



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

RENATA FUNCHAL DA SILVA COSTA

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE VINHAÇA

Assis

2014

RENATA FUNCHAL DA SILVA COSTA

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE VINHAÇA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA e Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, como requisito do Curso de Graduação em Química Industrial.

Orientadora: Ms. Patrícia Cavani Martins de Mello

Área de concentração: Química

Assis

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

COSTA, Renata Funchal da Silva.

Produção de Biogás a partir de vinhaça / Renata Funchal da Silva Costa. Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA – Assis, 2014.

p. 62

Orientador: Patrícia Cavani Martins de Martins de Mello.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal do Ensino Superior de Assis – IMESA

1. Vinhaça. 2. Digestão anaeróbia. 3. Biogás.

CCD: 660

Biblioteca da FEMA.

PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE VINHAÇA

RENATA FUNCHAL DE SILVA COSTA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto Municipal de
Ensino Superior de Assis, como requisito do
Curso de Graduação, analisado pela
seguinte comissão examinadora:

Orientador: Ms. Patrícia Cavani Martins de Mello.

Analisador: Dr. Idécio Nogueira da Silva

Assis

2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu esposo Demilson por todo esforço e dedicação para que eu chegasse até aqui, por isso, sem você esse sonho não se tornaria realidade.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento maior vai àquele que me permitiu a vida: Deus. Se não fosse a vontade dele, não haveria a possibilidade de eu concluir este curso. Obrigado meu Deus por me mostrar a cada dia que eu sou capaz de realizar meus sonhos.

Agradeço a minha família principalmente ao meu esposo Demilson por cada palavra de conforto, pela força que me deu cada vez que pensava em desistir, pela paciência infinita, por todos os dias que cuidou dos nossos filhos Guno e Gabriele para que eu pudesse conquistar meu sonho, aos meus filhos que sofreram com a minha ausência, enfim, por todo amor e carinho. Amo vocês!

Ao meu pai Laurindo, que enquanto viveu neste mundo me educou e me ensinou a cada dia ser uma pessoa melhor, que não se encontra ao meu lado, mas de onde estiver com certeza torce por mim e me ilumina a todo o momento e a minha mãe Maria por toda dedicação aos meus filhos que não mediu esforços para que meu sonho tornasse realidade e também a meus irmãos Rodrigo e Ronaldo que quantas vezes de alguma forma me ajudaram.

A minha orientadora Patrícia pela dedicação, pela paciência e por confiar em mim.

Ao pessoal do CEPECI pela ajuda com a realização das análises.

Aos colegas da usina Raizen Paraguaçu em especial a Grazielle que me aguentou tantas vezes, me ajudou no que foi possível tirando minhas dúvidas a respeito da faculdade. A Ana Alice que acreditou no meu potencial e me forneceu a bolsa de estudos para que fosse possível a realização do meu sonho. Obrigado Marcos pela colaboração com a coleta das amostras, a todos pela motivação dada ao longo desses anos.

A todos os meus companheiros de sala. Quanto sofrimento, angústia, medos, alegrias, emoções! Mas em especial aos meus amigos: Andréia, Camila, Raquel, Adriana, Oslei, grupo inseparável. Vocês são demais! Obrigado pelas risadas, pelas palavras de conforto e motivação.

A todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente com o sucesso deste trabalho.

“Poucos aceitam o peso da vitória; a maioria desiste quando seus sonhos se tornam possíveis.”

(Paulo Coelho)

RESUMO

A vinhaça é o principal resíduo da produção de etanol, gerado em uma proporção de até 18 litros de resíduo para cada litro de etanol produzido. Contém de 2 a 6 % de constituintes sólidos, destacando-se matéria orgânica com 100 g/L de DQO e é rica em potássio, cálcio e magnésio. Uma das novas maneiras de se reutilizar a vinhaça é através da geração de biogás a partir da sua digestão anaeróbia em reatores de alto desempenho. O biogás é composto por aproximadamente 60 a 65 % de CH_4 e 30 a 35 % de CO_2 . O aumento da produtividade do processo de digestão anaeróbia pode ser viabilizado pela incorporação ao processo lodo sanitário, sendo este fonte de bactérias metanogênicas necessárias ao processo. O objetivo desse trabalho é quantificar o biogás produzido por uma mistura de vinhaça e lodo sanitário, e verificar a diminuição de sua carga orgânica através de análises de DBO e DQO. Foram construídos 4 biodigestores, o biodigestor nº 1 e 2 foi construído com garrafa pet de 2000 mL e uma mangueira de silicone acoplada na tampa, foi utilizado apenas vinhaça como resíduo orgânico, o biodigestor nº 3 foi construído por um frasco de vidro de 2000 mL, acoplado ao frasco uma rolha perfurada por um tubo de vidro para a conexão da mangueira de silicone, foi utilizado 1,5L da mistura de vinhaça e lodo sanitário, para o armazenamento do biogás produzido foi utilizado uma garrafa pet graduada de 600 mL, foi corrigido o pH para 7,5, retirado o oxigênio com ajuda de uma bomba a vácuo e monitorado a temperatura a 35°C por uma estufa bacteriológica. Monitorou-se o DQO e DBO pelos métodos Hach e Convencional. No biodigestor nº 3 foram removidos aproximadamente 54% de DQO e 56% de DBO e no biodigestor nº 2 foram removidos 37% de DQO e 36% de DBO, comprovando que o biodigestor que utilizou o lodo sanitário teve uma maior eficiência na remoção de matéria orgânica. O biodigestor para monitoramento da pressão foi construído utilizando um galão de PVC de 20L, onde foi colocado 10L de vinhaça e 2L de lodo sanitário. A formação do biogás foi monitorado por um manômetro adaptado ao galão com capacidade para 3 Kgf/cm^2 para avaliação da pressão de gás gerado. Após 37 dias foi obtida uma pressão de 0,9 kgf/cm^2 , que equivale a 0,2851 mols de biogás à temperatura de 25°C. A combustão do biogás para comprovação da produção de gás metano não foi possível, provavelmente pela presença de outros gases na mistura e pela baixa quantidade de metano produzido.

Palavras chave: Vinhaça, Digestão anaeróbia, Biogás.

ABSTRACT

Stillage is the main result of the production of ethanol generated at a ratio of até 18 liter of waste per liter of ethanol produced. Contains 2-6% solids constituents, especially organic matter 100 g / L of COD and is rich in potassium, calcium and magnesium. One of the new ways of reusing the stillage is by generating biogas from its anaerobic digestion reactors for high performance. Biogas is composed of approximately 60 to 65% of CH₄ and 30 to 35% CO₂. The increased productivity of the anaerobic digestion process can be made possible by the incorporation process sewage sludge, and this source of methanogenic bacteria necessary to the process. The aim of this study is to quantify the biogas produced by a mixture of sewage sludge and vinasse, and check its decline in organic load through analysis of BOD and COD. 4 biodigesters were built, the digester 1 and 2 was built with 2000 ml pet bottle and a hose attached silicone cap, just stillage was used as organic waste, the digester # 3 was built by a glass bottle 2000 ml coupled to a bottle stopper pierced by a glass tube for connection of the silicone hose, 1.5 L of the mixture was used stillage and sewage sludge, for storage of the biogas produced a graduated plastic bottle 600 ml was used was adjusted the pH to 7.5, removed the oxygen with the help of a vacuum pump and monitored the temperature to 35 ° C by a bacteriological incubator. Was monitored by the COD and BOD Hach and Conventional methods. Biodigester in paragraph 3 were removed approximately 54% of COD and 56% BOD and digester # 2 were removed 37% of COD and 36% BOD, proving that the biodigester that used the sewage sludge had a higher efficiency in the removal of matter organic. The digester pressure monitoring was built by using a gallon PVC 20L, 10L which was placed stillage and 2L of sewage sludge. The formation of biogas was monitored by a pressure gauge adapted to the gallon with a capacity of 3 kgf / cm² for the evaluation of gas pressure generated. After 37 days a pressure of 0.9 kgf / cm², equivalent to 0.2851 moles of biogas at 25 ° C was obtained. The combustion of biogas for evidence of methane gas production was not possible, probably by the presence of other gases in the mixture and the low amount of methane produced.

Keywords: Vinasse, Anaerobic Digestion, Biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Tanque de Vinhaça.....	16
Figura 2	- Reações que ocorrem na degradação da matéria orgânica por bactérias metanogênicas.....	27
Figura 3	- Etapas metabólicas do processo de digestão anaeróbia.....	28
Figura 4	- Reator anaeróbio de fluxo ascendente – USAB.....	29
Figura 5	- Lagoas anaeróbia.....	30
Figura 6	- Modelo de biodigestor.....	35
Figura 7	- Biodigestor 1.....	40
Figura 8	- Biodigestor 2.....	40
Figura 9	- Biodigestor 3.....	41
Figura 10	- Biodigestor 4.....	42
Figura 11	- Sistema de tratamento de lodo sanitário da empresa.....	43
Figura 12	- Ponto de coleta de vinhaça na destilaria da usina.....	44
Figura 13	- Análise de OD inicial.....	46
Figura 14	- Mudança de coloração do indicador Verde de Bromocresol do 1º ao 24º (1: primeiro dia; 2: vigésimo primeiro dia; 3: vigésimo quarto dia).....	50
Figura 15	- Ilustração do primeiro (1) ao vigésimo primeiro dia (2), no segundo experimento de biodigestão da vinhaça.....	51
Figura 16	- Correção do pH da amostra de vinhaça.....	52
Figura 17	- Biodigestor 3.....	53
Figura 18	- Biodigestor armazenado à 35°C em estufa.....	53
Figura 19	- Formação do biogás após 3 semanas.....	54
Figura 20	- Teste de combustão do biogás produzido no biodigestor 3.....	55
Figura 21	- Teste de combustão no biodigestor 4.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição química média da vinhaça conforme o tipo de mosto utilizado no processo.....	17
Tabela 2	- Composição média do biogás proveniente de diferentes resíduos orgânicos.....	22
Tabela 3	- Técnicas empregadas para purificação do biogás.....	23
Tabela 4	- Vantagens e desvantagens do processo anaeróbio.....	25
Tabela 5	- Resultados da composição química da vinhaça.....	47
Tabela 6	- Variação do pH do conteúdo do biodigestor 1.....	49
Tabela 7	- Valores de DQO e DBO.....	51
Tabela 8	- Valores de DQO e DBO do biodigestor 3.....	54

