



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E  
AMBIENTAL  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL**

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA BIOCONVERSÃO DO BAGAÇO  
DE CANA-DE-AÇÚCAR EM METANO POR MEIO DA DIGESTÃO  
ANAERÓBIA**

**CLEUDIVAN FREIRE DA ROCHA**

**CAMPINA GRANDE – PB  
FEVEREIRO, 2011**

**CLEUDIVAN FREIRE DA ROCHA**

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA BIOCONVERSÃO DO BAGAÇO  
DE CANA-DE-AÇÚCAR EM METANO POR MEIO DA DIGESTÃO  
ANAERÓBIA**

Dissertação apresentada ao curso de mestrado em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS**

**SUB-ÁREA: ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

**ORIENTADORES: Prof<sup>o</sup>. Ph. D. ADRIANUS C. VAN HAANDEL**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. PAULA FRASSINETTI F. CAVALCANTI**

**CAMPINA GRANDE – PB  
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R672a Rocha, Cledivan Freire da.

Avaliação da viabilidade da bioconversão do bagaço de cana-de-açúcar em metano por meio da digestão anaeróbia / Cledivan Freire da Rocha. — Campina Grande, 2011.

96 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) — Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Orientadores: Prof.<sup>o</sup> PhD. Adrianus C. van Haandel, Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>a</sup> Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti.

Referências.

1. Digestão anaeróbica. 2. Tratamento de Esgoto Industrial. 3. Engenharia Sanitária e Ambiental. I. Título.

CDU 628.336.5.098.4 (043)

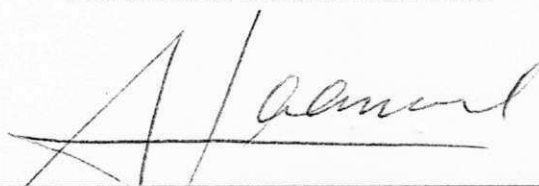
UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
08-06-11	3137-11
doação	

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DA BIOCONVERSÃO DO BAGAÇO  
DE CANA-DE-AÇÚCAR EM METANO POR MEIO DA DIGESTÃO  
ANAERÓBIA**

**CLEUDIVAN FREIRE DA ROCHA**

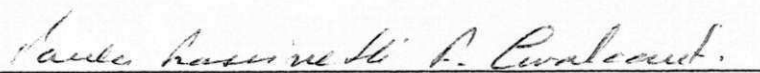
Dissertação aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**COMISSÃO EXAMINADORA**



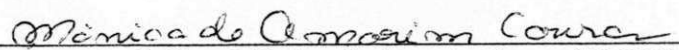
---

Prof.º Ph.D. Adriaan C. Van Haandel (UFCG)  
Orientador



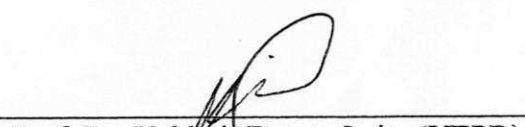
---

Prof.ª Dra. Paula Frassinetti F. Cavalcanti (UFCG)  
Orientadora



---

Prof.ª Dra. Mônica de Amorim Coura (UFCG)  
Examinador Interno



---

Prof. Dr. Valdeir Duarte Leite (UEPB)  
Examinador Externo

**CAMPINA GRANDE – PB  
2011**

Essa dissertação de mestrado foi desenvolvida com recursos financeiros da Cetrel S.A. e FINEP, como parte de um projeto de pesquisa de valorização de subprodutos da indústria sucroalcooleira conceituado pela Cetrel S.A. Nesta dissertação será abordada a parte deste projeto pertinente ao aproveitamento energético do bagaço. As informações contidas neste documento são de propriedade intelectual exclusiva da Cetrel S.A. e se constituem em informações de interesse comercial patenteável, representando *know how* adquirido por esta empresa no desenvolvimento deste projeto desde sua origem como concepção inventiva. Por se tratar de segredo industrial, algumas informações obtidas durante o período do estudo não foram apresentadas integralmente por questões de resguardo da propriedade intelectual da Cetrel S.A. Entretanto, destaca-se que tais informações não interferem na compreensão contextual e técnica da dissertação, bem como não interferem na validade dos resultados e conclusões obtidas neste trabalho. O autor, juntamente com seus orientadores desta dissertação, esteve ciente e de acordo com estes termos desde o início dos trabalhos.

*Dedico aos meus pais Cícero  
Freire e Valzenir Freire e a  
meus irmãos Lidiany Freire,  
Cícero F. Filho e Luana Freire.*

## AGRADECIMENTOS

**Deus**, obrigado por estar no nosso meio, obrigado pela tua misericórdia, pelo amanhecer, pelo meu caminhar, pela lua prateada no céu, por cada raio de sol, obrigado pelo amor que sai do meu coração, obrigado por minha vida, senhor.

**Aos meus pais**, Cícero Freire e Valzenir Freire, por toda dedicação, amor, carinho, companherismo e apoio em todas as horas;

**A todos meus familiares e amigos** que sempre foram e sempre serão peças chave no meu crescimento;

**Aos professores** Adrianus C. van Haandel e Paula Frassinetti F. Cavalcanti, pelo aprendizado e orientação;

**Aos professores** do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de engenharia sanitária da UFCG, que com muita competência contribuíram para a minha formação, em especial aos professores Rui de Oliveira e Mônica Amorin, os meus agradecimentos;

**Aos meus companheiros de curso e de convívio**, Cícera Robstania, Francisca Adriana, José Willams e José Cirlânio, por todos os momentos juntos, incentivo e compreensão, enfim, por terem sido minha família paraibana;

**Aos amigos de PROSAB**, Priscila Monteiro, Nélia Luna, Eudes Moreira pela contribuição no meu aprendizado como estudante e como pessoa.

Aos amigos de **Embrapa**, João Paulo, Yuri, Gustavo, Katcilânia e Poliana, pela imensurável contribuição na fase de conclusão desse trabalho.

**A CAPES**, pelo apoio financeiro.

*"Sucesso significa fazer o melhor que pudermos  
com aquilo que temos. Sucesso está em fazer  
não em obter - está na tentativa, não no triunfo"*

*Winn Davis*



## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.2    Objetivo geral	4
1.3    Objetivos específicos	4
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>5</b>
2.1    Cana-de-açúcar	5
2.2    Composição morfológica do bagaço de cana-de-açúcar	6
2.2.1    Celulose	6
2.2.2    Hemicelulose	7
2.2.3    Lignina	9
2.2.4    Extrativos	10
2.3    Tipos de pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos	11
2.3.1    Pré-tratamento com explosão a vapor	12
2.3.2    Hidrólise enzimática	14
2.4    Tecnologias de valorização energética do bagaço de cana-de-açúcar	17
2.4.1    Pirólise	17
2.4.2    Digestão anaeróbia	19
2.4.3    Leitos de secagem	24
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>26</b>
3.1    Introdução	26
3.2    Descrição das unidades experimentais	26
3.3    Operação das unidades experimentais	29
3.3.1    Descrição geral	29
3.3.2    Alimentação dos reatores	32
3.3.2.1    Parâmetros de alimentação de bagaço e água	36
3.3.3    Enzimas comerciais	43
3.4    Parâmetros analisados	44

3.5	Caracterização do bagaço e do lodo utilizado como inóculo e da torta digerida	45
3.5.1	Teste de biodegradabilidade do bagaço	45
3.5.2	Teste de biodegradabilidade da torta digerida nos reatores	45
3.6	Análises do bagaço e da torta	48
3.6.1	Holocelulose	48
3.6.2	Celulose	48
3.6.3	Lignina	49
3.6.4	Umidade e cinzas	49
3.7	Secagem da torta descartada em leitos de secagem natural	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>55</b>
4.1	Introdução	55
4.2	Apresentação e discussão dos resultados da primeira fase	55
4.2.1	Determinação da umidade de trabalho	55
4.2.2	Determinação da eficiência da digestão	56
4.2.3	Comportamento do pH	57
4.3	Apresentação e discussão dos resultados da segunda fase	58
4.3.1	Determinação da eficiência da digestão	62
4.3.2	Alcalinidade total e ácidos graxos voláteis	62
4.3.3	Nitrogênio total Kjeldhal – NTK	63
4.3.4	Fósforo total	65
4.3.5	DQO do lixiviado dos reatores	65
4.3.6	Teste de biodegradabilidade do bagaço	65
4.3.7	Teste de evaporação da torta descartada nos reatores	66
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>92</b>

## RESUMO

A cana-de-açúcar é uma fonte de energia renovável e abundante no Brasil. Utilizada para a produção de açúcar e álcool, em seu processo, há uma grande geração de resíduos como vinhaça, bagaço, dentre outros. Esses resíduos podem ser utilizados para fins energéticos pela combustão direta. Uma alternativa é a digestão anaeróbia, processo onde uma massa bacteriana realiza a conversão do bagaço em biogás e posteriormente em bioenergia. Para viabilizar a digestão do bagaço de cana é necessário que seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) sejam desagregados. Para isso usa-se geralmente um processo térmico, a explosão a vapor. Neste trabalho utilizou bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com explosão a vapor para avaliar a sua conversão em metano por meio da digestão anaeróbia em reatores com regime de alimentação em bateladas sequenciais. O estudo foi realizado em duas fases, nas quais foram utilizados reatores unitários. Na primeira foi operado um reator com lodo industrial, outro com rumem bovino e o terceiro com lodo industrial e adição de enzimas industriais (cellulase e xylanase), todos com a mesma umidade e condições mesofílicas. Nessa fase a maior eficiência conseguida, em termos de remoção de sólidos voláteis, foi no reator com enzimas (R<sub>3</sub>), seguido pelo reator com rumem (R<sub>2</sub>) e pelo reator só com lodo (R<sub>1</sub>). Na segunda fase foi operado um reator de controle (R<sub>1</sub>), um com adição de enzimas na alimentação apenas (R<sub>2</sub>), outro (R<sub>3</sub>) alimentado com bagaço já hidrolisado em um reator de hidrólise enzimática e outro com adição de enzimas e recirculação de lodo (R<sub>4</sub>)., Nessa ultima fase a eficiência foi baixa, para os reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub>, devido a impossibilidade de controlar adequadamente o valor do pH.. Ainda nessa fase foi realizada a caracterização do bagaço e da torta digeridas nos reatores. Nas tortas dos reatores a proporção entre os três componentes permaneceram basicamente a mesma daquela do bagaço. Como destinação do material descartado foi analisada a possibilidade da secagem em leitos naturais, tanto ao ar livre como com cobertura de plástico. A investigação experimental mostrou que seria necessária uma área muito grande para os leitos, pois a produtividade foi baixa. Pelos resultados aqui apresentados fica claro que para a digestão anaeróbia se tornar o melhor processo de aproveitamento do bagaço de cana gerado na indústria sucroalcooleira, muitos mecanismos ainda precisam ser mais bem estudados.

**ABSTRACT**

Sugarcane is a renewable energy source and abundant in Brazil. It is used to produce sugar and ethanol and in its process there is a big production of waste as vinasse, marc and others. These residues can be used for energy purposes by direct combustion. An alternative is anaerobic digestion, a process where bacterial mass performs the conversion of bagasse into biogas and then in bioenergy. To facilitate the digestion of sugarcane bagasse is necessary that its main constituents (cellulose, hemicellulose and lignin) be disaggregated. For that it is generally used a thermal process, the steam explosion. In this study it was used sugarcane bagasse pre-treated with steam explosion to evaluate their conversion into methane by anaerobic digestion in reactors with feeding regime in sequential batch. Furthermore, it was conducted in two phases, which were used reactors unit. In the first phase a reactor was operated with industrial sludge, another with bovine rumen and the third with the addition of industrial sludge and industrial enzymes (cellulase and xylanase), all at constant humidity and mesophilic conditions. In this phase the biggest efficiency in terms of removal of volatile solids was obtained in the reactor with enzyme ( $R_3$ ), followed by the reactor with rumen ( $R_2$ ) and by the reactor only with sludge ( $R_1$ ). In the second phase a control reactor ( $R_1$ ) was operated, a second reactor with addition of enzymes only in feed ( $R_2$ ) a third ( $R_3$ ) fed with bagasse already hydrolyzed in a dedicated enzymatic hydrolysis reactor and a fourth with addition of enzymes and sludge recirculation ( $R_4$ ), all at the same temperature and humidity. In this last stage the efficiency was low for  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_4$ . Even at this stage characterization was performed of the bagasse and the digested slurry in the reactors. It was found that the composition of the slurry was not very different from that of the bagasse. As alternatives for disposal of the discarded material, the possibility of drying on the natural beds was analyzed both in the open air and on beds covered with plastic. The experimental research showed that drying would require a very large area to the beds, because the productivity was low. Based on the results presented here, it becomes clear that for the anaerobic digestion to become the best way of using the sugarcane bagasse, generated in the sugar industry, many mechanisms have yet to be properly studied.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>AGV</b>	Ácidos graxos voláteis
<b>ATS</b>	Alto teor de sólidos
<b>BE</b>	Bagaço explodido
<b>BTS</b>	Baixo teor de sólidos
<b>CETEC</b>	Fundação Centro de Tecnologia de Minas Gerais
<b>CONAB</b>	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>COPERSUCAR</b>	Cooperativa Brasileira de Açúcar e Álcool
<b>C<sub>s</sub></b>	Carga de sólidos aplicada
<b>D<sub>b</sub></b>	Densidade do bagaço
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio
<b>D<sub>t</sub></b>	Densidade da torta
<b>E<sub>f</sub></b>	Eficiência estimada
<b>f<sub>cvb</sub></b>	Relação gDQO por gSVT do bagaço
<b>f<sub>cvt</sub></b>	Relação gDQO por gSVT da torta
<b>f<sub>vb</sub></b>	Fração volátil do bagaço
<b>f<sub>vt</sub></b>	Fração volátil da torta
<b>I<sub>o</sub></b>	Intervalo de operação
<b>M<sub>agAD</sub></b>	Massa de água adicionada
<b>M<sub>agB</sub></b>	Massa de água no bagaço
<b>M<sub>agD</sub></b>	Massa de água desejada
<b>M<sub>agI</sub></b>	Massa de água antes da alimentação
<b>M<sub>desc</sub></b>	Massa descartada
<b>M<sub>P</sub></b>	Máquina prensa
<b>M<sub>STalim</sub></b>	Massa de sólidos totais alimentado
<b>M<sub>STdesc</sub></b>	Massa de sólidos totais descartada
<b>M<sub>STf</sub></b>	Massa de sólidos totais final
<b>M<sub>SVTalim</sub></b>	Massa de sólidos voláteis alimentados
<b>M<sub>SVTdesc</sub></b>	Massa de sólidos voláteis descarta
<b>M<sub>SVTdig</sub></b>	Massa de sólidos voláteis a serem digeridos
<b>M<sub>Tb</sub></b>	Massa total de bagaço
<b>M<sub>Tf</sub></b>	Massa de torta final
<b>NTK</b>	Nitrogênio total Kjeldhal

<b><math>P_{CH_4t}</math></b>	Produção teórica de metano
<b>PCI</b>	Poder calorífico inferior
<b>PCS</b>	Poder calorífico superior
<b><math>P_r</math></b>	Peso do reator
<b><math>P_{Tr}</math></b>	Peso do reator com torta
<b><math>Q_{CH_4}</math></b>	Vazão de metano
<b><math>R_1</math></b>	Reator 1
<b><math>R_2</math></b>	Reator 2
<b><math>R_3</math></b>	Reator 3
<b><math>R_4</math></b>	Reator 4
<b><math>R_{CH_4}</math></b>	Recuperação de metano
<b>RHE</b>	Reator de hidrólise enzimática
<b><math>R_{Lc}</math></b>	Evaporação relativa no leito coberto
<b><math>R_{Ld}</math></b>	Evaporação relativa no leito descoberto
<b><math>R_s</math></b>	Tempo de residência da torta
<b>RUNDS</b>	Reator anaeróbio de digestão de sólidos
<b>ST</b>	Sólidos totais
<b>SVT</b>	Sólidos voláteis totais
<b><math>T_3</math></b>	Tempo de evaporação da umidade
<b>TAPPI</b>	Professional Organization dedicated to pulp and paper industries
<b><math>U_b</math></b>	Umidade do bagaço
<b><math>U_d</math></b>	Umidade desejada
<b><math>U_t</math></b>	Umidade da torta

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	- Esquema representativo da estrutura de celulose na parede celular das plantas e sua interação com a hemicelulose	<b>7</b>
<b>Figura 2.2</b>	- Representação da interação da hemicelulose com a celulose na parede celular dos materiais lignocelulósicos e outros constituintes	<b>8</b>
<b>Figura 2.3</b>	- Modelo de representação da estrutura química da lignina de coníferas	<b>9</b>
<b>Figura 2.4</b>	- Precursores primários da lignina	<b>10</b>
<b>Figura 2.5</b>	- Esquemas da desestruturação da fibra lignocelulósica depois de passar por um pré-tratamento	<b>12</b>
<b>Figura 2.6</b>	- Representação esquemática do sinergismo do complexo enzimático de <i>Teesei</i> sobre a celulose até a formação da glicose	<b>15</b>
<b>Figura 2.7</b>	- Sequência do metabolismo bacteriano das bactérias envolvidas na digestão anaeróbia e as percentagens de conversão de DQO	<b>20</b>
<b>Figura 2.8</b>	- Influência da umidade no PCS do bagaço	<b>25</b>
<b>Figura 3.1</b>	- Reator RUNDS e dispositivos de saída de gás e vedação do reator	<b>27</b>
<b>Figura 3.2</b>	- Tanque d' água aquecida com reatores submergidos, baldes coletores, <i>Mariotties</i> , registros e conexões	<b>27</b>
<b>Figura 3.3</b>	- Esquema da configuração do sistema RUNDS	<b>28</b>
<b>Figura 3.4</b>	- Esquema da máquina prensa onda a torta era prensada para retirada da fase líquida e seus componentes de funcionamento	<b>29</b>
<b>Figura 3.5</b>	- Máquina de misturar bagaço e máquina prensa	<b>29</b>
<b>Figura 3.6</b>	- Esquema de operação da alimentação dos quatros reatores RUNDS	<b>31</b>
<b>Figura 3.7</b>	- Esquema de alimentação do R <sub>1</sub>	<b>32</b>
<b>Figura 3.8</b>	- Esquema de alimentação do R <sub>3</sub>	<b>33</b>
<b>Figura 3.9</b>	- Esquema de alimentação do R <sub>4</sub>	<b>35</b>
<b>Figura 3.10</b>	- Sítio ativo enzimático	<b>44</b>
<b>Figura 3.11</b>	- Esquema e foto de aparatos usados no teste de biodegradabilidade	<b>46</b>
<b>Figura 3.12</b>	- Foto da caixa de biodegradabilidade com o posicionamento dos reatores	<b>46</b>
<b>Figura 3.13</b>	- Leito de secagem coberto e descoberto	<b>50</b>
<b>Figura 4.1</b>	- Representação da concentração de sólidos e da densidade em função da umidade	<b>56</b>
<b>Figura 4.2</b>	- Eficiência da remoção de SVT nos três reatores	<b>57</b>
<b>Figura 4.3</b>	- Comportamento da massa em função da eficiência estimada	<b>60</b>
<b>Figura 4.4</b>	- Comportamento dos SVT na última sequência de operação do sistema.	<b>62</b>
<b>Figura 4.5</b>	- Valores de NTK do lixiviado nos reatores R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> e R <sub>4</sub>	<b>64</b>
<b>Figura 4.6</b>	- Produção de metano acumulada no teste de biodegradabilidade do	<b>64</b>

	bagaço explodido	
<b>Figura 4.7</b>	- Perda de umidade no período de evaporação no leito coberto	<b>68</b>
<b>Figura 4.8</b>	- Perda de umidade no período de evaporação no leito descoberto	<b>69</b>
<b>Figura 4.9</b>	- Fotografia da forma granulométrica da torta	<b>71</b>
<b>Figura 4.10</b>	- Evaporação relativa do leito coberto em função da umidade residual	<b>72</b>
<b>Figura 4.11</b>	- Evaporação relativa do leito descoberto em função da umidade residual	<b>75</b>
<b>Figura 4.12</b>	- Produtividade do leito de secagem coberto	<b>77</b>
<b>Figura 4.13</b>	- Produtividade do leito de secagem descoberto	<b>78</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>2.1</b> - Principais constituintes da cana-de-açúcar	<b>5</b>
<b>Tabela</b>	<b>2.2</b> - Comparação entre hidrólise ácida e enzimática	<b>16</b>
<b>Tabela</b>	<b>2.3</b> - Principais vantagens e desvantagens de leitos de secagem	<b>26</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.1</b> - Caracterização do lodo de inóculo e do bagaço do sistema RUNDS	<b>30</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.2</b> - Variáveis controladas no RHE e no reator R3	<b>34</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.3</b> - Parâmetros com valores determinados imediatamente durante a retirada da torta e alimentação com bagaço	<b>37</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.5</b> - Parâmetros determinado com a torta do descarte da alimentação anterior	<b>38</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.6</b> - Parâmetros a serem calculados para estabelecer qual a massa de bagaço, água e a massa de enzimas a serem adicionados ao reator.	<b>38</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.7</b> - Dados determinados analiticamente que eram os estimados da próxima alimentação	<b>39</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.8</b> - Métodos, referências e variáveis analisadas	<b>44</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.9</b> - Denominação, altura, massa inicial e carga aplicada aos leitos de secagem natural coberto da torta descartada dos reatores	<b>51</b>
<b>Tabela</b>	<b>3.10</b> - Denominação, altura, massa inicial e carga aplicada aos leitos de secagem natural descoberto da torta descartada dos reatores	<b>51</b>
<b>Tabela</b>	<b>4.1</b> - Valores máximos, mínimo e médios do comportamento de pH	<b>58</b>
<b>Tabela</b>	<b>4.2</b> - Valores mensais de NTK no lixiviado dos reatores	<b>64</b>
<b>Tabela</b>	<b>4.3</b> - Valores de Fósforo Total nos reatores	<b>65</b>
<b>Tabela</b>	<b>4.4</b> - Dados iniciais dos dois modelos de leito de secagem	<b>68</b>
<b>Tabela</b>	<b>4.5</b> - Procedimento para calcular a taxa relativa de evaporação em função do tempo para o leito coberto com uma carga de sólidos aplicada de 33 kgST/m <sup>2</sup> e uma área de 0,057 m <sup>2</sup> .	<b>73</b>

## INTRODUÇÃO

### CAPITULO 1

## INTRODUÇÃO

A oferta de energia elétrica de origem hidráulica possibilitou, durante muito tempo, a expansão das atividades econômicas do país contribuindo para sua industrialização e desenvolvimento. Hoje em muitas regiões brasileiras os recursos hídricos são fator limitante para o desenvolvimento. Com a crescente demanda por energia, aliado ao crescimento da população e as previsões de aproximação do pico na produção de petróleo, tem-se observado uma crescente busca por fontes alternativas de produção de energia. Como o uso de combustíveis fósseis (petróleo e carvão) é limitada por sua natureza e por causar impactos ambientais, é necessário que se avalie as possibilidades de alternativas.

Nesse contexto o uso da fitobiomassa para geração de energia cresce em importância como uma das possíveis vias de mitigação desses problemas. Dentre os diferentes tipos de biomassa explorados, os resíduos agro-industriais tem se destacado devido a sua grande geração, principalmente no setor sucroalcooleiro onde o Brasil é líder mundial na produção de açúcar e derivados da cana-de-açúcar.

O setor sucroalcooleiro gera subprodutos que ainda possuem potencial energético, dentre os quais se destaca o bagaço da cana. Seu principal aproveitamento industrial é como combustível em caldeiras para geração de vapor que por sua vez aciona turbinas de produção de energia elétrica. Nas usinas há uma grande demanda de energia elétrica tanto para fins industriais (20-30 kWh/t cana) como para irrigação dos canaviais.

Segundo a CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento, no seu segundo levantamento em agosto de 2010, a safra nacional 2010/2011 de cana-de-açúcar foi estimada em 651.514,3 mil toneladas com um incremento de 7,8 % em relação à safra 2009/2010, em uma área de 8.167,5 mil hectares, distribuída entre os estado produtores, com uma produtividade média estimada de 80 t/hectare.

SEABRA (2008), explica que uma tonelada de colmos de cana contém cerca de 140 kg (matéria seca) de sacarose, 130 kg (matéria seca) de fibra (bagaço), além de mais de 140 kg de material lignocelulósico relacionado à palha. Sabendo que a massa de material orgânico em bagaço é em torno de 1,24 kgDQO/kgSVT calcula-se uma massa de DQO de  $130 * 1,24 =$

160 kgDQO. Por outro lado a energia química de 1 kgDQO é 3,5 kWh (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994), de modo que a energia química de bagaço é em torno de  $160 * 3,5 = 560$  kWh por tonelada.

A eficiência do aproveitamento da energia química de bagaço para produção de energia elétrica depende acentuadamente da pressão do vapor das caldeiras. Tradicionalmente esta pressão é 20 a 30 Bar e a eficiência da conversão energética é de 6 a 8 %, produzindo, portanto  $(0,06 \text{ a } 0,08) * 560 = 34 \text{ a } 45$  kWh/t cana para uma demanda industrial de aproximadamente 30 kWh/t cana. As caldeiras modernas funcionam a uma pressão e uma eficiência muito mais elevadas: 80 Bar para uma eficiência de 16 %, podendo produzir  $0,16 * 560 = 90$  kWh/t cana. Com as caldeiras modernas difundiu-se o uso de bagaço para geração de energia elétrica para a rede pública e não somente para atender as usinas.

Todavia a eficiência nas caldeiras modernas ainda é muito baixa quando comparada com geradores que usam combustível gás ou líquido em vez do bagaço sólido. Neste caso usa-se motores de explosão (ciclo Otto ou Diesel) acoplado a um gerador de energia elétrica, com uma eficiência do conjunto de 30 a 40 %, produzindo na faixa de  $(0,3 \text{ a } 0,4) * 560 = 170$  a 225 kWh/t cana, muito maior que a das melhores turbinas de vapor. Uma das possibilidades de converter o material orgânico sólido do bagaço (ou da palha) em material orgânico gasoso é submeter o bagaço ao processo de digestão anaeróbia, convertendo a celulose e a hemicelulose presentes no bagaço em metano, que pode ser alimentado diretamente ao motor-gerador. Todavia sabe-se que o bagaço bruto é um sólido estável que leva muito tempo para ser digerido. Por esta razão tornou-se interessante avaliar o efeito de pré-tratamento térmico para aumentar a digestibilidade. Outra possibilidade para aumentar a eficiência da conversão do material orgânico sólido é o uso de enzimas como também ocorre na natureza quando ruminantes se alimentam de fitobiomassa.

Este trabalho de dissertação objetivou avaliar a susceptibilidade do bagaço de cana à bioconversão em metano. Para tanto foram operados reatores anaeróbios para a digestão anaeróbia de bagaço, avaliando-se as condições operacionais propícias para a digestão anaeróbia. O efeito de um pré-tratamento e a adição de enzimas sobre a eficiência da digestão anaeróbia foi avaliado.

Sabe-se que a bioconversão do material orgânico de bagaço é factível, mas ela é somente parcial. Portanto no processo foi gerada uma torta de sólidos não biodegradáveis cuja disposição final deve ser prevista. Independente do uso da torta será necessário remover a

umidade para facilitar o transporte. A secagem da torta sobre leitos de secagem também foi avaliado.

## **Objetivo Geral**

Avaliar a viabilidade e a eficiência da bioconversão do bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado termicamente para metano por meio da digestão anaeróbia.

### **1.3 Objetivos Específicos**

- Determinar a biodegradabilidade do bagaço hidrolisado termicamente;
- Avaliar a influência do uso de enzimas industriais sobre a hidrólise e digestão do bagaço explodido a vapor;
- Estabelecer a umidade ótima de bioconversão de bagaço e o tempo de permanência dos sólidos;
- Determinar quantitativamente o teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos no bagaço explodido e na torta digerida nos reatores;
- Fazer a desidratação da torta digerida nos reatores em leitos de secagem natural e determinar sua produtividade.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma cultura muito tradicional no país, sendo o Brasil um líder mundial na sua produção. Vinda para o território nacional ainda no período colonial teve o nordeste como seu primeiro produtor, principalmente nas capitanias de Pernambuco e Bahia onde se destacou como atividade econômica. As condições climáticas regionais favoreceram a sua expansão e exportações de derivados como açúcar e álcool.

Como descrito em Nogueira e Venturini Filho (2005) a cana é uma gramínea cultivada em regiões de clima subtropical e tropical, caracterizada por sintetizar e armazenar altos valores de sacarose em seus tecidos de reservas. É constituída por um sistema de duas fases: a fase sólida (fibras), composta por celulose, hemicelulose e lignina e a fase líquida com 90 % de sacarose.

