimento com solução salina acidificada (recipiente plástico de 55 cm de diâmetro);
- 2 – Compartimento de fibra de vidro para depósito do biogás com 48,5 cm de diâmetro;
- 3 – Saída do biogás;
- 4 – Termômetro;
- 5 – Régua para medir o deslocamento do gasômetro.

## 5.1 Gasômetro

O gasômetro foi confeccionado, utilizando-se um recipiente de fibra de vidro e o outro recipiente em plástico, sendo um de 48,5 cm e outro de 55,0 cm, de diâmetro, respectivamente, conforme Figura 5. O recipiente 1 foi mantido repleto com uma solução salina acidificada (25% de NaCl e 5% de ácido sulfúrico concentrado). O recipiente 2 servia de depósito para o biogás que chegava por meio de um tubo de PVC de 20 mm de diâmetro em forma de "U". O volume de biogás produzido foi calculado através do produto entre a área do recipiente (conhecida) e a altura deslocada (medida). Para se fazer a leitura do gasômetro, colou-se níveis evitando deslocamentos laterais do mesmo, melhorando assim a precisão da leitura.

Anotava-se a temperatura do biogás todas as vezes que o mesmo era medido, assim como a pressão do gasômetro por meio de um manômetro.

Na Figura 6 está representado o reator utilizado no experimento.

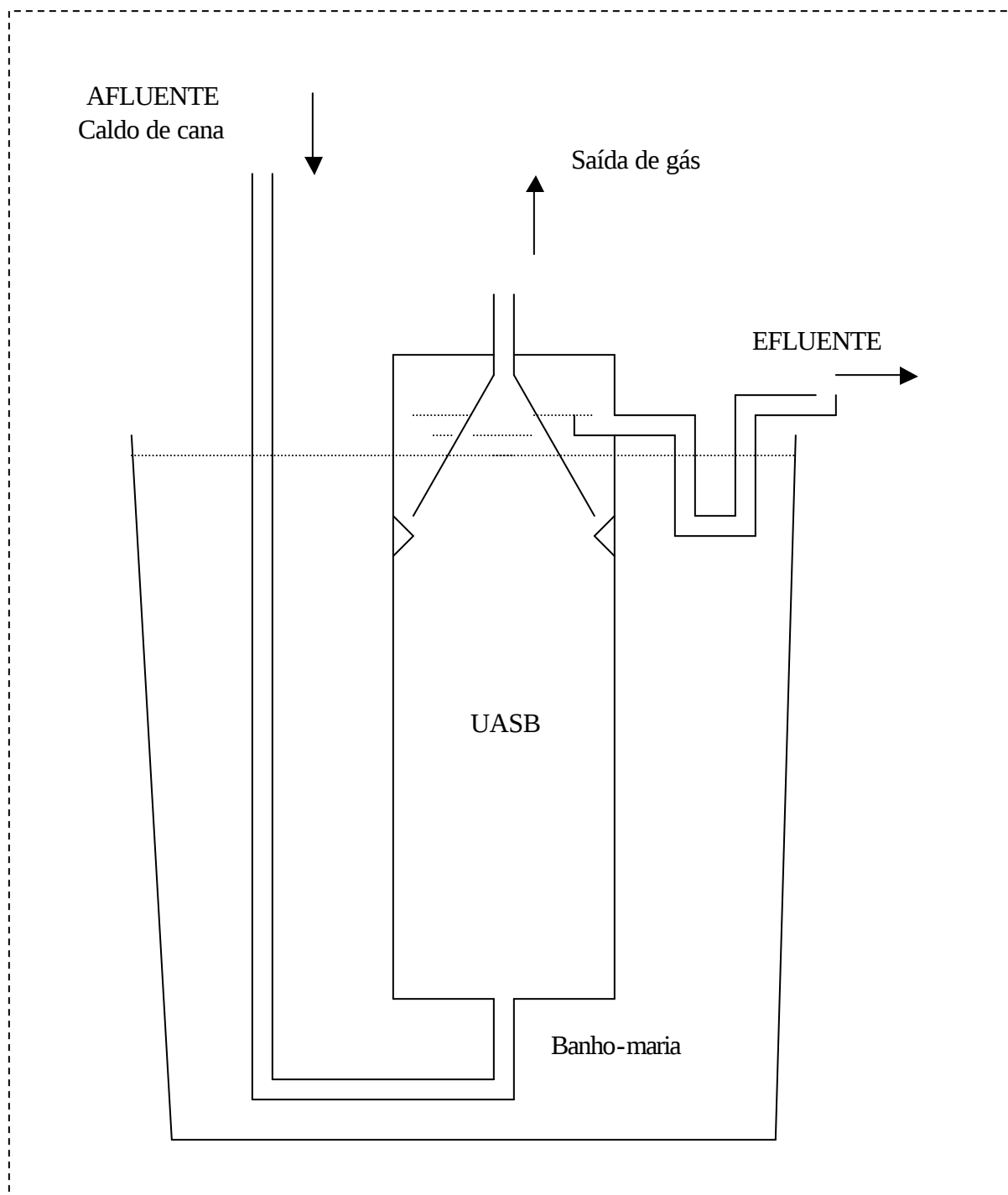


Figura 6 – Reator anaeróbio e banho-maria.

## 5.2 Substrato: caldo de cana-de-açúcar

A cana utilizada no experimento era da variedade RB 5089, cedida pelo Departamento de Zootecnia da Faculdade de Zootecnia e Medicina Veterinária da Universidade Estadual Paulista câmpus de Botucatu. Era cortada e moída uma vez por semana, e o caldo mantido em geladeira a uma temperatura de 4°C.

O caldo utilizado para o estudo era deixado fora da geladeira por 24 horas antes do seu uso, para uma prévia fermentação natural (azedamento), o que ajudava no equilíbrio da relação carbono/nitrogênio, como pode ser visto nos Quadros 7 e 8.

O pH do caldo fermentado variava de 3,30 a 3,80 e era corrigido com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ), com a finalidade de elevar o pH do afluente para valores na faixa de 6 a 6,6 sendo que o brix do caldo era de 20 a 23°. Era acrescentado também uréia e fosfato diácido de potássio na proporção de 4,67 mg e 2,30  $\text{mg.mL}^{-1}$  de caldo fermentado respectivamente. O pH médio do caldo fresco era de 4,85.

## 5.3 Partida do reator

Foi colocado no reator 4,50 litros de lodo e o restante do volume foi complementado com uma solução de água destilada e caldo de cana fermentado naturalmente, com DQO aproximada de 200  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Passadas as primeiras 48 horas, iniciou-se o bombeamento do caldo de cinco em cinco  $\text{mL.dia}^{-1}$ , em um único horário. Depois se passou a bombear duas vezes por dia e finalmente três vezes por dia. Daí em diante aumentou-se gradualmente o volume de caldo nos três horários, já mencionado anteriormente.

Para a adaptação do lodo, bombeava-se uma pequena quantidade de caldo (5 mL) diariamente até que se chegou a um volume de 510 mL por dia, distribuídos em três períodos: primeiro das 12:00 às 12:30 horas; segundo das 18:00 às 18:30 horas e o terceiro das 00:00 às 00:30 horas, sendo que para isto utilizou-se um temporizador.

Para o controle de partida do reator foram tomados como parâmetros a DQO, pH, alcalinidade e acidez total, sendo a carga aumentada à medida que esses parâmetros

mantinham-se em níveis desejados. Era observada também a queima do biogás sendo que a boa combustão do mesmo indicava um bom funcionamento do reator.

Desde a partida do reator até a sua estabilização para a carga máxima volumétrica utilizada, passaram-se 150 dias. Daí em diante foram coletados os dados utilizados neste estudo, perfazendo-se 60 dias de dados coletados.

#### **5.4 Temperatura do reator e tempo de retenção hidráulica**

Procurou-se operar o reator a uma temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , durante todo o tempo de funcionamento do experimento, mantendo assim o meio propício às bactérias metanogênicas na fase mesofílica.

Na fase inicial o reator foi operado a um TRH muito elevado e após este período, começou-se a reduzir o TRH.

Para os dados coletados tomaram-se os tempos de 20,00 dias, 18,78 dias e 15,30 dias.

Os valores de TRH's foram definidos assim, devido às dificuldade em controlar a vazão da bomba peristáltica, o que reflete a falta de sensibilidade da mesma.

#### **5.5 Análises realizadas**

As análises realizadas para o acompanhamento do experimento foram: DQO, pH, alcalinidade e acidez volátil, sólidos totais e voláteis, medição e composição do biogás.

Foram realizadas ainda as seguintes análises da composição química do afluente e efluente: nitrogênio total, fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), matéria orgânica, carbono total, cálcio, magnésio, sódio, zinco, cobre, manganês, ferro, enxofre. Estas análises foram feitas pelo Departamento de Solos da Faculdade de Ciências Agrônômicas UNESP – Botucatu, segundo a metodologia descrita pelo LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERÊNCIA VEGETAL, (1983). Além destas análises, efetuou-se também a determinação

da sacarose, glicose e frutose, de acordo com Association of Official Agricultural Chemists (1970).

### 5.5.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

A metodologia utilizada foi baseada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1985), no qual a estimativa da matéria orgânica presente em uma amostra é realizada pela medida de ácido crômico consumido para a oxidação da matéria orgânica passível de oxidação sob condições energéticas de temperatura e acidez.

Após a digestão, o ácido crômico consumido é determinado por via fotométrica direta, dispensando maiores cuidados. A Demanda Química de Oxigênio é expressa em  $\text{mg.L}^{-1}$  de oxigênio que seria gasto para oxidar a matéria orgânica presente na amostra.

Equipamentos:

- Digestor térmico;
- Medidor fotométrico - Aqua-Color DQO.

Reagentes:

#### **Solução de Digestão - Faixa de 0 a 800 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{O}_2$**

Dissolver 10,216 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - bi-cromato de potássio P.A.(previamente seco a  $105^\circ\text{C}$  por duas horas) e 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$  P.A. em uma solução de 167 mL de ácido sulfúrico concentrado em 500 mL de água destilada. Diluir a 1000 mL.

#### **Solução de Digestão - Faixa de 0 a 200 mL de $\text{O}_2$**

Dissolver 2,554 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  P.A.(previamente seco a  $105^\circ\text{C}$  por duas horas) e 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$  P.A. em uma solução de 167 mL de ácido sulfúrico concentrado em 500 mL de água destilada. Diluir a 1000 mL.

### **Solução Catalítica**

Dissolver 9,9 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  P.A. ou 7,4 g de  $\text{Ag}_2\text{O}$  em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado.

### **Solução Padrão de DQO**

Dissolver 0,8502 g de biftalato de potássio P.A. ( $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOK}$ ), previamente seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por duas horas. Completar o volume a 1000 mL com água destilada. Equivale a  $1000 \text{ mL.L}^{-1}$  de DQO.

Para a diluição padrão fazer como a seguir:

Padrão de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  - 20 mL da solução padrão em 100 mL de água destilada.

Padrão de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  - 80 mL da solução padrão em 100 mL de água destilada.

A solução é estável quando refrigerada, por até 3 meses, na ausência de contaminações biológicas.

### **Procedimento:**

1º) em um tubo para digestão Polilab ou similar, adicionar 3,0 mL da amostra bem homogeneizada (ou uma alíquota previamente diluída);

2º) juntar 2,0 mL da solução digestora (reagente 1) e agitar para misturar bem;

3º) adicionar em seguida 4,0 mL da solução catalítica (reagente 2) lentamente pelas paredes do tubo, fechando imediatamente o mesmo com a respectiva tampa, sem agitar as duas fases. Esfriar e misturar o conteúdo com cuidado;

4º) preparar os padrões de calibração ( $0$  a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  para a faixa BAIXA e  $0$  a  $800 \text{ mg.L}^{-1}$  para a faixa ALTA, preparar preferencialmente o "Branco" em duplicata) e repetir os itens 2º e 3º, tomando os seguintes cuidados:

- os tubos devem estar bem limpos (recomenda-se que a lavagem dos tubos seja feita com detergente Extram MA01) e secos em estufa a  $105^\circ\text{C}$ ;

- recolher em primeiro lugar, água destilada para o "ZERO" e as diluições para os padrões de 200 e 800 mg.L<sup>-1</sup>;
- adicionar os reagentes na ordem apresentada anteriormente primeiro nas amostras, depois nos padrões de Fundo de Escala e por último nos padrões de Zero;
- limpar sempre as cubetas com papel macio e absorvente antes de efetuar a calibração e a leitura das amostras.

5º) transferir os tubos para o digestor térmico (já a 150°C) e mudar a chave do alarme para a posição **ON**;

6º) após o sinal sonoro emitido pelo digestor térmico (passadas 2 horas), retirar os tubos do bloco e aguardar que os mesmos atinjam a temperatura ambiente;

7º) agite os tubos por inversão, para misturar a água que condensou nas paredes do tubo. Caso haja material em suspensão, aguardar nova deposição, ou centrifugue o tubo.