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	VINHAÇA	16
2.1	TÉCNICAS PARA REUTILIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	17
2.1.1	Aplicação “in natura” no solo.....	17
2.1.2	Concentração da vinhaça e reutilização da água.....	18
2.1.3	Digestão Anaeróbia da vinhaça.....	18
2.2	TRATAMENTO ANAERÓBIO DA VINHAÇA.....	19
2.3	LEGISLAÇÕES CRIADAS PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL.....	20
3.	BIOGÁS	21
4.	DIGESTÃO ANAERÓBIA	24
4.1	pH.....	26
4.2	TEMPERATURA.....	26
4.3	ETAPAS DO PROCESSO ANAERÓBIO.....	26
5.	BIODIGESTORES	29
6.	CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA	31
6.1	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	32
6.2	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	32
6.3	POTASSIO.....	33
7.	APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO	34
7.1	MATERIAIS.....	34
7.2	VIDRARIAS.....	35
7.3	CONSTRUÇÃO DO BIODIGESTOR PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS.....	35
7.4	AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	36
8.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
8.1	REAGENTES.....	37
8.2	MATERIAIS.....	37

8.3	VIDRARIAS.....	38
8.4	EQUIPAMENTOS.....	38
8.5	MÉTODO.....	39
8.6	CONSTRUÇÃO DO BIODIGESTOR.....	39
8.6.1	Biodigestor 1 e 2.....	39
8.6.2	Biodigestor 3 e 4.....	40
8.7	LODO SANITÁRIO.....	42
8.8	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA VINHAÇA.....	43
8.8.1	Determinação de pH.....	44
8.8.2	Determinação da DQO método HACH®	45
8.8.3	Determinação da DBO método Convencional.....	45
9.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
9.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	47
9.2	AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 1.....	48
9.3	AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 2.....	50
9.4	AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 3.....	52
9.4.1	Teste de combustão do biogás.....	55
9.5	AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BIOGÁS PRODUZIDO POR MEDIÇÃO DA PRESSÃO NO BIODIGESTOR 4.....	55
9.5.1	Combustão do biogás formado no biodigestor 4.....	56
10.0	CONCLUSÃO.....	58
	REFERÊNCIA.....	59

1. INTRODUÇÃO

As usinas sucroalcooleiras representam para o país um dos maiores ramos do agronegócio nacional, contribuindo para a economia e gerando milhões de empregos (SOUZA, 2011). Após a criação do Proálcool e o desenvolvimento de carros biocombustíveis o setor teve um crescimento relevante em sua produção no período de 1975 a 1985 passou de 555 600 m³ para 11 818 000 m³, com o aumento da produção de etanol houve também o aumento da produção de subprodutos e resíduos gerados pelo processo, com isso maneiras de descarte e novas tecnologias estão sendo estudadas pensando nos impactos ambientais e na geração de energia (PASSOS, 2009).

A vinhaça, um dos mais importantes resíduos da produção de etanol, é gerada na destilação do vinho em uma proporção entre 10 a 18 litros para cada litro de etanol produzido. Contém de 2 a 6 % de constituintes sólidos, destacando-se matéria orgânica com 100 g/L de DQO e é rico em potássio, cálcio e magnésio (ROCHA 2012, PINTO, 1999).

Utilizado como fertilizante na lavoura de cana-de-açúcar é visto como o mais simples meio de descarte e uso do resíduo sendo viável economicamente, podendo ser aplicado dependendo da condição do solo uma proporção entre 120 a 300 m³/há. A CETESB em 2006 criou a norma P 4.231 que regulamenta uma quantidade de no máximo 400 m³/há (ROCHA 2012, PINTO, 1999).

Com o estudo de novas maneiras de se utilizar a vinhaça foi descoberto a geração de biogás a partir da digestão anaeróbia em reatores de alto desempenho como o USAB. O gás produzido pode ser transformado em energia elétrica através de sua queima acionando turbinas de gás. A formação do biogás pelo processo anaeróbio consiste na fermentação com ausência de oxigênio do efluente, distribuindo por igual dentro do reator e passando pela camada de lodo transformando a matéria orgânica em biogás (PASSOS, 2002, PINTO, 1999).

Podemos obter no processo de digestão anaeróbia da vinhaça uma proporção de 0,30 L CNTP de biogás por grama de DQO consumida. Sendo composto por 55% a 65% de CH₄ e 30,0% a 35,0% de CO₂, contendo O₂, N₂, H₂O e H₂S em menor proporção (GRANATO, 2002).

De acordo com SOUZA, 2011 para o tratamento anaeróbio da vinhaça deve ser utilizado algum tipo de lodo anaeróbio, pois não se gera lodo da vinhaça. O lodo sanitário é de mais fácil aquisição do que os lodos industriais, para as usinas sucroalcooleiras o lodo sanitário é o mais viável economicamente.

Após passar pelo reator e produzir o biogás, a vinhaça pode ser utilizada na lavoura com um grande ganho para o meio ambiente, pois o reator reduz a quantidade de DBO diminuindo o seu poder poluente (ROCHA, 2012).

O objetivo desse trabalho é quantificar o biogás produzido por mistura de vinhaça e lodo sanitário, verificar a diminuição de sua carga orgânica através de análises físico-químicas de DBO e DQO.

2. VINHAÇA

A vinhaça também popularmente conhecida como “vinhoto” “restilo” ou “garapão” é um resíduo líquido marrom, gerado a partir da destilação de etanol, de natureza ácida, cheiro desagradável e poluente, possui uma elevada carga orgânica com 100 g/L de DQO e é rica em nutrientes destacando-se o K, Ca e Mg. É considerado o principal resíduo de uma indústria sucroalcooleira, e sua produção varia de acordo com os diferentes processos industriais e instalações utilizadas (OLIVEIRA, 2010).

A vinhaça pode ser utilizada como fertilizante na lavoura de cana-de-açúcar, sendo este o meio de descarte mais viável economicamente, podendo ser aplicado dependendo da condição do solo uma proporção entre 120 a 300 m³/há. A CETESB em 2006 criou a norma P 4.231 que regulamenta uma quantidade de no máximo 400 m³/há, alguns cuidados devem ser tomados para que o resíduo não contamine camadas mais profundas do solo e rios próximos da lavoura ocasionando risco à vida humana e marítima (ROCHA, 2012, PINTO, 1999).



Figura 1 - Tanque de vinhaça (MARQUES, 2009)

As características da vinhaça dependem do tipo de levedura, da água usada na diluição, limpeza dos equipamentos, da maneira em que se conduz a destilação e principalmente da matéria-prima utilizada no processo fermentativo (RIBAS, 2006).

Podem ser utilizadas no processo melaço ou caldo para obtenção do mosto. A vinhaça de melaço contém uma porcentagem maior de concentração de componentes químicos, se destacando o sulfato e a matéria orgânica (SANTOS et. al, 2010).

Elemento	Vinhaça Conforme o Tipo de Mosto		
	Melaço	Misto	Caldo
N(kg/m ³)	0,77	0,46	0,28
P ₂ O ₅ (kg/m ³)	0,19	0,24	0,20
K ₂ O (kg/m ³)	6,00	3,06	1,47
CaO (kg/m ³)	2,45	1,18	0,46
MgO (kg/m ³)	1,04	0,53	0,29
SO ₄ (kg/m ³)	3,73	2,67	1,32
Mat.Orgânica (kg/m ³)	52,04	32,63	23,44
Fe (ppm)	80,00	78,0	69,0
Cu (ppm)	5,00	21,00	7,00
Zn (ppm)	3,00	19,00	2,00
Mn (ppm)	8,00	6,00	7,00
pH	4,40	4,10	3,70

Tabela 1 - Composição química média da vinhaça conforme o tipo de mosto utilizado no processo (SANTOS et. al, 2010).

2.1 TÉCNICAS PARA REUTILIZAÇÃO DA VINHAÇA

2.1.1 Aplicação “in natura” no solo

A vinhaça antes da década de 50 era considerada maléfica para o solo por sua característica ácida. Após vários experimentos no início dos anos 50 foi comprovada que utilizada como fertilizante atribuía benefícios à lavoura de cana-de-açúcar. Para que se torne um benefício ao solo e a cana-de-açúcar a vinhaça tem que ser dosada

em quantidade adequada, ao contrário se torna prejudicial à matéria-prima, provocando demora na maturação, perda no teor de sacarose, aumento de cinzas, potássio e amido prejudiciais ao processo de fabricação de açúcar e álcool (PINTO, 1999).

2.1.2 Concentração da vinhaça e reutilização da água

Nas indústrias sucroalcooleiras o consumo de água no processo é muito alto, a concentração da vinhaça é considerada um ganho econômico e ambiental. A água produzida pode ser reutilizada em várias etapas do processo e o vapor gerado antes da condensação pode ser utilizado como fonte de energia para rodar turbinas e motores (Faria et. al, 2011).

A vinhaça pode conter uma concentração de até 30° Brix que ainda é considerada benéfica ao solo, valores maior prejudicam os equipamentos que são utilizados para o seu bombeamento até as lavouras (Faria et. al, 2011).

Outra vantagem econômica com a concentração da vinhaça é a redução de custo com o transporte do resíduo até a lavoura por meio de caminhões e tubulações (Faria et. al, 2011).

2.1.3 Biodigestão Anaeróbia da vinhaça

Uma das principais tecnologias para utilização da vinhaça é a digestão anaeróbia, pois além da produção de biogás gerada pelo processo, ocorre a redução de DBO e DQO do resíduo sem ocorrer alteração no potencial nutricional, podendo ser reutilizado na lavoura de cana-de-açúcar (ROCHA, 2012).