Nas usinas e destilarias a cana-de-açúcar é utilizada, principalmente, para produção de açúcar e álcool, tendo como subproduto o bagaço. Esse material é usado no aquecimento de caldeiras e geração de energia elétrica. O bagaço da cana-de-açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira e cresce entre 12 a 15 milhões de toneladas por ano, valor esse que só tendo a aumentar com as novas técnicas de produção e colheita (REZENDE *et al.* 2002 )

Segundo Pitarelo (2007), o bagaço de cana-de-açúcar vem sendo utilizado como matéria-prima para diversos processos e produtos, tais sejam, produção de energia por gaseificação, pirólise, produtos baseados em processos fermentativos, como etanol, metano e outros produtos de interesse econômico como, ração animal e outros.

Com o avanço tecnológico os processos biotecnológicos têm se mostrado bastante promissores em relação aos processos convencionais de aproveitamento da cana-de-açúcar. DU TOIT *et al.* (1984) *apud* FASANELA (2008), dizem que o aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar como substrato usado em processos biotecnológicos é atraente e promissor, devido ao seu elevado teor de carboidrato contido na sua biomassa.

Em COPERSUCAR (2010) pode ser encontrada uma listagem dos principais constituintes da cana de açúcar. Estes dados encontram-se na Tabela 2.1.

Aguiar Filho (2008) ainda ressalta a variação desses constituintes de acordo com o estágio de desenvolvimento da planta, período de safra, da espécie cultivada e do solo cultivado. Essa variação mostra a importância da caracterização prévia do material que será investigado para que se possa encontrar a tecnologia mais adequada e a melhor metodologia de pesquisa.

**TABELA 2.1 – Principais constituintes da cana-de-açúcar**

<b>Constituintes</b>	<b>Sólidos solúveis (%)</b>
<b>Açúcares</b>	75 – 93
Sacarose	70 – 91
Glicose	2 – 4
Frutose	2 – 4
<b>Sais</b>	3 – 5
De ácidos inorgânicos	1,5 – 4,5
De ácidos orgânicos	1,0- 3,0
<b>Proteínas</b>	0,5 – 0,6
<b>Amido</b>	0,001 – 0,05
<b>Goma</b>	0,3 – 0,6
<b>Ceras e graxas</b>	0,05 – 0,15
<b>Corantes</b>	3 – 5

FONTE – COPERSUCAR, 2010.

Nas usinas, o armazenamento do bagaço gerado geralmente é feito em terrenos ao ar livre, podendo ser carreado para rios, pela força das águas pluviais ou suspenso e arrastado pelos ventos, causando problemas de saúdes nos trabalhadores da indústria e da população vizinha. Uma das alternativas seria a disposição em galpões fechados, mas devido ao risco de combustão espontânea, essa alternativa tem sido descartada. Quando de sua queima para geração de energia, há a geração de materiais particulados, como monóxido e dióxido de carbono e óxidos de nitrogênio. Esses materiais podem provocar a poluição do ar e causar efeitos estéticos indesejáveis em virtude de sua cor escura, além de incômodos ao bem estar público por sua precipitação nas residências. Nesse sentido, a digestão anaeróbia desse

material desponta como uma tecnologia capaz de minimizar ou até mesmo de eliminar todos esses problemas, além da possibilidade de fazer seu aproveitamento energético de forma mais eficiente do que hoje é feito nas usinas.

### **Composição morfológica do bagaço de cana-de-açúcar**

A parede celular dos vegetais é composta por microfibrilas de complexos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina. A dificuldade de conversão dos materiais lignocelulósicos em açúcares fermentáveis se deve, principalmente, a lignina, que funciona como barreira natural à degradação, tanto enzimática como microbiana, resultando no aumento de sua concentração com o desenvolvimento da planta, dando a esta a capacidade de sustentação (JIMÉNEZ, 2007).

### **Celulose**

A celulose é o constituinte básico da parede celular das plantas. Além de ser encontrada nos vegetais, a celulose pode ser produzida por alguns tipos de algas, animais marinhos, como os tunicatos e bactérias como a *Acetobacter xylinum* (PAULA, 2009)

A celulose está situada na parede das fibras dos vegetais, sendo uma parte apresentada na forma amorfa (menos organizada) e outra na forma cristalina. Essa última, por ser mais abundante e de difícil degradação, necessita de pré-tratamento, seja ácido, alcalino ou até mesmo explosão a vapor, para aproveitamento eficiente de seu material (MACHADO, 2009; PITARELO, 2007). Sua fórmula molecular bruta é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo n o número de moléculas de glicose que compõem a molécula e pode ter até 15000 unidades (SCATENA, SCREMIN-DIAS, 2006 *apud* MACHADO, 2009). O valor de n tem uma ligação direta com o grau de polimerização das células e esse por sua vez, com a resistência física da mesma (MACHADO, 2009).

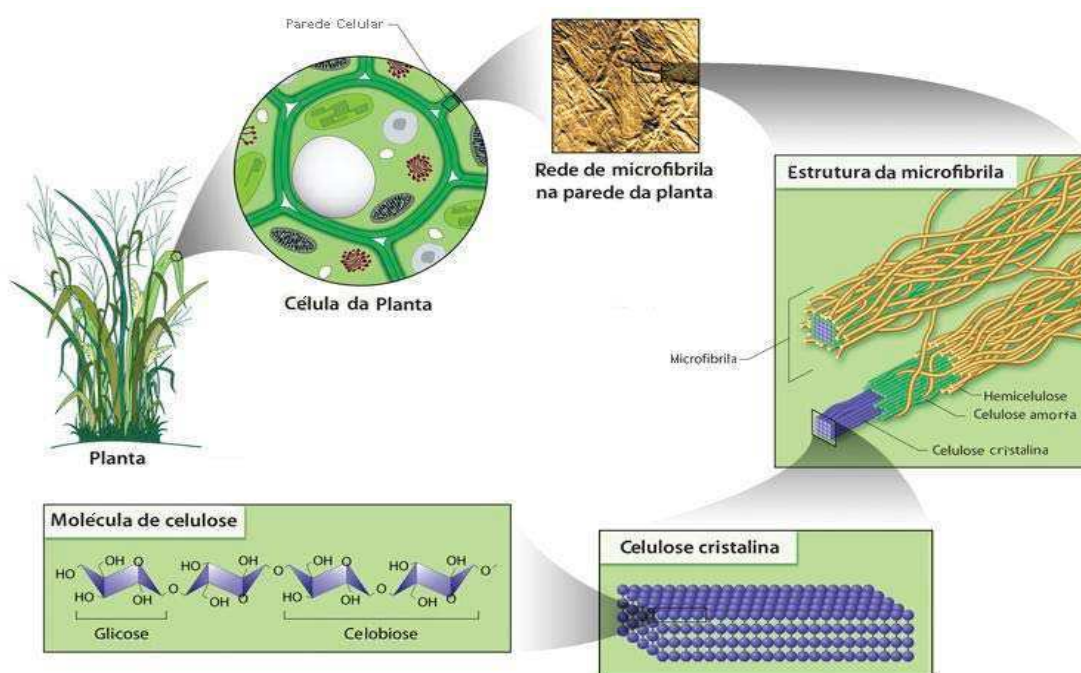
O grau de solubilização da celulose, devido às pontes de hidrogênio, é reduzido drasticamente com o aumento do grau de polimerização da cadeia (tamanho da cadeia). Por sua vez, a polimerização pode ser resultado do grau de maturação da parede celular, do processamento em que as fibras foram submetidas e do tempo de envelhecimento (PITARELO, 2007).

Quimicamente a celulose é um polímero linear formado por unidades de D-glicose, unidas através de ligações glicosídicas  $\beta$  (1, 4), formando cadeias longas e paralelas,

insolúveis em água. É composta por monômeros de celobiose, que é formada por duas moléculas de glicose seguida da eliminação da água através das ligações hidroxilas ligada ao carbono 1 e 4 (FASANELLA, 2008). Como pode ser visto na (Figura 2.1) os monômeros repetem-se na estrutura molecular e apresentam um oxigênio ligado aos anéis glicosídeos (AGUIAR FILHO, 2008)

Canilha (2010), e Paula (2009) explanam em suas pesquisas que a resistência à degradação da celulose se deve, não somente, ao fato da estrutura das ligações glicosídicas possibilitarem as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, mas também a sua agregação com as demais matrizes estruturais da parede celular (hemicelulose e lignina). Assim, faz-se necessário tratamento prévio do material lignocelulósico para dissociação do material quando a celulose for o material reativo de interesse.

As cadeias poliméricas de celulose podem se agrupar devido às ligações de hidrogênio, formando ligações rígidas e cristalinas. Entretanto há sempre porções cristalinas e amorfas. Esse processo explica o que faz a associação da celulose com a hemicelulose, formando as microfibrilas (RAMOS, 2003). Na Figura 2.1 essa associação pode ser visualizada.



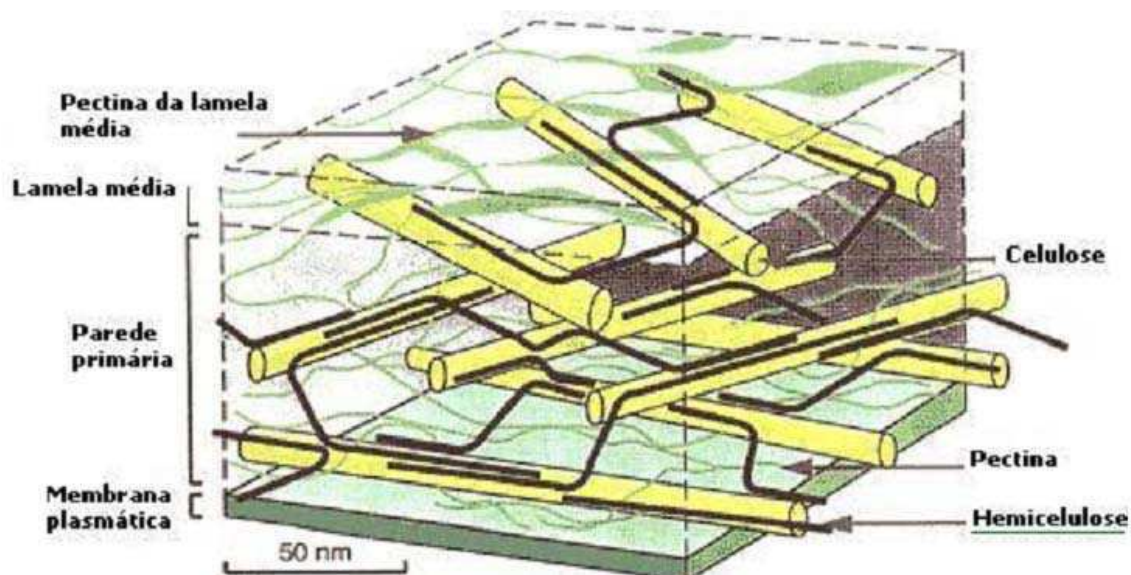
**FIGURA 2.1-** Esquema representativo das estruturas da parede celular das plantas e o elo entre a celulose e a hemicelulose. Fonte: PAULA, 2009.



## Hemicelulose

Hemicelulose é um termo usado para nomear todos os polissacarídeos estruturais da parede celular vegetal, salvo a celulose, que se ligam firmemente entre si e à superfície das microfibrilas celulósicas, cobrindo-as através de ligações de hidrogênio e formando um elo entre a celulose e a lignina.

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, formadas por resíduos de açúcares como, xilose, manose, glicose, arabinose, dentre outros, e por ácidos urônicos (FASANELLA, 2008; MACIEL, 2006; PITARELO, 2008). Esses constituintes se ligam por meio de ligações glicosídicas tipo  $\beta$ -1,4, formado um esqueleto principal ao qual se formam ramificações laterais de cadeias curtas de outros açúcares, que se ligam facilmente com a celulose, dando a mesma, estabilidade e flexibilidade (RAMOS, 2003). Nos constituintes hemicelulósicos podem existir ainda estruturas que estão relacionadas quimicamente, mas que não fazem parte da parede celular como é o caso das pectinas (JIMÉNEZ, 2009). Na Figura 2.2 estão representadas estas estruturas.



**FIGURA 2.2** – Representação da interação da hemicelulose com a celulose na parede celular dos materiais lignocelulósicos e outros constituintes. Fonte:MACIEL, 2006.

As hemicelulose são mais susceptíveis ao processo de hidrólise que a celulose devido ao seu caráter relativamente amorfo e seu grau de polimerização inferior e mais oxidável do que a lignina. Ainda difere da celulose devido a presença de ramificações e na heterogeneidade de sua formação (FERRAZ *et al*, 2000 *apud* JIMÉNEZ, 2007).

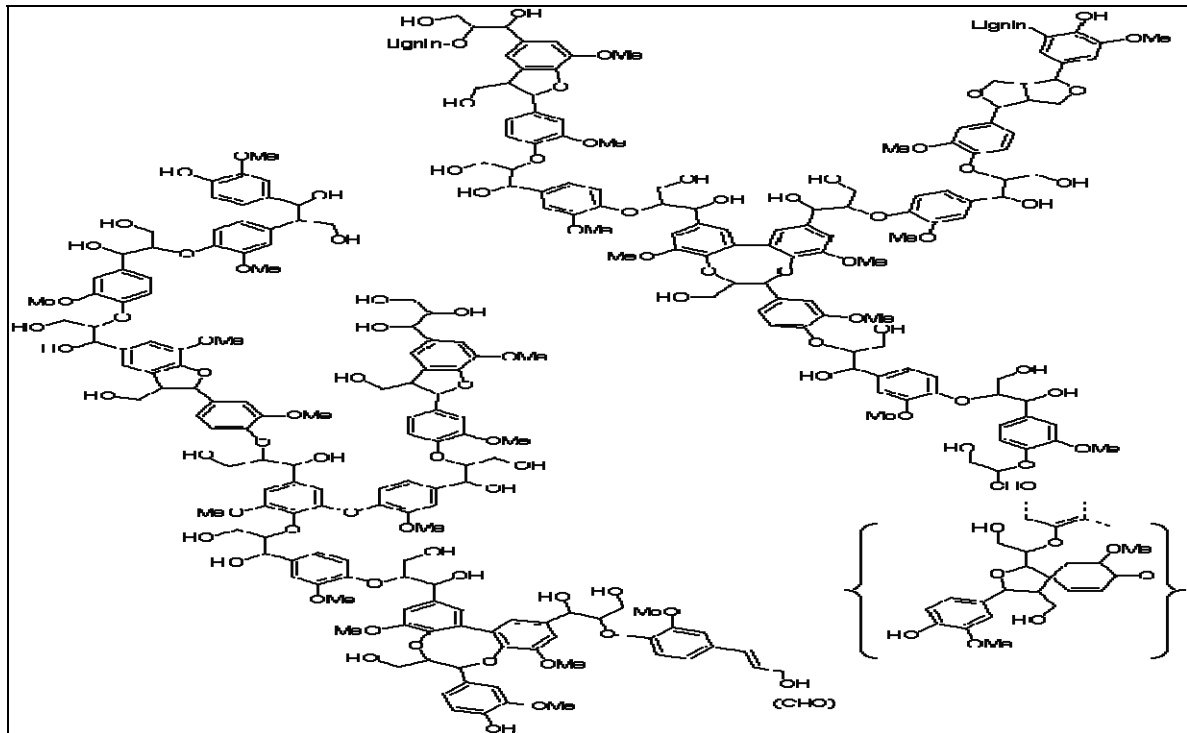
As cadeias hemicelulósicas podem ser constituídas por apenas uma cadeia de monossacarídeos, como as xilanas, ou por duas ou mais como no caso das 4-O-metilglucuronoxilanas ou arabinoxilanas (PITARELO, 2009).

Em cada tipo de planta existe um tipo de hemicelulose com características peculiares, como por exemplo, nas folhosas a predominância é da heteroxilana acetilada, onde os agrupamentos O-acetil é a principal característica de diferenciação das xilanas de folhosas para as coníferas. As hemiceluloses de gramíneas são muito semelhantes as das folhosas, diferenciando, apenas, em algumas peculiaridades estruturais, de acordo com a espécie e a parte em estudo (PITARELO, 2009).

Como visto o termo hemicelulose não se refere a um componente químico definido, mas sim a um conjunto de polissacarídeos com características peculiares.

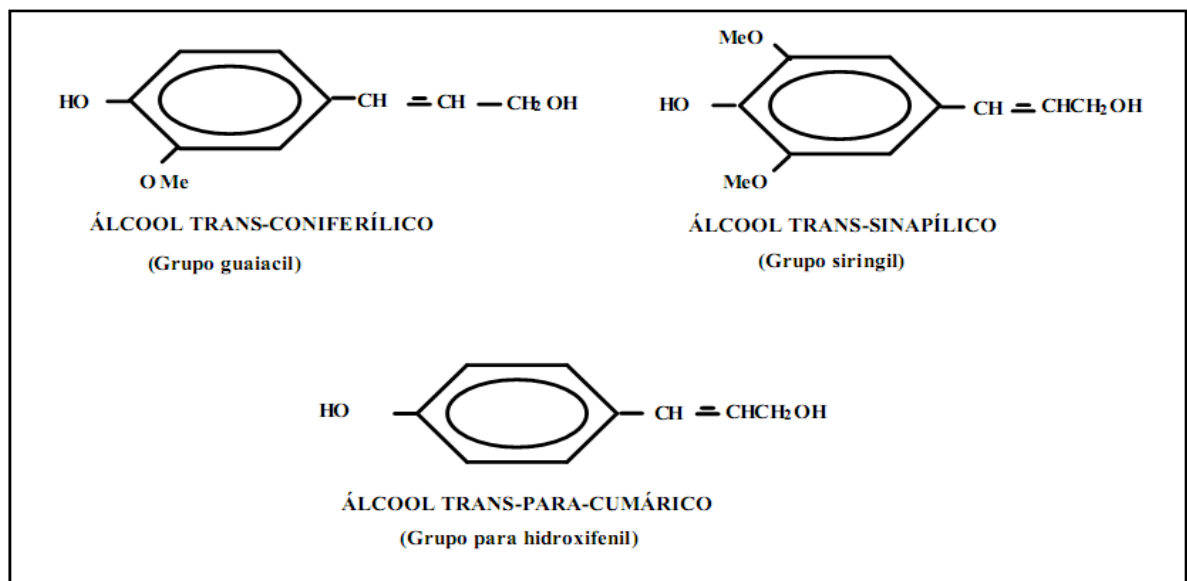
## **Lignina**

A lignina é o biopolímero, depois da celulose, mais abundante nos materiais lignocelulósicos, com estrutura amorfa e composta por unidades de fenilpropano, formando uma matriz complexa com a celulose e com a hemicelulose. É uma estrutura muito complexa e quanto maior sua concentração maior sua resistência a degradação química e enzimática (TAHERZADEH, 2008). Basicamente é uma estrutura constituída de um sistema heterogêneo e ramificado sem uma estrutura repetidora definida. A Figura 2.3 mostra um dos modelos de representação da estrutura da lignina.



**FIGURA 2.3** – Modelo de representação da estrutura química da lignina de coníferas. Fonte: SANTOS, 2008.

Esse biopolímero possui uma estrutura irregular (amorfa), insolúvel, recalcitrante e hidrofóbica, com alto peso molecular, formada a partir da polimerização oxidativa de três precursores fenilpropanóides monoméricos (álcool sinápico, coniferílico e cumárico), característicos da estrutura das gramíneas. São ligados entre si e com os polisacarídeos da parede celular por meio de ligações éter e carbono-carbono (KLOCK, *et al.* 2005). A Figura 2.4 mostra a estrutura dos precursores da lignina.



**FIGURA 2.4** – Precursores primários da lignina. Fonte: Klock *et al.* 2005.

No estágio inicial de desenvolvimento da planta, a lignina se encontra mais concentrada na lamela média da parede celular e em maior quantidade na parede secundária da planta (aproximadamente 70 %). Com o processo de lignificação acontece uma expansão da lignina da lamela média para o restante da célula formando o que se denomina de tecido de resistência. Esse mecanismo leva à conclusão, segundo (KLOCK, *et al.* 2005), de que a lignina é um produto final do metabolismo da planta. A parede de uma célula lignificada é impermeável, o que impossibilita o transporte de nutrientes para a mesma. Assim, a lignificação, geralmente, coincide com a morte da célula.

A complexidade estrutural da lignina a torna resistente aos ataques biológicos (por exemplo, os processos anaeróbicos não atingem o anel aromático), e até mesmo a processos químicos. Devido a isso, torna-se difícil o desenvolvimento de biotecnologias para a produção de etanol e/ou metano a partir de materiais lignocelulósicos. Porém, para a planta, a lignina confere as funções de, segundo (ÖNNERUD *et al.* 2002), suporte estrutural à planta, e resistência à degradação.

### **Extrativos**

Uma série de fatores genéticos e climáticos influenciam na maior ou menor concentração, na fitobiomassa, de compostos com baixa massa molecular denominados de extrativos (PITARELO, 2009). Segundo (NASCIMENTO, 2007), o termo extrativo se refere a uma categoria de compostos formada por óleos voláteis, terpenos, ácidos graxos, alcalóides, flavanóides, alguns açúcares e diferentes compostos fenólicos que podem ser extraídos com solventes orgânicos, embora alguns possam ser solubilizados em água.

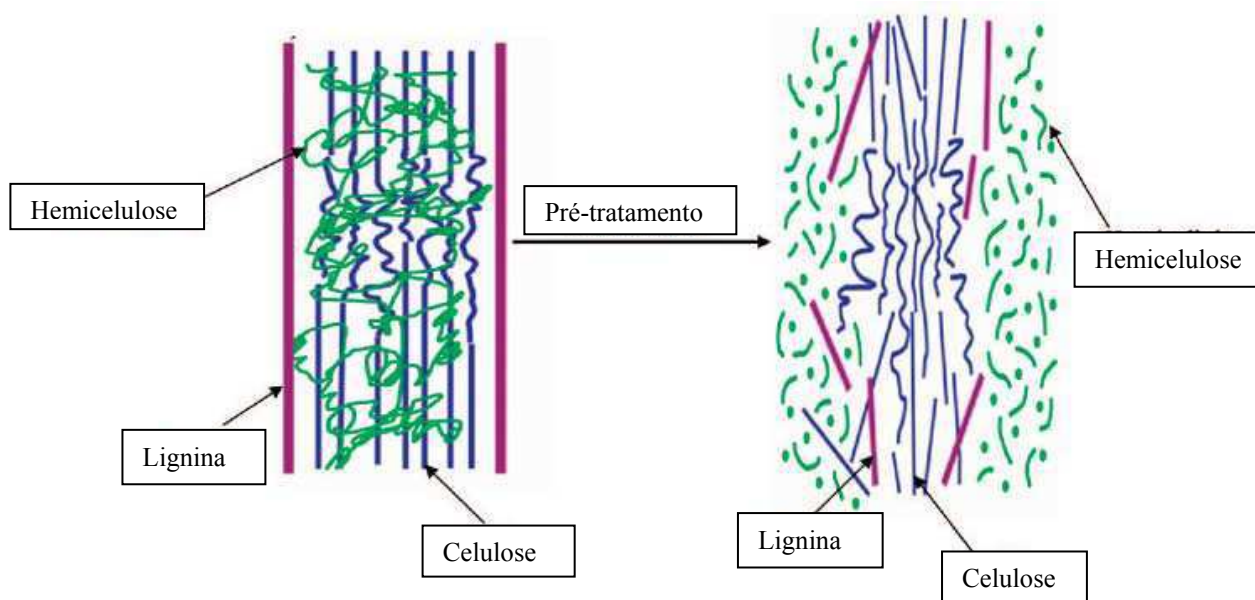
Os extrativos são compostos intermediários do metabolismo dos vegetais que proporcionam reserva energética e proteção ao vegetal contra o ataque de microrganismos e insetos. Ainda tem efeito inibitório nos processos de conversão de biomassa (SILVA, 2009).

Geralmente, os extrativos se encontram presentes em teores pequenos nos materiais, como por exemplo, nas madeiras estes correspondem de 3 – 10 %, e são responsáveis por conferir cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (D'ALMEIDA, 1988 *apud* PITARELO, 2009).

## Tipos de pré-tratamentos para materiais lignocelulósicos

A íntima associação entre os principais biopolímeros constituintes da fitobiomassa dificulta o aproveitamento dos lignocelulósicos em processos de valorização de seus subprodutos, como por exemplo, processos químicos ou biotecnológicos. Assim, faz-se necessário a utilização de um pré-tratamento capaz de diminuir a intrínseca interação entre esses componentes, de modo a torná-los mais susceptíveis a posteriores conversões de seus açúcares. O pré-tratamento objetiva a solubilização e a separação dos principais componentes da biomassa – celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, deixando o material remanescente mais disponível ao tratamento subsequente, através da quebra da proteção vinda da lignina e da desestruturação da celulose cristalina. A Figura 2.5 mostra um esquema do que acontece com a fibra ao passar por um processo de pré-tratamento.

Com a separação das principais estruturas morfológicas das fibras e a redução da cristalinidade da celulose, espera-se que os diferentes tipos de pré-tratamentos, pelo que ressaltou o trabalho de (KUMAR *et al.* 2009), atinjam aos seguintes requisitos: melhorem o rendimento da sacarificação da celulose; evitem a perda ou degradação dos carboidratos; evitem a formação de subprodutos inibidores dos processos subsequentes (hidrólise e/ou fermentação, etc.) e, apresentem um custo-benefício compensatório.



**FIGURA 2.5** – Esquema da desestruturação da fibra lignocelulósica depois de passar por um pré-tratamento. Fonte: Kumar *et al.* 2009.

Vários métodos de pré-tratamento vem sendo estudados e propostos nas mais diversas literaturas. O tipo a ser empregado depende muito das características da amostra e do

objetivo final do processo, podendo ser térmico, químico, físicos, biológico ou uma combinação destes. Neste trabalho são reportados os pré-tratamentos de explosão a vapor, tratamentos químicos e a hidrólise enzimática.

### **Pré-tratamento com explosão de vapor**

Ramos *et al.* (2008), explicam que dentre os diferentes tipos de pré-tratamentos propostos até hoje para os celulósicos, a explosão a vapor tem se mostrado um dos métodos mais promissores, considerando a alta disponibilidade de vapor dentro de uma unidade fabril e o baixo custo de operação.

Na explosão a vapor as estruturas lignocelulósicas são submetidas a elevadas temperaturas e pressões de vapor saturado por um determinado tempo, seguida de uma descompressão explosiva do sistema de forma brusca, provocando, dessa forma, uma maciça desagregação da estrutura lignocelulósica. Nesse processo as hemiceluloses (estrutura morfológica mais afetada pelo processo) são hidrolisadas a açúcares e a lignina é ligeiramente despolimerizada (SUN & CHENG, 2002).

Overend & Chornet (1987) correlacionaram os parâmetros utilizados na explosão a vapor, quais sejam: temperatura e tempo de residência, dando origem ao fator de severidade do processo ( $R_o$ ), (Equação 3.1). A temperatura e o tempo de residência podem ser empregados de forma variada. Quanto maiores forem os valores desses parâmetros maior será o rendimento de açúcares redutores, porém, maior será a liberação de compostos inibidores da fermentação como, furfural e hidroximetilfurfural (SILVA 1995; MACHADO, 2009)

As condições aplicadas no processo de pré-tratamento do bagaço com explosão a vapor causa modificações nas fibras do material, reduzindo seu tamanho, devido ao desfibramento, além de ocasionar a abertura dos poros (SILVA, 1995).

O pré-tratamento com explosão a vapor é desenvolvido, geralmente, sem adição de um catalisador, sendo chamado assim de auto-hidrólise. Porém, um catalisador pode ser adicionado objetivando maior suscetibilidade dos resíduos insolúveis, tanto para a hidrólise enzimática como para bioconversão (PITARELO, 2007). Têm sido realizados muitos estudos comparativos da qualidade de pré-tratados com auto-hidrólise, adição de catalisadores como ácidos fosfóricos e outros. O que se tem evidenciado é que com o uso de ácido fosfórico

acontece uma menor destruição das pentoses e um menor acúmulo de furfural no meio reacional, além de ser uma fonte adicional de nutrientes (RAMOS, *et al.* 2008).

No trabalho de Ramos *et al.* (2008), foram realizados experimentos para avaliar o efeito da catálise fosfórica sobre o pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática do bagaço de cana, em comparação com procedimentos de auto-hidrólise realizados nas mesmas condições. Assim a conclusão foi de que tanto a auto-hidrólise quanto a adição de ácido fosfórico aumentam a eficiência de bioconversão e fornecem produtos mais susceptíveis a posteriores processamentos. O uso de catalizadores aumenta a seletividade das reações de hidrólise dos carboidratos, propiciando a redução da temperatura e do tempo de pré-tratamento, além de melhorar a sacarificação (PITARELO, 2009).