8º) faça a calibração e a leitura.

#### **Para a calibração:**

1º) logo que a amostra for colocada para a digestão, o Medidor fotométrico - Aqua-Color DQO deve ser ligado;

2º) a calibração é feita com o padrão de 0 mL (branco) da espécie em análise e um padrão de 800 mL ou 200 mL de DQO dependendo da faixa a ser utilizada;

3º) ajustar qual a faixa do aparelho a ser usada através da chave A, B (A - Faixa Alta de 0 a 800; B - Faixa Baixa de 0 a 200);

4º) insira o tubo no compartimento destinado à cubeta;

5º) após tampar a célula de medição, aciona-se levemente o contato de leitura, retendo-o;

6º) a calibração se dá por ajuste do ponteiro até o valor 0 (zero) da escala. O mesmo procedimento é realizado para o padrão 200 e 800 mL.

Para a avaliação da redução da carga orgânica, procede-se segundo von Sperling (1996).

$$\text{Redução da carga} = \frac{\text{DQO afluyente} - \text{DQO efluente}}{\text{DQO afluyente}} \times 100 \dots\dots\dots(8)$$

### 5.5.2 pH

Utilizou-se para medição do pH um potenciômetro digital B222 da marca Micronal, de acordo com Association of Official Agricultural Chemists (1960).

### 5.5.3 Alcalinidade e acidez volátil

Conforme Silva (1977), centrifuga-se uma amostra por 5 minutos a 2500 rpm e filtra-se a mesma em papel de filtro qualitativo. No volume conhecido da amostra filtrada acrescenta-se ácido sulfúrico numa normalidade conhecida até pH 4,0. Aplica-se o volume de ácido gasto na Equação 9.

$$\text{Alcalinida de(mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{\text{VH}_2\text{SO}_4 \times \text{N} \times 50.000}{\text{mL(g) da amostra}} \dots\dots\dots(9)$$

onde

N - Normalidade do ácido sulfúrico;

VH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Volume de ácido sulfúrico gasto.

Utiliza-se a mesma amostra na determinação da acidez volátil.

Continua-se a adicionar ácido sulfúrico até pH 3,5. Aquece-se amostra por três minutos para eliminar o gás carbônico formado na reação. Após resfriar-se a amostra, titula-se a mesma com hidróxido de sódio numa normalidade conhecida, elevando o valor pH de 4,0 para 7,0. O volume de NaOH gasto é aplicado na Equação 10.

$$\text{Ácidez volátil (mg CH}_3\text{COOH.L}^{-1}) = \frac{\text{VNaOH} \times \text{N} \times 60.000}{\text{mL(g) da amostra}} \dots\dots\dots(10)$$

onde

N - Normalidade do NaOH;

VH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Volume de NaOH gasto.

#### 5.5.4 Sólidos totais e sólidos voláteis

Os teores de sólidos totais e voláteis foram determinados à partir de metodologia descrita no AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1985), com o uso de balança analítica com precisão 0,0001 g, estufa com circulação forçada de ar e mufla, com as modificações feitas por Botelho (1987).

As amostras eram retiradas na entrada e saída dos reatores e acondicionadas em cadinhos previamente tarados, e foram pesados para se obter os pesos úmidos (A), e em seguida, mantidas em estufa com circulação forçada de ar a uma temperatura de 105°C, até peso constante. Após serem resfriadas em dessecador, foram novamente pesadas, obtendo-se assim o peso seco de cada amostra (B). Para os cálculos utilizou-se uma equação adaptada por Botelho (1987).

O cálculo foi feito através da Equação (11):

$$\text{Sólidos totais (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(A - B)}{V} \times 1000 \dots\dots\dots(11)$$

onde

A - Peso da cápsula de porcelana mais o resíduo em mg;

B - Peso da cápsula de porcelana em mg;

V - Volume da amostra em mL.

Para a determinação dos sólidos voláteis, coloca-se a mesma cápsula em mufla a 575°C por 2 horas. Esfria-se o cadinho em dessecador e pesa-se em balança de precisão. Na verdade o que se determina são os sólidos fixos (Equação 12), fazendo-se a diferença encontra-se os sólidos voláteis. (Equação 13)

Para o cálculo usa-se a Equação 12.

$$\text{Sólidos fixos (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(A - C)}{V} \times 1000 \dots\dots\dots(12)$$

onde

A - Peso da cápsula de porcelana mais o resíduo em mg;

C - Peso da cápsula de porcelana mais as cinzas em mg;

V - Volume da amostra em mL.

$$\text{Sólidos voláteis} = \text{Sólidos Totais} - \text{Sólidos Fixos} \dots\dots\dots(13)$$

### 5.5.5 Análise da composição do biogás

O biogás foi analisado por meio de um cromatógrafo da marca FINNIGAN, modelo GC - 9001, de acordo com CETESB (s.d). O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições: coluna Porapak Q e peneira molecular 5A, gás de arraste de nitrogênio, detector de condutividade térmica, temperatura do detector igual a 100°C, temperatura da coluna igual a 60°C e temperatura no vaporizador igual a 60°C.

#### 5.5.5.1 Correção do volume de gases

Para o cálculo do volume do biogás, determinou-se primeiramente a área transversal do gasômetro que foi nesse caso de 0,1847 m<sup>2</sup>. O volume de biogás foi medido diariamente fazendo o produto dessa área pelo deslocamento vertical do gasômetro.

Para cada leitura, o volume de biogás sofreu uma correção para 20°C e 760 mmHg (1 atm). O volume do biogás foi corrigido em função da temperatura, pressão e umidade, utilizando-se a Equação 15, que é o resultado da combinação das equações de Boyle-Mariotte e Gay-Lussac (RAMALHO Jr et al., 1982) e o fator de correção de umidade à temperatura de medição do biogás “F” dado pela Equação 14, segundo IPT/USP citado por Fernandes Jr. (1995).

$$F = 1,0568 - 0,0034X \dots\dots\dots(14)$$

onde:

X - é a temperatura °C (para um  $r = -0,9979$ );

Desta maneira foi obtido o volume de gás nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão).

$$\frac{P_o \times V_o}{T_o} = \frac{P_i \times V_i}{T_i} \times F \dots\dots\dots(15)$$

onde

$T_o$  - Temperatura nas CNTP ( $273,15 + 20 = 293,15$  K);

$V_o$  - Volume nas CNTP (L);

$P_o$  - Pressão nas CNTP (760 mmHg);

$T_i$  - Temperatura medida (K);

$V_i$  - Volume medido (L);

$P_i$  - Pressão medida\* (691,90 mmHg).

\* - Somatória da pressão do gasômetro mais a pressão média local, em Botucatu.

Para uma pressão média local em Botucatu de 690 mmHg\*, e pressão do gasômetro de 1,90 mm Hg, tem-se a correção do volume de biogás pela Equação 16.

$$V_o = \frac{V_i}{T_i} \times 266,8822171 \times F \dots\dots\dots(16)$$

---

\* - Informação cedida pelo Prof. Dr. Dinival Martins - Departamento de Recursos Naturais (Ciências Ambientais) da Faculdade de Ciências Agronômicas - Botucatu - SP.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados por meio de quadros, figuras e gráficos e são referentes à temperatura de funcionamento do reator de 35°C e tempos de retenção hidráulica de 20,00, 18,78 e 15,30 dias.

Os dados de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), alcalinidade total (AT), acidez volátil (AV), pH, quantificação e composição do biogás serviram para avaliar o reator, quanto à sua eficiência, bem como acompanhar seu funcionamento.

### **6.1 Caracterização do afluente**

O substrato ou afluente utilizado é entendido como o caldo de cana-de-açúcar fermentado naturalmente (azedado) por 24 horas, com acréscimo de bicarbonato de sódio, uréia e fosfato diácido de potássio. É fornecida também análise química do substrato. A título de informação é demonstrado no Quadro 7 a análise do caldo fresco e fermentado naturalmente e sem adição de nutrientes.

Quadro 7: Composição do caldo de cana-de-açúcar fresco e fermentado naturalmente (24 h).

| Variável                               | Caldo Fresco<br>Valor médio | CV (%) | Caldo Fermentado<br>Valor médio | CV (%) |
|----------------------------------------|-----------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| Nitrogênio (g/L)                       | 0,68                        | 13,24  | 1,75                            | 71,43  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L)    | 0,27                        | 170,37 | 0,60                            | 83,33  |
| K <sub>2</sub> O (g/L)                 | 2,20                        | 27,27  | 1,90                            | 15,79  |
| Matéria orgânica (g/L)                 | 152,35                      | 9,58   | 130,00                          | 7,69   |
| Carbono (g/L)                          | 84,76                       | 9,57   | 72,25                           | 7,68   |
| Cálcio (g/L)                           | 1,45                        | 93,10  | 1,45                            | 93,79  |
| Magnésio (g/L)                         | 1,00                        | 1,00   | 0,50                            | 80,00  |
| Enxofre (g/L)                          | 0,08                        | 2,50   | 0,10                            | 20,00  |
| Sódio (mg/L)                           | 16,00                       | 0,20   | 12,00                           | 6,67   |
| Zinco (mg/L)                           | 3,00                        | 33,33  | 2,00                            | 0,00   |
| Cobre (mg/L)                           | 1,30                        | 53,85  | 0,70                            | 42,86  |
| Manganês (mg/L)                        | 4,50                        | 33,33  | 4,50                            | 33,33  |
| Ferro (mg/L)                           | 8,50                        | 41,18  | 11,00                           | 27,27  |
| Relação C:N                            | 124,65:1                    | -      | 41,29:1                         | -      |
| Relação C:P                            | 313,93:1                    | -      | 120,42:1                        | -      |
| Relação N:P                            | 2,51:1                      | -      | 2,92:1                          | -      |
| DQO (mg.L <sup>-1</sup> )              | 273792                      | 4,21   | 269385                          | 6,31   |
| pH                                     | 4,85                        | 6,19   | 3,28                            | 7,62   |
| AR - Açúcar Redutor (%)                | 0,31                        | 25,81  | 5,51                            | 11,80  |
| ART - Açúcar Redutor Total (%)         | 15,30                       | 4,05   | 8,86                            | 8,58   |
| Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )   | 238458                      | 8,78   | 231304                          | 7,35   |
| Sólidos Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> ) | 199815                      | 5,76   | 203173                          | 8,83   |
| Brix                                   | 22,00                       | 5,86   | n.a.                            | n.a.   |

n.a – não analisado.

A fermentação do caldo propiciou um abaixamento na relação C:N de 124,65:1 para 41,29:1 o que obrigou a adição de uréia para que o valor da relação ficasse próximo de 30:1, a qual é a recomendada pela literatura.

Acredita-se que o aumento nas concentrações de nitrogênio e fósforo se deveu, possivelmente devido ao crescimento e endogenia bacterianas.

Da comparação dos valores do caldo não fermentado e fermentado Quadro 7, observa-se uma variação acentuada dos números do caldo fermentado e não fermentado, a qual nos leva a observar a intensa atividade microbiana com conseqüente abaixamento das relações C/N e C/P para valores próximos ao desejado. Como os valores foram obtidos num intervalo de 24 horas, não foi permitida uma conclusão precisa se verdadeiramente este tempo foi suficiente, ou se o processo se completou.

Cabe acrescentar que a relação Carbono: Fósforo já estava adequada no Quadro 7, para o caldo fermentado naturalmente, entretanto, o reator só desenvolveu-se bem a partir da adição de fosfato diácido de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

As novas condições do afluente são mostradas no Quadro 8, trazendo a composição química e física do substrato utilizado.

Quadro 8: Composição do caldo fermentado (24 horas) de cana-de-açúcar, com adição de uréia, fosfato diácido de potássio e bicarbonato de sódio.

| Variável                                                | Valor médio | CV(%)       |
|---------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| Nitrogênio (g/L)                                        | 2,35        | 27,66       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L)                     | 3,15        | 96,83       |
| K <sub>2</sub> O (g/L)                                  | 3,20        | 56,25       |
| Matéria orgânica (g/L)                                  | 135,00      | 25,93       |
| Carbono (g/L)                                           | 75,05       | 25,92       |
| Cálcio (g/L)                                            | 1,34        | 94,03       |
| Magnésio (g/L)                                          | 0,55        | 81,82       |
| Enxofre (g/L)                                           | 0,09        | 277,78      |
| Sódio (mg/L)                                            | 1400        | 1,07        |
| Zinco (mg/L)                                            | 1,75        | 14,29       |
| Cobre (mg/L)                                            | 0,80        | 25,00       |
| Manganês (mg/L)                                         | 4,00        | 50,00       |
| Ferro (mg/L)                                            | 9,50        | 36,84       |
| Relação Carbono:Nitrogênio (C:N)                        | 31,94:1     | -           |
| Relação Carbono:Fósforo (C:P)                           | 23,83:1     | -           |
| Relação Nitrogênio:Fósforo (N:P)                        | 0,75:1      | -           |
| Demanda Química de Oxigênio – (DQO mg.L <sup>-1</sup> ) | 267802      | 6,80        |
| pH                                                      | 7,45        | 13,69       |
| AR - Açúcar Redutor (%)                                 | 5,51 (n.a)  | 11,80 (n.a) |
| ART - Açúcar Redutor Total (%)                          | 8,86 (n.a)  | 8,58 (n.a)  |
| Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )                    | 229782      | 5,57        |
| Sólidos Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )                  | 188185      | 6,22        |
| Brix                                                    | n.a         | n.a         |

n.a – não analisado.