Podemos obter no processo de digestão anaeróbia da vinhaça uma proporção de 0,30 L de biogás por grama de DQO consumida. Sendo composto por 55% a 65%

de CH₄ e 30,0% a 35,0% de CO₂, contendo O₂, N₂, H₂O e H₂S em menor proporção (GRANATO, 2002).

O biogás é obtido pela conversão da biomassa em energia secundária realizada pelo processo de biodigestão da vinhaça (resíduo industrial) rico em matéria orgânica.

A biodigestão anaeróbia é realizada por grupos de bactérias fermentativas que degradam a matéria orgânica existente no efluente. O processo é dividido por várias etapas consecutivas. A etapa chamada de hidrólise tem a função de quebrar polímeros mais complexos em compostos mais simples dessa forma as bactérias acetogênicas e metanogênicas conseguem desenvolver o processo até a formação de metano e CO₂. O metano é um gás com alto poder energético que poderá ser utilizado como fonte de energia em turbinas e caldeiras (CRUZ, 2011).

2.2 TRATAMENTO ANAERÓBIO DA VINHAÇA

Como a vinhaça possui uma quantidade elevada de matéria orgânica, para uma melhor eficiência do tratamento anaeróbio deve ser utilizado reator do tipo UASB que possuem uma alta concentração de lodo com uma alta atividade metanogênica (SOUZA, 2011).

De acordo com SOUZA, 2011 para o tratamento anaeróbio da vinhaça deve ser utilizado algum tipo de lodo anaeróbio, pois não se gera lodo da vinhaça.

São vários os lodos que podem ser utilizados nos reatores, como o lodo sanitário que é considerado de baixa qualidade, mas que é o mais comum, pois se nas indústrias conter tratamento de esgoto anaeróbio pode ser utilizado o lodo fabricado no reator de tratamento da vinhaça e os lodos de indústrias como de cervejaria e de fábricas de refrigerantes que são considerados de alta qualidade, mas para as usinas sucroalcooleiras não são viáveis economicamente.

2.3 LEGISLAÇÕES CRIADAS PARA PROTEÇÃO AMBIENTAL

De acordo com ROCHA, 2012 desde 1965 começaram a ser levantadas preocupações sobre o descarte de resíduos industriais, foram criadas legislações Federais e Estaduais para que o descarte de vinhaça fosse realizado tendo a conscientização da importância do controle para não ser prejudicial ao meio ambiente. A criação em 1965 do Código Florestal (Lei nº 4.771) começa a mostrar a preocupação com o descarte de resíduos industriais pelo governo Federal, são várias as leis e normas criadas as para amenizar os impactos causados pelo setor sucroalcooleiro.

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) criou a resolução nº 0002 em 05/06/1984, que dispõe sobre a poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool. Em 23/01/1986 criou a resolução nº 0001 para a obrigatoriedade da Avaliação do Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório do Impacto Ambiental (RIMA) para empresas já existentes que realizassem alguma ampliação e para novas industriais, alterada pela resolução nº 237 de 1997 que regulamenta os aspectos de licença ambiental estabelecida na Política Ambiental de Meio Ambiente.

A CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) criou a Norma Técnica nº 4.231 em dezembro/2006 com o objetivo de estabelecer critérios e procedimentos para armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça das usinas sucroalcooleiras no solo do Estado de São Paulo. A Norma estabelece vários critérios que devem ser seguidos para se utilizar a vinhaça como forma de fertilizante do solo para o plantio de cana-de-açúcar, uma delas é que a profundidade do nível d'água do aquífero livre, no momento da aplicação da vinhaça deve ser no mínimo de 1,50 m para não ocorrer contaminação.

As usinas sucroalcooleiras devem construir um plano de ação com instruções da prática de aplicação pretendida, contendo dosagem de vinhaça utilizada $m^3/há$, localização dos tanques de armazenamento, localização dos cursos d'água, postos utilizados para abastecimento, dados da geologia e hidrogeologia local, resultados analíticos do solo, as áreas de interesse ambiental e as formas de aplicação da vinhaça (CETESB, 2006).

3. BIOGÁS

A produção de biogás por digestão anaeróbia chegou ao Brasil com a crise do Petróleo na década de 70. Não só o Brasil, mas outros países tentaram alternativas para a produção de energia. O impulso que foi dado à digestão anaeróbia não foi o suficiente para o desenvolvimento dessa tecnologia, pois ainda não havia uma conscientização da importância de alternativas renováveis (FIGUEIREDO, 2011).

A formação do biogás ocorre através da biodigestão anaeróbia de matéria orgânica. Em ausência de oxigênio, os micro-organismos decompõem a biomassa retirando as substâncias que necessitam para sobreviver liberando assim gás (biogás) e calor (OLIVEIRA, 2009).

A matéria orgânica possui o potencial de gerar energia com a sua decomposição, há vários exemplos de resíduos orgânicos que podem ser utilizados no processo de decomposição, como estrumes de suínos e bovinos, resíduos gerados em destilarias que contém alto teor de matéria orgânica. Com a necessidade de redução de emissões de dióxido de carbono, novas técnicas para a geração de energia estão sendo estudadas em diversos países. A biomassa é uma das formas de se gerar eletricidade que está sendo estudada. (LINDEMEYER, 2008).

De acordo com SIQUEIRA, 2008 há vários tipos de fatores que podem interferir na composição do biogás, como o resíduo que está sendo alimentado o biodigestor e suas condições de operação como pH, temperatura e pressão.

O gás metano componente do biogás tem um poder energético comparado com o gás natural e de outros combustíveis líquidos. Incolor, inodoro, quando em combustão apresenta uma cor azul-lilás, se destacando por não produzir fuligem. Isso ocorre pelo fato de que ele é produzido através de matéria orgânica, sendo menos poluente ao meio ambiente (JUNIOR, 2011).

O biogás é composto por aproximadamente 60 a 65 % de gás metano, 30 a 35 % de dióxido de carbono e de alguns outros elementos (tabela nº 2).

O poder calorífico do gás metano sem purificação é de aproximadamente 5500 kcal/m³. Passando pelo processo de desumificação e retirando o dióxido de carbono o poder calorífico se aproxima de 9000 kcal/m³(PASSOS, 2009).

Gás	Porcentagem (%)
Metano (CH ₄)	40 – 75
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25 – 40
Nitrogênio (N)	0,5 – 2,5
Oxigênio (O)	0,1 – 1
Acido Sulfídrico (H ₂ S)	0,1 – 0,5
Amoníaco (NH ₃)	0,1 – 0,5
Monóxido de carbono (CO)	0 – 0,1
Hidrogênio (H ₂)	1 – 3

Tabela 2 - Composição média do biogás proveniente de diferentes resíduos orgânicos (SANTOS et. al, 2010).

Dependendo da utilização do biogás sua purificação é muito importante. Na tabela nº 3 estão algumas técnicas utilizadas na purificação (ZANETTE, 2009).

Além de aumentar seu poder calorífico também é importante quando aplicado em geradores, veículos e caldeiras. Com a purificação se consegue a padronização do gás (ZANETTE, 2009).

No sistema de tratamento devem ser eliminados elementos como H₂O, CO₂, H₂S e compostos halogenados. Quando utilizado em geradores e caldeiras a remoção de água deve ser realizada para não ocorrer acúmulo de condensado nas linhas de gás (ZANETTE, 2009).

Remoção	Descrição Geral	Detalhes
H ₂ O	Adsorção	Sílica Gel
		Peneira Molecular
		Alumina
	Absorção	Etileno glicol
		Selexol
Refrigeração	Resfriamento a 20°C	
CO ₂ , H ₂ S	Adsorção	Solventes Orgânicos
		Selexol, flúor, soluções de sais alcalinos
	Absorção	Peneira Molecular
		Carvão Ativo
	Separação por membranas	Membrana de fibra oca

Tabela 3 - Técnicas empregadas para purificação do biogás (FIGUEIREDO, 2011).

4. BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia é um processo que está sendo muito utilizado no tratamento de resíduos orgânicos (SILVA, 2009). A degradação e estabilização da matéria orgânica eliminam boa parte dos materiais orgânicos que estão presentes na composição desses resíduos contidos no processo, além de produzir biogás para geração de energia renovável também produz outros produtos como ácido sulfídrico e dióxido de carbono (OLIVEIRA, 2009).

O processo anaeróbio tem várias vantagens e desvantagens, conforme descrito na tabela 4, uma das características favoráveis é a possibilidade de operação da unidade com elevado tempo de retenção dos sólidos (TACHINI, 2002).

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de sólidos, cerca de 5 à 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios;	As bactérias anaeróbias são susceptíveis a inibição por um grande número de compostos;
Baixo consumo de energia, usualmente associado a uma elevatória chegada. Caracteriza sistema de baixo custo operacional;	Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessário;
Baixa Demanda de área	A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas,
Produção de metano com alto poder calorífico;	Possibilidades de geração de maus odores, porem controláveis;
Preservação da Biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses;	Possibilidade de geração de efluentes com aspecto desagradável;
Tolerância à elevadas cargas orgânicas;	Remoção de nitrogênio, fósforo e patogênicos insatisfatória.
Aplicabilidade em pequena grande escala;	
Baixo consumo de nutrientes.	

Tabela 4: Vantagens e Desvantagens do processo anaeróbio

A decomposição da matéria orgânica é realizada por vários tipos de bactérias e são divididas em etapas distintas onde todas as etapas são realizadas por um grupo de micro-organismos. As condições do reator devem ser monitoradas para não ocorrer distúrbios como o acúmulo de ácidos. Há vários fatores que podem prejudicar o processo, como temperatura em que se encontra o reator, o pH e o tipo de matéria orgânica que está sendo alimentado devem ser monitorados (SIQUEIRA, 2008).