O bagaço de cana pode ser pré-tratado por duas vias químicas, que são a hidrólise ácida e hidrólise com utilização de alcalis. A ácida permite a atuação seletiva na hemicelulose tendo sido primeiramente utilizado ácidos diluídos (0,1 – 5 % (v/v)) com o emprego de altas temperaturas e pressões. A hidrólise com ácidos diluídos tem as vantagens de apresentar baixa capacidade de corrosão do reator durante o processo, menor tempo de reação devido às altas temperaturas empregadas e menor interferência na fermentação dos açúcares por microrganismo, devido a seu pH não ser tão baixo. Porém, geralmente apresenta rendimentos não tão altos, na ordem de 50 a 60 % (DUARTE, 1989).

O método que utiliza ácidos concentrados (30 – 70 % (v/v)), pode ser realizado a temperaturas mais brandas (25 a 120 °C), liberando assim, menos compostos inibitórios do processo subsequentes (GRAF & KOEHLER, 2000). Esse mecanismo de hidrólise, apesar de altos rendimentos, tem as desvantagens de requerer elevado consumo de ácido e de corretor de pH

Os ácidos empregados como catalisadores rompem as ligações glicosídicas entre os monômeros de açúcares liberando uma série de açúcares como, xilose, glicose e arabinose (SCHUCHARDT & RIBEIRO, 2001).

No caso da utilização do pré-tratamento alcalino, a principal estrutura a ser afetada é a lignina e parte da hemicelulose, deixando a fibra mais reativa (TAHERZADEH, 2008). Esse processo causa o cisalhamento das ligações de lignina-carboidrato, através da diminuição da cristalinidade da celulose e do inchamento da célula (FASANELLA, 2008). O pré-tratamento alcalino pode ocorrer em temperatura ambiente, porém isso aumenta seu tempo reacional. No

caso de ser introduzido oxigênio ou ar ao método, a remoção de lignina pode chegar a 80%, segundo (TAHERZADEH, 2008).

### **Hidrólise enzimática**

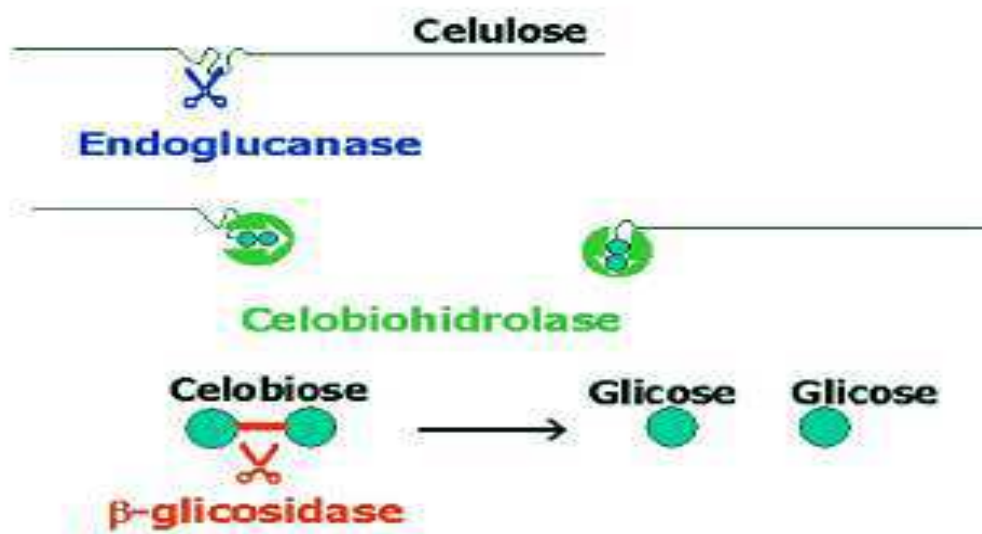
Enzimas são compostos contendo grandes proteínas globulares que variam em peso molecular de 10.000 a muitos milhões. Esses catalizadores são muito específicos, atuam em substratos específicos e catalisam apenas uma reação. São capazes de diminuir a energia de ativação (ordem de  $10^{14}$ ) requerida para formar um complexo de transição ativado que dará origem a um produto, aumentando a velocidade da reação sem alterar a constante de equilíbrio ou a variação de energia livre (TORTORA, *et al.* 2000).

Pietrobon (2008) cita que os principais produtores de enzimas são os fungos, com grande destaque para o *Trichoderma reesei*, considerado um dos principais microorganismos celulolíticos na produção de celulases e xilanases. Grande parte da produção desses complexos proteicos acontecem de forma intramolecular, sendo necessário o rompimento da célula para sua obtenção. Porém, pode ocorrer a produção extracelular devido à capacidade que alguns microrganismos possuem de sintetizar enzimas e excretá-las para fora da célula, sendo por esse mecanismo, produzidas a maioria das enzimas em escala industrial (AGUIAR, 2010).

A celulose é a estrutura majoritária nos materiais lignocelulósicos. Possui uma região amorfa (área de fibras menos ordenadas com área superficial maior), que é considerada de melhor hidrólise e uma região cristalina (área fibrosa altamente ordenada), que é estabilizada por numerosas ligações de hidrogênio intra e extracelular que a torna menos susceptível a catálise. Com isso faz-se necessário e, hoje vem sendo aplicado, um complexo enzimático que catalise a hidrólise da celulose, tanto amorfa quanto cristalina, em açúcares solúveis de baixa massa molecular como celobiose e glicose (CANILHA, 2010)

Mediante toda essa complexidade a sacarificação do bagaço de cana-de-açúcar depende de um sinergismo complementar para extração de todos seus carboidratos. Os fungos produzem enzimas cujos componentes principais atuam em sinergismo, sendo eles: endoglucanases, celobiohidrolases (exoglucanases), e as  $\beta$ -glucosidases (CANILHA, 2010). Esses três componentes juntos formam a celulase. Essa ação catalítica é esquematizada na Figura 2.6 a seguir.





**FIGURA 2.6** – Representação esquemática do sinergismo do complexo enzimático do *Teesei* sobre a celulose até a formação da glicose. (Adaptado de PITARELO, 2007)

Em Ogeda & Petri (2010) é descritos o modo de ação de cada complexo, como a seguir: as endoglucanases iniciam a hidrólise através da quebra das ligações glicosídicas das cadeias de celulose causando um decréscimo significativo de seu grau de polimerização e criando novos terminais. As celobiohidrolases são responsáveis pela ação nos terminais da celulose levando à celobiose, por meio da despolimerização de unidades de celobiose terminais. Ela promove a ruptura física do substrato acarretando no aumento das regiões intersticiais e causando o aumento da taxa de hidrólise da celulose, devido à maior exposição das regiões cristalina às celulasas. Por fim, as β-glicosidases reduzem a celobiose a glicose.

Na Tabela 2.2 podem ser observadas as diferenças entre a hidrólise ácida dos materiais lignocelulósicos e a enzimática.

**TABELA 2.2** – Comparação entre a hidrólise ácida e a enzimática.

<b>Parâmetros</b>	<b>Hidrólise ácida</b>	<b>Hidrólise enzimática</b>
<b>Pré-tratamento</b>	Pode ser necessário	Necessário
<b>Taxa de hidrólise</b>	Rápida (min.)	Lenta (h)
<b>Temperatura</b>	Alta (200°C)	Baixa (50 °C)
<b>Pressão</b>	Alta	Atmosférica
<b>Rendimento</b>	Depende do material e dos detalhes do processo	Depende do material e dos detalhes do processo
<b>Formação de subprodutos</b>	Provável formação	Não há formação

FONTE: AGUIAR, 2010.

Devido à especificidade das enzimas, o grupo celulase atua diretamente na estrutura da celulose, porém no bagaço de cana, além da lignina que tende a dificultar seu acesso, ainda existe a hemicelulose. Todas essas estruturas de proteção natural à celulose precisam ser desestabilizadas para a completa sacarificação do material celulolítico.

As xilanas são um grupo de enzimas especializadas na quebra das ligações  $\beta$  (1,4) da hemicelulose presente na xilana vegetal. Essas enzimas atuam quebrando tanto a cadeia principal (exo-1,4  $\beta$  xilosidase), quanto às cadeias secundárias (endo-1,4  $\beta$  xilosidase) (OGEDA & PETRI, 2010). Esse grupo enzimático pode ser produzido por bactérias, algas, protozoários, artrópodes e principalmente fungos.

As reações de hidrólise enzimáticas acontecem num ambiente onde o substrato é insolúvel e as enzimas solúveis. Devido a essa heterogeneidade muitos fatores influenciam em seu desenvolvimento, tanto relacionados com a estrutura do substrato quanto com o comportamento enzimático no meio reacional.

Em relação ao substrato, Pitarelo (2007) e Aguiar (2010), postulam que o ataque preferencial das enzimas as regiões mais acessíveis da celulose pode causar o aumento gradativo da resistência à ação enzimática. Ainda, segundo os mesmos autores, a mudança da porosidade e da área superficial do material lignocelulósico durante a hidrólise e o acúmulo de lignina devido à remoção de celulose e hemicelulose, podem inibir o processo hidrolítico.

No tangente as enzimas podem ocorrer além do acúmulo de produtos inibitórios, a desnaturação devido a temperaturas e tempos longos de reação, cisalhamento devido à agitação mecânica e/ou a adsorção irreversível sobre a lignina (AGUIAR, 2010).

Vale ressaltar que um dos principais obstáculos da difusão da hidrólise enzimática ainda é o elevado custo das enzimas.

### **Tecnologias de valorização energética do bagaço de cana-de-açúcar**

O bagaço de cana-de-açúcar, assim como diversos materiais lignocelulósicos, é passível de diversos tipos de tratamento para extração do seu potencial energético. Devido a muitos motivos já mencionados anteriormente, novos processos tecnológicos vêm se desenvolvendo nesse sentido. Existem hoje, basicamente sete processos de conversão da biomassa e obtenção de seu poder energético: Carbonização, pirólise, gaseificação, combustão, digestão anaeróbia e/ou leitos de secagem (o material seco pode ser usado na combustão). Algumas dessas alternativas serão mais bem exploradas nessa seção.

#### **Pirólise**

A pirólise é um processo de oxidação-redução onde uma parte da biomassa é reduzida a carbono, outra oxidada e outra é hidrolisada, originando fenóis, carboidratos, cetonas e outros produtos. O processo pode ocorrer em temperaturas que variam da ambiente até 1.000 °C. (LUENGO *et al.* 2008). De forma mais clara, a pirólise pode ser entendida como o processo termoquímico onde acontece a degradação da biomassa, na ausência de oxigênio, em três principais frações; sólida (carvão), líquida (alcatrão e/ou bio-óleo) e outra gasosa (MCKENDRY, 2002).

Os modelos propostos de mecanismos das reações pirólíticas dão uma sequencia geral na decomposição dos lignocelulósicos. Entre a temperatura ambiente até 160 °C acontece a eliminação total da umidade. Entre 180 e 280 °C ocorre a decomposição da hemicelulose, que pode liberar alguns compostos inibidores das degradações subsequentes (SILVA, 2009), mas que libera principalmente produtos voláteis (CO e CO<sub>2</sub>). Na faixa de 290 a 500 °C a celulose se decompõe totalmente, tendo seu pico em torno de 370 °C. Acima desse pico a lignina começa a emitir quantidades significativas de vapores condensáveis e a sofrer mudanças estruturais. A lignina é responsável por 50% do carbono fixo no material sólido (FIGUEIREDO, 2009).

Existem duas formas de se proceder a pirólise: a lenta e a rápida. O que muda em cada modo é, principalmente, o tempo de residência do material no reator. Mas também pode mudar a temperatura, taxa de aquecimento, pressão, tipo de atmosfera e uso ou não de

catalisadores. A forma convencional (lenta) se caracteriza por reações lentas e irreversíveis, e é usada principalmente para a produção de carvão vegetal (LUENGO *et al.* 2008). O processo rápido é hoje alvo de crescentes interesses, principalmente para produção de insumos líquidos e gasosos, devido à elevada densidade energética e ao potencial de substituição dos derivados do petróleo.

A valorização energética dos produtos da pirólise rápida é conseguida operando o reator com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto dos produtos voláteis formados (GÓMEZ *et al.* 2008).

Na obra de Gómez *et al.* (2008), pode ser encontrada uma descrição mais detalhada de todo o processo da pirólise de matérias lignocelulósicas. Baseado no que corroboram os autores, é feito aqui um resumo da degradação dos principais constituintes morfológicos (celulose, hemicelulose e lignina) do bagaço de cana quando submetidos à pirólise.

A celulose sofre sucessivas quebras na sua macromolécula rompendo assim as ligações glicosídicas que mantém a união entre os resíduos de anidroglicose. Na termoconversão há a liberação de ácidos carboxílicos que ajudam a despolimerização celulósica. Essa hidrólise térmica tem como produtos finais, no caso do bagaço de cana, a celobiose e a glicose.

A hemicelulose é a estrutura mais fácil de ser hidrolisada nos mais diversos processos de conversão, porém entre os produtos de sua degradação encontra-se, o aldeído furfural que é, em certas quantidades, inibidor dos processos subsequentes, inclusive para a digestão anaeróbia de biomassa.

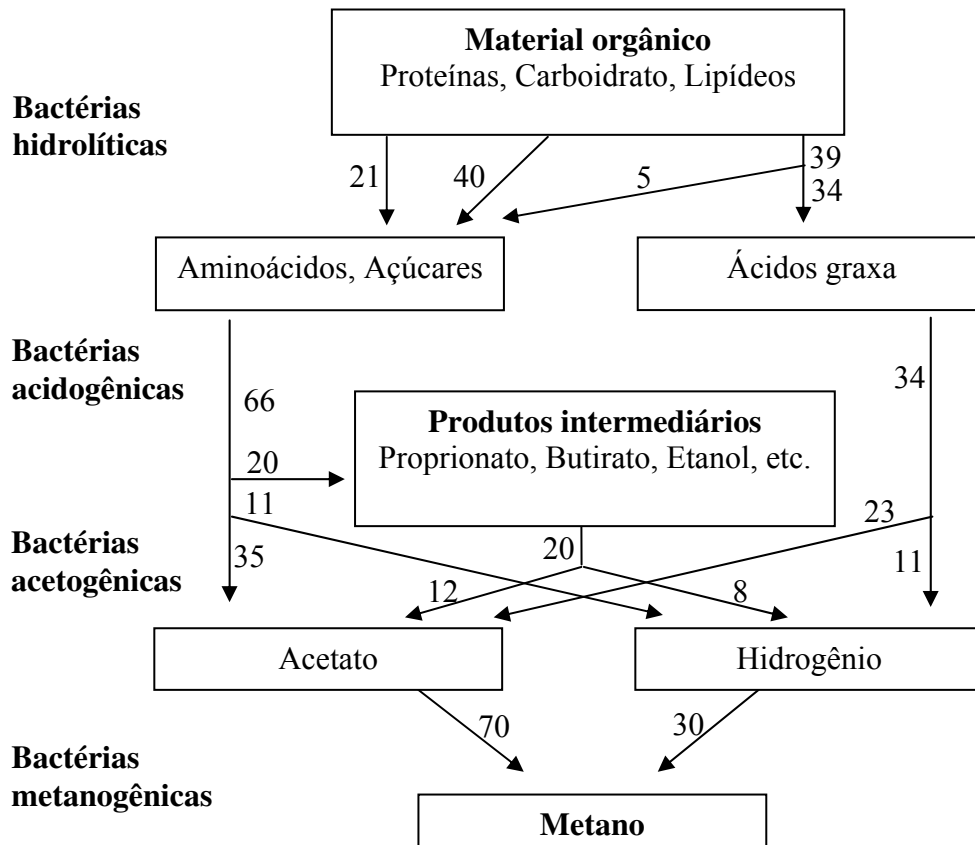
A temperatura provoca a fragmentação da lignina liberando grupos funcionais como metoxilo, fenólicos e alcoólicos, tendo merecido destaque o coniferil álcool, que está presente em todo tipo de lignina. A lignina quando em altas concentrações nos materiais, apesar de ser inibitória da atividade microbiológica e impedir o fácil acesso a celulose, atribui alto poder energético ao carvão originado. Isso porque aumenta significativamente a concentração de carbono no mesmo. O carvão pirolítico tem potencial energético duas vezes maior do que o material de origem (LUENGO *et al.* 2008).

## **Digestão anaeróbia**

A digestão anaeróbia consiste na conversão microbiológica (fermentação anaeróbia), com ausência de oxigênio, de substratos orgânicos em biogás (principalmente metano e dióxido de carbono), através de associações simbióticas entre diferentes grupos de microrganismos (bactérias e arqueas). O processo anaeróbio já é uma biotecnologia consolidada para tratamento de resíduos sólidos com umidade entre 80 e 90 % (MCKENDRY, 2002).

Quanto maior a proporção do metano no biogás maior será seu teor energético, mas de modo geral, o biogás tem um conteúdo energético em torno de 5.500 kcal por metro cúbico (SILVEIRA, 2009).

Devido à existência de vários caminhos metabólicos para a degradação anaeróbia de diversos substratos, inclusive resíduos agro-industriais como o bagaço de cana, existe uma sequência de percursos metabólicos citadas em diversas literaturas que permitem a identificação de pelo menos 4 etapas (Figura 2.7). Nessas etapas, de forma resumida, acontece primeiramente a quebra da matéria orgânica complexa pela ação bacteriana ou de enzimas e em seguida esses produtos são acidificados em precursores do biogás.



**FIGURA 2.7** – Sequência do metabolismo das bactérias envolvidas na digestão anaeróbia e as porcentagens de conversão da DQO. Fonte: Van Haandel & Lettinga, 1994.

Na etapa de hidrólise o material orgânico particulado é convertido em compostos de peso molecular mais simples. A fase hidrolítica, em muitos casos, é a etapa limitante do processo quando o material orgânico é constituído majoritariamente por compostos não dissolvidos como é o caso da celulose e da hemicelulose (FEDERIZZI, 2008). Essa quebra de compostos acontece por intermédios das exo-enzimas excretadas pelos microrganismos fermentativos (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). Os produtos formados nessa fase podem ser vistos na Figura 2.7.

Van Haandel & Lettinga (1994) postulam que a acidogênese é realizada por um grupo de bactérias anaeróbias obrigatórias, mas ressaltam que pequena parte da população que são bactérias facultativas. Segundo (FEDERIZZI, 2008), a população desse grupo é em torno de 1%. Uma vez absorvido pelas células bacterianas, o material particulado (aminoácidos e açúcares) é excretado como substâncias simples (ácidos graxos voláteis, ácido acético, fórmico, entre outros) com baixo peso molecular.

Na terceira etapa (acetogênese) as bactérias acetogênicas fazem a conversão dos compostos (propionato e butirato) gerados na etapa anterior em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, precursores da produção do metano (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas. Porém, pelo menos 50% da demanda química de oxigênio biodegradável disponível no meio é convertida em propionato e butirato, os quais são posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pela ação das bactérias acetogênicas (CHERNICHARO, 1997).

Na quarta e última fase (metanogênese) acontece a produção do biogás, principalmente do metano. Nessa etapa existem notadamente dois grupos de microorganismos que podem produzir metano por reações catabólicas diferentes; as acetotróficas e as hidrogenotróficas (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; FEDERIZZI, 2008). As bactérias acetotróficas produzem metano a partir da redução do ácido acético (70% da produção) e as hidrogenotróficas através do hidrogênio (30%).

No processo de biodigestão anaeróbia acontece a produção do biogás que é composto, de forma geral, por 60% de CH<sub>4</sub>, 35% de CO<sub>2</sub> e os 5% restante por outros gases. A produção de biogás pode ser com o tratamento de esterco de animais, resíduos domésticos, efluentes industriais e/ou de resíduos da indústria canavieira como o caso da vinhaça e do bagaço de cana.

Para o bom desenvolvimento da digestão anaeróbia deve existir equilíbrio entre o método de operação do sistema e as condições ambientais que exercem influência sobre o metabolismo bacteriano. Esses fatores são, dentre outros, temperatura, pH e alcalinidade, agitação e nutrientes. Além desses fatores o aumento repentino de carga orgânica e o pouco contato entre as bactérias e o substrato, podem prejudicar a digestão.

O controle da temperatura é de fundamental importância para o adequado desenvolvimento da digestão, uma vez que esta influencia o metabolismo microbiano e a velocidade com que as reações acontecem, sendo as metanogênicas o grupo de bactérias mais sensíveis a variações térmicas (SILVEIRA, 2009). Geralmente os processos biológicos são desenvolvidos em duas faixas de temperaturas, ou na mesofílica (25 a 40 °C) ou na termofílica (45 a 60 °C), mas existe também a faixa psicrófila (temperatura abaixo de 20 °C), na qual a taxa de hidrólise é muito baixa.

Em temperaturas mais elevadas pode ocorrer maior solubilização do substrato com um conseqüente aumento nas taxas de reações, além de aumentar a taxa de inativação e/ou destruição de microorganismos patogênicos (SILVEIRA, 2009).

Os microorganismos metanogênicos também são muito restritivos quanto a mudanças de fatores ambientais como pH. A faixa ótima para esse grupo de bactérias desenvolverem suas atividades varia um pouco de uma literatura para outra, mas como limites ótimos para digestão têm-se 6,5 a 7,5.

Segundo Van Haandel & Lettinga (1994), para estabilidade do pH em sistemas anaeróbios é fundamental que exista equilíbrio iônico entre os sistemas ácido/base, notadamente o sistema carbônico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ), devido a sua alta concentração.

Num estudo realizado sobre a fermentação de glicose, (HORIUCHI *et al.* 2002) foi demonstrado que para valores entre 5 e 7 prevalece a produção de acetato e butirato, enquanto para valores de pH 8, os principais produtos eram ácido acético e proprionato. Fica evidenciado que os diferentes produtos obtidos na digestão anaeróbia se devem à alteração da população microbiana em conseqüência da alteração do valor de pH.

Os principais indícios de que o sistema não se encontra em equilíbrio é o aumento nas concentrações de ácidos graxos, diminuição do valor do pH, da produção de biogás e a conseqüente diminuição da alcalinidade do sistema.

Outro parâmetro importante é a alcalinidade do meio, ou seja, a capacidade de resistência a mudanças de pH. Essa capacidade deve ser tal que mantenha o potencial hidrogeniônico entre os valores limites para as metanogênicas. Pelo que afirma (METCALF & EDDY, 1991 *apud* BARCELOS, 2009), a faixa de alcalinidade para o processo funcionar bem, deve estar entre 1000 e 5000 mg/L e a concentração de ácidos voláteis não deve ser maior que 250 mg/L. Porém, a necessidade de alcalinidade depende muito do tipo de substrato que se está tratando e de sua concentração.

Van Haandel & Lettinga (1994) reportam que o mais importante em relação ao valor da alcalinidade é se ela é o suficiente para manter os valores de pH em níveis seguros para o desenvolvimento de todas as etapas do processo de digestão anaeróbia.

Apesar de requerer menos nutrientes que os processos aeróbios, a anaerobiose necessita de disponibilidade de nutrientes para desenvolvimento do metabolismo bacteriano. É fundamental o conhecimento da necessidade nutritiva do sistema, uma vez que algumas



substâncias podem ajudar, mas acima de certas concentrações podem ter efeito inibitório. Carneiro (2005) cita como exemplo o caso do  $N-NH_3$  que é estimulante em concentrações entre 200 e 1.000 mg/L e inibitória entre 1.500 e 3.000 mg/l.

Entre os principais nutrientes se encontram o carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre. Recomenda-se a relação DQO:N:F de 500:5:1, como adequada para suprir as necessidades microbianas.

Os sistemas de digestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos (no caso do bagaço de cana) podem ser classificados em sistemas de um único estágio ou de múltiplos estágios. Os sistemas podem ser ainda classificados com base no teor de sólidos totais (ST) contidos na massa do reator. Sistemas com baixo teor de sólidos (BTS) têm menos de 15% de ST, médio quando ST estiver entre 15 e 20 %, e alto teor de sólidos (ATS) quando os sólidos estiverem na faixa de 22 a 40% (CARNEIRO, 2005).

Sistemas de múltiplos estágios consistem na utilização de dois reatores, onde em um ocorre à hidrólise e acidificação do substrato e no outro acontece a metanogênese. Tendo o conhecimento que a digestão anaeróbia é regida por fases, onde cada uma é conduzida por grupos específicos e que requerem condições diferentes, pode-se dizer que são mais flexíveis para a otimização necessária para cada fase reacional.

A principal vantagem dos sistemas de múltiplo estágio é a flexibilidade operacional e de projeto. Já a desvantagem é em relação à necessidade de maiores investimentos para construção de duas unidades.

Já a utilização de reatores unitários pode acontecer tanto a seco quanto com a utilização de certa umidade. Nessa pesquisa foi utilizado o sistema úmido, com médio e baixo teor de sólidos, por isso forma reportados com mais detalhe.

Em sistemas unitários de tratamento de sólidos o desenvolvimento de todo o processo anaeróbio (da hidrólise até a metanogênese) ocorre em uma única unidade. A principal vantagem desses sistemas está relacionada aos fatores econômicos por necessitar apenas de um reator e como desvantagem conta com a complexidade em se manter todas as fases anaeróbias em equilíbrio, já que requerem alguns parâmetros operacionais distintos.

Reatores de sistemas unitários geralmente não possuem alta capacidade de assimilação, devendo assim serem operados com alimentação contínua e de baixa carga ou pelo menos semi-contínua, com agitação e temperatura controlada (CARNEIRO, 2005).

Segundo De Baere (2000) na Europa, 90% das estações de tratamento de resíduos sólidos urbanos são dimensionados com uma fase apenas, a seco ou a úmido. Segundo o mesmo autor, apesar do sistema de multi-estágios permitir maior controle operacional e a possibilidade do conhecimento dos produtos intermediários de cada fase, o setor industrial prefere utilizar sistemas de uma fase diante de seu desenvolvimento simples, menor índice de falhas técnicas e, principalmente, pelo seu menor custo.

### **Leitos de secagem**

Tanto a digestão anaeróbia do bagaço de cana, quanto o processo de moagem nas usinas de açúcar e álcool geram um resíduo com alto teor de umidade (no primeiro processo algo em torno de 80%, no segundo 50%). Nas usinas esse resíduo gerado é utilizado para gerar energia elétrica através de sua queima em caldeiras. Por existir umidade é inevitável que ocorra perda de calor nos gases de combustão em forma de vapor de água, já que a umidade do bagaço evapora e absorve energia em combustão.

A quantidade máxima de água que, por exemplo, a madeira pode conter para entrar em combustão tem sido calculada em aproximadamente 65 %. Desta forma, madeira ou bagaço muito úmido, com teor de umidade acima desse limite, necessita calor de origem externa para secar e entrar em combustão, assim quanto maior o teor de umidade menor o poder calorífico (QUIRINO, 2005).

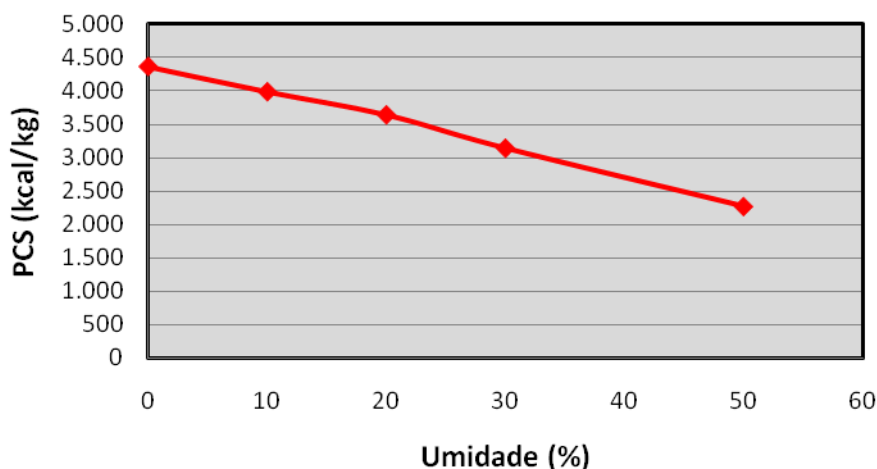
Uma das alternativas tecnológicas para redução da umidade do bagaço são os leitos de secagem que podem ser ao ar livre ou coberto para não sofrerem influência das condições ambientais, como precipitações.

Leitos de secagem são unidades geralmente no formato de tanques retangulares, projetados para desidratar lodos de estações de tratamento de esgoto ou qualquer outro resíduo sólido que contenha umidade, utilizando a energia solar. Em regiões como a do nordeste do Brasil, onde o sol é abundante a maior parte do ano, leitos de secagem podem ser utilizados com excelentes resultados.