## 6.2 Desempenho do reator

Para o acompanhamento do reator procurou-se analisar as variáveis: acidez volátil (AV), alcalinidade total (AT), pH do efluente, bem como a relação AV/AT.

O Quadro 9 mostra os valores de pH, alcalinidade total (AT), acidez volátil (AV) e a relação AV/AT, referentes ao efluente para os diferentes TRH's e cargas orgânicas volumétricas de entrada no reator.

Quadro 9: Valores médios de pH, AT, AV e relação AV/AT do efluente, para COV de entrada no reator nos diferentes TRH's.

| Amostra | TRH (dias) | COV   | pH   | AT   | AV   | AV/AT |
|---------|------------|-------|------|------|------|-------|
| 1       | 20         | 10,03 | 7,90 | 9560 | 1258 | 0,13  |
| 2       | 20         | 13,84 | 8,00 | 7670 | 1683 | 0,22  |
| 3       | 20         | 13,52 | 7,95 | 8750 | 1990 | 0,23  |
| 4       | 20         | 13,79 | 7,88 | 7230 | 760  | 0,11  |
| 5       | 20         | 13,90 | 7,89 | 8300 | 990  | 0,12  |
| 1       | 18,78      | 14,67 | 7,78 | 6850 | 1675 | 0,25  |
| 2       | 18,78      | 14,60 | 7,96 | 8760 | 926  | 0,11  |
| 3       | 18,78      | 14,37 | 7,90 | 8400 | 1734 | 0,21  |
| 4       | 18,78      | 14,37 | 7,85 | 8690 | 1025 | 0,12  |
| 5       | 18,78      | 14,57 | 8,00 | 7310 | 2456 | 0,34  |
| 1       | 15,30      | 17,43 | 7,70 | 3540 | 3260 | 0,92  |
| 2       | 15,30      | 17,78 | 7,48 | 4321 | 3540 | 0,82  |
| 3       | 15,30      | 17,69 | 7,20 | 3500 | 4120 | 1,18  |
| 4       | 15,30      | 17,61 | 7,42 | 4250 | 3289 | 0,77  |
| 5       | 15,30      | 17,75 | 7,26 | 3490 | 3460 | 0,99  |

COV - (g DQO.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>); AT - (mg CaCO<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>); AV - (mg CH<sub>3</sub>COOH.L<sup>-1</sup>).

Destaca-se no Quadro 9 os valores de relação acidez volátil / alcalinidade total para os TRH's de 20 e 18,78 dias dentro dos valores recomendados por Souza (1984) que é de 0,1 a 0,3 e que valores acima de 0,4 indicam instabilidade do reator, como observado para o TRH de 15,30 dias.

Continuando com os dados de desempenho do reator, é mostrado no Quadro 10 o valor de DQO afluente e efluente, produção de biogás e eficiência obtida pelo reator.

Quadro 10: Valores médios de DQO afluente e efluente, eficiência e produção de biogás, acompanhado do seu respectivo coeficiente de variação (CV).

| Amostra | TRH<br>(dias) | DQO<br>Afluente<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | CV<br>(%) | DQO<br>Efluente<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | CV<br>(%) | Eficiência<br>(%) | Volume<br>de biogás*<br>(L) | CV<br>(%) |
|---------|---------------|------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|-----------|-------------------|-----------------------------|-----------|
| 1       | 20,00         | 200545                                   | 1,32      | 22280                                    | 2,39      | 88,89             | 41,86                       | 0,69      |
| 2       | 20,00         | 276780                                   | 2,40      | 23443                                    | 3,17      | 91,53             | 51,07                       | 0,98      |
| 3       | 20,00         | 270415                                   | 5,08      | 20416                                    | 4,07      | 92,45             | 52,49                       | 4,35      |
| 4       | 20,00         | 275750                                   | 1,66      | 10616                                    | 4,02      | 96,15             | 58,21                       | 2,64      |
| 5       | 20,00         | 278030                                   | 2,86      | 8202                                     | 0,43      | 97,05             | 61,53                       | 2,26      |
| 1       | 18,78         | 275700                                   | 2,66      | 5100                                     | 5,88      | 98,15             | 64,79                       | 3,95      |
| 2       | 18,78         | 274410                                   | 1,28      | 10537                                    | 2,58      | 96,16             | 63,23                       | 1,76      |
| 3       | 18,78         | 269995                                   | 2,90      | 10799                                    | 3,14      | 96,00             | 59,87                       | 0,00      |
| 4       | 18,78         | 270000                                   | 3,49      | 9774                                     | 1,13      | 96,38             | 59,06                       | 3,52      |
| 5       | 18,78         | 273790                                   | 2,61      | 6850                                     | 8,31      | 97,50             | 58,21                       | 5,04      |
| 1       | 15,30         | 266890                                   | 2,88      | 37845                                    | 3,19      | 85,82             | 58,05                       | 6,90      |
| 2       | 15,30         | 272300                                   | 0,64      | 51655                                    | 20,44     | 81,03             | 55,37                       | 6,67      |
| 3       | 15,30         | 270950                                   | 0,78      | 83317                                    | 2,25      | 69,25             | 52,85                       | 6,83      |
| 4       | 15,30         | 269640                                   | 1,38      | 106534                                   | 2,65      | 60,49             | 50,17                       | 4,61      |
| 5       | 15,30         | 271835                                   | 3,67      | 105988                                   | 3,41      | 61,01             | 51,50                       | 3,58      |

\* Volume corrigido para 20°C e 1 atm.

A seguir serão exibidos nas Figuras 7, 8 e 9 a eficiência do reator quanto à sua capacidade em reduzir DQO, nos três tempos de retenção hidráulica.

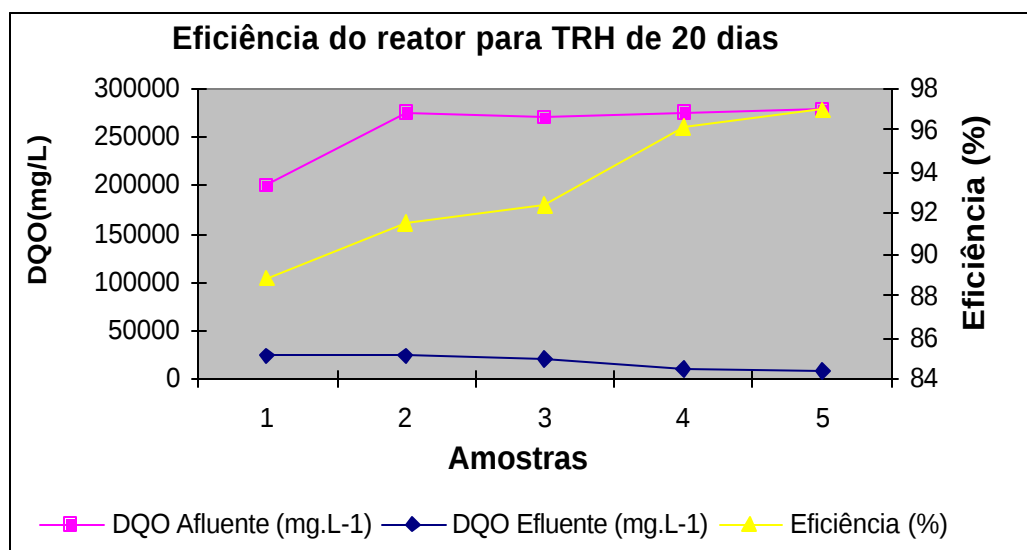


Figura 7 - Eficiência do reator na redução de DQO para o TRH de 20 dias.

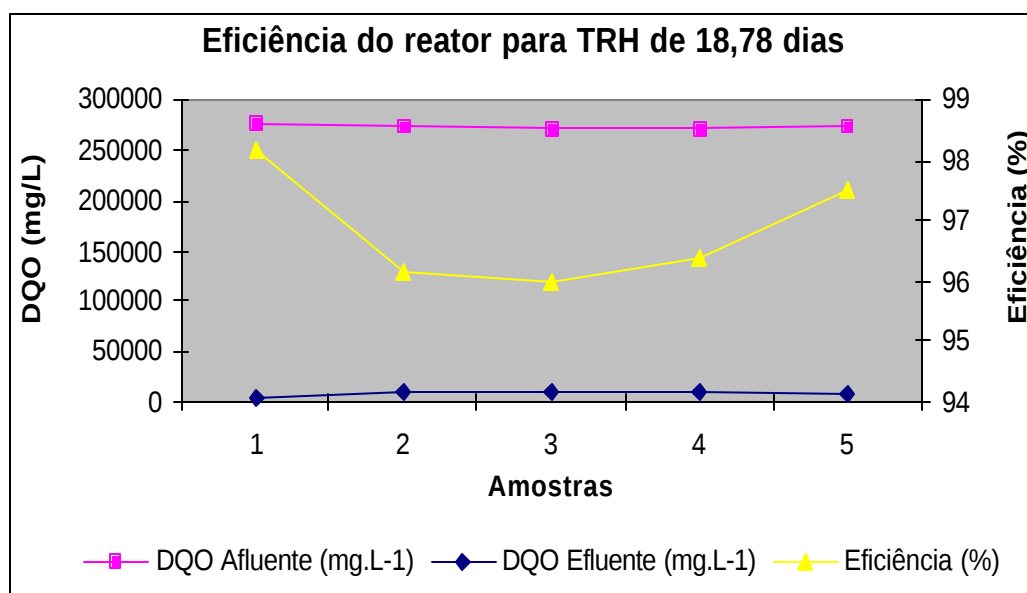


Figura 8 - Eficiência do reator na redução de DQO para o TRH de 18,78 dias.

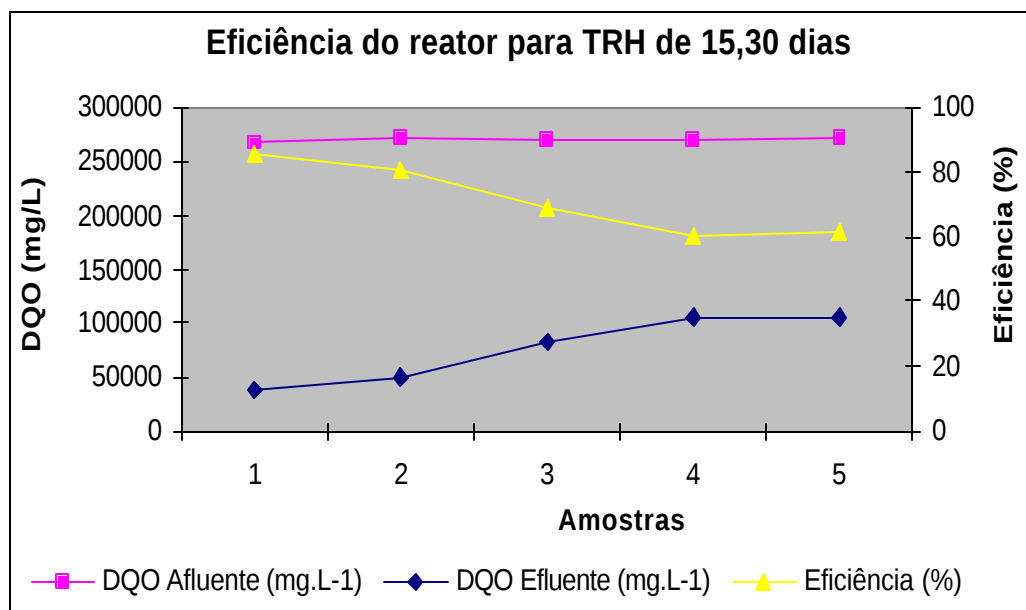


Figura 9 - Eficiência do reator na redução de DQO para o TRH de 15,30 dias.

O Quadro 10 mostra a superioridade em eficiência de redução de DQO para os TRH's de 20,00 e 18,78 dias.

Deve-se observar que a escala nas Figuras 7 e 8 ampliam a percepção dos valores constantes no Quadro 10, por exemplo, para uma variação nas amostras 1 e 2 (TRH = 20 dias) que é de 2,64%, a inclinação da reta é muito acentuada, não exprimindo a realidade do fenômeno.

O Quadro 11 traz os valores da vazão utilizada para cada TRH, carga orgânica volumétrica, DQO removida e a produção de biogás por grama de DQO removida.