4.1 pH

O pH indica o valor de acidez em que se encontra o meio, o valor ideal é de 6,0 a 8,0 podendo ser monitorado por um pHmetro. Em cada etapa do processo há necessidade de um valor de pH favorável. Na conversão de proteínas em aminoácidos o pH ideal é de 7,0 a 7,5 e para a conversão de aminoácidos a ácidos o ideal é próximo de 6,3. Quando houver a necessidade de correção do pH são utilizados insumos específicos como a cal para alcalinizar o meio e ácido acético para o aumento de acidez (OLIVEIRA, 2009).

4.2 TEMPERATURA

De acordo com OLIVEIRA, 2009 a temperatura interfere diretamente no processo de digestão anaeróbia, as bactérias metanôgenicas são muito sensíveis à alteração brusca de temperatura podendo até encerrar por completo sua produção. Existem dois tipos de grupos de bactérias, as mesófilas que trabalham em temperaturas entre 20 a 40°C e as termofílicas que trabalham entre 50 a 60°C, o processo de digestão em temperaturas próximas de 35°C conseguem ter uma aceleração na produção de metano, conseguindo produzir a mesma quantidade de metano utilizando menos material orgânico e conseqüentemente tendo um menor custo, o importante é garantir uma temperatura estável, pois o metano pode ser produzido em diversos valores de temperatura, não se esquecendo de que as bactérias também eliminam calor em seu processo.

4.3 ETAPAS DO PROCESSO ANAERÓBIO

De acordo com PINTO, 1999 no processo anaeróbio não há presença de oxigênio, os micro-organismos presentes são capazes de utilizar moléculas como receptores de hidrogênio.

A digestão anaeróbia é dividida por etapas metabólicas onde ocorre a degradação da matéria orgânica, são utilizados muitos tipos de compostos e várias reações intermediárias. A primeira etapa da digestão anaeróbia é conhecida como hidrólise, um processo lento onde os micro-organismos degradam os compostos mais complexos como proteínas, lipídios, carboidratos e outras moléculas de alto peso molecular em compostos mais simples como açúcares, aminoácidos, peptídeos e outros compostos semelhantes dando a possibilidade de ser absorvida através da parede celular, essa etapa é realizada por enzimas extracelulares do tipo exoenzimas (Caron et. al, 2009).

A próxima etapa chamada acidogênese os compostos mais simples que foram produzidos na primeira etapa vão se biodegradar em ácidos graxos voláteis (ácido acético, propionato e butirato), CO₂, hidrogênio e álcoois, a bactéria predominante nessa etapa são as acidogênicas classificadas como bactérias de rápida duplicação, o propionato e o butirato após serem formados também tem o poder de reação para a formação de acetato, hidrogênio e CO₂, isto ocorrerá desde que a concentração de hidrogênio no meio seja reduzida caso contrário a reação não ocorrerá (CRUZ, 2011).

A Metanogênese etapa onde as bactérias conhecidas como metanogênicas são divididas em dois grupos produtoras de CH₄ conforme reações na figura 2, um dos grupos chamados de metanogênicas acetoclásticas transforma acetato em CH₄ e CO₂ e o segundo grupo chamado de metanogênicas hidrogênótóricas conseguem produzir CH₄ utilizando H₂ como doador de elétrons e CO₂ como retirador de elétrons (CRUZ, 2011).

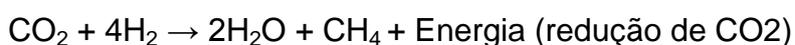
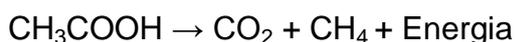


Figura 2 – Reações que ocorrem na degradação da matéria orgânica por bactérias metanogênicas (GUIMARÃES, NOUR, 2001).

Dentro da digestão anaeróbia também existe as bactérias acetogênicas que oxidam o hidrogênio com a ajuda do CO_2 formando ácido acético sendo também transformado em CH_4 (CRUZ, 2011).

Se houver a presença de sulfatos pode ocorrer mais uma etapa chamada de sulfetogênese, que apresenta um cheiro desagradável característico de ovo podre por formação de H_2S . Com a presença do sulfato ocorre uma competição das bactérias redutoras de sulfato com as metanogênicas pelo acetato (MOREIRA, 2006).

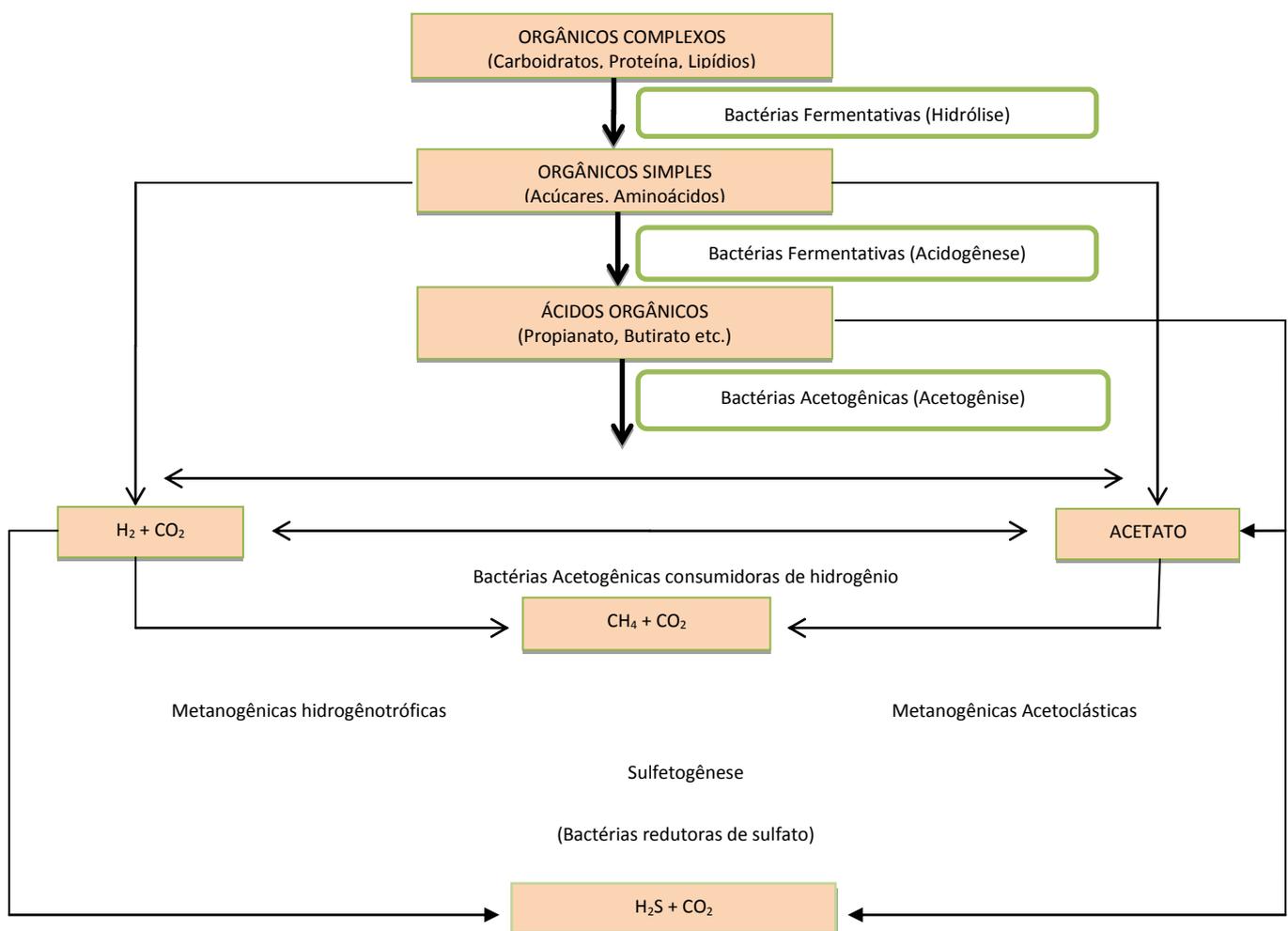


Figura 3: Etapas Metabólicas do processo de digestão anaeróbia (SANTOS et. al, 2012)

5. BIODIGESTORES

Existem vários tipos de biodigestores, dois deles são o reator anaeróbico de fluxo ascendente-UASB e as lagoas anaeróbias (MOTEIRO, PALMA, 2010).

O reator anaeróbico de fluxo ascendente é um dos mais adequados para a digestão da vinhaça por conter uma elevada concentração de micro-organismos em seu interior (MOTEIRO, PALMA, 2010).

Este tipo de reator trabalha em temperatura de 56°C utilizando bactérias termofílicas com taxa de 8 a 10 kg DQO/m³/dia, composto de um tanque que em sua parte inferior ocorre a digestão realizada por leito de lodo biológico e sua parte superior consiste de um decantador onde ocorre um sistema de separação do gás (PASSOS, 2009).

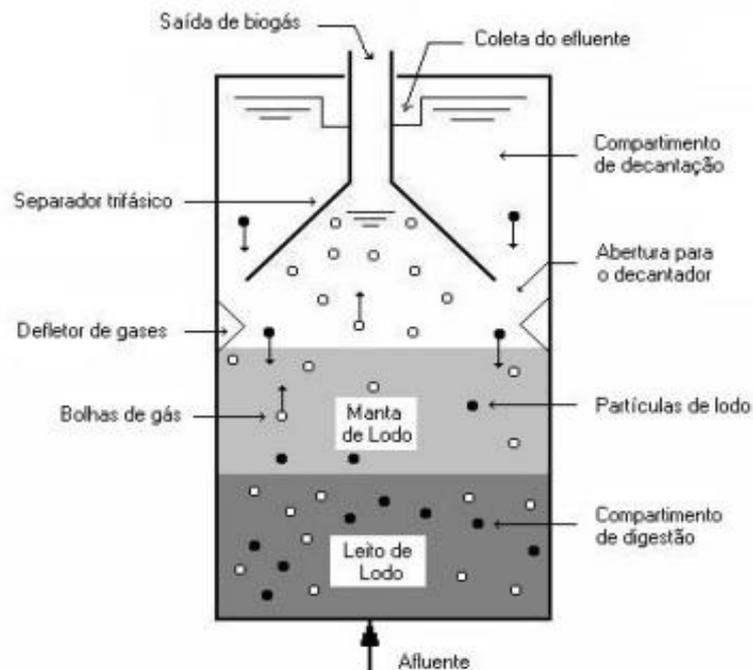


Figura 4 – Reator Anaeróbico de fluxo ascendente – UASB (RISSOLI, 2004)

Nas lagoas o processo de formação do gás ocorre com taxa entre 2 e 3 kg DQO/m³/dia e a dificuldade em se agitar o meio é um interferente que dificulta sua aplicação (PASSOS, 2009).