Para caracterização energética de qualquer biomassa é importante a compreensão das duas formas de poder calorífico citados nas literaturas especializadas. O poder calorífico superior (PCS) é o poder determinado em relação à massa seca do material, sem levar em conta o gasto de energia com a evaporação da água. Já o poder calorífico inferior (PCI) é calculado subtraindo do PCS o calor associado com a condensação do vapor de água formado

pela reação do hidrogênio contido na biomassa, ou seja, durante a determinação do PCI deve-se levar em consideração o teor de umidade presente (SILVA, 2008).

Silva (2008) estudando o poder calorífico do bagaço de cana com 50 % de umidade na Fundação Centro Tecnológica de Minas Gerais – CETEC – Belo Horizonte MG, determinou seu potencial como sendo de 2.275 kcal/kg de bagaço e mostrou a influência da umidade sobre o poder calorífico do bagaço. Na Figura 2.8 é mostrado o decaimento do potencial energético do bagaço com o aumento da umidade.



**FIGURA 2.8** - Influência da umidade no PCS do bagaço  
Fonte: Silva, 2008.

Analisando-se a Figura 2.8, percebe-se que a 20% de umidade já se consegue mais de 60% do PCS do bagaço, sendo essa a umidade considerada pelos realizadores do estudo como a umidade mais viável de trabalhar.

Nos leitos de secagem a remoção da água acontece devida tanto à percolação quanto a evaporação. Em materiais com alto teor de umidade, o maior conteúdo de água é removido por percolação. A percolação diminui ao ponto que a umidade começa a atingir valores próximos de 80%. A partir daí o processo que vigora é a evaporação, que em muitos casos, por depender das condições climáticas, pode ser lenta.

Um fator muito importante para o dimensionamento de leitos de secagem é a determinação da produtividade. Essa determinação pode acontecer em escala de laboratório como pode ser visto na Figura 3.13, seção 3.7. A produtividade de leitos de secagem pode ser influenciada pelas condições ambientais (chuva, vento, temperatura, umidade do ar) e a natureza do material que se deseja secar (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999). A

produtividade significa o quanto de material que pode ser desidratado por unidade de área e por unidade de tempo.

Em se tratando de lodo de estações de tratamento de esgoto, (VAN HAANDEL & MARAIS 1999), estimaram uma produtividade média de 0,8 kgST/m<sup>2</sup> para regiões litorâneas e de 1,2 kgST/m<sup>2</sup> para regiões com climas tropicais.

Segundo Ramaldes *et al.* (2001), as vantagens e desvantagens da utilização de leitos para tratamentos de resíduos sólidos são citadas na Tabela 2.3.

**TABELA 2.3** – Principais vantagens e desvantagens de leitos de secagem.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Mais eficiente na remoção de água que outros sistemas.	Geralmente requer grandes áreas.
É possível a remoção de patógenos.	Não indicado para regiões com grande frequência de precipitações
De fácil operação	O material deve estar digerido
Equipamentos e mão de obras simples.	

**Fonte:** RAMALDES *et al.*, 2001.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Introdução

A investigação experimental, da qual trata esta dissertação, foi realizada no laboratório da Área de Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da UFCG (Laboratório do PROSAB), situado na Avenida Conselheiro José Noujaim Habib, bairro do Catolé, na cidade de Campina Grande-PB, no período de outubro de 2009 a fevereiro 2010, fase I, e de abril a setembro de 2010, a fase II.

Para avaliar o potencial de produção de metano, a partir de bagaço de cana-de-açúcar, em reatores anaeróbios, foram operados na fase I, três reatores unitários (hidrólise e digestão). Sendo o reator de controle ( $R_1$ ) inoculado apenas com lodo industrial, o segundo com rúmen bovino e o terceiro sendo igual ao primeiro, mas com adição de enzimas. Na segunda fase, foram operados quatro reatores, todos com lodo industrial, sendo o reator de controle ( $R_1$ ) igual ao da primeira fase, o  $R_2$  com adição de enzimas na alimentação, o  $R_3$  alimentado com material hidrolisado em um reator de hidrólise enzimática. No  $R_4$  eram adicionadas enzimas na alimentação e feito uma recirculação de lodo. Todos eram alimentados com bagaço explodido de uma destilaria.

Na primeira fase os reatores foram operados com a umidade da torta (bagaço + água e lodo) de 80 a 95 % e com tempo de permanência dos sólidos ( $R_s$ ) de 10 a 30 dias. A pesquisa foi desenvolvida tendo cada reator um conteúdo total (torta) de 10 kg, intervalos de alimentação ( $I_0$ ) de 1 a 3 dias e em temperatura mesofílica. Já na segunda, a umidade foi aumentada, bem como o tempo de permanência dos sólidos.

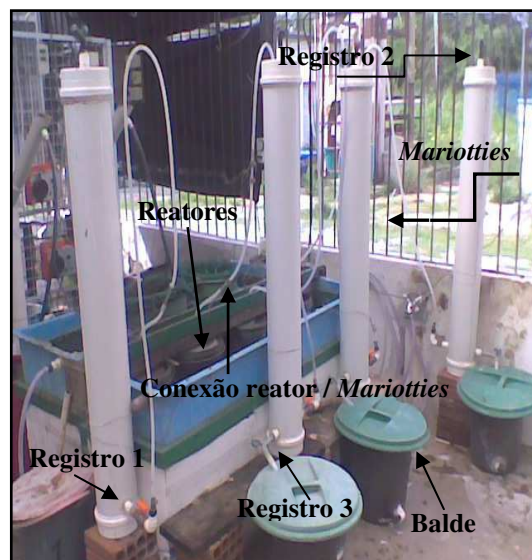
O bagaço explodido e a torta digerida tiveram sua biodegradabilidade determinada pelo método de biodegradabilidade anaeróbia (teste descrito na seção 3.5), bem como sua caracterização morfológica. Para secagem da torta foram utilizados leitos de secagem natural.

### 3.2 Descrição das unidades experimentais

Os reatores foram denominados de reatores RUNDS (reator unitário de digestão de sólidos). Estes eram tambores polidos, como mostra a Figura 3.1, com volume útil de 30 kg,

diâmetro de 0,25 e altura de 0,61 metros, onde 1/3 desse volume era ocupado pela torta (bagaço, lodo e água). Essas unidades eram hermeticamente fechadas com tampa rosca contendo anel de vedação. Na tampa havia uma mangueira de silicone (saída de gás) que era diretamente conectada a frascos *Mariotties*, como pode ser visto na Figura 3.2.

Os reatores ficavam submersos em água contida num tanque de 1 m<sup>3</sup> de capacidade volumétrica. A água era aquecida por uma resistência de 9.000 Watts de potência, ligada a um contactor e a um controlador digital de temperatura, mantendo assim uma temperatura constante. Para evitar o surgimento de zonas frias nas áreas mais afastadas da resistência, era feito uso de dois aeradores com uma taxa de aeração de 0,19 mL/min. que promoviam a mistura da água. Ambos eram programados, por um temporizador, para trabalhar 15 minutos e ficar o mesmo tempo sem funcionar.

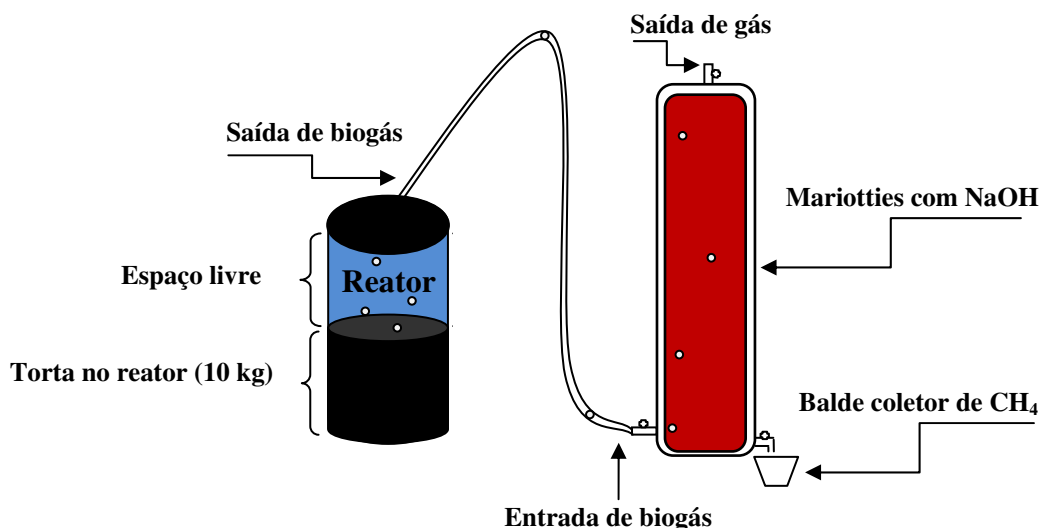


• FIGURA 3.1-Reator RUNDS e dispositivos de saída de gás e vedação do reator.

• FIGURA 3.2-Tanque d água aquecida com reatores submersos, baldes coletores, *Mariotties*,

A produção de metano nos reatores era quantificada pelo volume de uma solução de NaOH (a 3%) que era expulsa do frasco medidor, tipo *Mariotties*, e coletado em baldes. Os *Mariotties* eram tubos de PVC de diâmetro igual a 150 mm e altura de 1,20 m, com um volume útil de 21 litros. Neles existiam três registros, sendo um para entrada do gás proveniente dos reatores, na parte inferior. O segundo, localizado na parte superior do frasco, para enchimento do *Mariotties* com a solução alcalina, e o terceiro para saída da solução deslocada pelo metano produzido, localizado na parte inferior, como pode ser visto no esquema da Figura 3.3. O líquido deslocado pelo gás era coletado em baldes plástico para posterior medição do volume. O gás carbônico, presente no biogás, reagia com a solução

alcalina, garantindo que o volume expulso dessa solução correspondesse à produção de metano no reator. Os frascos *Mariotties*, como mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3, eram conectados aos reatores por meio de mangueiras de silicone.



**FIGURA 3.3** – Esquema da configuração do sistema RUNDS.

Para mistura do bagaço com a torta (massa de bagaço em digestão), durante a alimentação do sistema, era utilizada uma máquina de mistura de massas alimentícias, modelo MBI com duas pás misturadoras helicoidais (Figura 3.4). A máquina misturadora tinha capacidade de misturar de 4 a 25 kg de massa. Com potência de  $\frac{1}{2}$  CV e monofásica, tinha um consumo médio de 0,37 kW/h, segundo especificações do fabricante.

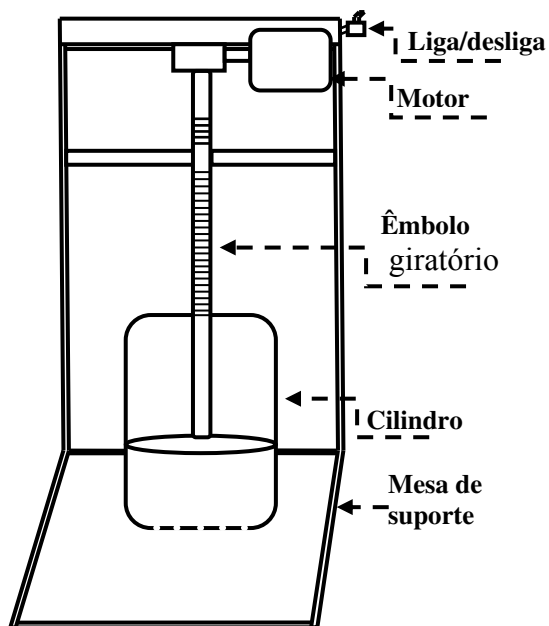
Para extrair o líquido da torta descartada, era utilizada uma máquina prensa (Figura 3.4). Num corpo cilíndrico de aço com fundo falso e volume útil de 1,5 L. A amostra de torta digerida era colocada e coberta por um êmbolo. Ao descolar o êmbolo no cilindro a torta era prensada fazendo o líquido sair pelo fundo falso. A MP foi adaptada de uma máquina tradicional de prensar queijos, com uma potencia de  $\frac{1}{3}$ CV e 36 RPM.

Essas unidades acima descritas podem ser vistas na Figura 3.4. À esquerda a máquina de mistura e a direita a prensa. Junto com a máquina de mistura e a máquina prensa, outro equipamento de fundamental importância que fazia parte do ciclo de operação do sistema era a balança. Essa era da marca Balmak com uma capacidade de 25 kg. A balança tinha precisão de 5 g



• **FIGURA 3.4** – Ao lado esquerdo a máquina de misturar o bagaço com a torta. À direita a máquina prensa usada para fazer a separação do líquido contido na torta.

Na Figura 3.5 pode ser visto um esquema da máquina prensa (MP) com descrição de seus componentes.



• **FIGURA 3.5** – Esquema da máquina prensa, onde a torta era prensada para retirada da fase líquida, e seus componentes de funcionamento.



### 3.3 Fases da operação das unidades experimentais

#### 3.3.1 Descrição Geral

Na fase I, foi avaliada a utilização de lodo anaeróbio industrial, rúmen bovino e a adição de enzimas industriais junto com a alimentação dos reatores. Na fase II, foi avaliada apenas, a utilização de lodo anaeróbio industrial e das enzimas industriais.

Cada reator foi inicialmente inoculado com 2,5 L (96,2 g de SVT) de lodo anaeróbio do sistema de tratamento de efluentes de uma fábrica de refrigerantes e cervejas, 2 kg de bagaço explodido, proveniente de uma destilaria e 5,5 L de água. A Tabela 3.1 contém as características do lodo inoculado (concentração de sólidos totais, voláteis e atividade metanogênica específica – AME) e das condições de explosão do bagaço e sua umidade. A umidade inicial do bagaço era corrigida e mantida constante em todos os reatores, e o composto resultante (lodo + bagaço + água) foi denominado de torta. Entende-se por bagaço explodido (ou bagaço hidrolisado como é conhecido nas usinas), o bagaço da cana-de-açúcar exposto a pressão acima da atmosférica e alta temperatura por um determinado espaço de tempo (minutos).

- **TABELA 3.1** - Caracterização do lodo de inoculo e do bagaço do sistema RUNDS.

<b>Bagaço explodido</b>		<b>Lodo</b>	
<b>Umidade (%)</b>	50	<b>AME (gDQO.gSVT<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</b>	0,12
<b>Tempo de explosão (min.)</b>	7		
<b>Temperatura (°C)</b>	200	<b>ST (gST/ L)</b>	45
<b>Pressão (bar)</b>	16		
<b>Fator de severidade (-)</b>	3,86	<b>SVT(gSVT/ L)</b>	38,5

Era feito, na destilaria, um pré-tratamento térmico de explosão a vapor do bagaço, com o intuito de melhorar o seu aproveitamento energético nas caldeiras. Nesse pré-tratamento o bagaço foi submetido a vapor de alta pressão por certo tempo. Depois de decorrido esse tempo a pressão era aliviada repentinamente causando uma explosão no interior do bagaço, deixando as fibras mais expostas e disponíveis para ação enzimática microbiana. Essas condições correlacionadas definem o fator de severidade mostrado na Tabela 3.1, determinado pela Equação 3.1:

$$\log(r_o) = \log \left[ t \cdot \exp \left( \frac{(T - 100)}{14,75} \right) \right] \quad (3.1)$$

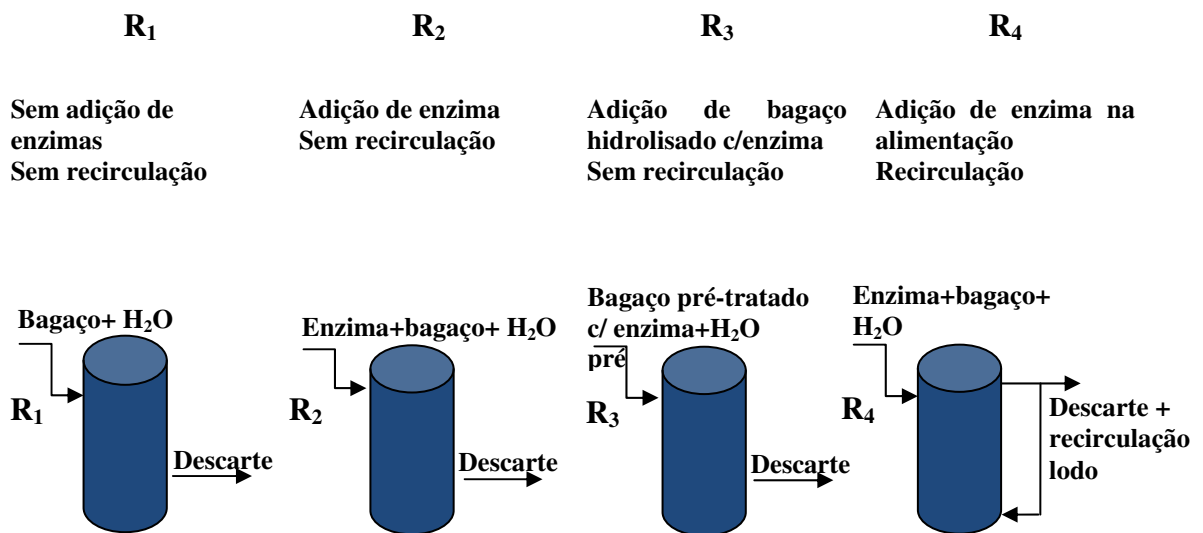
$r_o$ : Fator de severidade (-)

$T$ : Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t$ : Tempo (minutos)

Tanto a configuração quanto a operação do sistema na fase II, continuaram da mesma forma da fase I, sendo que na segunda, o  $R_3$  recebeu material já hidrolisado e o  $R_4$ , além da adição de enzimas, recebeu a recirculação de lodo. Assim foram descrito a seguir os procedimentos relacionados ao sistema da segunda fase.

Durante a operação do sistema RUNDS, visando melhorar a hidrólise do substrato (bagaço), e deixar suas estruturas morfológicas mais disponíveis para as bactérias, em determinados reatores eram adicionadas enzimas industriais ao bagaço durante e antes da alimentação e também era feita a recirculação do lodo extraído da torta digerida descartada. A Figura 3.6 ilustra as diferenças da operação dos quatro reatores.



• FIGURA 3.6 - Esquema da operação de alimentação dos quatro reatores RUNDS.

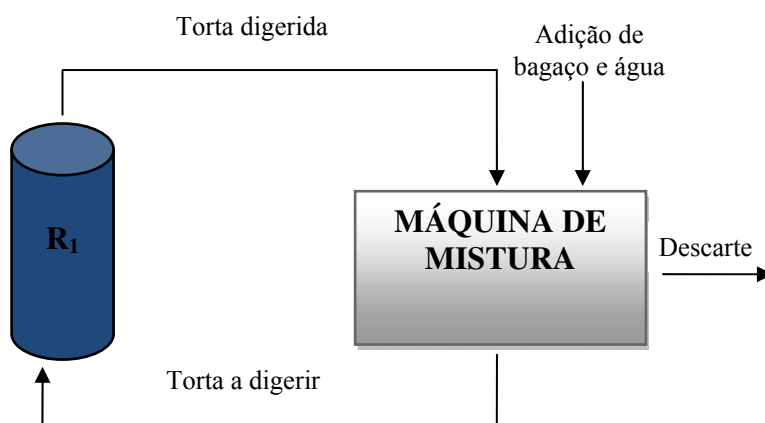
O reator unitário  $R_1$  era mantido como reator de controle (sem adição de enzima nem recirculação de lodo), sendo alimentado apenas com bagaço e água. O reator  $R_2$  era alimentado com bagaço, enzima dissolvida na água de umidificação, sendo tudo misturado antes da alimentação. O reator unitário  $R_3$  era alimentado com o bagaço previamente

hidrolisado enzimaticamente a uma temperatura termofílica e, finalmente, o reator  $R_4$  era alimentado como o reator  $R_2$  (enzima misturada com água), contudo o lodo da torta (fase líquida) descartada era extraído e então retornado para o reator.

### 3.3.2 Alimentação dos reatores

A alimentação era realizada a cada 2 (dois) dias, caracterizando um regime de alimentação em bateladas sequenciais. Cada reator possuía uma função diferente e tinha uma forma de operação que o distinguiu dos demais.

Inicialmente os reatores eram pesados para se determinar a massa de torta que foi digerida. Logo em seguida toda a torta era encaminhada para a máquina de mistura para que fosse feito o descarte. Da massa descartada era retirada uma alíquota para determinação do teor de umidade, massa específica, pH e outros parâmetros. Após esses procedimentos uma nova massa de bagaço explodido e de água era adicionada à torta contida na máquina de mistura e após o seu revolvimento iam para o reator. Esses procedimentos, como se mostra na Figura 3.7, eram aplicados a todos os reatores, havendo procedimentos adicionais nos reatores  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , os quais serão apresentados agora.



- **FIGURA 3.7** – Esquema de alimentação do  $R_1$  que era a base comum aos demais reatores.

#### Reator unitário $R_2$

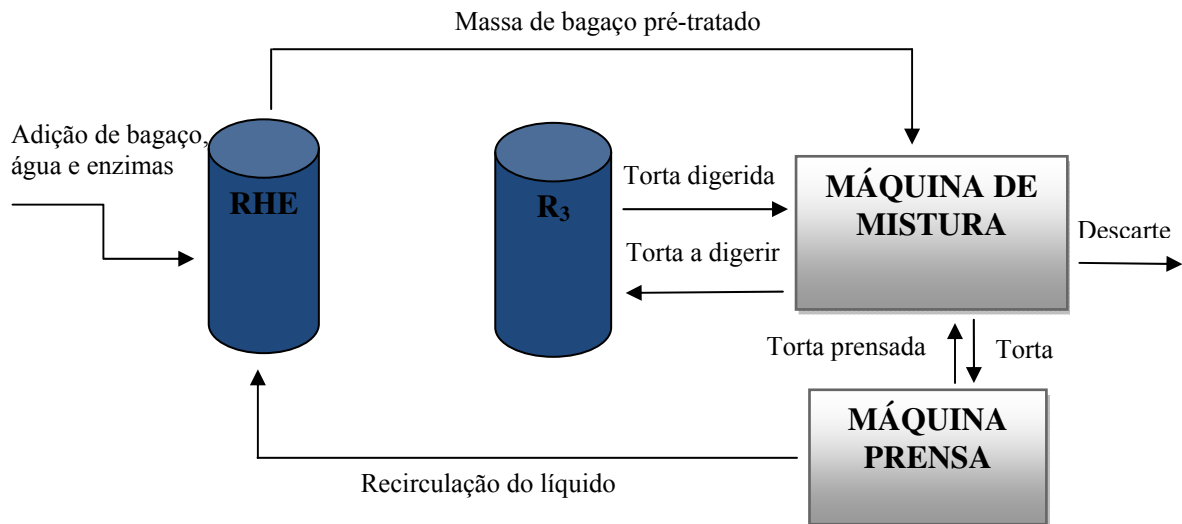
O processo de alimentação do  $R_2$  era muito semelhante ao  $R_1$ , porém, junto com a adição de água e novo bagaço, era colocado o coquetel de enzimas, em uma dosagem, indicada pelo fabricante. Essa dosagem foi mantida ao longo do experimento nos reatores  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  e no Reator de Hidrolise Enzimática (o RHE será explanado na seção a seguir).

### Reator unitário R<sub>3</sub>

No RHE o pH era mantido na faixa ótima para ação enzimática de acordo com as recomendações do fabricante fornecedor das enzimas, enquanto que no reator R<sub>3</sub> objetivava-se manter o pH na faixa ótima para atividade metanogênica.

O RHE era alimentado com bagaço, enzimas e água. Todo esse material depois de hidrolisado era utilizado para alimentar o reator de fermentação anaeróbia R<sub>3</sub>. As duas unidades descritas nessa seção fazem parte de um ciclo praticamente fechado (Figura 3.8), a não ser pela alimentação do RHE.

Apesar de ambos os reatores operarem com a mesma umidade, no reator de digestão (R<sub>3</sub>) era necessário a retirada de certa quantidade de líquido, que era recirculada para completar o material a ser hidrolisado da próxima alimentação, para a devida manutenção do volume de água nas duas unidades. Esse procedimento se justifica pelo fato de que, apesar do reator hidrolítico ser preparado com o mesmo percentual de água do reator R<sub>3</sub>, ao final da hidrólise (no caso dois dias) a umidade no RHE tendia a aumentar devido a diminuição da fase sólida do bagaço. Esse aumento da umidade era presumido pela planilha de alimentação dando assim a quantidade de líquido que deveria ser retirada do reator de digestão.



- **FIGURA 3.8** – Esquema de alimentação do reator R<sub>3</sub> com BE vindo do RHE (Reator de hidrólise enzimática). Máquina de mistura e máquina prensa.

Esse procedimento era realizado retirando uma quantidade de torta do R<sub>3</sub> e passado-a pela máquina prensa, ao passo que a torta prensada retornava para o reator fermentativo. Esse processo é esquematizado na Figura 3.8.

Para re-alimentação do RHE, era usada a mesma planilha de cálculos do Excel, onde as quantidades de água, bagaço e enzimas que seriam para o reator unitário eram colocadas, neste caso, para o reator hidrolítico. Em todos os reatores eram feitas correções da umidade do bagaço para que fosse mantidos constante a umidade na torta, nesse caso especial essa correção era feita na alimentação do reator hidrolítico.

Para o máximo desempenho dessas unidades três fatores eram mantidos e controlados. A Tabela 3.2 apresenta esses fatores.

- **TABELA 3.2** – Variáveis controladas no RHE e no reator de digestão R<sub>3</sub>.

Variáveis	Reator de digestão - R <sub>3</sub>	Reator de hidrólise enzimática - RHE
<b>pH (-)</b>	5-7	4-7
<b>Umidade (U %)</b>	constante	constante
<b>Temperatura (°C)</b>	mesofílica	termofílica

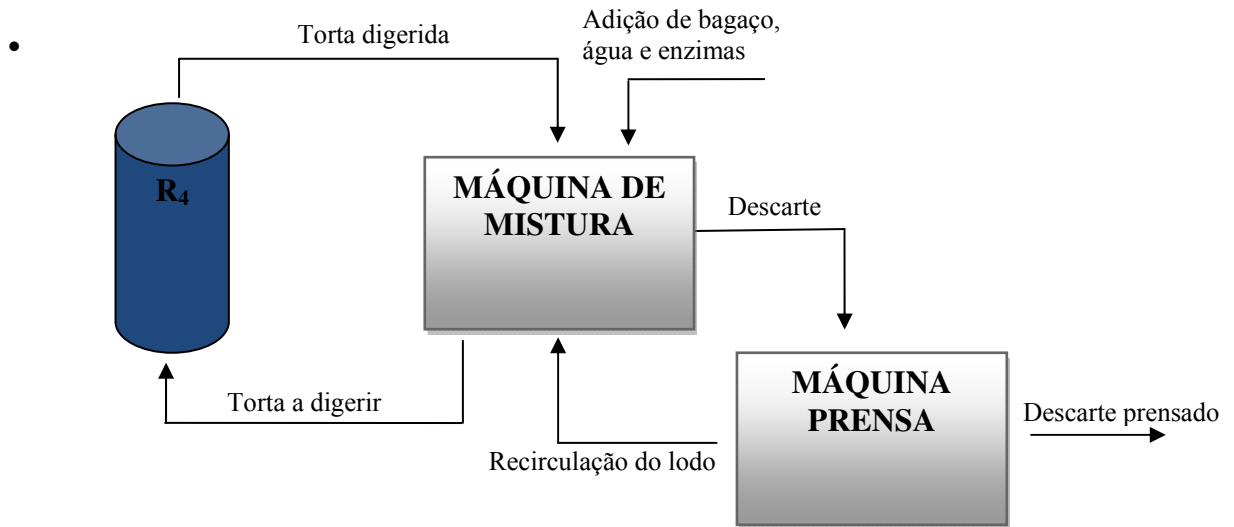
Por se tratar de unidades separadas, o controle do pH era otimizado segunda as condições ótimas para cada unidade, bem como a temperatura.

#### **Reator unitário R<sub>4</sub>**

O reator R<sub>4</sub>, assim como os reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, era alimentado com bagaço explodido, mas sem tratamento prévio hidrolítico, porém, para ele era recirculada a massa bacteriana da fase líquida extraída da torta descartada. Essa recirculação era baseada na quantidade de água que seria necessário para manter a umidade desejada da torta no reator. Assim, pelas condições operacionais a adição de água era em torno de 600 mL por alimentação, foi fixado um valor mínimo de recirculação de 500 mL. A adição de enzimas nesse reator era feita do mesmo modo que no R<sub>2</sub>.

Para extração do lodo, o descarte passava pela prensa para retirada do líquido com a massa bacteriana. Depois de a torta ser prensada uma vez, era misturada com água para ser prensada novamente e, assim, garantia-se que se retirava o máximo de lodo possível e se

obtinha o valor mínimo (500 mL) estabelecido. Em seguida novo bagaço era misturado com a torta e toda a massa retornava para o reator. A Figura 3.9 mostra o esquema dessa operação.



