



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO

IFG CAMPUS GOIÂNIA

MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carlos Eduardo da Cunha

**ENSILAGEM E CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL COMO
PRÉ-TRATAMENTOS DA TORTA DE FILTRO DA INDÚSTRIA DE ETANOL NA
GERAÇÃO DE BIOGÁS**

Goiânia, 2016

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carlos Eduardo da Cunha

**ENSILAGEM E CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL COMO
PRÉ-TRATAMENTOS DA TORTA DE FILTRO DA INDÚSTRIA DE ETANOL NA
GERAÇÃO DE BIOGÁS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Área de Concentração: Sistemas de Produção Limpa, Linha de Pesquisas: Tecnologias de Redução e Tratamento de Resíduos Industriais, sob orientação do(a) Prof. Dr. Joachim Werner Zang, Orientador e da Profa. Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang, Coorientadora

Colaboração e avaliador externo: Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro – Faculdade de Agronomia da UFG.

Goiânia, 2016

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Carlos Eduardo da Cunha

**ENSILAGEM E CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMAL COMO PRÉ-TRATAMENTOS
DA TORTA DE FILTRO DA INDÚSTRIA DE ETANOL NA GERAÇÃO DE BIOGÁS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Área de Concentração: Sistemas de Produção Limpa, Linha de Pesquisas: Tecnologias de Redução e Tratamento de Resíduos Industriais, sob orientação do Prof. Dr. Joachim Werner Zang, e da Profa. Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang, (Co-orientadora).
Colaboração e avaliador externo: Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro – Faculdade de Agronomia da UFG-GO.

Joachim Werner Zang (orientador)

Warde Antonieta da Fonseca-Zang (coorientador)

Wilson Leandro Mozena

Aprovado em: ___/___/___

DEDICATÓRIA

*Dedico este final de trabalho a todos aqueles que buscam em Deus a essência real da vida.
Neste caso especial aos meus pais, meus familiares e aos meus orientadores.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Criador do Céu e da Terra, pela oportunidade de evolução e vida.

Aos meus pais pela educação, amor, e pelo incentivo e apoio em todas as horas.

Aos orientadores Dr Joachim Werner Zang e Dra Warde Antonieta da Fonseca-Zang, pois se não fossem estes os incentivadores, jamais haveria conseguido seguir até o final. Minha total gratidão, repeito e consideração a vocês.

Ao amigo Prof Dr Sergio Botelho de Oliveira pelas broncas e ensinamentos.

Ao professor Dr Wilson Mozena Leandro da faculdade de Agronomia da UFG e aos seus colaboradores, em especial Sr Apinagé (in memorian).

Aos colegas da Coordenação de Química do IFG Dra Alessandra, Dr Hernane, Marcus e Leonardo. E a todos os colegas professores.

Aos alunos, que propiciaram muitos questionamentos e estimularam a reflexão sobre o tema e outros afins.

Aos colegas de outras nacionalidades: Stefan Reis, Stefan Sack, Yap David, Melissandre Richards, Tuomas Kaleph.

Em especial aos colegas de sala, já que todos foram muito amigos sempre.

Muito especial ao Miron, Rosana, Laís, Gleice.

A Talita Monique pelo apoio, muito grato.

Ao Athaydes e Leandro da HS Trier

Aos Funcionários do Instituto Federal de Goiás e a escola de Agronomia da UFG.

A FAPEG(Fundo de Apoio a Pesquisa do Estado de Goiás) edital 11,12:2012.

A BIOCAP, seus diretores, gestores, colegas e em especial ao Fernando Roriz Borges.

Aos membros da GIZ-Agência de Cooperação Alemã.

A embaixada da Alemanha no Brasil.

Ao projeto No Waste e seus integrantes.

A CAPES.

As indústrias de Etanol: Destilaria Nova União e Destilaria Nova Galha.

Especial a Karla, minha irmã no experimento final e no apoio insistente nas correções.

EPIGRAFE

**SOMENTE VENCERÁ AQUELE QUE SI DISPÕE AO RISCO. AQUELE QUE ABRE
MÃO DE COISAS FÚTEIS E RELATIVAMENTE DESNECESSÁRIAS E SEGUE
RUMO AO INFINITO DO ENTUSIASMO DA VIDA.**

TÍTULO: ENSILAGEM E CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL COMO PRÉ-TRATAMENTOS DA TORTA DE FILTRO DA INDÚSTRIA DE ETANOL NA GERAÇÃO DE BIOGÁS

Autor: Carlos Eduardo da Cunha

Orientador: Joachim Werner Zang

Coorientador: Warde Antonieta da Fonseca-Zang

RESUMO

A ensilagem e a carbonização hidrotermal são técnicas aplicadas no gerenciamento resíduos para se obter subprodutos com utilidade energética. O uso desses subprodutos como condicionante de solos tem demonstrado utilidade quando se economiza insumos agrícolas. A opção de pré-tratamento é vantajosa desde que se consiga obter resultados superiores ou até mesmo semelhantes do produto in natura. A conservação e preparação de amostras para pesquisa é difícil e onerosa, pois envolve espaço e consumo de energia em refrigeração. Nesse ponto de vista a silagem é uma alternativa capaz de garantir, desde que em boas condições de vácuo, as propriedades fundamentais da torta de filtro para a produção de biogás sem perda de potencial energético. O presente trabalho utiliza as técnicas de Carbonização Hidrotermal ou Silagem no tratamento e preparo de amostras para a produção de biogás, demonstrando essas duas alternativas. A revisão bibliográfica que ampara a pesquisa segue na forma de artigos, um de revisão, para o estado da arte da carbonização hidrotermal, e outro, uma análise prática referente a silagem da torta de filtro em bolsas de filme flexível multicamadas. O fechamento da pesquisa se dá com a produção de terceiro artigo sobre a produção de biometano (BMP), utilizando como ferramenta o AMPTS-II.