Figura 5 – Lagoa anaeróbia (FÁVERO, 2003)

6. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

A vinhaça apresenta composição nutricional rica em nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio, além de apresentar um pH ácido e conter uma elevada matéria orgânica com alto poder poluente (GRANATO, 2002).

Pode ser considerada uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, em sua composição contém os componentes do vinho não arrastados na etapa de destilação, de quantidades residuais de açúcar, álcool e compostos voláteis mais pesados. Contém um teor de sólidos em torno de 7%, dos quais 75% orgânicos e biodegradáveis apresentam elevadas DQO e DBO, altamente poluidor. É uma solução tamponada com pH em torno de 4,3, por esse motivo, aliado à alta temperatura do processo, tem caráter corrosivo. Mesmo apresentando pH baixo é considerado um resíduo com facilidade de biodigestão anaeróbia. A matéria orgânica presente se encontra em maior proporção solubilizada (GRANATO, 2002).

A quantidade de nutrientes após a biodigestão anaeróbia é conservado, podendo ser utilizada na lavoura de cana-de-açúcar com a vantagem de um pH neutro, facilitando seu manuseio (GRANATO, 2002).

O poder poluente da vinhaça pode chegar até 100 vezes mais que o esgoto doméstico e até a década de 1970 era lançada “in natura” em rios e lagoas, gerando com isso diversos problemas socioambientais, econômicos e sanitários (PIRES; FERREIRA, 2008).

O nutriente predominante na vinhaça é o potássio, a quantidade de vinhaça aplicada na lavoura de cana-de-açúcar depende do teor de potássio existente em sua composição, quando aplicada corretamente em substituição de adubação mineral melhora a produtividade da cana-de-açúcar trazendo uma elevação na produção de açúcar e álcool (NICOCHELLI, 2011).

O solo que é irrigado com vinhaça ocorre uma elevação temporária do pH, decorrente da elevada demanda química de oxigênio encontrada na vinhaça,

verificando um aumento na quantidade de troca de cátions do solo e uma porcentagem de saturação de bases (NICOCELLI, 2011).

6.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

DQO é definida como a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica, utilizando fortes agentes oxidantes como o dicromato de potássio.

As empresas que se localizam próximas de corpos d'água devem fazer periodicamente o controle de DQO, pois o aumento da concentração de DQO nas amostras analisadas pode comprovar despejo de dejetos de origem industrial.

A análise de DQO e de DBO realizadas em conjunto serve para demonstrar a biodegradabilidade dos resíduos industriais. O dicromato de potássio tem um poder de oxidação muito maior do que a dos micro-organismos (CETESB, 2013).

Para que um efluente seja considerado biodegradável, os valores de DBO e DQO devem ser próximos. Conforme os valores se distanciam, menor é sua biodegradabilidade. Sendo assim, como os micro-organismos só consomem aqueles compostos que são biodegradáveis, os tratamentos físicos químicos serão mais eficientes (GUANIERI, 2013).

6.2 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

DBO é definida como a quantidade de oxigênio requerida por um micro-organismo para oxidar uma determinada amostra. A análise de DBO é realizada em 5 dias, com incubação da amostra em temperatura de 20°C, realizando a análise de OD inicial e final, logo após 5 dias de incubação. Quanto maior o conteúdo da matéria orgânica oxidável, maior o DBO, isto porque a respiração microbiana rouba o oxigênio

naturalmente dissolvido na água. É expressa por mg de oxigênio/L (MOREIRA, 2006).

6.3 POTÁSSIO

O potássio está presente no solo em diversas formas. O potássio existente na estrutura dos minerais das rochas é liberado lentamente conforme são intemperizados e é chamado de não disponíveis, os que estão retidos nas lamelas de algumas argilas são chamados de lentamente disponíveis e o que está adsorvido na solução do solo, em forma trocável, pela matéria orgânica e pela argila do solo é chamado de disponíveis (NICOCHELLI, 2011).

Os solos que contêm maior quantidade de argila predominam as cargas superficiais negativas, podendo adsorver com maior facilidade o cátion potássio. Os solos arenosos por sua vez tem baixa troca catiônica, o potássio ingerido no solo por adubação tende se perder pela lixiviação (NICOCHELLI, 2011).

Para a utilização da vinhaça como fertilizante deve ser realizado inicialmente análises para que se tenha conhecimento da quantidade de nutrientes existentes, principalmente o teor de potássio. A Norma P 4.231 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) definiu critérios para a dosagem de K no solo, deve conter menos que 5% de K disponíveis de sua capacidade de troca de cátions.

Muitos estados brasileiros não controlam o lançamento de vinhaça no solo, podendo acontecer uma saturação de potássio interferindo na absorção de outros nutrientes pelas plantas, assim danificando a produção de cana-de-açúcar.

7. APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO

Através do ensino de química é possível trabalhar junto aos alunos projetos voltados a aprendizagem de novas tecnologias desenvolvendo cidadãos capazes de interagirem de maneira consciente e crítica utilizando a ciência para seu desenvolvimento junto à sociedade (SOUZA, 2011).

Para o ensino médio a proposta é de fabricar um biodigestor no laboratório com materiais simples, utilizando a vinhaça como combustível. Desenvolvendo com os alunos trabalho em grupo, organização de resultados, construção de metodologias, desenvolvimento de novas tecnologias e conscientização ambiental.

Trabalhar em sala de aula a conscientização ambiental, abordando a produção da vinhaça, sua composição e seu possível poder contaminante dos solos e rios próximos às indústrias que a utiliza como fertilizante nas lavouras e que tendo aplicação correta se torna viável sua utilização na lavoura por ser rica em nutrientes.

O projeto da construção do biodigestor deve ser desenvolvido com os alunos do 2º ano do ensino médio, pois os assuntos relacionados ao tema são: fermentação, velocidade de reações químicas e poder calorífico, estão no currículo escolar dessa turma (SOUZA, 2011).

7.1 MATERIAIS

- Garrafa pet de 600mL
- Frasco de vidro transparente de 2L
- Mangueira de Silicone
- Rolha de borracha

7.2 VIDRARIAS

- Béquer de 1000mL
- Tubo de vidro

7.3 CONSTRUÇÃO DO BIODIGESTOR PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Construir o biodigestor com um frasco de vidro de 2L, acoplado ao frasco uma rolha perfurada por um tubo de vidro para a conexão da mangueira de silicone.

Para o armazenamento do biogás produzido pelo biodigestor, a mangueira deverá ser acoplada em uma garrafa pet graduada de 600mL cheia de água destilada, deixando um espaço para a ponta da mangueira no fundo da garrafa, imersa em um béquer de 1L contendo água destilada conforme figura 6.

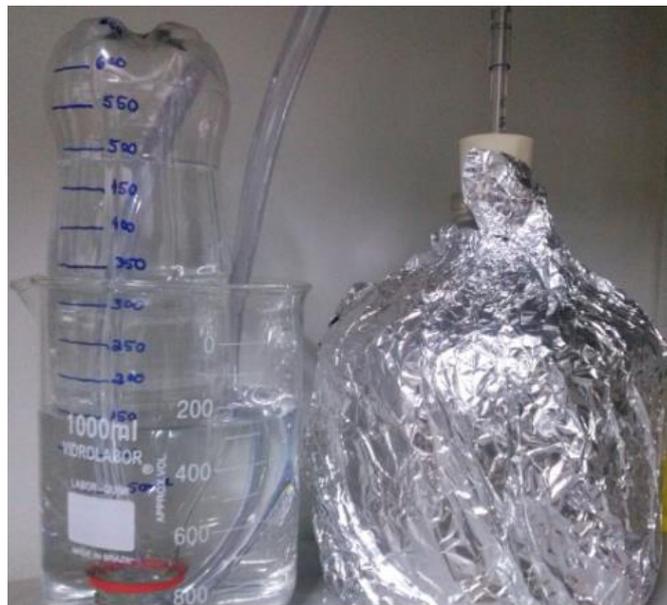


Figura 6: Modelo do biodigestor.

7.4 AVALIAÇÕES DOS RESULTADOS

A avaliação do biodigestor pelos alunos deve ser realizada semanalmente, efetuando a homogeneização da amostra e visualização do volume de biogás formado pela graduação da garrafa pet, discutindo as etapas do processo e relacionando os assuntos curriculares ao experimento.

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 REAGENTES

- Indicador Verde de Bromocresol 0,1%
- Água destilada
- NaOH 1N
- HCl 1N
- Solução Tampão de Fosfato pH 7,0
- Solução de Cloreto de Cálcio 0,25 mol/L
- Solução de Sulfato de Magnésio 0,1 mol/L
- Solução de Cloreto Férrico 0,001 mol/L
- Solução de Sulfito de Sódio 0,0125 mol/L
- Frasco para análise de DBO (Faixa de detecção 3,0 a 150,0 mg/L)

8.2 MATERIAIS

- Garrafa pet de 2000 mL e 600 mL
- Mangueira de Silicone
- Bexiga
- Durepox[®]
- Torneira

- Galão de água de 20L
- Barrilhete de 10L
- Cano de PVC
- Luva e cotovelo de PVC
- Válvula de PVC
- Mangueira de gás
- Cola de cano

8.3 VIDRARIAS

- Frasco de vidro de 2000 mL
- Pipetas volumétricas de baixa quantidade (1 mL ou 2 mL)
- Pipetas graduadas de 10 mL
- Béquer de 250 mL e 1000 mL
- Proveta de 100 mL e 1000 mL
- Bastão de vidro
- Balão volumétrico de 500mL

8.4 EQUIPAMENTOS

- Bloco digestor HACH DRB 200
- Espectrofotômetro HACH DR5000

- pHmetro Digimed DM-22
- Incubadora de DBO regulada à 20 °C
- Oxímetro YSI

8.5 MÉTODO

A visualização dos experimentos foram realizados no laboratório da usina de açúcar e álcool da cidade de Paraguaçu/SP e no Centro de Pesquisa em Ciências (CEPECI) da Fundação Educacional do Município de Assis.