• **FIGURA 3.9** – Esquema de alimentação do reator R<sub>4</sub>.

Para alimentação do sistema existiam alguns parâmetros, adotados ou determinados, que eram fundamentais para que essa acontecesse, tais como tempo de permanência dos sólidos ou da torta, umidade natural do bagaço e da torta no reator, bem como a eficiência dos processos de hidrólise e digestão. Definem-se esses parâmetros a seguir:

- (1) **Tempo de permanência dos sólidos nos reatores:** Tempo de permanência  $R_s$ , significa dizer que a cada dia uma fração  $1/R_s$  da massa do reator era descartado;
- (2) **Umidade da torta no reator:** A umidade mínima para operação do sistema foi estabelecida em função da necessidade da interface água-bactéria e da necessidade de se ter o máximo possível de sólidos no reator, além de condições para dissolução de substratos e outros. A umidade da torta analisada em uma alimentação era utilizada na alimentação seguinte.
- (3) **Umidade do bagaço explodido:** após o processo de explosão das fibras, o bagaço ficava com uma umidade em torno de 50 %. Esse parâmetro era determinado sempre na alimentação anterior para possibilitar a correção da umidade estabelecida para a torta da alimentação seguinte. Assim, era feita a correção para a umidade desejada na torta.

- (4) **Eficiência dos processos de hidrólise e digestão:** a eficiência conjunta das reações de hidrólise e digestão, ou seja, a conversão da matéria orgânica na fase I era determinada a partir da remoção de sólidos voláteis totais da alimentação anterior. Na fase II a eficiência era estimada observando-se a tendência de variação da massa de torta. A partir dessa observação era calculada uma nova estimativa da eficiência, procurando-se iterativamente chegar à melhor estimativa da eficiência efetiva do sistema.

### **3.3.2.1 Parâmetros de alimentação de bagaço e água**

Para definição da alimentação de bagaço e de água foram desenvolvidas planilhas EXCEL, para as duas fases de operação: fase I com alimentação variável a partir da eficiência observada e Fase II com alimentação constante calculada a partir da eficiência estimada.

#### **Descrição da planilha para fase I:**

Na primeira fase a eficiência era determinada a partir da remoção dos sólidos voláteis totais da alimentação anterior, determinado através da perda de peso entre alimentações. A cada alimentação a eficiência era determinada. Foi estabelecido o peso da torta como sendo 10 kg. Esse método fazia, de acordo com a eficiência, uma correção da massa para que essa ficasse sempre em 10 kg. Assim, se na alimentação anterior houvesse uma indução para que a massa de torta ficasse acima do estabelecido, na próxima alimentação esse excesso de massa era corrigido. Isso era feito a cada alimentação. Por exemplo, encontrava-se em uma alimentação uma massa de torta de 10,105 kg, sendo a massa a ser mantida de 10 kg, e supondo-se uma eficiência de 20 %, era feito o seguinte:  $10,105 - 10 = 0,105$ , esse valor pela eficiência, indicava a correção dos sólidos totais que devia ser feita na massa de bagaço que seria alimentado, ou seja,  $0,105/0,8 = 0,132$  kgST. Com exceção da forma de determinação da eficiência os demais parâmetros de alimentação foram os mesmos da fase II, por isto apenas esses, foram mostrados a seguir.

#### **Descrição da planilha para fase II.**

No modo de operação com estimativa da eficiência adotada se retirava em cada batelada uma fração constante da massa de torta e se adicionava uma massa de bagaço constante ao reator em cada batelada. Nestas condições se observava a evolução da massa de torta no fim das bateladas. Se esta massa aumentasse com o tempo, então a eficiência era

menor que a estimada. Se diminuísse então a eficiência real era maior do que a estimada. Assim, a estimativa era corrigida substituindo-a por um valor, que de acordo com os dados coletados, seria o mais representativo para o valor verdadeiro da eficiência. A planilha utilizada se compunha basicamente de 5 blocos:

**Bloco 1: parâmetros “imutáveis”**

- **TABELA 3.3:** Parâmetros que permaneciam constantes, mas que podiam ser variados.

<b>Parâmetro</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Observações</b>
<b>Tempo de permanência da torta</b>	$R_s$	10-30	d	Previamente estabelecido
<b>Intervalo de operação</b>	$I_o$	1-3	d	Previamente estabelecido
<b>pH desejável da torta</b>	pH	5-7	-	Tentativas de manter constante mediante adições de alcalinizantes
<b>Temperatura</b>	T	30-40	°C	Mantido constante mediante controle do ambiente do reator
<b>Umidade desejada</b>	$U_d$	80-95	%	Valor com concentração máxima de torta por $m^3$
<b>Eficiência estimada</b>	$E_f$	0,45	%	Eficiência adotada até que se mostre que tem outro valor

**Bloco 2: Leitura de parâmetros mensuráveis instantaneamente**

Os valores dos parâmetros da Tabela 3.4 puderam ser determinados imediatamente pela natureza dos testes que se aplicavam (pesagem). Os valores desses parâmetros eram necessários para calcular os parâmetros do bloco 4, ou seja, a massa de bagaço, água e de enzimas a serem adicionados.



**TABELA 3.4:** Parâmetros com valores determinados imediatamente durante a retirada da torta e alimentação com bagaço.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valores		
<b>Data</b>	-	-	5/09	7/09	09/09
<b>Peso do reator</b>	$P_r$	kg	1,300	1,300	1,300
<b>Peso da torta + reator</b>	$P_{Tr}$	kg	11,300	11,290	11,285
<b>Massa da torta</b>	$M_t$	kg	10,00	9,990	9,985

### **Bloco 3: Parâmetros estimados**

- **TABELA 3.5:** Exemplo de parâmetros com valores determinados com o bagaço e a torta do descarte da alimentação anterior.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Valor estimado pelo bloco 5
<b>Umidade da torta</b>	$U_t$	%	80-95
<b>Umidade do bagaço</b>	$U_b$	%	0,34
<b>DQO/SVT torta</b>	$f_{cvt}$	gDQO/gSVT	1,19
<b>Fração volátil torta</b>	$f_{vt}$	gSVT/gST	0,93

Os valores dos parâmetros da Tabela 3.5 não puderam ser determinados imediatamente pela natureza dos testes que se aplicavam (analíticos). Por esta razão eram tomados os valores obtidos com o bagaço alimentado e da torta descartada na operação anterior. Os valores dos parâmetros eram necessários para calcular, no bloco 4, a massa de bagaço, água e de enzimas a serem adicionados.

#### Bloco 4: Parâmetros calculados

- **TABELA 3.6:** Exemplo de calculados para estabelecer qual a massa de bagaço, água e a massa de enzimas a serem adicionados ao reator.

Parâmetros	Símbolo	Unidade	Parâmetros necessários	Valores de três alimentações		
<b>Massa de torta descartada</b>	$M_{desc}$	kg	$M_t, R_s, I_o$	0,800	0,800	0,800
<b>Sólidos totais no descarte</b>	$M_{STdesc}$	kgST	$U_d, M_{desc}$	0,080	0,080	0,080
<b>Sólidos voláteis no descarte</b>	$M_{SVTdesc}$	kgSV	$f_{vt}, M_{STdesc}$	0,074	0,074	0,074
<b>Sólidos voláteis na alimentação</b>	$M_{SVTalim}$	kgSV	$E_f, M_{SVTdesc}$	0,094	0,094	0,094
<b>Sólidos totais na alimentação</b>	$M_{STalim}$	kgST	$f_{vb}, M_{SVTalim}$	0,100	0,100	0,100
<b>Massa de ST após alimentação</b>	$M_{STf}$	kg ST	$M_t, M_{desc}, U_t, M_{STalim}$	1,149	1,149	1,149
<b>Massa de SVT a serem digeridos</b>	$M_{SVTdig}$	kg ST	$M_{SVTalim}, E_f$	0,020	0,020	0,020
<b>Massa total de bagaço</b>	$M_{Tb}$	kg	$M_{STalim}, U_b$	0,191	0,196	0,205
<b>Massa de água no bagaço</b>	$M_{agB}$	kg	$M_{STalim}, M_{Tb}$	0,091	0,096	0,105
<b>Massa de água no reator antes da alimentação</b>	$M_{agl}$	L	$M_t, U_t, M_{desc}, M_{STdesc}$	8,280	8,280	8,284
<b>Massa água desejada após alimentação</b>	$M_{agD}$	L	$M_t, U_d$	9,000	9,000	9,005
<b>Massa de água a adicionada</b>	$M_{agAD}$	L	$M_{agB}, M_{agual}, M_{agD}$	0,629	0,624	0,616
<b>Massa de torta final</b>	$M_{Tf}$	kg	$M_t, M_{desc}, M_{Tb}, M_{agAD}$	10,020	10,020	10,03
<b>Produção teórica de metano (*)</b>	$P_{CH4t}$	L	$M_{SVTalim}, f_{cvb}, M_{SVTdesc}, f_{cvt}$	9,470	9,470	9,475
<b>Recuperação de metano</b>	$R_{CH4}$	-	$V_{CH4}, P_{CH4t}$	0,476	0,747	0,728

(\*) Para se ter a produção de  $CH_4$  considera-se que são necessário 4 gDQO para produção de 1 g $CH_4$ . Para ter-se esse valor em litro, segundo a Lei geral dos gases, 1mol de metano = 22,4 L, sendo 1mol de metano = 64gDQO, assim criou-se um fator de conversão na CNTP, pelo seguinte:  $22,4 \cdot (273+25)/273 \cdot 64 \approx 1,5$ . Ver Equação (3.15).

#### Bloco 5: variáveis determinadas posteriormente

**TABELA 3.7:** Exemplo de valores determinados analiticamente que eram os estimados para a próxima alimentação.

Dados experimentais	Símbolo	Unidade	Valores determinados analiticamente
Umidade da torta	$U_t$	%	0,90
Umidade do bagaço	$U_b$	%	0,34
Fração volátil torta	$f_{vt}$	gSVT/gST	0,93
Massa específica da torta	$D_t$	kg/L	1,026
Massa específica do bagaço	$D_b$	kg/L	0,146
pH no descarte	-	-	5,7
pH desejável na torta	-	-	5-7
Massa de torta final	$M_{Tf}$	kg	10,020

A seguir são discriminadas todas as equações para os cálculos dos parâmetros até aqui apresentados.

**Massa de torta descartada ( $M_{desc}$ ).** A determinação da  $M_{desc}$  era feita em função do tempo de permanência dos sólidos e do intervalo de alimentação.

$$M_{desc} = M_t / (R_s / I_o) \quad (3.2)$$

$M_{desc}$ : Massa de torta (bagaço digerido) descartada (kg)

$M_t$ : Peso da torta antes da alimentação (kg)

$I_o$ : Intervalo de operação (dia)

$R_s$ : tempo de permanência dos sólidos (dia)

**Sólidos totais descartados:** de posse da umidade da torta no reator (determinada na alimentação anterior), determinava-se a massa de sólidos totais descartados do reator.

$$M_{STdesc} = M_{desc} * (1 - U_t) \quad (3.3)$$

$M_{STdesc}$ : Sólidos totais descartados (kgST)

$U_t$ : Umidade da torta no reator (%)

**Sólidos voláteis totais na torta descartada:** os sólidos voláteis representam o quanto do material orgânico podia ser digerido pelas bactérias. Os sólidos voláteis descartados

eram calculados a partir da determinação dos sólidos totais descartados, multiplicado pela fração volátil da torta.

$$M_{SVT_{desc}} = M_{ST_{desc}} * F_{vt} \quad (3.4)$$

$M_{SVT_{desc}}$ : Sólidos voláteis totais descartados (kgSVT)

$F_{vt}$ : A fração volátil da torta era estimada a partir da consideração que os sólidos inorgânicos eram inalterados no sistema.

Por exemplo: Considerando a massa de sólidos totais do bagaço de  $M_{STb} = 1g$  a  $f_{vb} = 0,94$ , e 20 % de eficiência, considerando ainda que a massa de sólidos fixos ( $M_{STF}$ ) não muda:

$$M_{STFb} = 1 - 0,94 = 0,06g$$

$$M_{SVT_t} = f_{vb} * (1 - E_f)$$

$$M_{ST_t} = M_{SVT_t} + M_{STF_t}$$

$$f_{vt} = M_{SVT_t} / M_{ST_t}$$

Logo:

$$M_{SVT_t} = 0,75 \text{ (massa de sólidos voláteis da torta)}$$

$$M_{ST_t} = 0,75 + 0,06 = 0,812 \text{ (massa de sólidos totais da torta)}$$

$$f_{vt} = 0,92 \text{ (fração volátil da torta)}$$

**Sólidos voláteis na alimentação:** pelo método de estimativa da eficiência era adicionada ao sistema a quantidade equivalente da massa de sólidos voláteis descartada, corrigida pela eficiência adotada.

$$M_{SVT_{alim}} = M_{SVT_{desc}} / (1 - E_f) \quad (3.5)$$

$M_{SVT_{alim}}$ : Sólidos voláteis na alimentação (kgSVT)

$E_f$ : Eficiência estimada (%)

**Sólidos totais na alimentação:** a alimentação era feita com adição do bagaço *in situ* (com certa umidade), sendo assim necessário determinar o quanto desse total era massa seca, ou melhor, sólidos totais:

$$M_{ST_{alim}} = M_{SVT_{alim}} / F_{vb} \quad (3.6)$$

$M_{STalim}$ : Sólidos secos na alimentação (kgST)

$F_{vb}$ : Fração volátil do bagaço (gSVT/gST)

**Sólidos totais após a alimentação:** Ao final da alimentação, dependendo da eficiência estimada, a massa de torta final podia ter aumentado ou diminuído em relação à alimentação anterior. Essa variação era determinada a partir da equação a seguir.

$$M_{Tf} = (M_t - M_{desc}) * (1 - U_t) + M_{STalim} \quad (3.7)$$

$M_{Tf}$ : Massa da torta logo depois da alimentação (kg)

**Sólidos voláteis totais a serem digeridos:** com a estimativa da eficiência, podia-se deduzir quanto de SVT o sistema poderia converter em biogás, se a capacidade do sistema fosse igual à estimada, segundo Equação 3.8:

$$M_{SVTdig} = M_{SVTalim} * E_f \quad (3.8)$$

$M_{SVTdig}$ : Sólidos voláteis que podem ser digeridos no sistema (kgSVT)

**Massa de bagaço alimentar total:** uma vez determina a massa dos sólidos totais a serem adicionados e tendo-se a umidade do bagaço determinada na alimentação anterior, era feito o cálculo da massa de bagaço explodido total a ser aplicado. Assim:

$$M_{Tb} = M_{STalim} / (1 - U_b) \quad (3.9)$$

$M_{Tb}$ : Massa total de bagaço a ser adicionada (kg)

$U_b$ : Umidade do bagaço (%)

**Massa de água no bagaço:** o bagaço, mesmo depois de ser submetido a uma explosão térmica, ainda continha cerca de 50 % de sua massa total constituída por água. Uma vez determinada a massa total de bagaço a ser adicionado (Equação 3.9), era calculada a quantidade de água contida nessa massa, subtraindo-se da massa total do bagaço a ser adicionada pelos sólidos totais do bagaço (Eq. 3.10).

$$M_{agB} = M_{Tb} - M_{STalim} \quad (3.10)$$

$M_{agB}$ : Massa de água no bagaço (L)

**Massa de água antes da alimentação:** A massa descartada possuía uma determinada massa de água. Para determinar quanta água ficava no reator depois desse descarte a Equação 3.11 foi desenvolvida, permitindo assim que fosse conhecida a massa de água que ficou no reator.

$$M_{agI} = ((M_t * U_d) - M_{desc}) + M_{STdesc} \quad (3.11)$$

$M_{agI}$ : Massa de água após o descarte e antes da alimentação (L)

**Massa de água desejada na torta após a alimentação:** esse parâmetro era constate. Uma fração da massa total de 10 kg, segundo argumentos já mencionados anteriormente. A Equação (3.12) verificava essa umidade nas tortas da seguinte forma:

$$M_{agD} = M_t * U_d \quad (3.12)$$

$M_{agD}$ : Massa de água desejada (L)

$U_d$ : Umidade desejada no reator

**Massa de água adicionada:** considerando-se a massa de água no bagaço, a descartada e a massa de água desejada, a massa de água a ser adicionada era dada por:

$$M_{agAD} = M_{agD} - M_{agI} - M_{água b} \quad (3.13)$$

$M_{agAD}$ : Massa de água a ser adicionada (L)

**Massa de torta final após alimentação:** após o término da alimentação a massa final de torta era mantida para digestão por dois dias no reator. A sua determinação era feita em concordância com Equação 3.14:

$$M_{Tf} = (M_t - M_{desc}) + (M_{Tb} + M_{agAD}) \quad (3.14)$$

$M_{Tf}$ : Massa de torta final após alimentação (kg)

**Produção teórica de metano:** Os sólidos voláteis convertidos na digestão mantêm correlação direta com a DQO biodegradável, a qual podia ser convertida em metano (4gDQO/g CH<sub>4</sub>). Assim, a partir da concentração de sólidos voláteis convertidos no sistema entre uma alimentação e outra, poder-se-ia ter o produção teórica de metano.

$$P_{CH4t} = ((M_{SVT_{alim}} * gDQO_b) - (M_{SVT_{desc}} * gDQO_t)) / 4 * 1,5 * 1000 \quad (3.15)$$

$P_{CH_4t}$ : Produção teórica de metano (L)

$gDQO_b$ : DQO no bagaço ( $gDQO/gSVT_b$ )

$gDQO_t$ : DQO na torta do reator ( $gDQO/gSVT_t$ )

**Recuperação do metano:** com o volume de metano coletado no sistema e com a produção teórica (Eq. 3.15), tem-se a recuperação do volume de  $CH_4$ , pela Equação 3.16.

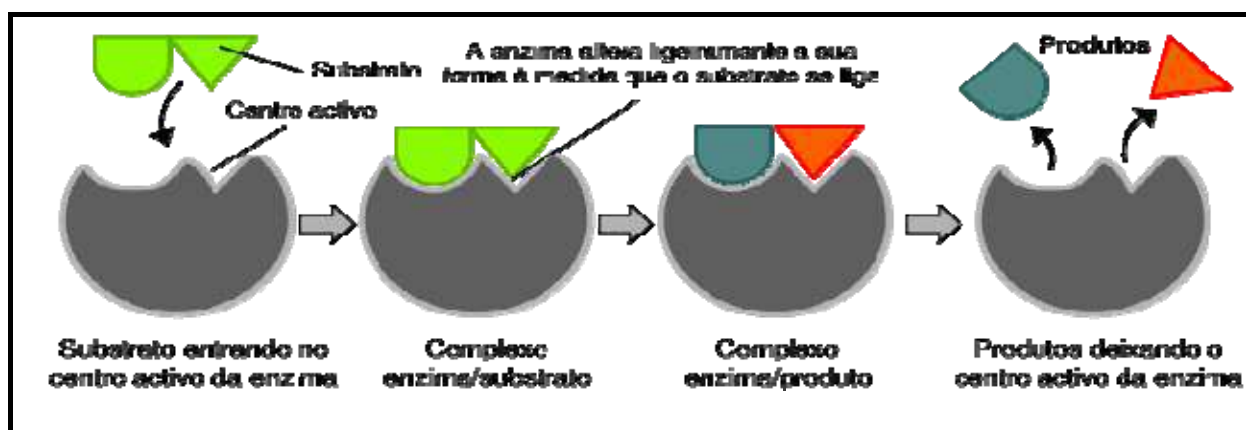
$$R_{CH_4} = V_{col.} / P_{CH_4t} \quad (3.16)$$

$V_{col.}$ : Volume de metano coletado no sistema (L)

### 3.3.3 Enzimas comerciais

Para acelerar as reações de hidrólise do bagaço foram utilizadas, como catalisadores, as enzimas Cellulase e Xylanase. Segundo informações do fabricante a enzima cellulase é específica para hidrólise da celulose do bagaço e a xylanase para a hemicelulose.

As enzimas possuem um sítio ativo responsáveis pela quebra das ligações dos substratos. Assim, por exemplo, as celulases quebram as moléculas de celulose em açúcares simples. Na Figura 3.10 é mostrada a ação do sítio ativo das enzimas.



• FIGURA 3.10 – Sítio ativo enzimático.

A forma de utilização dessas enzimas foi de acordo com especificações do fabricante no que tange a dosagem usada. Na alimentação, o coquetel enzimático (celulase e xylanase), era adicionado junto com a água.

### 3.4 Parâmetros analisados

As análises de ácidos graxos voláteis, alcalinidade total, DQO, fósforo total, NTK e pH, foram feitas com o líquido extraído da torta descartada (digerida), no caso dos sólidos

totais e umidade foram realizadas tanto da torta como do próprio bagaço explodido. Os procedimentos analíticos realizados durante a investigação experimental estão descritos na Tabela 3.8.

**TABELA 3.8** – Métodos, referências e variáveis analisadas.

Variáveis	Método	Frequência	Referência
pH	Potenciométrico	2 em 2 dias	APHA <i>et al.</i> (1995)
Sólidos Totais, Umidade (%)	Gravimétrico	2 em 2 dias	APHA <i>et al.</i> (1995)
Nitrogênio Total Kendall (mgN/L)	Neslerização direta	Mensalmente	APHA <i>et al.</i> (1995)
Fósforo Total (mgP-PO <sub>4</sub> <sup>=</sup> /L)	Espectrofotometria do ácido ascórbico	Mensalmente	APHA <i>et al.</i> (1995)
DQO (mgO <sub>2</sub> /L)	Refluxo fechado	Mensalmente	APHA <i>et al.</i> (1995)
Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> )	Potenciométrico	Semanalmente	KAPP <i>et al.</i> (1984)
Ácidos graxos voláteis (ppm HAc)	Potenciométrico.	Semanalmente	KAPP <i>et al.</i> (1984)

### 3.5 Caracterização do bagaço e do lodo utilizado como inóculo e da torta digerida.

#### 3.5.1 Teste de biodegradabilidade do bagaço

Nesse teste (ainda não padronizado) uma determinada massa do bagaço explodido, quantificada em termos de sólidos voláteis totais (SVT) é colocada numa garrafa de 0,5 L juntamente com lodo anaeróbio, água de abastecimento e destilada, além de solução tampão de nutrientes. A garrafa é fechada hermeticamente e a produção de metano com o tempo é medida e convertida em DQO biodegradável. Sabendo-se que 1 grama de bagaço equivale a 1,2 gramas de DQO, a razão entre a DQO equivalente do metano produzido e a DQO da massa de bagaço inoculada forneceu a fração biodegradável anaerobiamente do bagaço.

O teste para determinação da biodegradabilidade do bagaço explodido utilizado nessa pesquisa foi realizado em duplicata, com 2 gSVT de bagaço em cada reator, valor desejado para o teste. Já a caracterização do lodo foi à seguinte: ST = 44,9 g/L, e SVT = 38,9

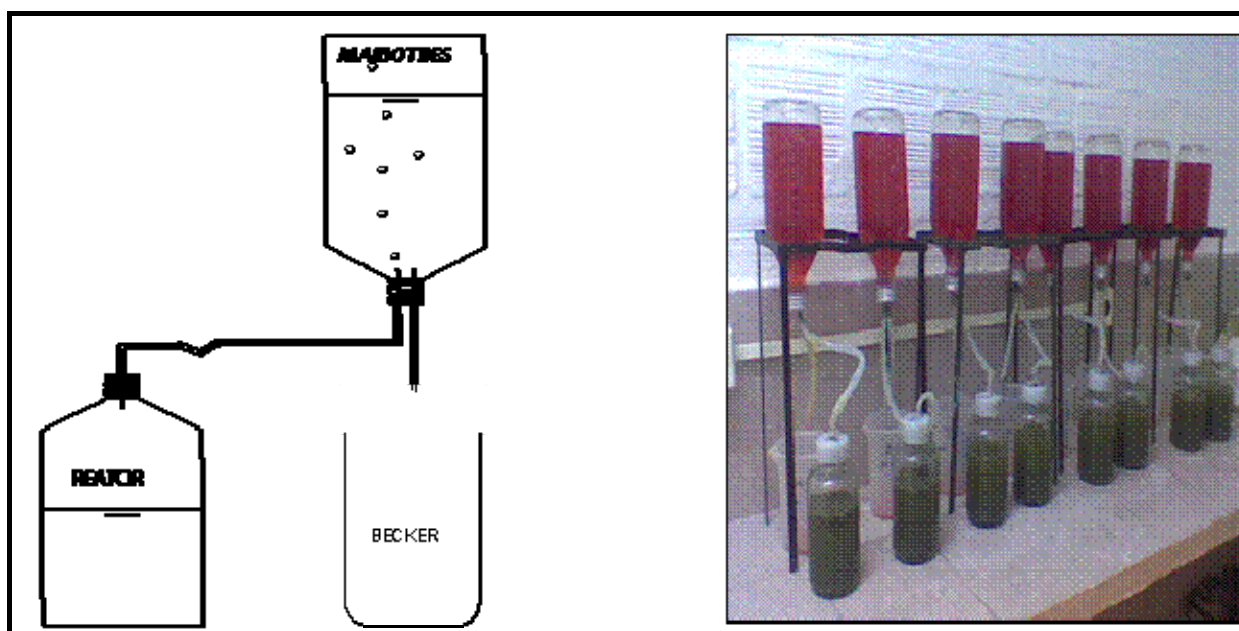


g/L, sendo usado 2 g/L de SVT. Os reatores foram inoculados com lodo anaeróbio do sistema de tratamento de efluentes de uma fábrica de cerveja adaptado a substratos ricos em carboidratos, e solução tampão contendo os seguintes compostos:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , nas concentrações de 5, 3, 2, e 0,5 g/L, respectivamente.

Depois de inoculado, cada reator teve seu pH corrigido para a neutralidade ( $\text{pH} = 7$ ), dando assim um ambiente adequado para as metanogênicas bem como a temperatura ajustada para  $38\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para se determinar a influência do processo endógeno sobre a produção de metano, foram inoculados dois reatores testemunhos, apenas com lodo, nas mesmas condições que os com bagaço. Depois de inoculados e corrigidos os pH, os reatores foram deixados na caixa de biodegradabilidade. A primeira coleta de gás foi feita com 24 horas.

Para coleta do gás eram usadas mangueiras de silicone com uma agulha em cada extremidade. Uma agulha era conectada na tampa do reator e a outra extremidade era conectada a um frasco *Mariotties* contendo solução NaOH (a 3%) . Uma segunda mangueira permitia a saída da solução deslocada pelo metano contido no biogás como pode ser visto na Figura 3.11.



• FIGURA 3.11 – Esquema e foto de aparatos usados no teste de biodegradabilidade.

Os reatores eram mantidos com a boca para baixo, evitando assim perdas do biogás por vazamento e melhor mistura, dentro da caixa de biodegradabilidade (Figura 3.12), sob uma temperatura de  $38\text{ }^\circ\text{C}$  e protegidos contra a exposição à luz por um manto de papel

alumínio quando a caixa estivesse fechada. Os reatores eram agitados, manualmente, durante a incubação e sempre antes de ser feita a coleta do gás.



• **FIGURA 3.12** – Foto da caixa de biodegradabilidade com o posicionamento dos reatores.

A seguir é descrito detalhadamente o procedimento de cálculos para determinação da produção teórica de metano e da biodegradabilidade do bagaço.

Primeiro foi calculada a produção teórica de metano em função dos SVT adicionados aos reatores, tido esta produção como cem por cento. Para tanto se adotou que cada grama de SVT correspondia a 1,24 gDQO. É sabido que um mol de metano é igual a 16g de CH<sub>4</sub>, isso quer dizer que são necessários 64g de DQO para formar um mol desse gás. Pela Lei geral dos gases 1mol de qualquer gás corresponde a 22,4 L. Então a produção teórica foi calculada pelo seguinte roteiro:

$$(p_1v_1)/t_1 = (p_2v_2)/t_2, \text{ como } p_1 = p_2 \text{ então } v_1/t_1 = v_2/t_2 \quad (3.17)$$

Onde:

P: Pressão (atm)

V: Volume (L)

t: Temperatura (K)

Para transformação de gases em litros é necessário a conversão da temperatura Celsius para kelvin. Pela Equação 3.18, 38 °C = 311K.

$$K = ^\circ C + 273,15 \quad (3.18)$$

$$\text{Então pela Equação 3.17: } v_1 = (22,4 * 311)/273 \quad v_1 = 25,52 \text{ L} \quad (3.19)$$

Com isso o fator de correção é tido como a relação entre a quantidade de gDQO necessária para formação de 1mol de metano e o volume de 1mol de gás a 38 °C, ou seja:

$$f = (64/25, 52) \quad (3.20)$$

$$f = 2,51 \text{ gDQO/L}_{\text{CH}_4}$$

No teste foram adicionados 2gSVT de bagaço o que corresponde, pela Equação 3.21, a uma produção teórica de 988 mL de CH<sub>4</sub>.

$$P_{\text{TCH}_4} = (\text{gDQO}_a / f) * 1000 \quad (3.21)$$

Onde:

$P_{\text{TCH}_4}$ : Produção teórica de metano (mL)

$\text{DQO}_a$ : DQO adicionada (g)

f: Fator de correção (gDQO/L<sub>CH<sub>4</sub></sub>)

Assim a biodegradabilidade do bagaço foi obtida através da Equação 3.22.

$$B_{\text{iod}} = (P_{\text{acCH}_4} * 100) / P_{\text{TCH}_4} \quad (3.22)$$

Onde:

$B_{\text{iod}}$ : Biodegradabilidade (%)

$P_{\text{acCH}_4}$ : Produção acumulada de metano (mL)

### 3.6 Análises da composição do bagaço e da torta

As análises aqui descritas foram realizadas seguindo as normas TAPPI (Professional Organization dedicated to pulp and paper industries), e os procedimentos de análises para materiais lignocelulósico do LATECQ - Laboratório Avançado de Tecnologia Química da Embrapa algodão de Campina Grande-PB. Todas as amostras foram inicialmente lavadas e secas ao ar livre.