Com os valores encontrados no Quadro 11 pode-se concluir que para um TRH de 20,00 dias, tem-se um rendimento médio de 0,562 litros de biogás para cada grama de DQO removida, com coeficiente de variação de 5,47%; para o TRH de 18,78 dias o rendimento é de 0,557 L com coeficiente de variação de 3,58% e para TRH de 15,30 dias o rendimento médio foi de 0,535 L com coeficiente de variação de 11,13%.

Pode-se observar no Quadro 11 que o rendimento da primeira amostra para o TRH de 20 dias que foi de 0,603 litros por grama de DQO removida foi elevado, devido

à uma menor remoção de DQO pelo sistema, haja vista que esta definição é dada pela relação entre o volume de biogás produzido e o produto da DQO removida e a vazão afluyente.

Quadro 11: Valores de DQO removida, vazão, TRH, carga orgânica volumétrica (COV) e rendimento de biogás.

| Amostra | TRH<br>(dias) | Vazão<br>(L.d <sup>-1</sup> ) | DQO removida<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | COV<br>(g DQO.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> )<br>1) | Rendimento de biogás<br>(L gás.g DQOr) |
|---------|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1       | 20,00         | 0,389                         | 178265                                | 10,03                                                  | 0,603                                  |
| 2       | 20,00         | 0,389                         | 253337                                | 13,84                                                  | 0,518                                  |
| 3       | 20,00         | 0,389                         | 249999                                | 13,52                                                  | 0,539                                  |
| 4       | 20,00         | 0,389                         | 265134                                | 13,79                                                  | 0,564                                  |
| 5       | 20,00         | 0,389                         | 269828                                | 13,90                                                  | 0,586                                  |
| 1       | 18,78         | 0,414                         | 270600                                | 14,67                                                  | 0,578                                  |
| 2       | 18,78         | 0,414                         | 263873                                | 14,60                                                  | 0,578                                  |
| 3       | 18,78         | 0,414                         | 259196                                | 14,37                                                  | 0,557                                  |
| 4       | 18,78         | 0,414                         | 260226                                | 14,37                                                  | 0,548                                  |
| 5       | 18,78         | 0,414                         | 266940                                | 14,57                                                  | 0,525                                  |
| 1       | 15,30         | 0,508                         | 229045                                | 17,43                                                  | 0,498                                  |
| 2       | 15,30         | 0,508                         | 220645                                | 17,78                                                  | 0,472                                  |
| 3       | 15,30         | 0,508                         | 187633                                | 17,69                                                  | 0,493                                  |
| 4       | 15,30         | 0,508                         | 163106                                | 17,61                                                  | 0,605                                  |
| 5       | 15,30         | 0,508                         | 165847                                | 17,75                                                  | 0,611                                  |

DQOr – Demanda Química de Oxigênio removida.

Um aspecto importante a ser salientado é o da produção de biogás ao longo de um dia. Procurou-se medir o biogás, e o comportamento é o apresentado na Figura 9, que é resultado dos valores do Quadro 12. Os valores para o horário de duas e trinta horas da manhã em diante foram estimados.

Quadro 12: Valores acumulados de rendimento de biogás ao longo de um dia.

| Horário | V. Ac. (L) | Horário | V. Ac. (L) | Horário | V. Ac. (L) |
|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| 12:15   | 2,35       | 19:15   | 2,31       | 02:15   | 2,34       |
| 12:30   | 4,82       | 19:30   | 4,62       | 02:30   | 4,72       |
| 13:00   | 5,67       | 20:00   | 5,54       | 03:00   | 5,61       |
| 13:30   | 2,89       | 20:30   | 2,97       | 03:30   | 2,92       |
| 14:00   | 1,93       | 21:00   | 1,85       | 04:00   | 1,89       |
| 14:30   | 1,27       | 21:30   | 1,15       | 04:30   | 1,21       |
| 15:00   | 0,97       | 22:00   | 0,86       | 05:00   | 0,92       |
| 15:30   | 0,73       | 22:30   | 0,58       | 05:30   | 0,66       |
| 16:00   | 0,61       | 23:00   | 0,25       | 06:00   | 0,43       |
| 16:30   | 0,38       | 23:30   | 0,20       | 06:30   | 0,29       |
| 17:00   | 0,37       | 00:00   | 0,15       | 07:00   | 0,26       |

V. Ac. – Volume acumulado.

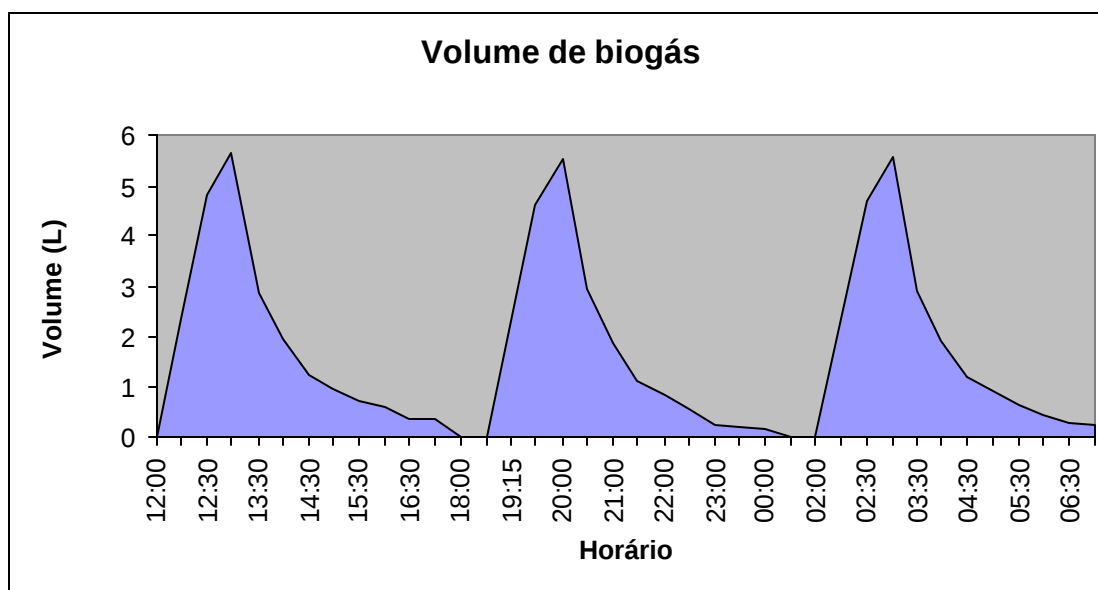


Figura 10 - Rendimento de biogás ao longo de um dia.

Analisou-se também, a composição do biogás nos últimos dias dos tempos de retenção hidráulica sendo a composição a seguinte: metano 72,43%, dióxido de carbono 24,67% e gás nitrogênio 2,53%; metano 72,91%, dióxido de carbono 24,15% e gás nitrogênio 2,86% e metano 63,30%, dióxido de carbono 33,31% e gás nitrogênio 2,79% para os TRH's de 20,00 dias, 18,78 dias e 15,30 dias respectivamente. Esses valores de composição do biogás para TRH's de 20 e 18,78 dias são os preconizados pela literatura corrente, entretanto como os números de eficiência, visto no Quadro 10 são elevados, esperou-se também um maior rendimento em metano, o que não ocorreu. Salvo outra interpretação, credita-se isto às peculiaridades do substrato “suígeneres” empregado neste trabalho.

A bem da verdade qualquer outra substância citada na literatura tem carga orgânica muito menor do que o substrato com o qual se trabalhou, com um porém, o de serem constituídos por uma população não uniforme de espécies químicas, o que não ocorre com o caldo de cana, o qual é composto por espécies químicas definidas, com uma estequiometria constante.

Nos Quadros 13 e 14, estão os valores de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), de entrada e saída do reator com conseqüente eficiência do sistema.

As Figuras 11, 12 e 13 trazem os valores do Quadro 13, separando os diferentes tempos de retenção hidráulica e evidenciando a eficiência do reator quanto à redução de sólidos totais.

Pode-se notar aqui também que para os TRH's de 20 e 18,78 dias a eficiência do sistema foi superior.

Quadro 13: Valores de sólidos totais de entrada e saída do reator e eficiência.

| Amostra | TRH<br>(dias) | Sólidos totais entrada<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Sólidos totais saída<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Eficiência<br>(%) |
|---------|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------|
| 1       | 20,00         | 215760                                          | 36226                                         | 83,21             |
| 2       | 20,00         | 216740                                          | 35675                                         | 83,54             |
| 3       | 20,00         | 239760                                          | 33660                                         | 85,96             |
| 4       | 20,00         | 240600                                          | 34920                                         | 85,49             |
| 5       | 20,00         | 238016                                          | 43795                                         | 81,60             |
| 1       | 18,78         | 245780                                          | 45650                                         | 81,43             |
| 2       | 18,78         | 225160                                          | 32478                                         | 85,58             |
| 3       | 18,78         | 234410                                          | 44725                                         | 80,92             |
| 4       | 18,78         | 251150                                          | 43680                                         | 82,61             |
| 5       | 18,78         | 210420                                          | 32565                                         | 84,52             |
| 1       | 15,30         | 235640                                          | 63078                                         | 73,23             |
| 2       | 15,30         | 236520                                          | 68115                                         | 71,20             |
| 3       | 15,30         | 231260                                          | 73823                                         | 68,08             |
| 4       | 15,30         | 215300                                          | 74815                                         | 65,25             |
| 5       | 15,30         | 210215                                          | 75090                                         | 64,28             |

Verifica-se que a relação existente entre os sólidos totais e voláteis de entrada é da ordem de 0,82, o que confirma a alta concentração de materiais solúveis no substrato e concordando com a elevada degradabilidade do substrato.

A análise deste parâmetro também demonstra que para os TRH's de 20,00 e 18,78 dias, há maior eficiência na remoção de sólidos totais e voláteis.

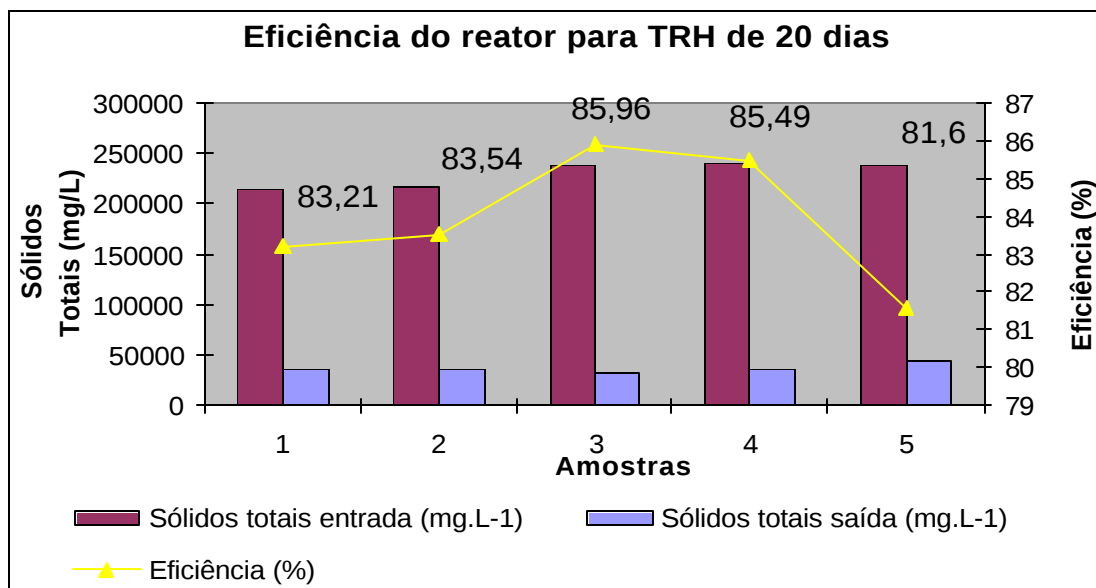


Figura 11 - Eficiência do reator na redução de sólidos totais para o TRH de 20 dias.