As análises físico químicas de DBO, DQO, pH foram desenvolvidas no Centro de Pesquisa em Ciências (CEPECI) da Fundação Educacional do Município de Assis enquanto as de sólidos suspensos totais, dureza calculada, condutividade, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldahl, sódio, cálcio, magnésio, sulfato, fósforo total foram desenvolvidas em um laboratório externo, no município de Piracicaba/SP.

8.6 CONSTRUÇÃO DO BIODIGESTOR

Foram construídos quatro biodigestores ao longo do experimento, conforme descrição que segue.

8.6.1. Biodigestor 1 e 2

Foi construído, conforme JUNIOR (2011) com uma garrafa pet de 2,0L acoplada a uma mangueira de silicone, vedada com Durepox[®].

1º Biodigestor conforme figura 7.



Figura 7: Biodigestor 1

2º biodigestor conforme figura 8.



Figura 8: Biodigestor 2

8.6.2 Biodigestor 3 e 4

O 3º biodigestor foi construído conforme JUNIOR (2011), trocando a garrafa pet por um frasco de vidro de 2L, acoplado ao frasco uma rolha perfurada por um tubo de vidro para a conexão da mangueira de silicone (Figura 9).



Figura 9: Biodigestor 3

Paralelo a este foi construído um 4º biodigestor (Biodigestor 4) conforme MOREIRA (2006) com algumas adaptações. Em um galão de PVC de 20L foi colocado 10L de vinhaça e 2L de lodo sanitário, restando 8L para o preenchimento pelo gás produzido no decorrer do experimento.

A estimativa da produção de gás foi feita através de um manômetro de 3 Kgf/cm², adaptado ao galão. O escoamento do gás produzido no biodigestor é feito através de um encanamento, adaptado à boca do galão (figura 10).



Figura 10: Biodigestor 4

8.7 LODO SANITÁRIO

O lodo sanitário empregado no experimento para aumento do conteúdo orgânico e como fonte de bactérias metanogênicas foi coletado no sistema de tratamento de lodo sanitário (Figura 11), proveniente do tratamento de esgoto da usina de açúcar e álcool da cidade de Paraguaçu/SP.



Figura 11: Sistema de tratamento de lodo sanitário da empresa.

8.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DA VINHAÇA

As coletas da vinhaça foram realizadas na destilaria da usina (Figura 12) em frascos plásticos de 5L, para a caracterização do pH, DQO, DBO.

As análises de sólidos suspensos totais, dureza calculada, condutividade, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldahl, sódio, cálcio, magnésio, sulfato, fósforo total, foram realizadas pela Bioagri, conforme o programa de monitoramento de qualidade ambiental da empresa, e foram utilizados neste trabalho para a discussão dos resultados.

As referências metodológicas utilizadas para tais caracterizações são as que seguem:

- Condutividade: POP PA.014 (Ver.00)/SMEWW 2510 B
- Nitrogênio Total Kjeldahl: POP PA007–Rev.03/SMEWW 4500 Norg C, NH3 E
- DBO: POP PA 001 (Rev. 03) / SMWW 5210B

- DQO: POP PA 002 – Rev. 05 / SMWW 5220 D
- pH: POP PA 011 (Rev. 03) / SMWW 4500 – H+B
- Ânions: POP PA 032 – Rev. 04 / USEPA 300 e 300.1
- Nitrogênio Amoniacal: pop pa 005 – Ver. / SMWW 4500 nh3 E
- Metais (ICP-OES): POP PA 035 / SMWW 3120 B, USEPA 6010
- Sólidos Suspensos: POP 009 – Rev. 04 / SMWW 2540D



Figura 12: Ponto de coleta de vinhaça na destilaria da usina

8.8.1 Determinação de pH

Calibrou-se o aparelho com solução tampão 7,00 e 4,00 respectivamente, posteriormente colocou-se cerca de 100 mL da amostra em um béquer e mediu-se o pH.

8.8.2 Determinação da DQO método HACH®

Devido à estimativa do teor de DQO ser elevada, para as análises do experimento nº 2 inicialmente diluiu-se a amostra 100 vezes encaixando a mesma na faixa de leitura do aparelho (3 a 150 mg/L) e para a amostra após a digestão anaeróbia realizou-se a diluição de 75 vezes para a mesma faixa.

Para as análises do experimento nº 3 inicialmente diluiu-se a amostra 1000 vezes e para a amostra após a digestão anaeróbia realizou-se a diluição de 500 vezes para a mesma faixa.

Para ambos os experimentos, após as diluições, 2 mL de amostra foram transferidos para os frascos de DQO que após agitação foram levados ao reator pré-aquecido a 150°, por 2 horas. Após resfriamento até 120°C agitou-se a amostra e deixou-se em repouso até temperatura ambiente.

As leituras de DQO foram feitas no espectrofotômetro HACH, conforme programação do aparelho. Os valores de DQO obtidas no espectrofotômetro foram multiplicados pelas diluições iniciais das amostras.

8.8.3 Determinação da DBO método convencional

As amostras utilizadas na análise de DBO foram submetidas as mesmas diluições iniciais realizadas da análise de DQO.

Primeiramente foi calculado o volume de amostra utilizada pelo resultado da DQO encontrado, conforme fórmula abaixo.

$$\text{mL de amostra a ser utilizada} = 1200/\text{DQO amostra} \quad (1)$$

Corrigiu-se o pH das amostras entre 6,5 e 7,5, utilizando soluções de NaOH ou HCl. Transferiu-se os volumes encontrados pela equação acima para provetas de 1000mL e completou-se com água de diluição preparada antes do início da análise.

Após diluição realizada na proveta de 1000 mL devesse realizar a medição do oxigênio dissolvido (OD) conforme figura 13, as amostras foram transferidas para garrafas de vidro lacradas com tampa.



Figura 13: Análise de OD inicial

Levou-se as garrafas para a incubadora de DBO regulada a 20°C, por 5 dias. Após este período realizaram-se a leitura de OD final da amostra.

Para a expressão dos resultados, utilizaram-se os valores do OD inicial e final, os valores das diluições utilizadas nas provetas e os valores das diluições da amostra inicial, conforme fórmula abaixo. As análises foram realizadas em triplicata.

$$\text{DBO (mg/L)} = [(\text{OD inicial} - \text{OD final}) * 100] / \text{diluição} * \text{diluição inicial} \quad (2)$$

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

A amostra para realização das análises de sólidos suspensos totais, dureza calculada, condutividade, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total kjeldahl, sódio, cálcio, magnésio, sulfato, fósforo total foram coletadas no dia 10 de junho de 2014 na usina de açúcar e álcool da cidade de Paraguaçu S/P.

As análises citadas acima são monitoradas semestralmente pela usina em um laboratório externo do município de Piracicaba S/P.

A tabela 5 mostra os resultados obtidos das análises realizadas.

Parâmetros	Unidade	Resultados analíticos
pH (a 20°C)		4,63
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	3015
Dureza Calculada	mg/L	4550
Condutividade	µS/cm	10410
Nitrato (como N)	mg/L	< 10
Nitrito (como N)	mg/L	< 2
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	30,6
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L	192
Sódio	mg/L	66,1
Cálcio	mg/L	1200
Potássio	mg/L	2690
Magnésio	mg/L	376
Sulfato	mg/L	2276
Fósforo Total	µg/L	105000
DBO	mg/L	9730
DQO	mg/L	42817

Tabela 5: Resultados da composição química da vinhaça

A utilização da vinhaça no solo pode ocasionar mudanças em suas propriedades químicas, muitos dos nutrientes são absorvidos pelas plantas para seu desenvolvimento (SILVA et al., 2007).

Também podem ocorrer mudanças físicas, trazendo vantagens e desvantagens para o meio ambiente. Em uma das alterações pode ocorrer o melhoramento da agregação, aumentando a capacidade de infiltração de água no solo, podendo assim aumentar a possibilidade de lixiviação, carregando íons que se estiverem em altas concentrações podem contaminar águas subterrâneas (SILVA et al., 2007).

São vários os estudos sobre a utilização da vinhaça como fertilizante para o solo nas lavouras de cana-de-açúcar, relacionando o efeito do pH e do seu potencial nutritivo, principalmente do potássio (SILVA et al., 2007).

O poder poluente do resíduo acaba sendo deixado em segundo plano, podendo contaminar o solo e os lençóis freáticos. O setor sucroalcooleiro tem adotado esse tipo de descarte como o mais viável economicamente (SILVA et al., 2007).

Foram criados vários decretos, normas e leis ambientais para controlar a contaminação de recursos naturais. A Resolução mais recente da CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005, estabelece critérios para o lançamento de efluentes, e dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (SILVA et al., 2007).

9.2 AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 1

O experimento de biodigestão da vinhaça foi realizado em 24 dias, tendo início dia 06 de outubro e término dia 30 de outubro. Coletou-se vinhaça no primeiro dia para avaliação de quanto tempo a biodigestão da vinhaça leva para produzir gás.

O biodigestor foi acoplado em balão volumétrico contendo água destilada com pH de 6,88 em presença de indicador Verde de Bromocresol. A vinhaça contida no biodigestor apresentava pH de 4,88.