### **3.6.1 Holocelulose**

Foram pesados 3 g de amostras e colocadas em erlenmeyer de 500 mL, com agitadores magnéticos, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético. O conjunto foi levado para uma capela onde foram mantidos em banho maria sobre agitação e aquecimento de  $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ , por cinco horas. Depois de decorrida 1 hora do início da análise uma nova adição de clorito de sódio e ácido acético foi efetuada, e após mais 1 hora uma última adição foi realizada. Decorrido às 5 horas, as amostras foram colocadas pra esfriar e em seguida filtradas em Funil de Buchner sintetizado, com placa porosa, já seco e com peso conhecido, com 1,5 L de água destilada. Logo após as amostras foram levadas para uma estufa a  $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. Decorrido esse tempo as amostras foram colocadas em um dissecadores e depois suas massas foram pesadas e por diferença de massa a percentagem de holocelulose foi determinada.

### **3.6.2 Celulose**

Foi utilizado 1 g do material residual de holocelulose, previamente seco em estufa, ao qual foi adicionado 15 mL de NaOH (17,5 % m/v), deixado em repouso por 2 minutos em almofariz e em seguida triturado por 8 minutos. Após esse procedimento as amostra foram colocadas em Funil de Buchner e lavadas com 1,5 L de água destilada. Logo após as amostras foram deixadas em estufa a  $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. Passado esse tempo foram colocadas em dissecadores até ficar com temperatura ambiente, quando tiveram suas massas determinadas e por diferença foi conhecida o percentual de celulose. Já a hemicelulose foi obtida por diferença entre a holocelulose e a celulose.

### **3.6.3 Lignina**

A amostra (1 g) para determinação de lignina foi triturada durante 15 minutos em um almofariz com 17 mL de ácido sulfúrico a 72 % m/m e deixada em repouso por 24 horas. Decorrido esse tempo as amostras foram transferidas para balões com 306 mL de água destilada, deixando a sim o ácido a 4 %, e levadas para mantas aquecedoras onde passaram 4 horas. Em seguida foram transferidas para cadinhos de 50 mL com placa porosa, seco e com peso conhecido, a onde foram filtradas com mais água destilada até o pH da água ficar perto de 7. Em seguida foram levadas para estufa a  $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  mantidas por 24 horas. Logo após

foram colocadas em dissecadores até ficarem com temperatura ambiente, então suas massas foram determinadas e por diferença o teor de lignina foi conhecido.

#### **3.6.4 Umidade e cinzas**

As amostras, com 2 g do material, foram colocadas em cadinhos de porcelana, previamente secos e com seus pesos conhecidas, e levadas para estufa a  $105 \pm 2$  °C mantidas por 24 horas. Decorrido esse tempo as amostras foram colocadas em dissecadores durante o tempo mínimo de 30 minutos até atingirem temperatura ambiente. Com o conhecimento dos pesos iniciais e dos pesos depois da análise, por diferença de massa, a umidade foi determinada.

Para determinar o teor de cinzas, foram usados 2 g de material. Esse material foi adicionado em cadinhos previamente calcinados a 600 °C por 30 minutos e resfriados em dissecadores. O conjunto foi colocado em um forno mufla a temperatura ambiente e utilizou-se uma rampa de aquecimento de aproximadamente 9,6 °C/minuto, para que a temperatura de trabalho de 600 °C fosse atingida após 60 minutos de aquecimento. Essa temperatura foi mantida por três horas, e ao final desse tempo, decaiu para 200 °C em uma hora. As amostras foram colocadas em dissecadores por 30 minutos, antes de se proceder à medida da massa de cinzas. Depois de frias as amostra foram pesadas e por diferenças de massa o teor de cinzas foi determinado.

#### **3.7 Secagem da torta descartada em leitos de secagem natural**

Nesse estudo foi utilizado o leito de secagem natural coberto com um manto de plástico onde as caixas ficaram protegidas das condições ambientais, incluindo chuvas, e o leito descoberto que era exposto a todas as condições ambientais. No período inicial do experimento houve a ocorrência de muitas chuvas o que prolongou a determinação da produtividade dos leitos.

Para avaliar o processo de secagem da torta gerada nos reatores, foram usadas cinco caixas de isopor em cada leito, todas com a mesma área de 0, 057 m<sup>2</sup> (19 cm x 30 cm). As caixas foram construídas em seguimentos com uma altura de 8 cm e suas paredes laterais eram de encaixe para possível remoção quando da secagem e redução da camada de torta, evitando assim o efeito do sombreamento sobre a massa de sólidos. As caixas possuíam ainda

sistemas de drenagem que eram furos na sua base para permitir a percolação da água no caso do leito descoberto.

Para determinação da taxa relativa de evaporação da água, foram dispostos dois beckeres com água (1 e 0,6 litros), submetidos às mesmas condições das caixas. Diariamente as caixas e beckeres tinham seus pesos verificados em balança da marca Balmak com precisão de 2 g. Assim eram observadas as perdas de peso das tortas e da água nos beckeres. Depois do enchimento das caixas, estas ficaram sobre uma bancada a nove centímetros do chão (Figura 3.13) exposta às condições atmosféricas. O experimento foi realizado entre os dias 11 de setembro de 2010 e 8 de dezembro do mesmo ano, totalizando 84 dias de monitoramento.



- **FIGURA 3.13** – À esquerda o leito de secagem descoberto e a direita o leito com cobertura de plástico.

Nas Tabelas 3.11 e 3.12 são mostradas as massas iniciais de cada unidade, bem como as cargas aplicadas e altura das camadas de cada caixa.

- **TABELA 3.9** - Dados iniciais da inoculação do leito de secagem natural coberto.  
Umidade inicial de 78 % e área de 0,057 m<sup>2</sup>.

Caixa (denominação)	Altura da camada inicial da torta (cm)	Massa ST inicial (kg)	Carga aplicada (kgST/m <sup>2</sup> )
Cx <sub>1</sub>	5	0,501	9
Cx <sub>2</sub>	12,5	1,200	21

Cx <sub>3</sub>	20	1,906	33
Cx <sub>4</sub>	27,5	2,626	46
Cx <sub>5</sub>	35	3,473	61

- **TABELA 3.10** – Dados iniciais da inoculação do leite de secagem natural descoberto. Umidade inicial de 78% e área de 0,057 m<sup>2</sup>.

<b>Caixa (denominação)</b>	<b>Altura da camada inicial da torta (cm)</b>	<b>Massa ST inicial (kg)</b>	<b>Carga plicada (kgST/m<sup>2</sup>)</b>
Cx 1	5	0,537	9
Cx 2	12,5	1,235	22
Cx 3	20	1,915	34
Cx 4	27,5	2,625	46
Cx 5	35	3,489	61

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na primeira e segunda fase. Em ambas as fases a eficiência foi analisada em cada reator através da remoção de Sólidos Voláteis Totais (SVT) do bagaço. A primeira fase foi caracterizada pela avaliação do uso de rúmen bovino, lodo industrial (cervejaria), utilização de enzimas industriais (celulase e xylanase) e pela determinação da umidade.

Na segunda fase foram monitorados parâmetros como: pH, Alcalinidade Total, Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), Fósforo Total, DQO do lixiviado, e realizados os testes de biodegradabilidade do bagaço e torta digerida, além da determinação dos teores de cinzas, celulose, hemicelulose e lignina, do bagaço e da torta dos reatores.

### Apresentação e discussão dos resultados da primeira fase

#### Determinação da umidade de trabalho

Foram realizados testes para determinar a maior quantidade de sólidos por unidades de volume em tortas. Foram realizados testes com tortas com umidade de 50, 75, 80, 85 e 90 % de umidade, os quais tiveram a massa específica das tortas determinadas analiticamente. Com a determinação da umidade e da massa específica das tortas, a concentração de sólidos foi determinada a partir da Equação (4.1). A Figura 4.1 permitiu a interpretação dos resultados encontrados.

$$C_{st} = (1 - U_t) * D_t \quad (4.1)$$

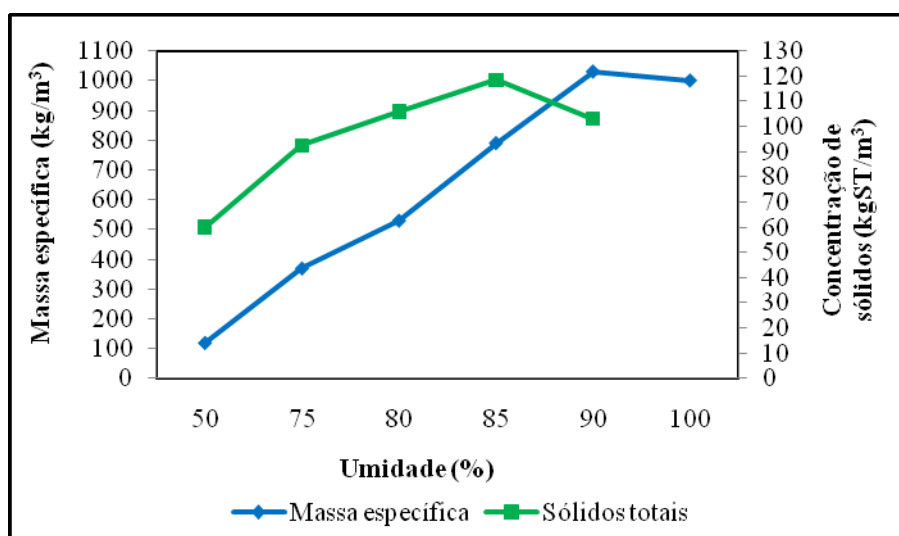
Onde:

$C_{st}$ : Concentração de sólidos totais no reator (kgST/m<sup>3</sup>)

$U_t$ : Umidade da torta (%)

$D_t$ : Massa específica da torta (kg/m<sup>3</sup>)





**FIGURA 4.1** – Representação da concentração de sólidos totais e da densidade em função da umidade da torta.

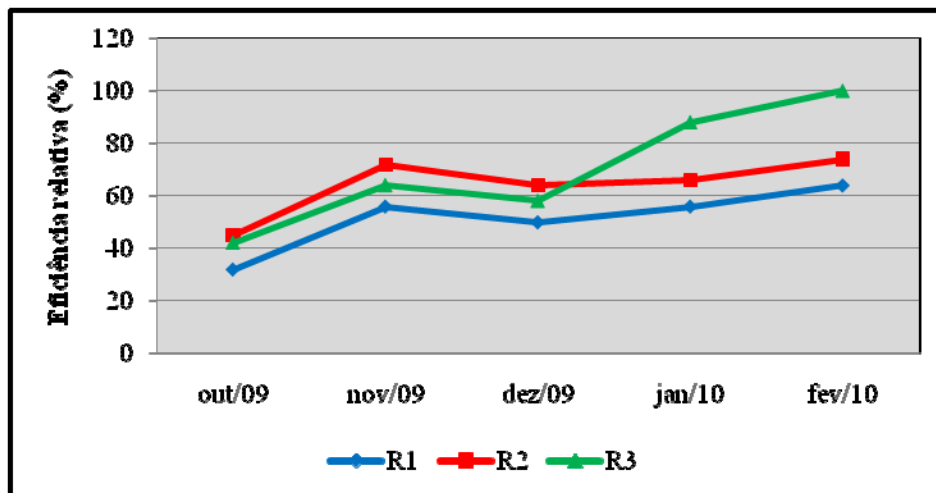
Pelo exposto na Figura 4.1, observa-se que a concentração de sólidos chega ao seu máximo, de  $118,5 \text{ kgST/m}^3$ , com umidade de 85 % e massa específica de  $790 \text{ kg/m}^3$ . Todavia, uma concentração máxima não quer necessariamente dizer uma condição ótima. Limites de transporte de substratos e microorganismos bem como a geração de tóxicos são outros fatores a serem considerados.

Por outro lado, com uma umidade maior, por exemplo, de 90% facilitaria o transporte em tubulações e outros. Além da possibilidade do uso de agitação e alimentação contínua, diminuído o impacto das cargas alimentadas em bateladas. Porém, esse aumento da umidade acarretaria uma produção teórica menor de metano por unidade de volume do reator devido à menor concentração de sólidos. Para 85 % de umidade, por exemplo, são 15 % sólidos totais, o que corresponde a um volume de  $1/0,15 = 6,7 \text{ L}$ , quando se supõe que a massa específica do bagaço é aproximadamente  $1 \text{ kg/L}$ . Assim, 90 % de umidade corresponderia a  $1/0,1 = 10 \text{ L}$ . Desse modo o aumento do volume do reator seria  $10 - 6,7 = 3,3 \text{ L}$ , ou seja de 50%.

### **Determinação da eficiência da digestão**

Para analisar o desempenho do sistema na primeira fase, foi utilizada, a massa dos sólidos voláteis do bagaço e da torta digerida. Esse teste consistia na sua essência da determinação da perda de massa do reator no período entre alimentações pela determinação do peso antes e depois de cada alimentação. A eficiência normalizada da conversão dos SVT em cada reator pode ser observada na Figura 4.2. Por meio desta, pode-se ver o aumento

gradual da eficiência em todos os reatores ao longo do período de monitoramento. Isso se deve em parte a adaptação do lodo ao substrato, e ao maior controle das condições operacionais, como temperatura, alimentação e outros.



**FIGURA 4.2** – Eficiência relativa da remoção dos Sólidos Voláteis Totais nos três reatores

O período de adaptação do lodo com o substrato, necessário para que a eficiência começasse a aumentar sistematicamente foi de três meses para todos os reatores. O R<sub>2</sub> sempre apresentou eficiências maiores, com exceção dos meses de janeiro e fevereiro, quando o R<sub>3</sub> apresentou maiores valores. Foi nesse período que começou a adição de enzimas no reator R<sub>3</sub>. Na Figura 4.2 pode ser observado que o aumento gradativo na eficiência aconteceu em todos os reatores, mostrando que o tempo de adaptação do lodo com o substrato, mantendo o controle operacional, é uma consideração a ser levada em conta na melhoria do desempenho dos reatores. Porém, a utilização de rúmen e de, principalmente, enzimas ajudou a obtenção de melhores resultados em um tempo mais curto.

### Comportamento do pH

Com o monitoramento do pH, monitorado durante todo o período de monitoramento, pode ser observado que em ambos os reatores aconteceu uma queda nos valores de pH no início da operação, provavelmente devido à taxa de hidrólise mais rápida do que a metanogênese, ficando os valores entre 5 e 7 como no caso do R<sub>1</sub>. Com pouco mais de dois meses os reatores começaram a apresentar valores médios maiores. Desde o início aplicou-se alcalinizante para manter um pH neutro na alimentação, porém mesmo com o uso de

alcalinizante, em nenhum dos reatores o pH neutro se manteve, ficando abaixo daqueles considerados ótimos para a digestão anaeróbia.

Na Tabela 4.1 é dado os valores máximos e mínimos do pH nos reatores durante o tempo de monitoramento de 146 dias. Observa-se que com o tempo os valores de pH começam a aumentar.

Sabe-se que o processo de digestão anaeróbia é desenvolvido por um consórcio de microrganismos, dentre os quais as metanogênicas são as mais sensíveis a variações de parâmetros como pH. Essa variação apresentada certamente prejudicou a digestão do bagaço.

**TABELA 4.1** – Valores máximos e mínimos do pH.

<b>Reator</b>	<b>Valores</b>	<b>Out.</b>	<b>Nov.</b>	<b>Dez.</b>	<b>Jan.</b>	<b>Fev.</b>
<b>R<sub>1</sub></b>	Máximo	6,4	6,9	7,0	7,6	7,9
	Mínimo	5,1	5,4	5,8	5,6	5,9
<b>R<sub>2</sub></b>	Máximo	7,5	7,7	6,7	7,2	7,3
	Mínimo	5,4	5,3	5,9	5,9	5,9
<b>R<sub>3</sub></b>	Máximo	6,8	7,6	7,4	6,7	6,9
	Mínimo	5,5	5,6	5,9	5,6	5,6

O que pode ser observado na Tabela 4.1 é que praticamente nenhum dos reatores teve capacidade para manter o pH na faixa ótima durante o tempo monitorado.

### **4.3 Apresentação e discussão dos resultados da segunda fase**

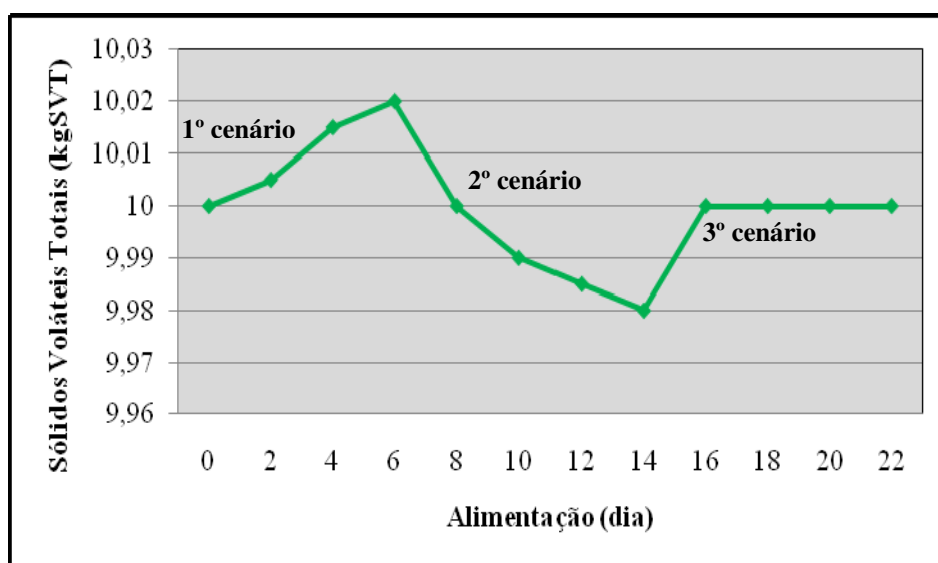
#### **4.3.1 Determinação da eficiência da digestão**

No início da segunda fase o modo de operar continuou semelhantemente ao da primeira, porém com tempo de residência dos sólidos mais curto. Esta redução visava avaliar a viabilidade de se produzir mais metano por unidade de volume e unidade de tempo por uma redução do tempo de permanência dos sólidos. Essa carga aplicada em regime de bateladas sequências favoreceu a etapa de hidrólise, que aconteceu de forma mais rápida que a metanogênese elevando a produção de AGV (ácidos graxa voláteis) para além da capacidade de assimilação das bactérias produtoras de metano, ocasionando uma queda significativa na alcalinidade e nos valores de pH. Por esta razão a eficiência metanogênica ficou muito

reduzida e como consequência diminuiu a perda de massa dos reatores entre alimentações. Por esta redução da perda de massa a variável pesquisada (perda de massa) se tornou da mesma ordem de grandeza que o erro sistemático da balança utilizada que era de 5 g. Esse panorama levou a uma instabilidade muito grande do desempenho observado e tornou-se insustentável o modo de avaliação da eficiência do processo, pois a perda de massa, em alguns períodos era unicamente devido a precisão da balança.

Logo, o tempo de residência dos sólidos e a umidade foram aumentados. Essas medidas permitiam a alimentação com cargas menores e a possibilidade de uma utilização de alcalinizante mais controlada, já que o teor de água era maior para solubilização. Por outro lado, essa redução na carga também reduziu o potencial de produção de metano por unidade de volume e de tempo. Para evitar a instabilidade do desempenho dos reatores e consequentemente da massa aplicada de bagaço, passou-se a operar o sistema adotando-se uma eficiência constante e aplicando uma massa constante de acordo com a eficiência estimada. Quando a eficiência real era diferente da estimada, a tendência da massa do reator era de aumentar quando a eficiência estimada era maior que a real e de diminuir com a eficiência estimada menor que a real. Assim, a tendência da evolução da massa do reator se tornou um parâmetro para avaliar se a eficiência adotada estava de acordo com a eficiência real e, se não fosse, quanto devia ser mudada a estimativa da eficiência para que coincidissem com a real. Passou-se assim a quantificar a eficiência da digestão pela perda de massa nos reatores de forma iterativa. Com esse modo de operar, objetivava-se que a eficiência fosse se estabilizar ao longo do tempo chegando à representação da eficiência real do sistema.

Assim três cenários eram possíveis (Figura 4.3): O primeiro cenário era quando a eficiência era menor do que a estimada, no caso a massa do reator aumentava. Segundo, quando a eficiência real era maior do que a estimada a tendência da massa no reator era de diminuir gradativamente, e finalmente no terceiro cenário, é representado o comportamento do reator quando a eficiência real era igual à estimada. Nesse caso a massa permanecia constante, ou seja, 10 kg.



**4.3 FIGURA 4.3** – Comportamento da massa dos reatores em função da eficiência estimada.

A Figura 4.3 serve como exemplo. No início todos os reatores possuíam 10 kg de massa úmida (1,0 kgST). Após quatro alimentações (1º cenário) ficou claro que a tendência da massa era aumentar, portanto, a eficiência estimada era maior que a real. A partir de uma eficiência de 22 % e tempo de permanência da torta de 25 d, eram realizadas cada alimentação com 95 gSVT, esperando assim que houvesse a digestão de  $95 * 0,22 = 21$  gSVT. Porém a resposta do reator foi de aumentar  $20/3 = 7$  gSVT por alimentação. Esse valor que aumentava a cada alimentação correspondia a 7 % do total que estava sendo alimentado, mostrando que havia um erro de 7 % na estimativa. Assim, a nova eficiência foi de  $22 - 7 = 15$  %. O resultado indicou que não havia capacidade suficiente no reator para assimilação da carga aplicada nesse momento. A nova eficiência estimada passou a ser 15 % para a próxima sequência de alimentações.

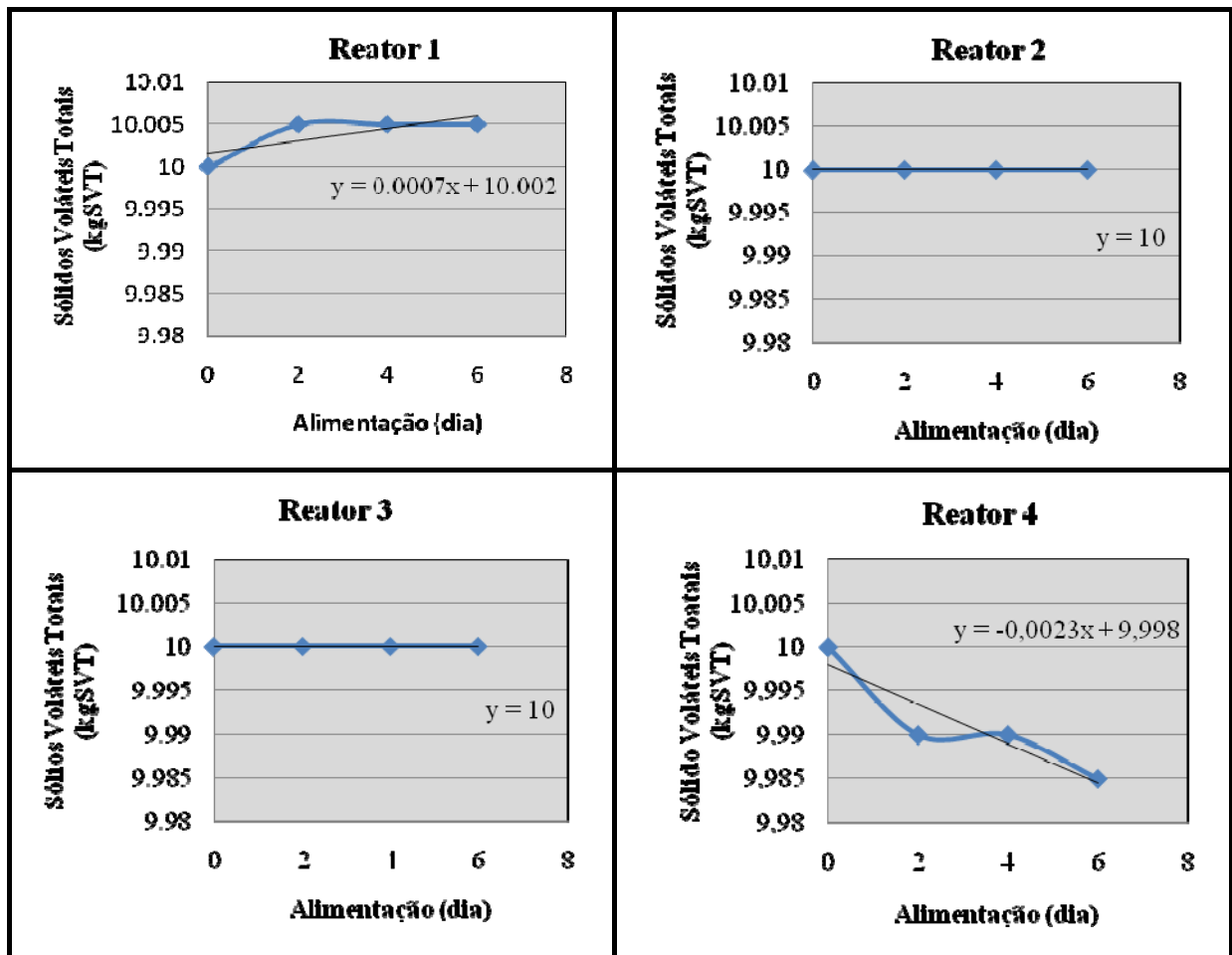
Já no segundo cenário, partindo de uma eficiência de 19 % eram alimentados em média 92 gSVT por alimentação. Assim foi estimado que  $92 * 0,19 = 17$  gSVT iriam ser digeridos. Houve uma redução da massa inicial de 10 para 9,980 kg, ou seja, diminuiu em 20 gSVT. Esse material convertido corresponde a 22 % do total que foi alimentado, concluindo-se que a eficiência do reator era 3 % a mais do que a estimada. Finalmente, quando a estimativa da eficiência era assertiva, ou seja, representava a capacidade metabólica real no reator, a tendência da massa era manter-se constante, como poder ser visto no 3º cenário.

Durante o período mostrado no exemplo da Figura 4.3, foi observada uma baixa taxa de produção de metano e, de energia em todas as unidades. Isso se deve, em parte, a redução da concentração de sólidos no reator e das menores cargas alimentadas, mas também ao mau desempenho dos reatores, que mesmo com as medidas conservadoras adotadas nessa fase a instabilidade operacional persistiu.

Como exemplo de cálculo, nos gráficos da Figura 4.4 é mostrado o comportamento da massa em decorrência das eficiências estimadas. O  $R_1$  foi o único que nesse período apresentou uma eficiência menor do que a estimada. Essa unidade apresentava pouco mais de 20 % de eficiência o que levava a uma alimentação com 93 gSVT. Porém, em três alimentações seguidas houve uma tendência de aumento de  $5/3 = 1,66$  gSVT em cada alimentação significando dizer que houve apenas a digestão de 17 dos 19 gSVT que deviam ser digeridos se a eficiência fosse realmente 20 %. Assim o reator ficou com 18 % de eficiência.

O  $R_2$  que tinha uma eficiência de 20 % era alimentado nesse tempo com uma carga de 92 gSVT, mas permaneceu com sua massa inicial constante, indicando que a sua capacidade de assimilação do material biodegradável era igual à eficiência estimada. Isso também ocorreu no  $R_3$  quando eram alimentados 94 gSVT em cada alimentação, permanecendo o reator com 21 % de eficiência. Isso era o esperado que acontecesse quando a estimativa da eficiência fosse assertiva.

No  $R_4$  a alimentação foi realizada com 95 gSVT a partir de uma eficiência de 22 %. Esta unidade mostrou uma tendência de diminuição de sua massa em  $15/3 = 5$  gSVT por alimentação. Deviam ter sido digeridos  $0,22 * 95 = 21$  gSVT. Mas foram, na verdade, digeridos  $21 + 5 = 26$  gSVT. Isso mostrou que 27 % do material alimentado eram metabolizados.