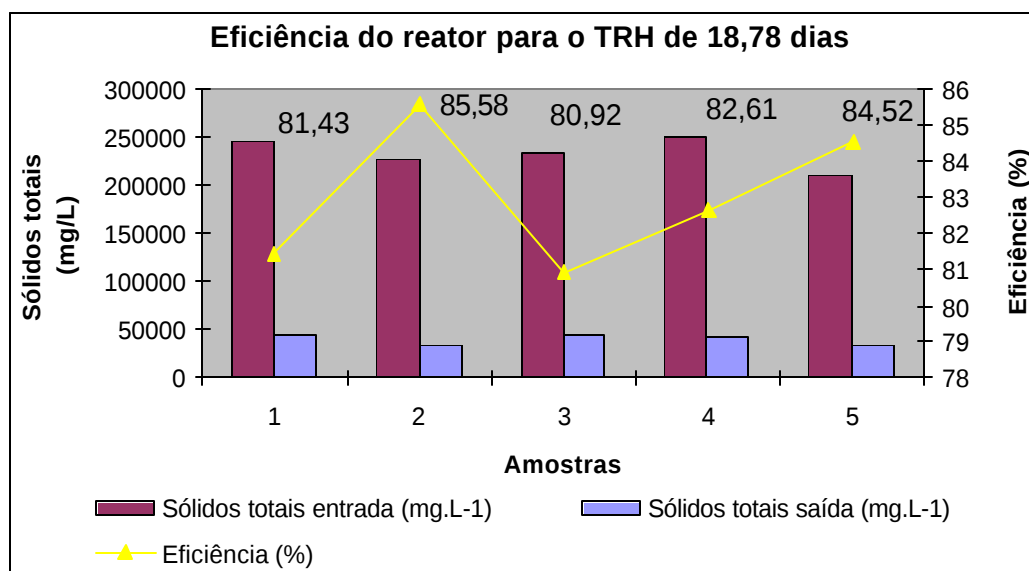


Figura 12 - Eficiência do reator na redução de sólidos totais para o TRH de 18,78 dias.

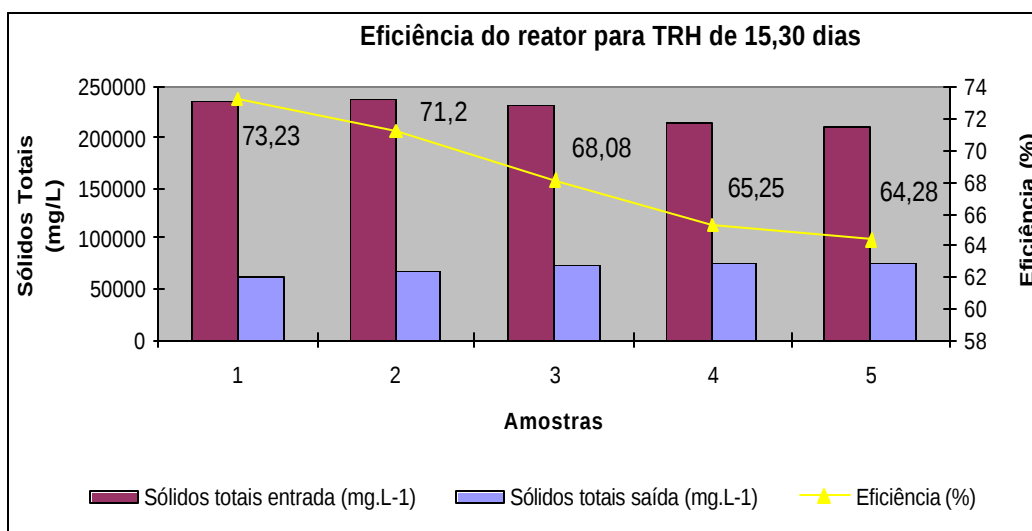


Figura 13 - Eficiência do reator na redução de sólidos totais para o TRH de 15,30 dias.

Quadro 14: Valores de sólidos voláteis de entrada e saída do reator e eficiência.

| Amostra | TRH<br>(dias) | Sólidos voláteis entrada<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Sólidos voláteis saída<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Eficiência<br>(%) |
|---------|---------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|
| 1       | 20            | 171661                                            | 24582                                           | 85,68             |
| 2       | 20            | 182636                                            | 24820                                           | 86,41             |
| 3       | 20            | 189980                                            | 19700                                           | 89,63             |
| 4       | 20            | 199380                                            | 19820                                           | 90,06             |
| 5       | 20            | 187209                                            | 18074                                           | 90,35             |
| 1       | 18,78         | 205341                                            | 18387                                           | 91,05             |
| 2       | 18,78         | 182909                                            | 16278                                           | 91,10             |
| 3       | 18,78         | 187928                                            | 19615                                           | 89,56             |
| 4       | 18,78         | 198409                                            | 20080                                           | 89,88             |
| 5       | 18,78         | 170440                                            | 17983                                           | 89,45             |
| 1       | 15,30         | 195581                                            | 45680                                           | 76,64             |
| 2       | 15,30         | 202556                                            | 50133                                           | 75,25             |
| 3       | 15,30         | 199971                                            | 65341                                           | 67,32             |
| 4       | 15,30         | 181349                                            | 66082                                           | 63,56             |
| 5       | 15,30         | 167426                                            | 60599                                           | 63,81             |

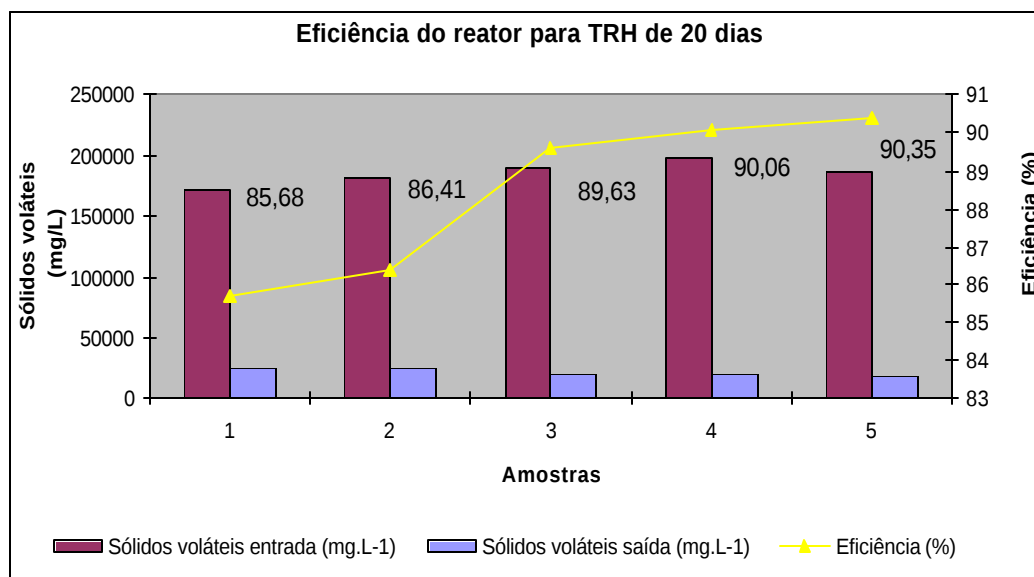


Figura 14 - Eficiência do reator na redução de sólidos voláteis para o TRH de 20 dias.

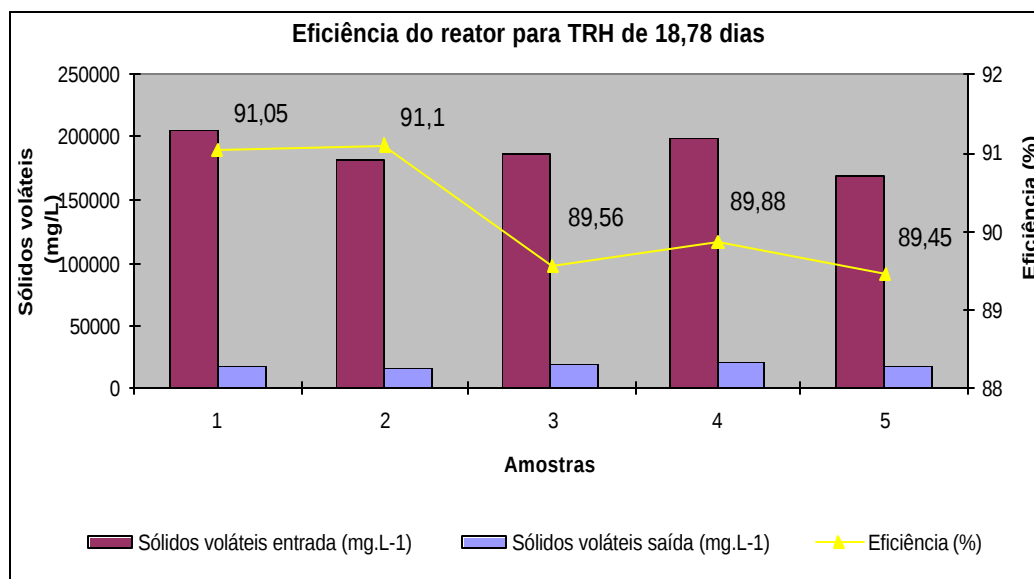


Figura 15 - Eficiência do reator na redução de sólidos voláteis para o TRH de 18,78 dias.

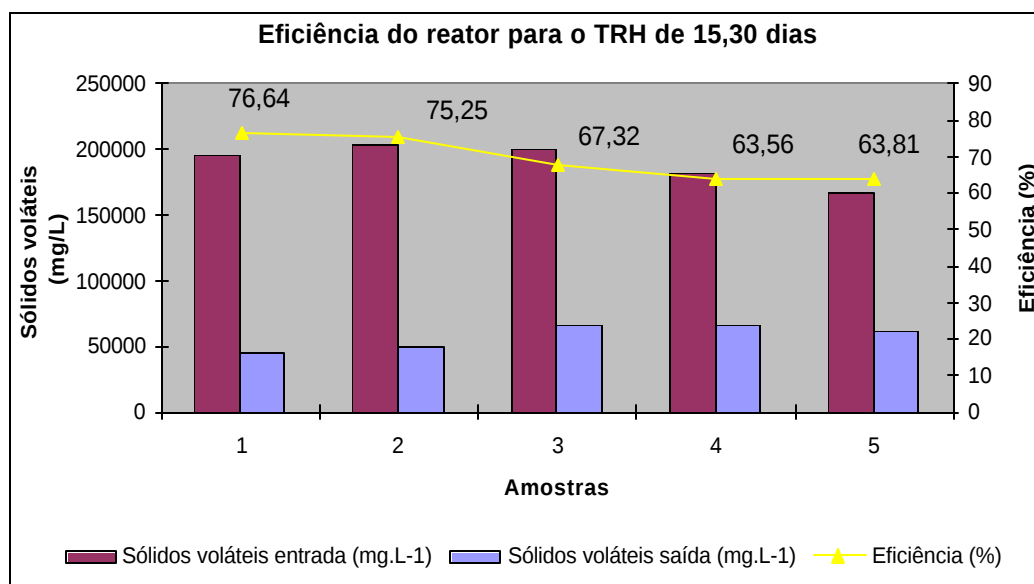


Figura 16 - Eficiência do reator na redução de sólidos voláteis para o TRH de 15,30 dias.

O Quadro 16 traz as análises química e física do efluente, com o coeficiente de variação de cada parâmetro analisado. Este quadro permite em toda a sua extensão o cálculo do balanço de massa. No presente trabalho foi focalizado apenas as condições para que o efluente possa ser aproveitado em fertirrigação, com os teores de macro e micronutrientes, sendo que neste caso foi feita apenas para nitrogênio, fósforo e potássio, conforme Quadro 23. No Quadro 16 além da parte de nutrientes, pode-se observar também a carga potencialmente poluidora através do carbono.

Os valores encontrados não diferem muito daqueles observados na vinhaça. Azeredo César (1982) traz alguns valores nutricionais da vinhaça, que estão dispostos no Quadro 15.

Quadro 15: Valores nutricionais da vinhaça de caldo de cana-de-açúcar.

| Variável                            | Valor médio | Variável       | Valor médio |
|-------------------------------------|-------------|----------------|-------------|
| Nitrogênio (g/L)                    | 0,30        | Cálcio (g/L)   | 0,70        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L) | 0,20        | Magnésio (g/L) | 0,20        |
| K <sub>2</sub> O (g/L)              | 1,20        | Sulfato (g/L)  | 0,60        |
| Matéria. orgânica (g/L)             | 19,50       | Carbono (g/L)  | 5,90        |

Quadro 16: Composição do efluente do caldo de cana-de-açúcar.

| Variável                                                    | Valor médio | CV (%) |
|-------------------------------------------------------------|-------------|--------|
| Nitrogênio (g/L)                                            | 2,20        | 19,55  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/L)                         | 2,70        | 40,74  |
| K <sub>2</sub> O (g/L)                                      | 2,75        | 60,00  |
| Matéria. orgânica (g/L)                                     | 15,50       | 39,87  |
| Carbono (g/L)                                               | 8,65        | 39,54  |
| Cálcio (g/L)                                                | 1,32        | 88,64  |
| Magnésio (g/L)                                              | 0,30        | 53,33  |
| Enxofre (g/L)                                               | 0,12        | 75,00  |
| Sódio (mg/L)                                                | 1920,00     | 0,52   |
| Zinco (mg/L)                                                | 6,50        | 84,62  |
| Cobre (mg/L)                                                | 3,65        | 87,67  |
| Manganês (mg/L)                                             | 3,10        | 96,13  |
| Ferro (mg/L)                                                | 13,33       | 52,06  |
| Relação Carbono:Nitrogênio (C:N)                            | 3,93:1      | -      |
| Relação Carbono:Fósforo (C:P)                               | 3,20:1      | -      |
| Relação Nitrogênio:Fósforo (N:P)                            | 0,81:1      | -      |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO mg.L <sup>-1</sup> )       | 34224       | 101,49 |
| pH                                                          | 7,74        | 1,68   |
| Alcalinidade total (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ) | 6708        | 32,17  |
| Acidez volátil (mg CH <sub>3</sub> COO.L <sup>-1</sup> )    | 2144        | 50,56  |
| Relação Acidez/Alcalinidade                                 | 0,32        | -      |
| AR - Açúcar Redutor (%)                                     | n.a         | n.a    |
| ART - Açúcar Redutor Total (%)                              | n.a         | n.a    |
| Sólidos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )                        | 49220       | 32,88  |
| Sólidos Voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )                      | 32478       | 56,93  |
| Brix                                                        | n.a         | n.a    |

- n.a – não analisado.