O biodigestor foi acompanhado semanalmente para observação das reações de alteração de coloração. Quando se visualizou mudança de coloração, retirou-se uma quantidade de água do balão para realização da análise de pH, sem retirada da mangueira.

O reagente Verde de Bromocresol com fórmula $C_{12}H_{14}Br_4O_5S$ é um indicador utilizado nas reações de acidificação, uma solução contendo o indicador se torna azul com pH maior que 5,4 e amarelo em pH menor que 3,8, a tendência da solução com pH próximo de 4,00 é a coloração verde claro (JUNIOR, 2011).

Ocorreu de acidificação da água contida dentro do balão pela mudança de coloração, comprovada pela realização da análise de pH (tabela 6). A mudança de coloração e de pH foi observada por 3 dias, comprovando que ainda havia produção de gás no meio

Data	pH
06/10/2013	6,80
27/10/2013	4,61
30/10/2013	4,18

Tabela 6 – Variação do pH do conteúdo do biodigestor 1.

A figura 14 demonstra as mudanças de coloração do indicador Verde de Bromocresol do primeiro ao 24º dia do experimento.

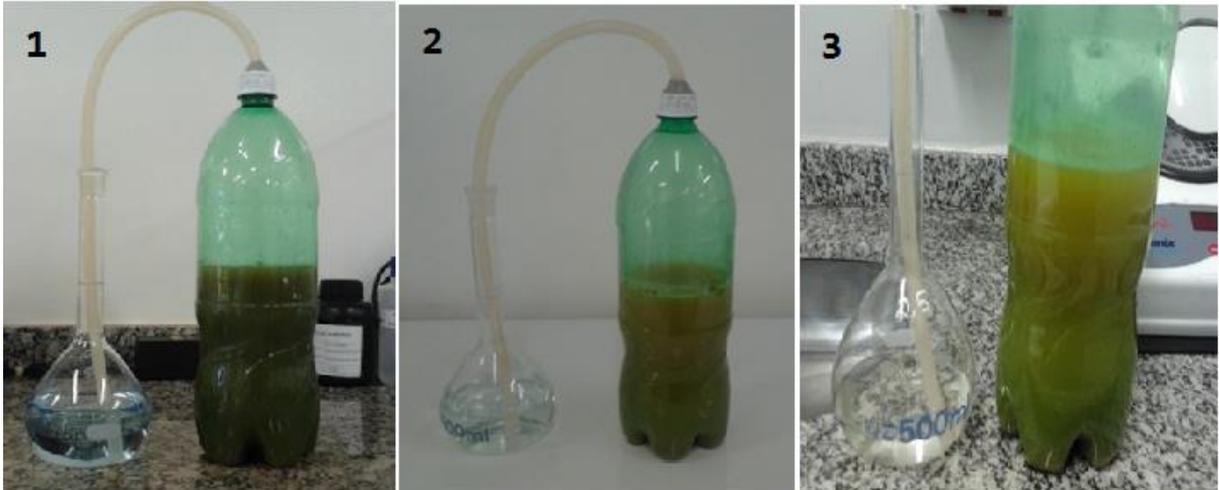


Figura 14: Mudanças de coloração do indicador Verde de Bromocresol do 1º ao 24º dia do experimento (1: primeiro dia; 2: vigésimo primeiro dia; 3: vigésimo quarto dia)

Após avaliação do experimento chegou-se a conclusão de que a acidificação da água pode ter sido provocada apenas por formação de CO_2 que é um dos gases presentes no biogás. Com base neste primeiro experimento foram avaliadas possíveis mudanças para melhoria da quantificação do biogás.

9.3 AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 2

No experimento nº 2 foi conectada uma bexiga na ponta da mangueira do biodigestor para conseguir visualizar o volume de gás produzido pela biodigestão.

A amostra de vinhaça foi coletada na usina e adicionada no biodigestor dia 06 de junho de 2014, até o dia 17 de julho de 2014. Visto que não se observou aumento de volume na bexiga (Figura 15) que comprovasse mais formação de gás, o mesmo foi interrompido.



Figura 15: Ilustração do primeiro (1) ao vigésimo primeiro dia (2), no segundo experimento de biodigestão da vinhaça.

Observa-se que a bexiga contém poros minúsculos por onde possivelmente houve vazamento do biogás formado. Para que houvesse uma produção maior de biogás seria necessária a utilização de um resíduo que contenha bactérias metanogênicas. O controle da temperatura e a retirada do ar contido dentro da garrafa pet garantiriam o meio anaeróbio.

Simultaneamente às observações de formação de gás da bexiga, realizaram-se análises de DBO e DQO no início e no final do experimento.

Os resultados da DQO e a DBO estão apresentados na Tabela 7.

Data	Unidade	DBO	DQO
06/06/2014	mg/L	7500	25133
17/07/2014	mg/L	4800	15600

Tabela 7: Valores de DQO e DBO

A redução da DQO foi de aproximadamente 37%, enquanto a de DBO foi de aproximadamente 36%, a partir destes resultados pode-se observar que houve

redução no conteúdo orgânico da vinhaça, ou a sua degradação. Entretanto não houve a formação do biogás, conforme as justificativas apresentadas anteriormente.

9.4 AVALIAÇÃO DO BIODIGESTOR 3

O aumento da produtividade da digestão anaeróbia da vinhaça pode ser viabilizado pela incorporação ao processo lodo sanitário, sendo este fonte de bactérias metanogênicas necessárias ao processo.

Conforme MOREIRA, 2006 os biodigestores de lodo ativado podem chegar a uma remoção de até 78% de DQO e de 79% de DBO, podendo chegar até 85%. O lodo sanitário também tem um grande conteúdo orgânico, por esse motivo o resíduo industrial enriquecido com o lodo teve um aumento de porcentagem de DBO e DQO no experimento.

O lodo utilizado neste experimento foi coletado na estação de tratamento de esgoto da usina no dia 29 de setembro de 2014, no mesmo dia foi coletada a vinhaça. Após resfriamento da amostra de vinhaça, corrigiu-se seu pH para 7,5 com cal virgem conforme indicações de OLIVEIRA (2009). A figura 16 mostra o momento da correção do pH.



Figura 16: Correção do pH da amostra de vinhaça

Após a correção do pH uma mistura de 2L de vinhaça e 400mL de lodo sanitário foi preparada e 1,5L foi separada para o biodigestor, sendo o restante utilizado para a realização das análises de DBO e DQO iniciais.

O experimento teve início no dia 30 de agosto de 2014, sendo homogeneizado diariamente. A digestão anaeróbia foi observada por 37 dias, pois a adaptação do lodo ao resíduo industrial segundo MOREIRA, 2006 é de 21 a 28 dias.

Após montagem do Biodigestor foi retirado o oxigênio com ajuda de uma bomba a vácuo. Para o armazenamento do biogás produzido pelo biodigestor, uma mangueira foi acoplada em uma garrafa pet graduada de 600mL cheia de água destilada, deixando um espaço para a ponta da mangueira no fundo da garrafa, imersa em um béquer de 1L contendo água destilada (Figura 17).



Figura 17: Biodigestor 3

O Biodigestor foi armazenado em uma estufa à 35°C (Figura 18).



Figura 18: Biodigestor armazenado à 35,0°C em estufa.

Foram tomados todos os cuidados necessários conforme SIQUEIRA (2008) e OLIVEIRA (2009), em relação a pH, temperatura e ausência de oxigênio para que o

meio estivesse em um ambiente adequado para que ocorresse a digestão anaeróbia. Periodicamente foi feita a homogeneização da amostra e visualização do volume de biogás formado pela graduação da garrafa pet (Figura 19).



Figura 19: Formação de Biogás após 3 semanas.

No decorrer das primeiras 3 semanas formou-se um volume de aproximadamente 0,600L de biogás, necessitando a troca da garrafa pet. Após o período de 37 dias ouve a formação de aproximadamente 0,880L de biogás.

As análises de DBO e de DQO inicial e final foram avaliadas e os resultados são mostrados na tabela 8.

Data	Unidade	DQO	DBO
30/08/2014	mg/L	45400	11522
07/10/2014	mg/L	22800	5058

Tabela 8: Valores de DQO e DBO do biodigestor 3.

Os resultados mostram redução significativa no conteúdo orgânico, sendo que a porcentagem de DQO consumida foi de aproximadamente 54%, e de DBO 56%, com duração de 37 dias.

9.4.1 Teste de combustão do biogás

Foi realizada a alimentação da chama de uma vela com o volume de gás armazenado na garrafa pet para formação de combustão (Figura 20). Não ocorreu o aumento da chama que comprovasse a combustão, uma das possibilidades de não ter gerado a combustão é a interferência de outros gases e a formação de uma porcentagem pequena de gás metano.



Figura 20: Teste de combustão do biogás produzido no biodigestor 3

9.5 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BIOGÁS PRODUZIDO POR MEDIÇÃO DA PRESSÃO NO BIODIGESTOR 4

O tratamento da matéria orgânica resulta no biogás que contém em sua composição o gás metano com alto poder de combustão. O biogás contém aproximadamente 66% de CH_4 e 33% de CO_2 e outros compostos como O_2 , N_2 , H_2O e H_2S , ou seja, no biogás contém uma proporção de 2/3 de gás CH_4 (MOREIRA, 2006).

Com base nos dados de MOREIRA, 2006, foi possível calcular a quantidade teórica em mols de CH_4 presente no biogás gerado no biodigestor, através da pressão de $0,9 \text{ kg/cm}^2$ a uma temperatura de 25°C , transformando a pressão em atm e a temperatura em kelvin, seguindo os cálculos abaixo.