5.3 FIGURA 4.4 – Comportamento dos SVT na última sequência de operação do sistema.

#### 4.3.2 Alcalinidade total e ácidos graxos voláteis

Em todas as unidades o que pode ser observado é que a produção de AGV se manteve durante todo o período de monitoramento acima da alcalinidade, mesmo com a adição de alcalinizantes, propiciando um ambiente um tanto que impróprio para a produção de metano. Também em termos absolutos a concentração de AGV era elevada tendo sido observados valores na faixa de 100 a 600 meq/l (6 a 3,6 g/IHAc). (BARCELOS, 2009) cita que a produção de AGV em processos biológicos não deve ultrapassar os valores de 200 meq/L, cenário contrário ao encontrado nessa pesquisa.

A alcalinidade adicionada aos reatores era insuficiente para manter o pH perto do valor neutro. Então, para saber a necessidade de alcalinizante, eram feitas estimativas da demanda de alcalinidade necessária para assegurar um pH neutro no fim da alimentação. Como exemplo suponhamos uma carga aplicada de 125 gDQO/d em 9 L de líquido. Se toda

DQO fosse hidrolisada haveria a formação de 125 gHac/9L, ou seja, aproximadamente  $125/9 = 15$  gHac/l o que é  $15/60 = 0,25$  mol/l ou equivalente/l de ácido acético. Para neutralizar esta concentração há necessidade de 0,25 eq. de base, por exemplo, na forma de uréia. Como há 2 equivalentes por mol em uréia precisar-se-ia  $0,25/2 = 0,125$  mol uréia ou  $0,125*60 = 7,5$  g/l de uréia. Como uréia tem aproximadamente 50 % do seu peso como nitrogênio a adição de nitrogênio seria  $7,5/2 = 3,8$  gN/l. Neste ambiente as metanogênicas seriam fortemente inibidas por causa da alta concentração de amônia. De fato foi constatado que as metanogênicas praticamente pararam de funcionar. A alternativa de mudar para outro alcalinizante como carbonato de sódio também não deu resultados positivos. Diante do exposto acima foi mudado o procedimento operacional.

Havia basicamente duas alternativas para reduzir o impacto das bateladas de bagaço alimentado sobre o pH devido à fermentação ácida:

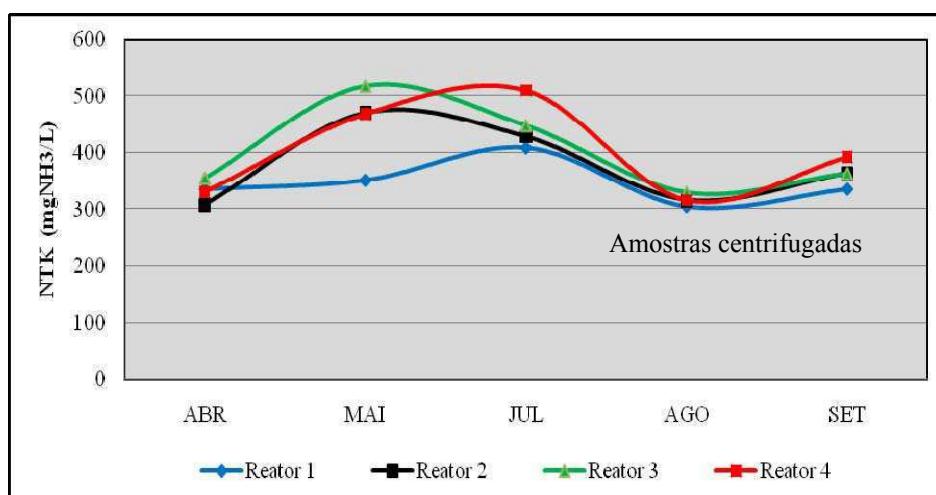
- (a) Diminuir a carga aplicada mediante a diminuição da fração de sólidos no reator ou aumentando-se o tempo de permanência dos sólidos no reator, isto é, reduzindo-se os descartes de torta digerida e, portanto a massa de bagaço alimentado.
- (b) Diminuir o intervalo entre duas alimentações, o que é equivalente a diminuir o tamanho da batelada alimentada e, portanto da concentração de ácidos que podem ser gerados.

Como diminuir a carga era equivalente a reduzir a massa de metano por unidade de volume de reator e por unidade de tempo, ou seja, reduzir a potência da energia que poderia ser gerada com o metano produzido optou-se pela segunda opção. Foi automatizado um reator com uma bomba que tinha uma potencia para bombear confiavelmente uma massa de 50 a 500 g de bagaço por dia, ou seja, 2 a 20 g/h de bagaço. A construção da unidade automática foi concluída, mas infelizmente não foi possível usá-la no tempo alocado para a investigação experimental.

#### **4.3.3 Nitrogênio total Kjeldhal - NTK**

É representado na Figura 4.5, o comportamento do NTK no líquido lixiviado dos reatores durante o período de monitoramento. Na Tabela 4.2 esses valores são mostrados com suas respectivas médias, valores máximos e mínimos.





**FIGURA 4.5** – Valores de NTK do lixiviado nos reatores R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub>.

A Figura 4.5 mostra os valores de NTK sempre superiores a 300 mg/L em todos os reatores, mesmo a amostra sendo centrifugada por 30 minutos como, no caso do mês de agosto e setembro. O menor valor encontrado foi no reator R<sub>1</sub>, com 305 mg/L e o maior, com 517 mg/L, foi encontrado no R<sub>3</sub>.

**TABELA 4.2** - Valores mensais de NTK no lixiviado dos reatores

Meses	R <sub>1</sub> (mg/L)	R <sub>2</sub> (mg/L)	R <sub>3</sub> (mg/L)	R <sub>4</sub> (mg/L)
<b>Abril</b>	336	308	356	330
<b>Mai</b>	352	470	517	468
<b>Junho</b>	354	457	502	504
<b>Julho</b>	409	428	448	510
<b>Agosto</b>	305	316	330	316
<b>Setembro</b>	336	364	364	392
<b>Média</b>	<b>349</b>	<b>391</b>	<b>420</b>	<b>420</b>

Quando as amostras foram centrifugadas os menores valores foram encontrados no R<sub>1</sub> (321 mg/L), e nos reatores R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> com 364 mg/L cada um. Pela Figura 4.5 pode-se concluir que existia disponibilidade de nitrogênio para as bactérias desenvolverem seu metabolismo. Esses valores encontrados, muito provavelmente, se devia a adição de uréia que era feita aos reatores na tentativa de manter o pH mais próximo do neutro

#### 4.3.4 Fósforo Total

Foram realizadas duas análises de fósforo total do lixiviado do reator; uma sem e outra com centrifugação. A amostragem realizada no mês de julho foi sem centrifugação e no mês de outubro foi com centrifugação de 30 minutos.

**TABELA 4.3** – Valores de Fósforo Total nos reatores

<b>Reator</b>	<b>Julho</b>	<b>Outubro</b>
-	(mg/L)	(mg/L)
<b>R<sub>1</sub></b>	139	51
<b>R<sub>2</sub></b>	140	46
<b>R<sub>3</sub></b>	143	72
<b>R<sub>4</sub></b>	148	92

As maiores quantidades de fósforo total foram encontradas no R<sub>4</sub>, que tinha a recirculação de lodo. Essa recirculação, além de aumentar a população bacteriana no reator, funcionava como uma fonte extra de nutrientes. Observa-se pela Tabela 4.3, que em todas as unidades existiam boa disponibilidade desse macronutriente.

#### 4.3.5 DQO no lixiviado nos reatores

Em todo o período da fase II houve uma concentração muito elevada da DQO no líquido descartado de todos os reatores, tendo-se observado valores na faixa de 40 a 70 g/l. Esta concentração elevada deve ser atribuída a hidrólise de material orgânico sem que fosse acompanhado por fermentação metanogênica.

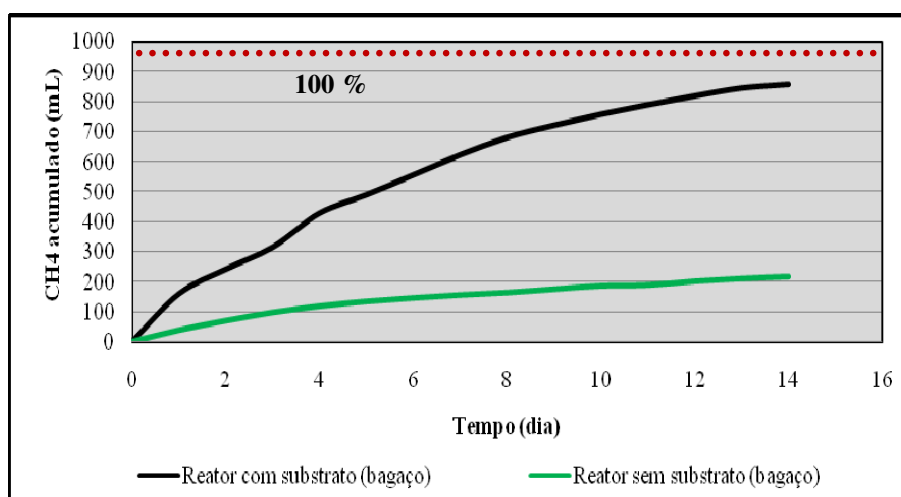
#### 4.3.6 Teste da biodegradabilidade do bagaço

A biodegradabilidade do bagaço de cana foi determinada através da produção de metano em reatores (frascos de soro) anaeróbios de 0,5 L, contendo lodo anaeróbio industrial e sobre condições controladas de temperatura (38 °C) e nutrientes. Esse teste foi explicado no capítulo 3, seção 3.5.1.

Para se determinar a influência do processo endógeno sobre a produção de metano, foram inoculados reatores apenas com lodo (reator testemunho). Na Figura 4.6 pode ser observada a produção acumulada de gás nos reatores.

O teste era encerrado quando a produção de metano ficasse constante, isso foi observado com 14 dias de duração quando a produção de metano já se mostrou praticamente constante. No décimo terceiro dia já foi ser visto uma diminuição substancial na produção dos reatores, tanto com substrato (bagaço) quanto nos que continham apenas lodo.

Na Figura 4.6 é apresentada a produção acumulada de metano pelo qual foi determinada a biodegradabilidade do bagaço.



**FIGURA 4.6** – Produção acumulada de metano no teste de biodegradabilidade do bagaço explodido.

Como a produção acumulada de metano no reator com substrato foi de 0,859 L de metano e no reator apenas com lodo foi de 0,219 L, tem-se uma produção líquida (sem influencia da endogenia) de 0,640 L. Foi adicionado uma DQO correspondente a uma produção teórica de 0,988 L de metano, o que levou a uma biodegradabilidade do bagaço de 40 a 70 % e de 20 a 50 % para as tortas dos reatores.

#### 4.3.9 Teste de evaporação da torta descartada nos reatores

Secar as tortas descartadas dos reatores foi mais uma alternativa para a geração de energia, que fosse através de sua queima em caldeiras como é feito nas usinas, ou pela aplicação de pirólise por exemplo.

Para transformação da energia química do bagaço em energia elétrica aplicando processos térmicos, é necessário que se remova a água tão completamente quanto possível. O leito de secagem é uma alternativa para se produzir uma torta de umidade muito baixa.

Para a pesquisa da evaporação de umidade da torta descartada nos reatores foram utilizadas duas configurações de leito de secagem natural; leito com secagem ao ar livre, e leito com cobertura. Utilizaram-se pequenos modelos de leitos que permitiam observar a evaporação mediante pesagem para estabelecer a perda de peso com o tempo.

Estes leitos foram carregados com tortas que tinham umidade inicial de aproximadamente 78 % e com diferentes valores de carga de sólidos aplicadas. Portanto foram formadas diferentes alturas de camadas de torta nos leitos. Os dados iniciais do experimento se encontram na Tabela 4.4.

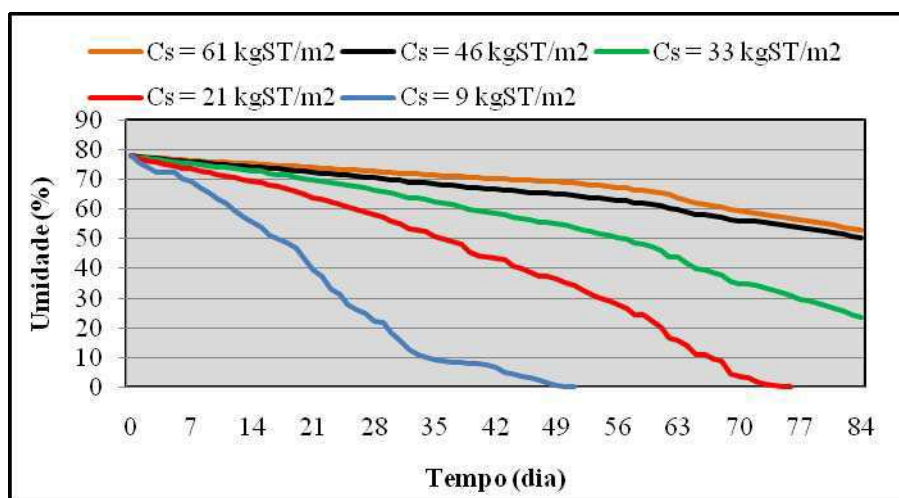
Foi utilizada a mesma torta para as duas configurações, apresentando um teor de sólidos de 22 %. Com esse teor de sólidos o processo de percolação já não ocorria mais de modo que a perda de massa foi atribuída exclusivamente à evaporação.

**TABELA 4.4** – Dados iniciais dos dois modelos de leito de secagem.

Parâmetro	Leito coberto					Leito descoberto				
	CX <sub>1</sub>	CX <sub>2</sub>	CX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>	CX <sub>5</sub>	CX <sub>1</sub>	CX <sub>2</sub>	CX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>	CX <sub>5</sub>
<b>Carga aplicada (kgST/m<sup>2</sup>)</b>	9	21	33	46	61	9	21	33	46	61
<b>Umidade (%)</b>	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
<b>Área do leito (m<sup>2</sup>)</b>	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057
<b>Altura do leito (cm)</b>	5	12,5	20	27,5	35	5	12,5	20	27,5	35
<b>Sólidos totais (kgST)</b>	0,500	1,200	1,900	2,600	3,500	0,500	1,200	1,900	2,600	3,500

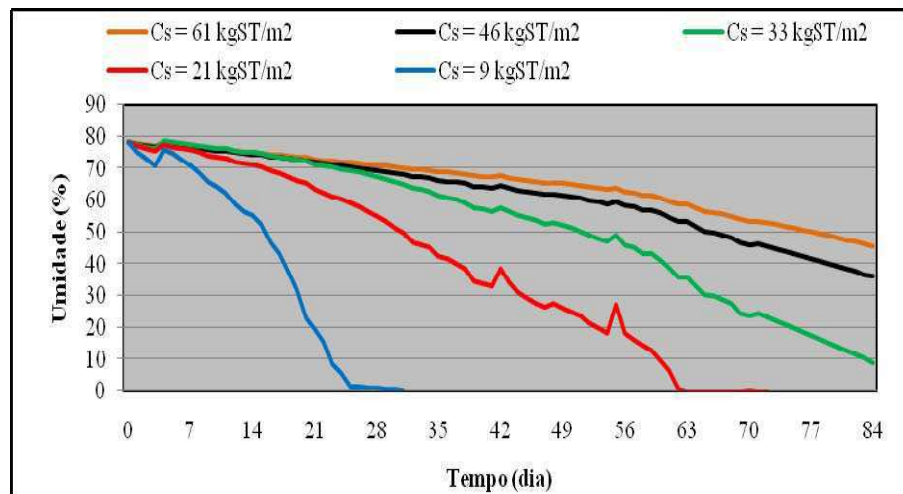
### Determinação da umidade

Na Figura 4.7 é mostrada a redução da umidade residual no leito com cobertura de plástico. Os resultados foram obtidos através da pesagem diária das caixas supondo que a perda se devia unicamente à evaporação. Os dados mostram que durante o período do experimento para taxas de aplicação de sólidos de 9 e 61 kgST/m<sup>2</sup> houve uma redução da umidade de 78 % para 0 e 53 %, respectivamente no leito coberto. De forma geral nesse leito a perda de umidade aconteceu de forma muito lenta. Isso aumentou substancialmente o tempo necessário para se conseguir uma umidade de, por exemplo, 20 % que é a umidade onde se recupera 60 % do poder calorífico do bagaço. Isso foi conseguido apenas com as cargas de 9 e 21 kgST/m<sup>2</sup>.



**FIGURA 4.7** – Perda de umidade no período de evaporação no leito coberto.

Na Figura 4.8 pode ser observada a redução da umidade no leito de configuração descoberta. O decaimento da umidade foi de 78 para 0 %, no caso da carga aplicada ( $C_s$ ) de 9 kgST/m<sup>2</sup> e para 45 % quando  $C_s$  foi 61 kgST/m<sup>2</sup>. Mesmo com umidade zero a carga de 9 kgST/m<sup>2</sup> apresenta uma produtividade baixa porque o tempo necessário é relativamente longo.



**FIGURA 4.8** – Perda de umidade no período de evaporação no leito descoberto.

No leito descoberto para a  $C_s$  de 9 kgST/m<sup>2</sup> o tempo necessário para a umidade chegar a zero foi necessário trinta e um dias, já no leito coberto foram necessários cinquenta dias, dezenove dias a mais que o descoberto. A cobertura de plástico, se por um lado protegeu das precipitações, certamente influenciou negativamente na intensidade da incidência dos raios solares e na recirculação do vento que fazia a renovação da camada de vapor de água sobre os leitos.

Apesar da influência das chuvas, que se apresentaram de modo atípico para a região do estudo para o período de monitoramento, todas as tortas do leito descoberto atingiram umidades mais baixas que o leito coberto praticamente para um mesmo intervalo de tempo.

Os resultados de umidade apresentados foram calculados partindo do princípio que os sólidos totais não variaram sua massa durante a evaporação. Com a pesagem diária dos leitos, a umidade no final de cada dia foi determinada pelas Equações (4.2) e (4.3).

$$M_{seca} = M_{total} * (1-U) \quad (4.2)$$

Sendo que:

U: Umidade determina analiticamente na inoculação do teste (%)

$M_{total}$ : Massa total (kg)

$$u = (1 - (M_{seca} / M_{total})) * 100 \quad (4.3)$$

Onde:

u: Umidade calculada diariamente (%)

$M_{seca}$ : Massa seca (kgST)

Supõe-se que os sólidos secos permaneceram constantes durante a secagem e, portanto igual ao valor inicialmente determinado. Esta suposição foi confirmada com a pesagem dos sólidos secos no fim da investigação.

#### **Determinação da taxa de evaporação relativa nos leitos**

No leito com torta a evaporação da água se processava, principalmente, através das forças de capilaridade. Quanto maior a carga aplicada, maior a altura da camada e maior o percurso que a água tinha que percorrer para evaporar. Na medida em que a evaporação progredia e a umidade residual diminuía, foi se formando uma camada superficial seca e dura que a água tinha de atravessar para poder evaporar. Isto se tornou progressivamente mais difícil. Desse modo esperava-se uma taxa de evaporação menor em leitos com torta do que em leitos compatíveis com água e, que a diferença se tornasse maior na medida em que a carga de sólidos aumentasse e a umidade residual diminuísse. Para verificar esta suposição experimentalmente, foi determinada a razão entre a taxa de evaporação nos leitos e a taxa de evaporação de água livre em função da umidade residual para diferentes cargas de sólidos. Essa relação para leitos cobertos é apresentada nos gráficos da Figura 4.10.

A partir do peso das tortas em função do tempo, pode-se calcular o quanto de água evaporou em um determinado período e sabendo a área pode-se então calcular a taxa de evaporação, ou seja, a massa evaporada por unidade de área de leito e por unidade de tempo. Este valor foi comparado com a taxa de evaporação de uma superfície livre, de água limpa, podendo-se então estabelecer a taxa relativa de evaporação em um leito de secagem como a razão entre a taxa medida no leito e em uma unidade com superfície de água limpa. Esta taxa relativa foi determinada em função da carga de sólidos aplicada e da umidade residual.

Pelo que pode ser visto na Figura 4.10, o efeito da carga de sólidos foi limitado. Todos os leitos apresentaram as mesmas características: a uma umidade elevada, como 70 % a taxa de evaporação foi em torno de 30 % da taxa de água livre e este valor se reduziu mais ou menos linearmente com a diminuição da umidade residual até chegar a 10 % para umidade residual de 0 %. Quanto mais diminui o volume de água nos leitos mais difícil e lenta ficou a evaporação da água restante.

Ao atingirem uma evaporação relativa em torno de 30 %, foi verificada uma redução da mesma, quase que perfeitamente linear a partir da umidade de 70 %. A exceção foi a  $Cx_4$  com  $46 \text{ kgST/m}^2$ , onde a linearidade começou aos 60 %, fato esse que pode ter sido devido a posição da caixa que pegava sombra da  $Cx_5$  ( $C_s = 61 \text{ kgST/m}^2$ ) durante a tarde ou devido a influência da cobertura.

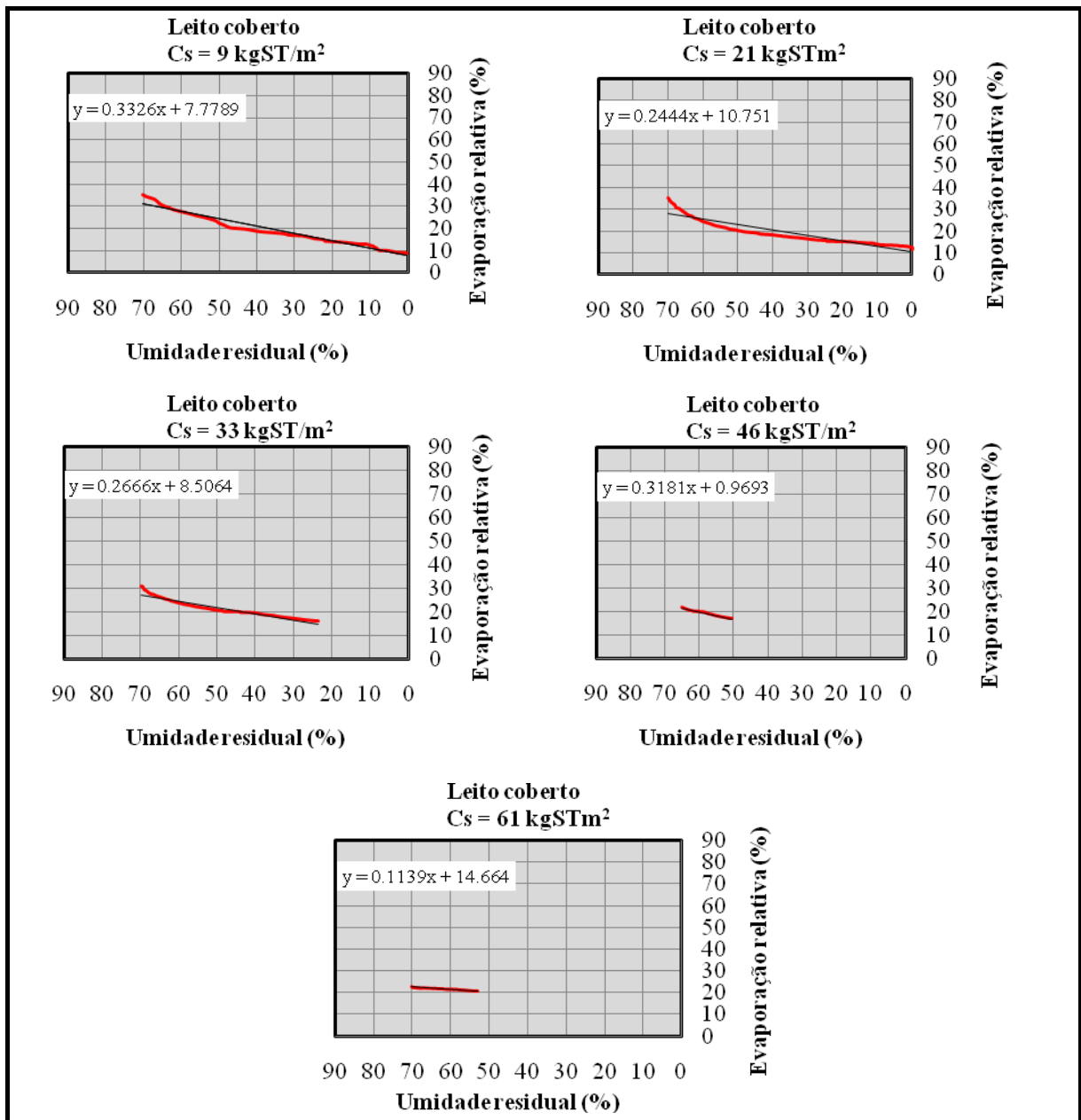
Pelo exposto ainda na Figura 4.10 verifica-se que a taxa de sólidos aplicados ( $C_s$ ) não teve influência direta no processo de evaporação, deixando a produtividade do leito somente como função da umidade residual requerida. Isto deve ter ocorrido provavelmente devido a forma física em que a torta seca se apresentava depois de ter sua umidade reduzida abaixo de 70 %.

A Figura 4.9 mostra uma foto da torta do leito. Diferentemente de lodo (onde se forma um fluido até rachar em pedaços de sólidos a uma umidade de aproximadamente 50 %) na torta de bagaço há uma clara formação de grumos de 1 a 3 cm de diâmetro que não formaram uma fase contínua. Havia interstícios com ar para onde a água da torta podia migrar e assim evaporar. Desta maneira a taxa de evaporação se tornou de fato independente da carga de sólidos aplicada porque a taxa de evaporação em tais tortas não dependia mais da altura, como é o caso quando se seca lodo sanitário.



**FIGURA 4.9** - Fotografia da forma granulométrica da torta.





**FIGURA 4.10** – Evaporação relativa do leito coberto em função da umidade residual.

Pelo exposto acima pode se aproximar a taxa relativa de evaporação de água dos leitos de secagem de torta de bagaço ( $R_{Lc}$ ) em leitos cobertos como: Equação 4.4.

$$R_{Lc} = 0,3 * U_e + 10 \quad (4.4)$$

Onde:

$R_{Lc}$ : Evaporação relativa no leito (%)

$U_e$ : Umidade residual desejada (%)

Com a variação da massa em cada caixa do leito coberto foi determinada a umidade residual e a taxa acumulativa de evaporação no leito e no experimento apenas com água. Assim a taxa relativa de evaporação no leito foi determinada como a relação entre o que evaporou no leito com torta e no experimento só com água. Isso pode ser visto na Tabela 4.5.

**TABELA 4.5** – Procedimento para calcular a taxa relativa de evaporação em função do tempo para o leito coberto com uma carga de sólidos aplicada de 33 kgST/m<sup>2</sup> e uma área de 0,057 m<sup>2</sup>.

Tempo (dia)	Massa de torta (kg)	Umidade (%)	Evaporação acumulada (mm)		Taxa relativa (%)
			Leito	Água	
0	8,694	78	0	0	0
1	8,420	77,37	4,81	6,21	77,37
2	8,294	77,02	7,02	9,07	77,33
3	8,180	76,70	9,02	14,58	61,83
4	8,044	76,31	11,40	18,61	61,28
5	7,950	76,03	13,05	23,12	56,45
6	7,824	75,64	15,26	29,96	50,94
7	7,734	75,36	16,84	33,48	50,30
8	7,598	74,92	19,23	40,15	47,89
9	7,498	74,85	20,98	47,82	43,88

Pela Equação 4.4 (que é uma generalização da Tabela 4.5) foi possível fazer uma boa estimativa do tempo necessário de evaporação para se chegar a uma determinada umidade residual desejada em qualquer região. Para isso bastava saber apenas a taxa de evaporação da água na região de estudo. Por exemplo, pela Equação 4.4, para uma umidade residual de 40 % a taxa relativa de evaporação foi de 22 %. Na região de estudo (Campina Grande-PB) a taxa média de evaporação da água é de 6 mm/d, então a taxa média de evaporação no leito foi de  $0,22 * 6 = 1,34$  mm/d. No exemplo, a carga aplicada foi de 33 kgST/m<sup>2</sup> e a  $U_i$  foi de 78 %, então a camada inicial de água no leito foi de  $(0,78 * 33)/(1 - 0,78) = 117$  L/m<sup>2</sup>. Fazendo a conversão, a camada inicial de água foi de 117 mm. Como a umidade residual, no caso, foi de

40 % então a camada final de água no leito foi de  $(0,4 * 33)/(1 - 0,4) = 22$  mm. Assim existia a necessidade de evaporar  $117 - 22 = 95$  mm, como a evaporação estimada para o leito foi de 1,34 mm/d, então foram necessários aproximadamente  $95/1,34 = 71$  d.