Deve ser observada no Quadro 15 uma incoerência entre os teores de matéria orgânica e carbono, já que existe uma relação entre eles (MO/C), que é aproximadamente 1,79:1. Ajustando estes valores e tomando como certa a matéria orgânica ter-se-ia que o valor para o carbono seria de  $10,88 \text{ g.L}^{-1}$ . Se for admitido que o valor do carbono esta certo, então o teor de matéria orgânica será de  $10,57 \text{ g.L}^{-1}$ . Independente do número que for considerado correto, observa-se uma proximidade entre eles, o que indica a mesma capacidade poluidora em ambos os casos.

Entretanto quando se observa a parte nutricional, nota-se uma maior disponibilidade do efluente da biodigestão. Cabe lembrar que o afluente foi corrigido com uréia e fosfato diácido de potássio na proporção de 4,67 mg e  $2,30 \text{ mg.mL}^{-1}$  de caldo fermentado respectivamente. Os demais nutrientes estiveram com os valores acima dos encontrados na vinhaça exceto o enxofre, provavelmente pela formação de gás sulfídrico, como componente do biogás.

### **6.3 Cálculos para o potencial energético**

Para o cálculo do potencial energético tomaram-se os tempos de retenção hidráulica de 20,00 e 18,78 dias, visto que os mesmos apresentaram as melhores eficiências na redução de DQO, sólidos totais e voláteis, bem como o rendimento de biogás. Quando o reator foi operado a um TRH de 15,30 dias, a eficiência caiu a valores inferiores a 61%. Cabe também salientar que na composição do biogás para este TRH o metano produzido foi da ordem de 63,30%, enquanto nos outros TRH's foi superior a 70%. Como está apresentado no Quadro 17, onde os valores correspondem à média dos números dos Quadros 10 e 11.

Quadro 17: Valores médios utilizados para o balanço energético.

| TRH<br>(Dias) | Vazão<br>(L.d <sup>-1</sup> ) | DQO Afluente<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | DQO Efluente<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Eficiência<br>(%) | Rendimento de biogás<br>(L.g <sup>-1</sup> DQOr) |
|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------|
| 20,00         | 0,389                         | 260304                                | 16991,40                              | 93,47             | 0,560                                            |
| 18,78         | 0,414                         | 272779                                | 8612,00                               | 96,84             | 0,558                                            |
| 15,30         | 0,508                         | 270323                                | 77067,80                              | 71,49             | 0,546                                            |

| TRH<br>(Dias) | CH <sub>4</sub><br>(%) | CO <sub>2</sub><br>(%) | Volume de metano<br>(m <sup>3</sup> gás.m <sup>-3</sup> caldo) |
|---------------|------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 20,00         | 72,43                  | 24,67                  | 98,74                                                          |
| 18,78         | 72,91                  | 24,15                  | 107,48                                                         |
| 15,30         | 63,30                  | 33,31                  | 66,77                                                          |

| TRH (Dias) | Volume total de biogás (m <sup>3</sup> gás.m <sup>-3</sup> caldo) |
|------------|-------------------------------------------------------------------|
| 20,00      | 136,33                                                            |
| 18,78      | 147,42                                                            |
| 15,30      | 105,49                                                            |

Os valores energéticos encontrados para o biogás serão comparados com outras formas de energia.

Foi tomado como base a produção de etanol a partir do caldo de cana, devido o balanço energético ser igual até o momento em que o caldo se destinará para o processo de fermentação e destilação ou para a metagênese.

Considerou-se para o cálculo um rendimento de 85 litros de álcool etílico anidro (MACEDO, 2000) para cada tonelada de cana processada e poder calorífico inferior (PCI) de 28255,50 kJ.kg<sup>-1</sup> (6750 kcal.kg<sup>-1</sup>) e densidade de 791 kg.m<sup>-3</sup> (BRASIL, 2002).

O poder calorífico inferior para do biogás (72,67% de metano) foi considerado de 25032,28 kJ.m<sup>-3</sup> (5980 kcal.m<sup>-3</sup>). Este valor é resultado de dados médios obtidos por Gunnerson et al., (1989); Walsh et al., (1989) e DEDINI CODISTIL (s.d).

### 6.3.1 Caldo de cana para produção de etanol

Para efeito de cálculo, considerou-se os seguintes valores:

01 tonelada de cana.....85 litros de álcool.

Quantidade de energia produzida:

$6750 \text{ kcal.kg}^{-1} \times 0,085 \text{ m}^3 \text{ de álcool} \times 791 \text{ kg.m}^{-3} = 453836,25 \text{ kcal}$  ou  $1899,76 \text{ MJ.t}^{-1}$  de cana.

Macedo (2000), relatou que com uma tonelada de cana é possível produzir 85 litros de álcool anidro e que o poder calorífico é de  $1990,79 \text{ MJ.t}^{-1}$  de cana. Este mesmo autor afirma que os melhores valores de literatura estão na faixa de  $1996,37 \text{ MJ.t}^{-1}$  de cana a  $2045,27 \text{ MJ.t}^{-1}$  de cana.

Para efeito de cálculos comparativos entre o biogás e o etanol foi tomado o melhor valor de literatura, ou seja,  $2045,27 \text{ MJ.t}^{-1}$  de cana.

### 6.3.2 Caldo de cana para produção de biogás

O biogás produzido nos TRH's de 20 e 18,78 dias tem um valor médio de metano de 72,43% e 72,91% respectivamente. Neste trabalho os valores foram considerados iguais, e com um poder calorífico inferior de  $25032,28 \text{ kJ.m}^{-3}$  ( $5980 \text{ kcal.m}^{-3}$ ). As quantidades de energia obtidas pela via metanogênica estão no Quadro 18.

→  $1 \text{ m}^3$  de caldo com 22° brix produz  $136,33 \text{ m}^3$  de biogás (TRH = 20 dias).

→  $1 \text{ m}^3$  de caldo com 22° brix produz  $147,42 \text{ m}^3$  de biogás (TRH = 18,78 dias).

→ Considerou-se também uma produtividade média de 750 litros de caldo por tonelada de cana moída.

Quadro 18: Quantidade de calor produzido pelo caldo de cana via digestão anaeróbia.

| TRH (Dias) | Volume ( $\text{m}^3.\text{t}^{-1}$ de cana) | PCI ( $\text{kJ.m}^{-3}$ ) | Quantidade Energia ( $\text{MJ.t}^{-1}$ cana) |
|------------|----------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| 20,00      | 102,25                                       | 25032,28                   | 2559,55                                       |
| 18,78      | 110,57                                       | 25032,28                   | 2767,82                                       |

Tomando os dados do TRH de 20,00 e 18,78 dias e o maior valor de poder calorífico do álcool (2045,27 MJ. t<sup>-1</sup> de cana) observa-se um acréscimo de calor produzido via biogás em relação ao álcool de 25,14% e 35,33% respectivamente. Quando se compara estes valores com os de Macedo (2000), que considera o poder calorífico inferior do álcool da ordem de 1990,79 MJ.t<sup>-1</sup> o acréscimo é de 28,57% e 39,03% respectivamente.

Deve-se também destacar que para a destilação do álcool há um consumo de energia o que aumenta ainda mais esta relação. Considerando o mesmo rendimento de 85 litros de álcool por tonelada de cana, e que são consumidos 2,6 kg\* de bagaço com poder calorífico inferior de 8916,18 kJ.kg<sup>-1</sup> (2130 kcal.kg<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2002) para cada litro de etanol destilado, ter-se-á um consumo de 1970,48 MJ para destilar o caldo contido em uma tonelada de cana. A produtividade da cana-de-açúcar considerada neste trabalho foi de 69,5 t.ha<sup>-1</sup>, o que implica dizer que são consumidos 136,95 GJ.ha<sup>-1</sup> de energia para destilar o caldo presente em um hectare de cana.

A preocupação com o bagaço da cana procede no sentido de que o mesmo é computado como input de energia para destilação do álcool anidro enquanto que na metanogênese é considerado como output de energia.

Assim sendo a soma de energia via metanogênica seria de 1970,48 MJ.t<sup>-1</sup> oriunda da combustão do bagaço mais 2767,82 MJ.t<sup>-1</sup> advinda do biogás, perfazendo um total de 4738,30 MJ.t<sup>-1</sup> de cana processada.

Fazendo uma comparação entre os processos de destilação, com produção de 2045,27 MJ. t<sup>-1</sup> de cana, e metanogênico/bagaço com produção de 4738,30 MJ. t<sup>-1</sup> de cana, o acréscimo será de 131,67%.

É importante destacar que este bagaço tem um custo para quem quer queimá-lo a fim de produzir energia. O preço de acordo com vários industriais oscila muito, podendo ser desde gratuito até o valor de R\$ 44,00\*\* a tonelada desconsiderando o frete. A explicação para a alta variação do preço vai desde a eficiência dos equipamentos da usina,

---

\* - Informação cedida pelo Prof. Dr. Nilson Augusto Villa Nova - Departamento de Física e Meteorologia – USP - ESALQ. Piracicaba-SP.

\*\* - Valor em 10/04/2003.

demandando mais bagaço para a combustão, passando pelo período da safra, até as cultivares plantadas, com baixos teores de fibras.

Portanto se o bagaço fosse utilizado na própria usina e considerando o seu valor máximo ter-se-ia que em um hectare com 16 toneladas de bagaço o custo de R\$ 704,00. Outra forma de se utilizar o bagaço é alimentando animais, o que em muitas regiões, como a nordeste é de fundamental importância na época da estiagem.

Como meio de se poder comparar a produção de energia do biogás produzido pelo caldo de cana e outras fontes energéticas, foi proposto o Quadro 19. Neste quadro também estão como forma comparativa entre o biogás e os demais combustíveis o cálculo da equivalência de cada um.

Quadro 19: Valores do poder calorífico inferior (PCI) de alguns combustíveis.

| Combustível                   | PCI* (kJ) | Peso específico (kg.m <sup>-3</sup> ) | Equivalência |
|-------------------------------|-----------|---------------------------------------|--------------|
| Biogás (m <sup>3</sup> )      | 25032,28  | 1,05805                               | 1,00         |
| Eleticidade (kwh)*            | 3599,96   | -                                     | 6,95         |
| Gasolina (L)*                 | 32768,43  | 742                                   | 0,76         |
| Álcool etílico hidratado (L)* | 21334,79  | 809                                   | 1,17         |
| Álcool etílico anidro (L)*    | 22350,10  | 791                                   | 1,12         |
| Óleo diesel (L)*              | 36912,99  | 852                                   | 0,68         |
| GLP (kg)*                     | 47301,18  | 552                                   | 0,53         |
| Lenha (kg) (umid. de 25%)*    | 12976,60  | 390 <sup>1</sup>                      | 1,93         |
| Eucalipto (kg)**              | 13813,80  | 440 <sup>2</sup>                      | 1,81         |

\* Dados de Brasil (2003). \*\* Informação cedida pelo Prof. Dr. Marcos Resende – Departamento de Física – Unesp – Botucatu – SP e Duratex S/A. <sup>1</sup> metro cúbico estere; <sup>2</sup> metro cúbico maciço.

A seguir será mostrado o potencial energético do biogás para um hectare de cana. Foi considerada aqui a produtividade média nacional de 69,5 toneladas por hectare e extração de 750 litros de caldo por tonelada de cana perfazendo um volume de 52,125 metros cúbicos de caldo por hectare de cana-de-açúcar processada. O potencial de

produção de biogás para um hectare é de 7106,20 m<sup>3</sup> (7518,71 kg) e 7684,27 m<sup>3</sup> (8130,34 kg) para os TRH's de 20 e 18,78 dias respectivamente.

Nos cálculos do Quadro 20 foi levado em consideração somente o valor para o TRH de 18,78 dias. São apresentados também os valores dos combustíveis comparados apenas com as três fontes energéticas mais consumidas no setor agropecuário.