- Transformação da pressão:

$$1 \text{ Kg/cm}^2 \quad - \quad 0,9678 \text{ atm}$$

$$0,9 \text{ Kg/cm}^2 \quad - \quad x$$

$$\mathbf{X = 0,8710 \text{ atm}}$$

- Conversão da temperatura de Celsius para Kelvin:

Fórmula:

$$TK = T^{\circ}\text{C} + 273$$

$$TK = 25 + 273$$

$$\mathbf{TK = 298 \text{ K}}$$

- Equação de estado dos gases ideais:

Esta equação traduz a variação de uma determinada quantidade de gás ideal, com a pressão, o volume e a temperatura.

$$P \times V = n \times R \times T$$

$$0,8710 \times 8 = n \times 0,082 \times 298$$

$$\mathbf{n = 0,2851 \text{ mols de biogás}}$$

Se 2/3 do biogás é metano, portanto:

$$\mathbf{0,2851 / 2/3 = 0,1901 \text{ mols de metano}}$$

O CH_4 é um gás incolor, inodoro, possui um poder energético comparado com o gás natural e de outros combustíveis. Quanto maior a porcentagem de CH_4 na composição do biogás, maior será o seu poder calorífico.

9.5.1 Combustão do biogás formado no biodigestor 4

Foi realizado o teste de combustão do gás formado no biodigestor 4, no dia 09 de outubro de 2014 (figura 21). Uma bexiga foi cheia com o biogás formado e tentou-se alimentar a chama de uma vela, mas não ocorreu nenhum aumento de tamanho da chama.



Figura 21: Teste de combustão no biodigestor 4

Não foi possível confirmar a presença de CH_4 através da combustão; provavelmente pela presença de outros gases na mistura e pela baixa quantidade de metano produzido.

10. CONCLUSÃO

Foram realizadas as análises de DBO e DQO nos experimentos nº 2 e 3. No experimento nº 2 foi utilizado apenas vinhaça como fonte de matéria orgânica para a digestão anaeróbia, sendo removida aproximadamente 36% de DBO e 37% de DQO.

No experimento nº 3 foi utilizado para a digestão anaeróbia vinhaça e o lodo sanitário, utilizado como fonte de bactérias metanogênicas necessário ao processo, tendo uma remoção de aproximadamente 54% da DQO e 56% da DBO.

Verificou-se que o experimento utilizando o lodo sanitário apresentou uma maior eficiência na remoção da matéria orgânica do resíduo.

Com o cálculo do valor em mols de biogás verificou-se que foi produzido 0,2851 mols de biogás, dos quais se estima que 0,19 mols sejam de CH_4 .

A porcentagem de metano existente no biogás formado nos biodigestores não foram o suficiente para a formação da combustão. Para determinação da real composição do biogás produzido necessita a realização de análise química que calcule a porcentagem de cada gás formado na digestão anaeróbia do meio, por exemplo, análise de cromatografia gasosa.

Uma possível causa da baixa porcentagem de metano no gás formado pode ter sido a fonte de bactérias metanogênicas. Poderia como alternativa usar fezes de vaca, pois também é rica em bactérias metanogênicas.

O período de digestão anaeróbia do experimento foi de 37 dias, aumentando o período do experimento possivelmente possa haver um aumento da porcentagem da formação de gás metano formado.

REFERÊNCIAS

CARON, Carolina Fagundes; MESSIAS, Janilce Negrão; FILHO, José Soares Coutinho; RUSSI, Julio Cesar Vercesi; WEBER, Marisa Isabel. **Geração de energia no campus a partir da biodigestão anaeróbia**. 2009. 67p. Ciência e Cultura – Curitiba, 2009.

CETESB. Norma Técnica P 4.231 – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2006. 01-02p. **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. 12 p - dezembro/2006.

CRUZ, Luiz Felipe Lomanto Santa. **Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do Estado de São Paulo**. 2011.136 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia de São Carlos – Departamento de Hidráulica e Saneamento - Universidade de São Paulo – São Carlos, 2011.

FARIA, Alexandre Anibal Atunez; DUDA, Rose Maria; Oliveira, Roberto Alves. **Concentração da vinhaça e reaproveitamento da água**. 2011. Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal – Fatec. Faculdade de Ciência Agrária e Veterinária – UNESP – Jaboticabal, v.3, 2011.

FIQUEIREDO, Natalie Jimenezes Vérdi. **Utilização de Biogás de Aterro Sanitário para Geração de Energia – Estudo de Caso**. 147 p. 2011. Pós-Graduação – Universidade de São Paulo – Programa de Pós-Graduação em Energia – São Paulo, 2011.

GRANATO, Eder Fonzar. **Geração de Energia Elétrica a partir do Resíduo Vinhaça**. Pós-Graduação – Universidade Estadual Paulista – UNESP – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – Bauru, 2002. 4 p.

GUARNIERI, Amanda Cristina. **Tratamento de efluentes de produtos domissanitários**. 72 p. 2013. Curso de Graduação – FEMA - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – Assis, 2013.

GUIMARÃES, José Roberto; NOUR, Edson Aparecido Abdul. **Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza**. 2001. 21 p. Cadernos Temáticos de **Química Nova na Escola** – Edição especial – maio 2001.

JUNIOR, Valter Eugenio Saia. **Aplicação de subprodutos industriais na produção de Biofertilizantes**. 2011. 66 p. Curso de Graduação – FEMA - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – Assis, 2011.

LINDEMEYER, Ricardo Matsukura. **Análise da viabilidade econômico-financeira do uso do biogás como fonte de energia elétrica**. 2008. 106 p. Trabalho de

conclusão de estágio – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2008.

MARQUES, Débora. **Avanço científico beneficia o País** – Conselho de informações sobre Biotecnologia (Guia da Cana-de-açúcar). Disponível em: <www.cib.org.br>. Acesso em 16 nov. 2014.

MONTEIRO, Matheus Sepulvida Peres; PALMA, Manuel Antonio Molina. XXX Encontro Nacional de Engenharia. 2010. 3 p. **Estudo de viabilidade econômica do uso de um biodigestor anaeróbio para reduzir os impactos ambientais do processo de produção do álcool** – São Carlos, 2010.

MOREIRA, Renata Castanho. **Tratamento de Resíduos Industriais por método de Biodigestor Anaeróbio**. 62 p. 2006. Curso de Graduação – FEMA - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – Assis, 2006.

NICOCELLI, Lorena Moreira. **Sorção ao Potássio de diferentes materiais submetidos à aplicação de vinhaça**. 69 p. 2011. Pós Graduação. Faculdade de Arquitetura, engenharia e tecnologia - Universidade Federal do Mato Grosso – Cuiabá, 2011.

OLIVEIRA, Bruna Gonçalves. **Vinhaça da cana-de-açúcar: fluxo de gases de efeito estufa e comunidades de archaea presente no sedimento do canal de distribuição**. 2010. 96 p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz - Universidade de São Paulo – Piracicaba, 2010”.

OLIVEIRA, Rafael Deléio. **Geração de energia elétrica a partir do Biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono**. 79 p. 2009. Trabalho de conclusão de curso – Escola de engenharia de São Carlos – Curso de Engenharia Elétrica com ênfase em Sistemas de Energia e Automação – São Carlos, 2009.

PASSOS, Rafael Ramos Gonçalves. **Avaliação Energético-Econômica da Utilização da Vinhaça Via Biogás ou Evaporação Seguida de Incineração**. 47 p. 2009. Trabalho de Formatura – Universidade de São Paulo Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Mecânica, São Paulo, 2009.

PINTO, Claudio Plaza. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. 147 p. 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 1999.

PIRES, Renata Araújo Prudente; FERREIRA, Osmar Mendes. **Utilização da vinhaça na Bio-fertirrigação da cana-de-açúcar: estudo de caso em Goiás**. Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental - Goiânia, 2008.

RIBAS, Maria Magdalena Ferreira. **Tratamento de vinhaça em Reator Anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições Termofílicas e Mesofílicas**. 2006. 175p. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2006.

RISSOLI, Cesar Augusto. **Estudo de parâmetros operacionais do reator UASB tratando esgoto doméstico e avaliação da biodegradabilidade do seu efluente**. 125 p. 2004. Pós-Graduação – Faculdade de Tecnologia – Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos - Universidade de Brasília – Brasília, 2004.

ROCHA, Vinícius Carvalho. **Processamento Anaeróbio de Vinhaça Pré-tratada com Biopolímero à Base de Cálcio**. 2012. 86 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2012.

SALOMON, Karina Riberio. **Avaliação Técnico-Econômica Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para a Geração de Eletricidade**. 219 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Itajubá – Engenharia Mecânica – Itajubá, 2007.

SANTOS, Kenia Gabriela; ROSSI, Eduardo de; KUGELMEIER, Cristie Luis; TIETZ, Caroline Monique; ALVES, José Helton. Fermentação Anaeróbia: uma alternativa para a produção de hidrogênio. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 1, 1-12 p. 2012.

SILVA, Wellington Regis. **Estudo cinético do processo de biodigestor anaeróbio de resíduos sólidos vegetais**. 175 p. 2009. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, São Pessoa, 2009.

SILVA, Melissa A.S.; GRIEBELER, Nori P.; BORGES, Lino C.. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia e Ambiental** – v. 11, n. 1, 2007, p. 108 - 114.

SIQUEIRA, Laura Maria. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. 130 p. 2008. Pós-Graduação – Universidade Federal de São Carlos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – São Carlos, 2008.

SOUZA, Fabio Luiz. Desenvolvendo cidadania por meio do projeto Biogás - Energia renovável para o futuro. **Química Nova**, vol. 33, nº 1, fevereiro, 2011, pag. 2- 5.

SOUZA, Francisca Adriana Fernandes. **Adaptação de Lodo Sanitário e Industrial ao Tratamento do Vinhoto**. 96 p. 2011. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciência e Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

TACHINI, Mario. **Avaliação de tratamento integrado de esgoto séptico em um reator anaeróbio de Blumenau.** 127 p. 2002. Mestrado. Centro de Ciências e Tecnologia mestrado em engenharia ambiental – Universidade Regional de Blumenau – Blumenau, 2002.

ZANETTE, André Luís. **Potencial de Aproveitamento Energético do Biogás no Brasil.** 97 p. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro – Planejamento Energético – Rio de Janeiro, 2009.