Pelo exemplo acima, com a taxa relativa de evaporação determinada e com a umidade inicial e residual desejada, o tempo de evaporação ( $T_3$ ) necessário foi encontrado através da Equação 4.5, levando em conta os fatores e parâmetros que exercem influência no maior ou menor tempo de secagem. Assim é mostrada a seguir uma sequência de cálculos que foram seguidos para se chegar a  $T_3$ .

Primeiro foi determinada analiticamente a umidade inicial (78 %) com a qual foi possível determinar a massa de sólidos em cada leito (Equação 4.2) e a carga de sólidos aplicados. A  $C_s$  foi encontrada a partir das massas de sólidos que foram aplicadas por unidade de área como, por exemplo:  $1,9 \text{ kgST}/0,057 \text{ m}^2 = 33 \text{ kgST}/\text{m}^2$ . Sabendo os sólidos aplicados (que não variam com a evaporação) a umidade residual foi encontrada pela Equação 4.3 a partir da perda de água nos leitos mensurada através de pesagens diárias. Com essa perda de massa foi possível também encontrar a taxa relativa de evaporação nos leitos. Assim fazendo-se uma relação de todos esses parâmetros,  $T_3$  foi determinado por meio da Equação 4.5. Esta equação se aplicou aos dois modelos de leitos com a diferença da utilização do  $R_{\text{leito}}$  de cada modelo.

$$T_3 = ((U_i/(1-U_i) - (U_e/1- U_e)) * (C_s/R_{Lc})) \quad (4.5)$$

Onde:

$T_3$ : Tempo de evaporação (dia)

$U_e$ : Umidade residual desejada (%)

$U_i$ : Umidade inicial (%)

$C_s$ : Carga de sólidos aplicada ( $\text{kgST}/\text{m}^2$ )

No leito descoberto a incidência dos raios solares e a ação dos ventos são mais atuantes o que fez ter-se uma redução da umidade mais rápida e conseqüentemente uma maior produtividade. O decaimento da umidade e da taxa relativa de evaporação do leito descoberto pode ser observado na Figura 4.11.

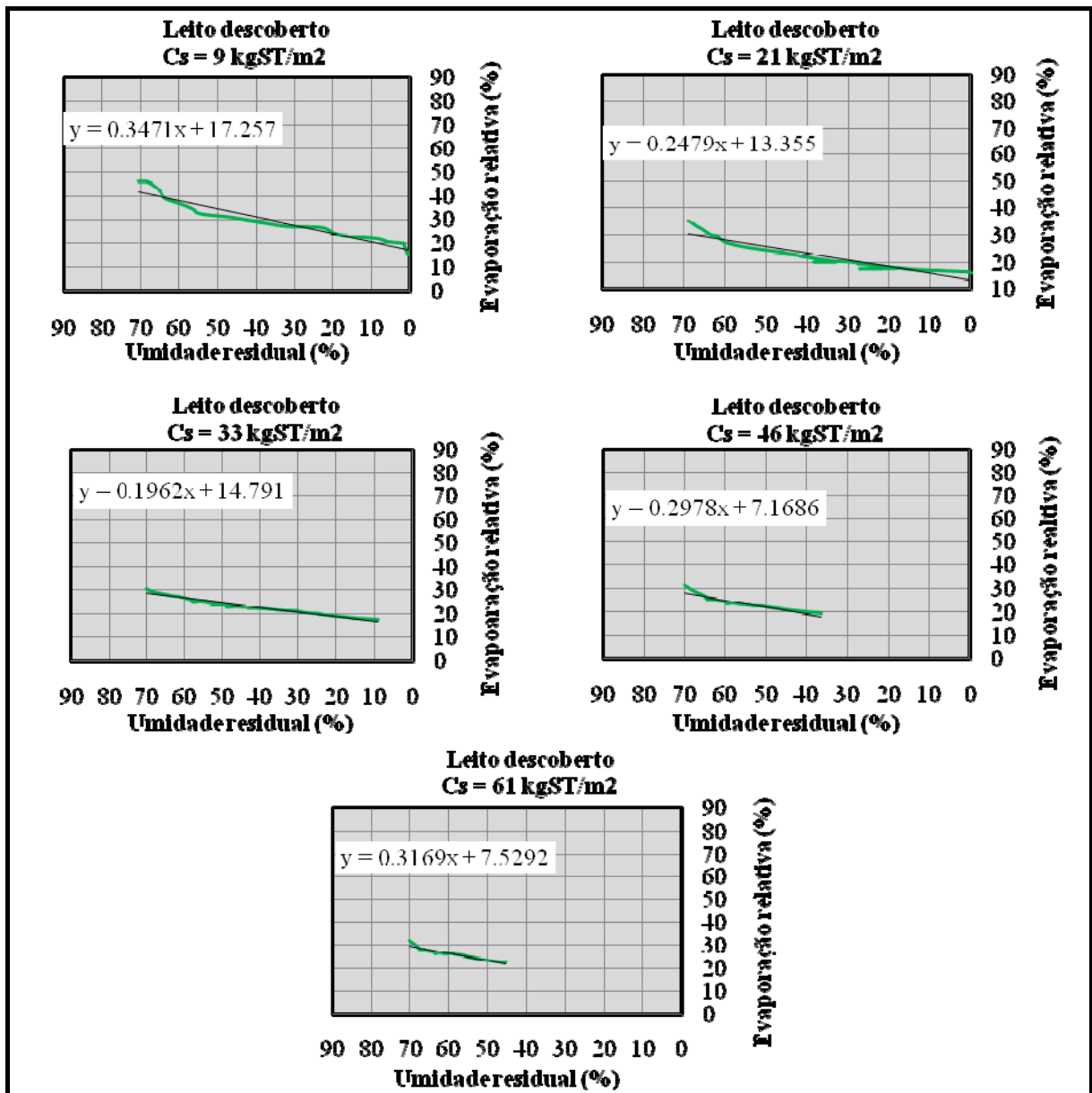


FIGURA 4.11 – Evaporação relativa do leito descoberto em função da umidade residual.

Pelo exposto na Figura 4.11 pode se aproximar a taxa relativa de evaporação de água dos leitos de secagem de torta de bagaço ( $R_{Ld}$ ) em leitos descobertos como auxílio da Equação 4.6:

$$R_{Ld} = 0,3 * U_i + 12 \quad (4.6)$$

Onde:

$R_{Ld}$ : Taxa relativa de evaporação no leito descoberto (%)

O Leito descoberto apresentou uma maior facilidade de evaporação da água no leito e conseqüentemente uma maior produtividade. Isso pode ser visto na Figura 4.11.

#### **Determinação da produtividade dos leitos**

A produtividade é a razão entre a carga de sólidos aplicada e o tempo total de um ciclo. O ciclo total é dividido em  $T_1$ , período de preparação dos leitos,  $T_2$ , período de percolação,  $T_3$ , tempo de secagem e  $T_4$ , tempo para coleta do lodo desidratado. O  $T_2$  foi considerado zero, pois a torta não apresentava percolação de líquido.  $T_1$  e  $T_4$  juntos foram tomados como 2 dias. Assim a produtividade foi calculada como:

$$P = C_s / (T_3 + 2) \quad (4.7)$$

Onde:

P: Produtividade do leito ( $\text{kgST}/\text{m}^2/\text{d}$ )

A Equação 4.7 foi utilizada para determinação das produtividades de ambos os modelos de leitos. Nas Figuras 4.12 e 4.13 pode ser observado que quanto menor a umidade residual, menor foi a produtividade, devido o aumento no tempo de secagem necessário.

O maior valor de produtividade ( $1,08 \text{ kgST}/\text{m}^2/\text{d}$ ) encontrado no leito coberto foi obtido aplicando-se  $61 \text{ kgST}/\text{m}^2$  e atingiu-se uma umidade residual de 70 %. Porém essa umidade ainda era muito alta. Quando foi alcançado uma umidade residual de 50 %, a produtividade diminuiu para  $0,49 \text{ kgST}/\text{m}^2/\text{d}$ . Com umidade residual de 10 %, a produtividade foi de  $0,20 \text{ kgST}/\text{m}^2/\text{d}$ . Isso mostra que com 50 % de umidade a produtividade é mais do que o dobro da produtividade encontrada com 10 % de umidade. A produtividade do leito coberto é apresentada na Figura 4.12

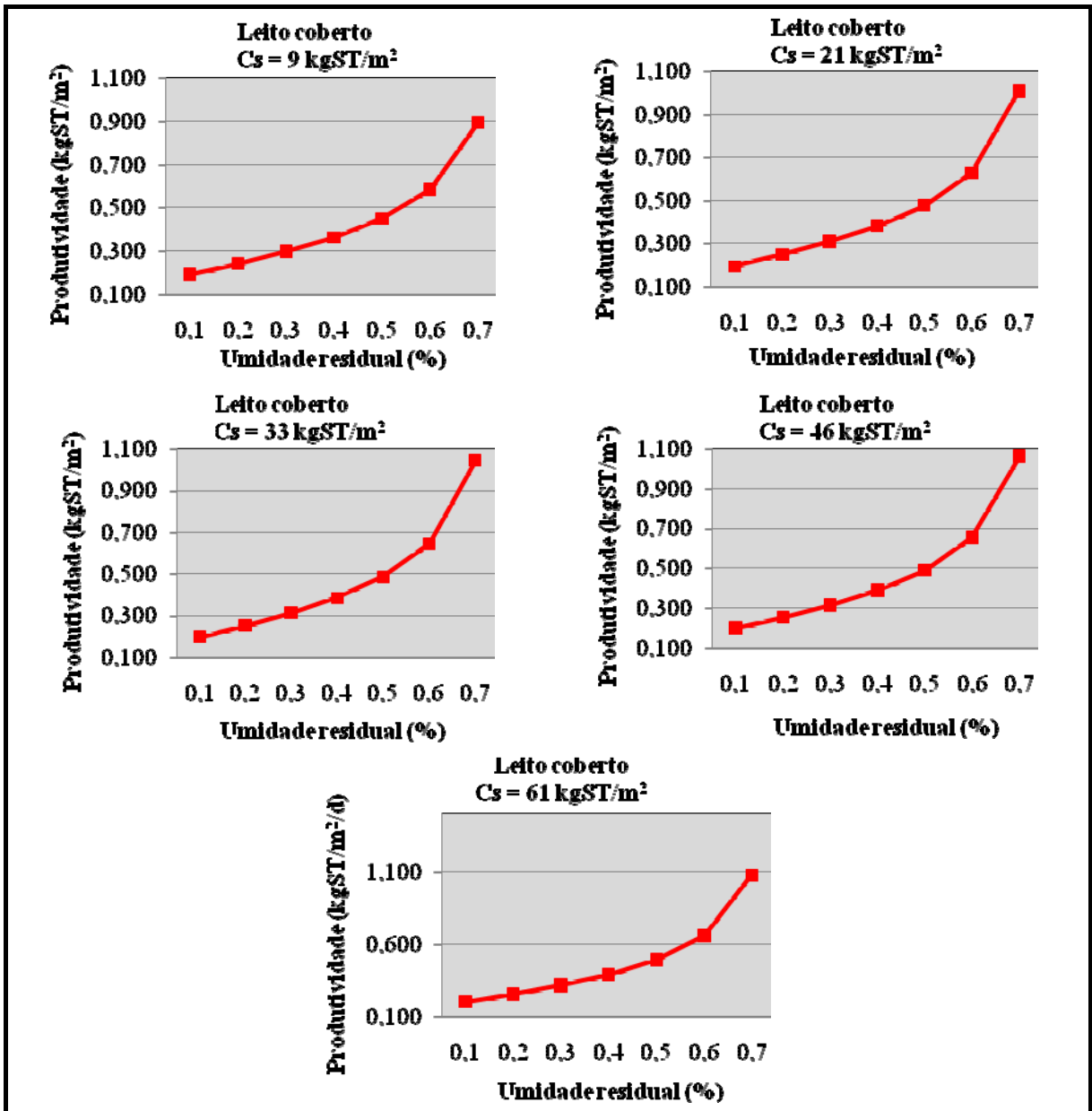


FIGURA 4.12 – Produtividade do leito de secagem coberto.

A Figura 4.13, mostra que a carga aplicada tem uma influência muito pouca na produtividade do leito. Porém, mesmo para a menor carga aplicada no modelo descoberto, a produtividade ainda foi maior do que a maior carga aplicada no leito coberto para uma mesma umidade residual, mostrando que a metodologia com cobertura de plástico, apesar da proteção contra precipitações, não induziu a maiores produtividades.

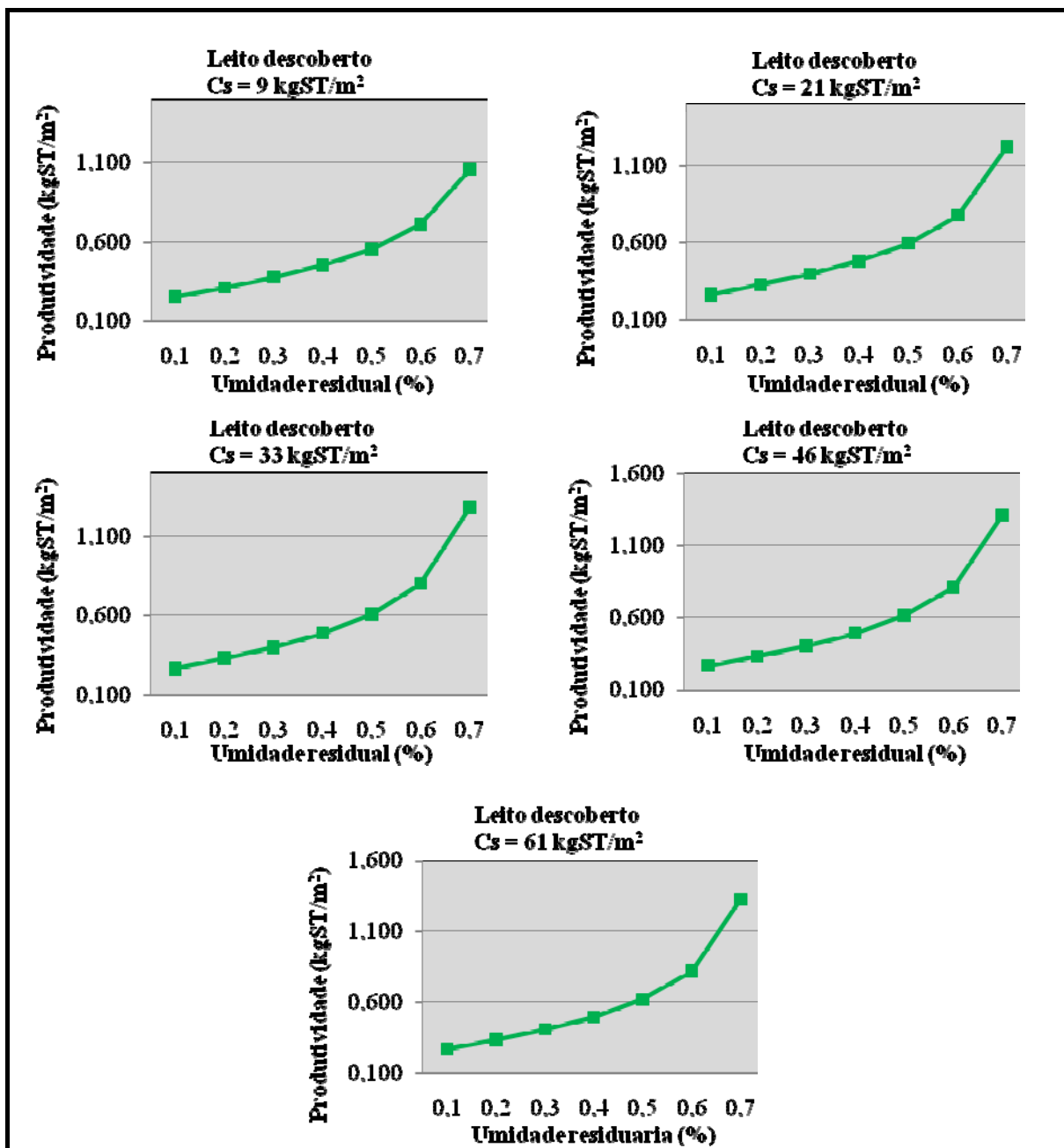


FIGURA 4.13 – Produtividade do leito de secagem descoberto.

A melhor produtividade, de  $1,3 \text{ kgST/m}^2/\text{d}$ , foi encontrada no leito descoberto com uma carga aplicada de  $61 \text{ kgST/m}^2$  quando a umidade residual foi de 70 %. Porém, essa umidade residual não seria aceitável na prática, uma vez que inviabilizaria o transporte da torta, já que praticamente  $1/3$  da torta eram sólidos e  $2/3$  era água.

Uma usina sucroalcooleira de médio porte produz em média 800 toneladas de bagaço por dia com uma umidade de 50 %, o que corresponde  $400 \text{ tST/d}$ . Para reduzir essa umidade para 20 % aplicando uma carga de  $61 \text{ kgST/m}^2$ , com a produtividade do leito sendo de  $0,330 \text{ kgST/m}^2/\text{d}$ , seria necessária uma área muito grande como se mostra: Se em cada  $\text{m}^2$  podem

ser desidratados 0,330 kgST/d, então 0,330 tST/d podiam ser processados em 1000 m<sup>2</sup>. Então para uma produção de 400 t/d seriam necessários 120 ha. Se esse mesmo cálculo fosse feito para o leito de secagem coberto com a mesma carga e mesma umidade residual, seriam necessários 157 hectares para processar a mesma produção de 400 tST, ou seja, 37 ha a mais.

Isso mostra que mesmo em leitos descobertos, onde a produtividade foi um pouco maior, seriam necessárias áreas muito grandes para atender a geração de bagaço das usinas.



## 6 CONCLUSÕES

- A pesquisa foi realizada em duas fases. Na primeira fase foram operados três reatores unitários para avaliar a hidrólise e digestão anaeróbia do material orgânico em bagaço para a produção de biogás em reatores unitários operados em regime de bateladas sequenciais. Mostrou-se que a produção de biogás a partir do bagaço de cana é possível e, que mecanismos como o uso de uma população bacteriana mais específica e/ou mais adaptada a materiais lignocelulósicos, bem como a adição de enzimas para melhorar a hidrólise do material, podem proporcionar maiores taxas de produção de biogás.
- Avaliou-se a eficácia de se adicionar enzimas industriais ao bagaço para acelerar a hidrólise do material orgânico, na fase I, através da operação do reator R<sub>3</sub>. A adição de enzimas aumentou a eficiência de maneira significativa. Isso mostra que o uso de enzimas tem o potencial de melhorar substancialmente o processo de hidrólise e conseqüentemente a digestão do bagaço, desde que existam condições favoráveis também para as metanogênicas.
- Uma das maiores dificuldades que se encontrou na operação dos reatores foi manter um pH constante e dentro da faixa ideal para metanogênese.
- Durante a primeira fase do trabalho no primeiro dos três reatores (o de controle) não foram aplicadas enzimas. A sua eficiência de transformação do material orgânico em metano aumentou gradativamente, chegando a 20 a 40 % depois de 146 dias de operação. Esse reator mostrou que com a adaptação do lodo ao substrato a conversão do material orgânico em metano é possível, porém em percentuais não tão elevados. Assim como nos demais reatores, ao fim do monitoramento, parâmetros como pH já apresentavam valores mais estáveis e próximo do neutro, mostrando maior equilíbrio entre as fases da digestão anaeróbia.
- No segundo reator usou-se rúmen da pança de boi. Sua eficiência foi de 20 a 50 % no fim do mesmo período de operação. O rúmen mostrou maior adaptação às fibras do bagaço do que o lodo industrial, apresentando maiores valores de eficiência.
- No terceiro reator se aplicou enzimas industriais, sendo obtida maior eficiência da digestão do material orgânico. As enzimas melhoraram a sacarificação da celulose e das hemiceluloses, deixando o material mais prontamente disponível.

- Na segunda fase utilizaram-se mecanismos como a recirculação de lodo para o reator, alimentação com material hidrolisado enzimaticamente, mas essas mudanças não foram o suficiente para ocasionar maiores valores de conversão do material em metano, não mostrando, entre si, diferenças significativas no seu desempenho.
- Para desidratação da torta descartada nos reatores avaliou-se a viabilidade de se usar leitos de secagem natural. Os resultados experimentais mostraram que a área necessária para a secagem eficiente de torta seria muito grande e que, por exemplo: para secagem de 400 t ST/d, que é a produção de bagaço de uma usina de médio porte (5000 t<sub>c</sub>/d na safra) seriam necessário uma área de 120 hectares para reduzir uma umidade de 80 % para 20 %, isso considerando a produtividade de 0,330 kgST/m<sup>2</sup>/d encontrada no leito descoberto para uma carga aplicada de 61 kgST/m<sup>2</sup>. Mostrou-se que cobrir o leito não diminuiria a área necessária. Conclui-se que o leito de secagem não constitui uma alternativa realista para secagem da torta.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### • CAPÍTULO 6

#### • 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR FILHO, J. M. M. – **Análise enzimática de fungos lignocelulolíticos cultivados em vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar.** Piracicaba, 2008, 80p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – USP - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2008 Piracicaba-SP.
- AGUIAR, C. M. – **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulase produzida pelo fungo *Aspergillus niger*.** Toledo – PR, 2010. 118p. Dissertação (Mestrado). UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – PR. 2010.
- BARCELOS, B. R. - **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos.** Distrito Federal – DF. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. UnB – DF. 2009.
- CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. - **Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.** Revista Analítica. Dezembro 2009. Nº44. Disponível In: [www.revistaanalytica.com.br/](http://www.revistaanalytica.com.br/). Acessado em 04 de dezembro de 2010.
- CARNEIRO, P.
- E. - **Efeitos da adição de lodo ao inoculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.** São Carlos – SP. 2005. 135p. Dissertação (Mestrado). USP - Universidade de São Paulo – SP. 2005.
- CHERNICHARO, C. A. L. - **Reatores anaeróbios: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** DESA/UFMG. Belo Horizonte – MG, v.5, 1997.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento Acompanhamento da Safra Brasileira: cana-de-açúcar. Segundo levantamento, agosto de 2010 – Brasília.
- COPERSUCAR – Cooperativa de Produtos de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo. Disponível em: [www.copersucar.com.br](http://www.copersucar.com.br). Acessado In: 20/10/2010.

- DE BAERE, L. – **Anaerobic digestion of solid waste. Stat-od-Arte.** In: II Int. Sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. Vol. 1, p 290 – 299. 1999.
- DUARTE, H. C. – **Hidrólise de bagaço de cana com ácido clorídrico concentrado.** Campinas – SP. 1989, 127p. Tese (Doutorado). UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. 1989.
- FASANELA, C. C. - **Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium sp.* em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente.** Piracicaba, 2008. 80p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – USP – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2008. Piracicaba-SP.
- FEDERIZZI, M. – **Potencialidade do uso de resíduos lignocelulósicos da bananicultura como substrato de fermentação do processo de metanização.** Joinville – SC. 2008. 111p. Dissertação (Mestrado). Universidade da Região de Joinville- UNIVILLE – SC. 2008.
- FIGUEIREDO, F. A. B. - **Pirolise e gaseificação de casca de castanha de caju: Avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos.** Campinas – SP. 2009. 114p. Tese (Doutorado). Unicamp – Universidade Estadual de Campinas – SP. 2009.
- GOMEZ, E. O.; ROCHA, J. D.; PÉREZ J. M. M.; PÉREZ, L. E. B. - **Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bioóleo.** In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. - **Biomassa para energia.** Campinas - SP, 2008.1ª Ed. P 353 - 415. Editora da Unicamp.
- GRAF, A.; KOEHLER, T. - **Oregon cellulose-ethanol study. An evaluation of the potential for ethanol production in Oregon using cellulose-based feedstocks.** Oregon Office of Energy. Salem OR USA, 36p. 2000.
- HORIUCHI, J.; SHIMIZU, T.; TODA, K.; KANNO, T.; KOBAYASHI, M. – **Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control.** Bioresource Technology. P 209-213. 2002.
- JIMÉNEZ, S. C. - **Fraccionamiento integral de vegetales no alimentarios para la obtención de pasta celulósica y subproductos.** Huelva-Espanha. 2009. 127p. Tese (Doutorado). Universidade de Huelva- Huelva -Espanha.

- KUMAR, P.; BARRETT D, M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE P. - **Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production.** Industrial & Engineering Chemistry Research is published by the American Chemical Society. 1155 Sixteenth Street N.W., Washington. Article ASAP • DOI: 10.1021/ie801542g. 1999.
- LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. - **Biomassa para energia.** Campinas - SP, 2008.1ª Ed. P 333-350. Editora da Unicamp. 2008.
- MACHADO, D. S. – **Seleção de fungos capazes de hidrolisar bagaço de cana pré-tratado.** Piracicaba, 2009, 92p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – USP. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2009. Piracicaba-SP.
- MACIEL. G. M. – **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de xilanases por fermentação no estado sólido utilizando bagaço de cana-de-açúcar e farelo de soja.** Curitiba – PR, 2006, 146p. Dissertação (Mestrado). UFPR – Universidade Federal do Paraná. 2006.
- MCKENDRY, P. - **Energy production from biomass (part 2): conversion technologies.** Bioresource Technology. 47–54p. 2002.
- NASCIMENTO, R. A. A. – **Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas.** Lorena – SP, 2007, 133p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo – USP. Escola de Engenharia de Lorena –. 2007.
- NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINE, F. W. G. - **Água ardente.** Botucatu – SP, 2005, 71p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Faculdade de Ciências Agrônomicas. Botucatu. 2005.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. – **Hidrolise enzimática de biomassa.** Química Nova, vol. 33, nº 7, 1549-1558. 2010.
- ÖNNERUD, H.; ZHANG, L.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. – **Polymerization of monolignols by redox shuttle-mediated enzymatic oxidation.** The Plant Cell, Rockville, vol. 14, 2002.

- OVEREND R. P.; CHORNET, E. - **Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 321(1561):523-36. 1987.
- PAULA. M. P. – **Hidrólise enzimática de poupa de sisal: características do processo heterogêneo e estudos das reações correlatas**. São Carlos – SP, 2009, 143p. Dissertação (Mestrado). USP – Universidade de São Paulo. 2009.
- PIETROBON, V. C. - **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. Piracicaba, 2008, 67p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – USP - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba-SP, 2008.
- PITARELO, A. P. – **Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento e hidrólise enzimática**. Curitiba, 2007. 142p. Dissertação (Mestrado). UFPR – Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR. 2007.
- QUIRINO, W. F. - **Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos** - Publicado na Revista da Madeira nº 89. abril de 2005. Pg. 100-106.
- RAMALDES, D. L. C.; LIMA M. R. P.; GONÇALVES R. F. - **Desidratação de lodo de reatores UASB através de leito de secagem na região costeira do espírito santo**. In: anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa - PB, 2001.
- RAMOS, L. P. - **The chemist involved in the steam treatment of lignocellulosic materials**. Química Nova. vol. 21, nº 6, 2003.
- REZENDE, M. I.; BARBOSA, A. M.; VASCONCELOS, A. F. D.; ENDO, A. S. – **Xilanase production by Trichoderma harzianum rifai by solid state fermentation on sugarcane bagasse**. Brazilian J. Microbiol. 33:6772. 2002.
- SANTOS, I. D. - **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Brasília – DF, 2008, 92p. Dissertação (Mestrado). UnB - Universidade de Brasília. 2008.
- SEABRA, J. E. A – **Avaliação técnico-econômica de operações para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. Campinas – SP, 298p. Tese (Doutorado). UNICAMP– Universidade Estadual de Campinas – SP 2008.

- SHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. – **A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima?** Química Nova, vol. 24, N°2, 2001.
- SILVA, F. T. – **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana.** Campinas – SP. 1995, 120p. Tese (Doutorado). UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. 1995.
- SILVA, V. F. N. - **Estudos de pré-tratamento e sacarificação enzimática de resíduos agroindustriais como etapas no processo de obtenção de etanol celulósico.** Lorena – SP, 2009.116 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo- USP. Escola de Engenharia de Lorena. 2009.
- SILVEIRA, G. S. - **Estudo de co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos.** Lisboa - Portugal. 2009. 119p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 2009.
- SUN, Y.; CHENG, J. – **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresource Technology, vol. 83. P. 1-11. 2002.
- TAHERZADEH, M.; KARIMI, K. - **Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review.** International Journal of Molecular Sciences. 2008. DOI: 10.3390/ijms9091621.
- TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. – **Microbiologia.** 6ª Ed. Porto Alegre: Artes Médicas Sul, 2000.
- VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. - **Tratamento anaeróbio de esgotos - Um manual para regiões de clima quente.** 1994.
- VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. – **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operação.** 1999.