Os valores referentes à madeira dizem respeito ao eucalipto, *Eucalyptus grandis* produzido pela Duratex S.A, unidade de Botucatu/SP, tendo uma produtividade média de 45m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup> e densidade de 440 kg.m<sup>-3</sup>. O poder calorífico inferior foi de 13813,80 kJ.kg (3300 kcal.kg<sup>-1</sup>). O potencial de energia é de 273,51 GJ.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>. Aqui também pode-se comparar estas fontes energéticas fazendo a soma do biogás com o bagaço que foi de 4738,30 MJ.t<sup>-1</sup>. considerando a produtividade média nacional de 69,5 t.ano<sup>-1</sup>, obtém-se 329,31 GJ.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>, que é 20,40% superior.

Quadro 20: Potencial energético de um hectare de cana-de-açúcar pela via metanogênica, comparado com as três principais fontes de energia utilizada no setor agropecuário.

| Combustível  | Equivalente ao volume de biogás de um hectare de cana |                             |
|--------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Biogás *     | 192,36 GJ.ha <sup>-1</sup>                            | 45,95 Gcal.ha <sup>-1</sup> |
| Eletricidade | 53,44 Mw                                              | 53,44 Mw                    |
| Óleo diesel  | 5211,27 L                                             | 4440,00 kg                  |
| Eucalipto    | 31,65 m <sup>3</sup>                                  | 13925,46 kg                 |

\* 7684,62 m<sup>3</sup> de biogás por ha de 69,5 toneladas (média brasileira). \* metro cúbico maciço (440 kg.m<sup>-3</sup>).

Os valores de energia obtidos por hectare de cana são realmente consideráveis, entretanto, agora estes valores serão comparados com a capacidade de realizar algum trabalho.

O Quadro 21 demonstra a capacidade da energia produzida por um hectare de cana via metanogênica em movimentar motores, chuveiros e lâmpadas.

Quadro 21: Equivalência da energia de um hectare de cana-de-açúcar via fermentação metanogênica.

| Equipamentos     | Nº de equipamentos |
|------------------|--------------------|
| Lâmpada de 100w  | 534445 em uma hora |
| Chuveiro (5500w) | 9717 por uma hora  |
| Motor (5HP)*     | 14523 por uma hora |

\* 1HP=736w.

De modo a resumir a eficiência do uso de caldo de cana-de-açúcar para fins energéticos e tomando-se como base a Figura 17, os valores são os seguintes:

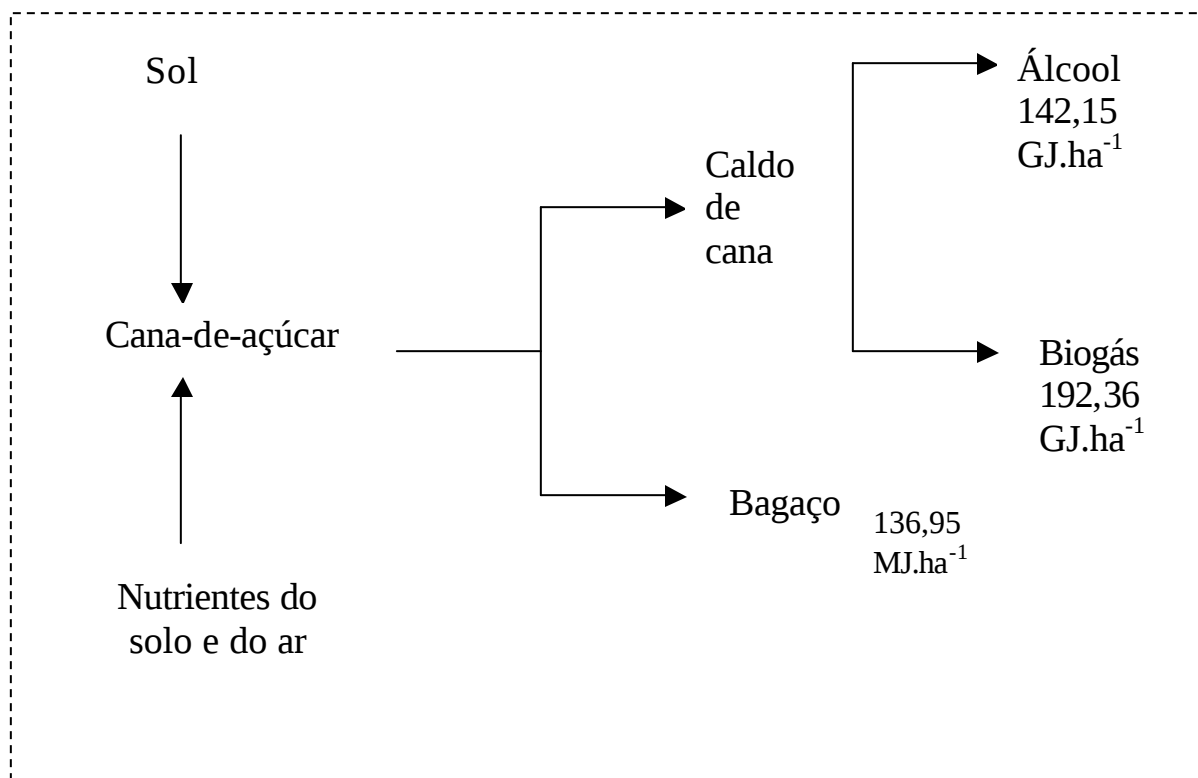


Figura 17 - Valores energéticos do caldo de cana-de-açúcar, via etanol e biogás.

Após todas estas considerações deve ser lembrado, a título de informação que os custos são parte relevante para as tomadas de decisões. Neste sentido o Quadro 22 trás os valores de mercado da cana-de-açúcar e do eucalipto. Neste trabalho não

será realizada análise de custo nem econômica, simplesmente alguns valores que permitam comparar certas opções.

Quadro 22: Valores comparativos dos custos da madeira e da cana-de-açúcar para produção de etanol e biogás (R\$).

| Produto                         | Preço unitário (R\$) | Preço por hectare (R\$) |
|---------------------------------|----------------------|-------------------------|
| Cana-de-açúcar (t)*             | 31,00                | 2154,50                 |
| Eucalipto (m <sup>3</sup> st)** | 22,50                | 1721,25                 |

\* Preço na usina em Reais (R\$) - Informações Econômicas (2003); \*\*Preço médio da lenha cortada e empilhada na fazenda (região de Campinas-SP)–Fonte Cepea. Considerou-se 76,50 m<sup>3</sup> st.ha<sup>-1</sup>.

Com o potencial energético indicado na Figura 17 e com os preços garantidos pela Eletrobrás de R\$ 97,00 por MW, têm-se os seguintes montantes, considerando a co-geração de energia:

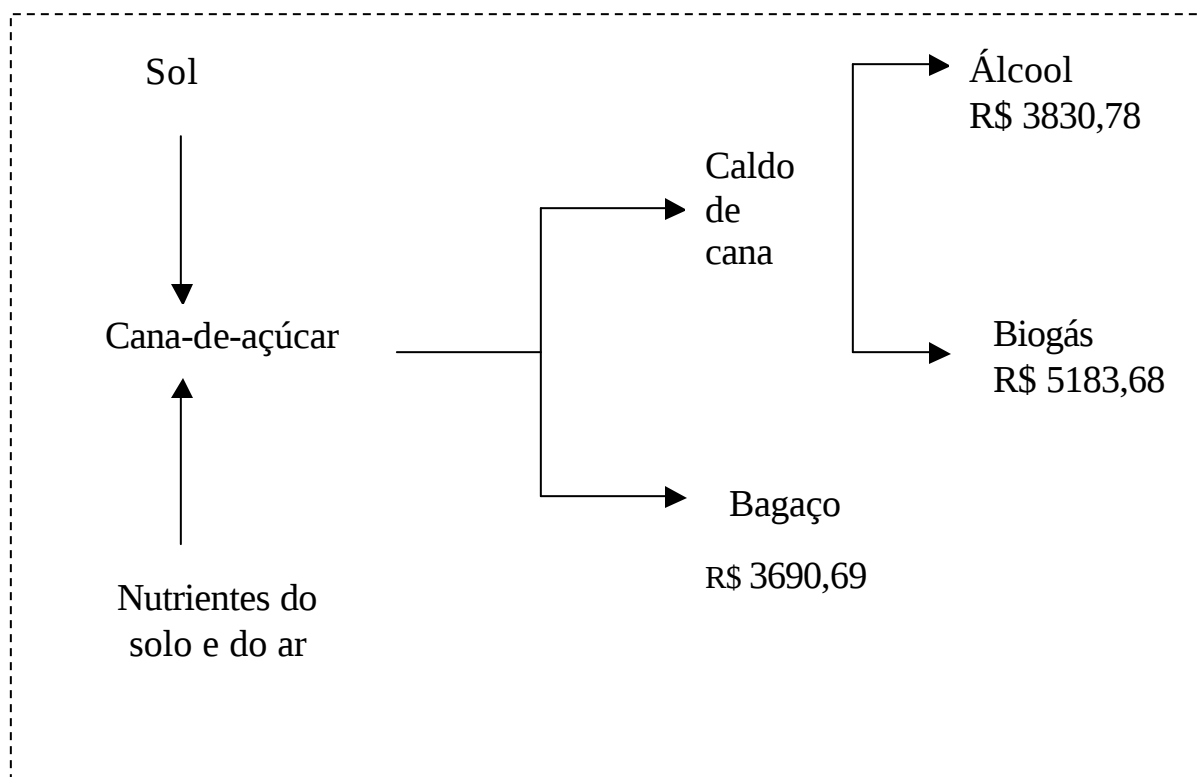


Figura 18 - Valores em reais da cana-de-açúcar produzindo etanol ou biogás, para co-geração.

É evidente que uma análise econômica é muito mais detalhada e leva em consideração uma taxa de retorno dos investimentos, como também explicita os equipamentos e as suas respectivas eficiências, entretanto os indicativos sugeridos pelo presente trabalho deixam claras melhorias neste retorno, sem levar em consideração o acréscimo energético.

Além do aspecto energético deve-se considerar a capacidade de fornecimento de nutrientes por parte do efluente.

Tomando-se como base o Quadro 16, é feita a correção dos valores para quilos de nutrientes por metros cúbicos de efluente e estes valores estão no Quadro 23. Neste quadro também estão as quantidades de adubos comerciais que podem fornecer os mesmos valores de nutrientes, com a finalidade de ilustrar o que foi discutido.

Quadro 23: Valores dos nutrientes contidos no efluente do caldo de cana e vinhaça.

| Efluente da biodigestão       |                                 |                                                                          |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Nutriente                     | Quantidade (kg.m <sup>3</sup> ) | Adubo comercial                                                          |
| Nitrogênio                    | 2,20                            | 11 kg de Sulfato de amônio (20% de N)                                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2,70                            | 12,27 kg de superfosfato simples (22% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) |
| K <sub>2</sub> O              | 2,75                            | 4,58 kg de cloreto de potássio (60% de K <sub>2</sub> O)                 |
| Vinhaça                       |                                 |                                                                          |
| Nitrogênio                    | 0,30                            | 1,50 kg de Sulfato de amônio (20% de N)                                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,20                            | 0,91 kg de superfosfato simples (22% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )  |
| K <sub>2</sub> O              | 1,20                            | 2,00 kg de cloreto de potássio (60% de K <sub>2</sub> O)                 |

Além dos nutrientes mencionados anteriormente no Quadro 23, pode ser visto no Quadro 16 outros macro e micronutrientes. É importante dizer que todos esses elementos constituem uma fonte energética mudando somente a forma como a mesma se apresenta.

## 7 CONCLUSÃO

- Pode-se concluir que o uso do caldo de cana-de-açúcar fermentado em reator UASB mostrou-se amplamente eficiente no sentido energético.
- Os parâmetros de acompanhamento do reator (pH, alcalinidade, acidez), estiveram dentro dos valores recomendados pela literatura.
- O tempo de retenção hidráulica que melhor se enquadrou foi o de 18,78 dias.
- A redução de sólidos totais e voláteis foi elevada estando os valores acima de 80% para os TRH's de 18,78 e 20 dias.
- A redução de demanda química de oxigênio foi superior a 88 % para os TRH's de 18,78 e 20 dias. Quando o reator foi operado com TRH de 15,30 dias a eficiência esteve inferior a 70%.
- A produção de biogás foi de 102,55 e 110,36 metros cúbicos de biogás por tonelada de cana processada, para os TRH's de 18,78 e 20 dias respectivamente.

- O lodo apresentou uma coloração esbranquiçada e permaneceu granulado.

- O acréscimo energético da produção de biogás em relação a do álcool etílico anidro, foi da ordem de 35,07% quando o reator foi operado a um TRH de 18,78 dias não levando em consideração a queima do bagaço para a co-geração. Quando o bagaço foi computado, o acréscimo energético foi da ordem de 131,67%.

Embora todos os resultados permitam confirmar a hipótese do trabalho, entende-se que é recomendável a reprodução do trabalho em melhores condições e equipamentos mais elaborados, na verdade um protótipo em escala piloto, e com os dados obtidos desenvolver modelos matemáticos, que concordem ou não com este trabalho. Portanto, será necessário medir a quantidade de sólidos voláteis e totais ao longo do perfil do reator, para se determinar os parâmetros cinéticos, tais como: tempo de residência celular ou idade do lodo, coeficiente de produção de biomassa, coeficiente de respiração endógena, taxa de crescimento específico máxima, constante de saturação ou concentração do substrato para a qual  $\mu$  é igual a  $0,5 \mu_{\max}$ , a fim de se desenvolver os referidos modelos.

- Ainda como sugestões para trabalhos futuros, poderia ser feito, ensaio da atividade metanogênica específica (AME) ao longo do experimento como forma de monitorar o lodo do reator.

- A carga orgânica volumétrica também deveria ser determinada em função dos sólidos voláteis totais, para cada variação de TRH e/ou carga orgânica volumétrica no reator UASB.

- Poderia ainda entrar no cálculo energético a quantidade de energia necessária para manter o reator a 35°C, e também computar os gastos com uréia, fosfato diácido de potássio e bicarbonato de sódio.

- Finalizando, uma análise econômica e de projeto detalhadas seriam de alta relevância.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANA-DE-AÇÚCAR. Agrianual 2002: Anuário da agricultura brasileira, São Paulo, p 249 – 285, 2002.

AHRING, B.K.; WESTERMANN, P. Toxicity of heavy metals to thermophilic anaerobic. In: WISE, D.L. (Coord.). **Biotreatment systems**. Boca Raton: CRC Press, 1988. v.2, p.1-21.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16. ed. Washington, 1985. 619 p.

AQUARONE, E. et al. **Biotecnologia industrial**: biotecnologia na produção de alimentos. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v.4, 523 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Methods of analysis**. 9. ed. Washington, 1960. 832 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the AOAC**. 11. ed. Washington, 1970. 1015 p.

AVELLAR, L.H.N. **A valorização dos subprodutos agroindustriais visando a co-geração e a redução da poluição ambiental**. 2001. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.

AZEREDO CÉSAR, M. A. Subprodutos da indústria do álcool. In: SEMINÁRIO SOBRE TECNOLOGIA E ECONOMIA DO ÁLCOOL, 1, 2 ed, 1982, São Paulo. Trabalhos apresentados. São Paulo, 1982. p. 83-89.

BARANA, A.C. **Estudo de carga orgânica de manipueira na fase metanogênica de reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo**. 1995. 82f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

BATISTA, L.F. **Manual técnico: construção e operação de biodigestores**. Brasília: [s.n.], 1980, 54 p.

BOOPATHY, R; SIEVERS, D. M. Performace of a modified anaerobic baffled reactor to treat swine waste. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, Michigan, v.34, n.6, p.2573-2578, Nov./Dec. 1991.

BOOPATHY, R; Biological treatment of swine waste using anaerobic baffled reactors. **Bioresource Technology**, Barking, v.64, n.1, p.1-6, Apr. 1998.

BOTELHO, C.G. **Controle da poluição em áreas rurais**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 1987. 232 p.

BRANCO, S. M.; HESS, M. L. Tratamento de resíduos. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U. A. **Tópicos de microbiologia industrial**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. p.47-76.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional. Brasília, 2002. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/ben2002/>>. Acesso em: 25 fev. 2003. Horário (11:44).

BROCK, T.D. **Biology of microorganisms**. New Jersey: Prentice Hall. 1970. 737 p.

BUENO, W.A. et al. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill, 1978. 734 p.

CAETANO, L. **Metodologia para estimativa da produção contínua de biogás em biodigestores modelo indiano**. 1991. 112f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1991.

CAMPBELL, S. **Manual de compostagem para hortas e jardins**: como aproveitar bem o lixo orgânico doméstico. São Paulo: Nobel, 1990. 149 p.

CAMPOS, A.T. **Balanço energético relativo à produção de “coast-cross” e alfafa em sistemas intensivos de produção de leite**. 2001. 236f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

CARIOCA, J.O.B.; ARORA, H.L. Tecnologia da produção de biogás. In: **Biomassa: fundamentos e aplicações tecnológicas**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1984. p.333-394.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Métodos analíticos para o acompanhamento da biodigestão**. São Paulo, s.d., 11 p. (Boletim Técnico).

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Editora Segrac, 1997. v.5, 246 p.

CLAUSEN, E.C.; GADDY, J.L. High solids digestion of MSN to produce methane. In: WISE, D.L.(Coord.). **International biosystems**. Boca Raton: CRS Press, 1989. v.3, p.15-39.

COLEN, F. **Caracterização de reatores de chicanas com utilização de substrato sintético**. 2000. 120f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

DEDINI CODISTIL. **Tratamento de resíduos na indústria de alimentos**: tratamento anaeróbio de efluentes. Piracicaba: não paginado. s.d.

DELGADO, A.A.; DELGADO, A.P. **Produção do açúcar mascavo, rapadura e melado**. Piracicaba: Alves, 1999. 154 p.

DURÁN-BARRANTES, M. M.; ALVAREZ-MATEOS, P.; VAZQUEZ-BORGES, E. Anaerobic digestion of swine wastewater - influence of temperature: experience at 25, 35 and 47°C. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO: **Tratamiento anaerobio de aguas residuales**, 5, 1998, Viña del Mar.

ENDO, G.; TOHYA, Y. Anaerobic biological process for the prevention of noxious odors in pulp manufacturing. In: WISE, D.L. (Coord.). **Biotreatment systems**. Boca Raton: CRC Press, 1988, v.3, p. 1-14.

ESPITIA, S.; VARGAS, C.; DÍAZ-BAEZ, M.C. Caracterización fisicoquímica y microbiológica de lodos utilizados en plantas de tratamiento anaerobio. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO - **Tratamiento anaerobio de águas residuales**, 5, 1998, Viña del Mar.

FERNANDES Jr, A. **Digestão anaeróbia da manipueira em separação de fases:** cinética da fase acidogênica. 1995, 140f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

FERNÁNDEZ, I.F. et al. Tratamiento anaerobio de purines de vacuno tamizados en reactores uasb a 20 y 30°C: efecto de la temperatura y thr en la eficiencia del processo. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO - **Tratamiento anaerobio de águas residuales**, 5, 1998, Viña del Mar.

FERRAZ, J.M.G.; MARRIEL, I.E. **Biogás:** fonte alternativa de energia. Sete Lagoas: Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo, 1980. 27p.

GIECK, K. **Manual de fórmulas técnicas**. 50. ed. São Paulo: Hemus, 1975. Não paginado.

GONÇALVES, D. Confronto entre a cogeração termelétrica do bagaço de cana-de-açúcar e do enxofre. 2000. 120f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

GROVER, R.; MARWAHA, S.S.; KENNEDY, J.F. **Studies on the use of an anaerobic baffled reactor for the continuous anaerobic of pulp and paper mill liquors**.

v.34, n.6-7, p.653-57, 1999. Disponível em:

<<http://www.probe.br/e5500.fapesp.br/pdflinks/03021911120923541.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2003 (Horário 11:13)

GUNNERSON, C.G. et al. Anaerobic digestion (biogas) systems: principles of integrated use and their application in developing countries. In: WISE, D. L. **International biosystems**. Boca Raton: CRS Press, 198. v.1, p.28 - 140.

HERNÁNDEZ, R. **Manual del ingeniero: fundamentos teóricos**. 28 ed. Barcelona: Editorial Gustavo Gili, , 1965. v.1, 1563 p.

INFORMAÇÕES ECONÔMICAS. **Estatísticas**. Preços médios recebidos pelos agricultores em dezembro de 2002, São Paulo, v.33, n.1, Jan. 2003. p. 101.

JÖRGENSEN, A. **Microbiología de las fermentaciones industriales**. Tradução Federico Klein Knappe. Zaragoza: Acribia, 1978. 591 p.

KENDRICK, R.E. **Fitocromo e crescimento vegetal**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária / Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 76 p.

KIRSOP, B.H. et al. Methanogenesis in the anaerobic treatment of food - processing wastes. In: GRAINGER, J. M.; LYNCH, J. M. **Microbiological methods for environmental biotechnology**. Orlando: Academic Press, 1984. p.139-57.

KOSTER, I.W. Microbial, chemical, and technological aspects of the anaerobic degradation of organic pollutants. In: WISE, D.L. **Biotreatment systems**. Boca Raton: CRS Press, 1988. v.1, p. 285-316.

LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERÊNCIA VEGETAL, ANÁLISE DE CORRETIVOS, FERTILIZANTES E INOCULANTES. **Métodos oficiais**. 1983. 104 p.

LEITE, A.D.A. **A energia do Brasil**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1997. 528 p.

LIMA, U.de A. et al. **Biotecnologia industrial**: processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v.3, 593 p.

LOBOS, J.; CHAMY, R.; AROCA, G. Determinación de los parámetros cinéticos requeridos en la modelación de la digestión anaerobia. In: TALLER Y SEMINARIO LATINOAMERICANO - **Tratamiento anaerobio de águas residuales**, 5, 1998, Viña del Mar.

LUCAS JR, J, et al. Produção de biogás a partir de estrume de ruminantes e monogástricos com e sem inóculo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 16, 1987, Jundiaí. **Resumos**...Jundiaí: Divisão de Engenharia Agrícola, 1987. p.65.

MACEDO, I.C. Energia da cana de açúcar. 2000. Disponível em: < <http://www.rau-tu.unicamp.br/nou-rau/sbu/document/results.php?words=macedo>>. Acesso em: 25 fev. 2003. horário (12:10).

MARAMBA, F.D.; Banzon, J.A.; OBIAS, E.D. The biogas system at maya farms. In: WISE, D. L. **International biosystems**. Boca Raton: CRS Press, 1989. v.1, p.141-159.

METCALF & EDDY INCORPORATION. **Wastewater engineering**: treatment, disposal, reuse. 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1979. 919 p. (Series water resources and environmental engineering).

MIRANDA, H. A. **Influência da recirculação de efluentes e do tempo de retenção no desempenho de biodigestores operados com estrumes de suínos**. 1991. 137f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1991.

NAGAOKA, M. P. T. **A comercialização da energia elétrica cogerada pelo setor sucroalcooleiro em regiões do estado de São Paulo**. 2002. 82f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.

NASCIMENTO, E.F. **Biodigestão anaeróbia**: efeito do tempo de retenção hidráulica e recirculação do efluente em substrato com estrume de suínos. 1995. 86f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

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

ODUM, E.P. A energia nos sistemas ecológicos. In: \_\_\_\_\_. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988. p. 55-110.

PAYNE, J.H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. São Paulo: Nobel STAB, 1989. 245 p.

PENIDO FILHO, P. **O álcool combustível**: obtenção e aplicação nos motores. São Paulo: Nobel, 1981. 265 p.

RAMALHO Jr, F. et al. **Os fundamentos da física**. 3.ed. São Paulo: Moderna, 1982. 358 p.

RITTMANN, B.E.; JACKSON, D.; STORCK, S.L. Potencial for treatment of hazardous organic chemicals with biological processes. In: WISE, D.L. **Biotreatment systems**. Boca Raton: CRS Press, 1988. v.3, p.15-64.

ROSE, A.H. Production and industrial importance of primary products of microbial metabolism. In: \_\_\_\_\_. **Primary products of metabolism**. London: Academic Press, 1978. p. 2-29.

SANS, C. et al. Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions. **Bioresource Technology**, Barking, v.54, n.2, p.105-110, 1995.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. 3.ed. New York: McGraw - Hill, 1978. 532 p.

SCHROEDER, E.D. **Water and wastewater treatment**. Davis: McGraw - Hill, 1977. 370 p.

SILVA, M.O.S.A. **Análise físico-química para controle das estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977. 226 p.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, São Paulo, v.44, n.136, p. 88-94, 1984.

TAYLOR, C.F. **Análise dos motores de combustão interna**. São Paulo: Edgar Blücher, 1971. v.1, 558 p.

TOLEDO, A.A.G.F de. **Tratamento de águas residuárias de pocilgas, utilizando biodigestores UASB sob quatro tempos de retenção hidráulica**. 1996. 67f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1996.

VIEIRA, O.J. **Calor e termodinâmica**. Lavras: Coopesal, 1991. 284 p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Segrac, 1996. v.2, 211 p.

WALSH, J.L. et al. Utilization of biogás. **Biomass**, Barking, v.20, n. 3-4, p. 277-290, 1989.

WHATLEY, J.M. **A luz e a vida das plantas**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária / Editora da Universidade de São Paulo, 1982. 101 p.

WYLEN, G.J.van; SONNTAG, R.E; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. 4.ed. Ann Arbor, Michigan: Edgard Blücher. 1995. 589 p.

ZURB, J. Field crops as renewable sources of convertible energy for methanogenic fermentation. In: WISE, D. L. **International biosystems**. Boca-Raton: CRS Press, 1989. v.3, p.159-182.