Palavras-chave: silagem, biogás, carbonização hidrotermal, pré-tratamento.

Title: SILAGE AND CARBONIZATION HYDROTHERMAL AS PRE- TREATMENT OF FILTER CAKE OF ETHANOL INDUSTRY IN BIOGAS GENERATION

Author: Carlos Eduardo da Cunha

Adviser: Joachim Werner Zang

Co-adviser: Warde Antonieta da Fonseca-ZANG

ABSTRACT

Silage and hydrothermal carbonization are techniques applied in waste management to obtain by-products with energy utility. The use of these by-products as soil conditioning has shown usefulness when saving agricultural inputs. The pre-treatment option is advantageous provided that superior or even similar results of the in natura product are achieved. The conservation and preparation of samples for research is difficult and costly because it involves space and energy consumption for refrigeration. From this point of view, silage is an alternative to ensure the fundamental properties of the filter cake for the production of biogas without loss of energy potential. The present work uses the techniques of hydrothermal carbonization or silage in the treatment and preparation of samples for the production of biogas, demonstrating these two alternatives. The bibliographical review that supports the research follows in the form of two articles. One article reviews the state of the art of hydrothermal carbonization, and the other, a practical analysis regarding the silage of the filter cake in multilayer flexible film bags. The conclusion of the research is used to write a third article on the production of biomethane (BMP), using AMPTS-II as a tool.

Keywords: Silage, Biogas, Hydrothermal carbonization, Pre-treatment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das possíveis técnicas de geração de biogás conforme diferentes critérios	25
Tabela 2: Distribuição dos artigos e Breve Descrição	47
Tabela 4: Relação entre massa em gramas de torta e volume de silo.	67
Tabela 5: Resultado da MSO depois do experimento de 45 dias de ensilagem.	69
Tabela 6: Componentes da Carbonização Hidrotermal.	81
Tabela 7: Relação entre massa em gramas de torta e volume dos aditivos de silagem	82
Tabela 8: Preparo das amostras para os experimentos com AMPTS II	84
Tabela 9: Quantidade de Constituintes Reacionais	85
Tabela 10: Preparo das amostras para os experimentos com AMPTS II.	86
Tabela 11: Massa Orgânica Seca dos Substratos e Inóculo.	87
Tabela 12: Quantidade em massa de substrato e inóculo, considerando razão (1:2), respectivamente.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ANP- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO
AMPTS-II – SISTEMA AUTOMATIZADO DE TESTE DE PRODUÇÃO DE METANO.
BECC- BIOENERGIA COM CAPTURA DE CARBONO.
BMP-POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO
CE- CONDUTIVIDADE ELÉTRICA
CONAMA- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE
GIZ-AGÊNCIA DE COOPERAÇÃO ALEMÃ
EHC- ENGENHARIA DE COMPOSTOS DE HIDROCARVÃO
FTIR- INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
HAP- HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS
HTC- CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL
HTCB- BIOCÁRVÃO ATIVADO ALCALINO
MAPA- MINISTÉRIO DA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO
MMA- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
MS- MASSA SECA
PROÁLCOOL- PROGRAMA NACIONAL DE ÁLCOOL
RAS- REDE DE AVALIAÇÃO DE SUBSTRATOS
SEM- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

LISTA DE SÍMBOLOS

CO₂- Dióxido de Carbono

CH₄- Gás Metano

H₂O- Água

MSO- Massa Seca Orgânica

NmL/gMSO- Normal mililitros de biogás por grama de massa seca orgânica

%m/m- porcentagem massa por massa

cm³/(m².dia)- centímetro cúbico por metro quadrado por dia.

pH- potencial hidrogeniônico.

UR- Umidade Relativa

ufc/ g- unidades formadoras de colônia por grama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVO GERAL.....	14
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
1.3	JUSTIFICATIVA.....	15
2	. CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA.....	16
2.1	CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	18
2.2	ENSILAGEM.....	19
2.3	DIGESTÃO ANAERÓBICA.....	20
2.4	ROTAS BIOQUÍMICAS	21
2.5	PROCESSO INDUSTRIAL- DIGESTORES.....	24
2.6	REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3	CAPÍTULO II – ARTIGO DE REVISÃO.....	30
3.1	INTRODUÇÃO	32
3.2	METODOLOGIA	33
3.3	DESENVOLVIMENTO.....	34
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.5	CONCLUSÃO.....	48
3.6	REFERÊNCIAS.....	49
4	CAPÍTULO III: ARTIGO ORIGINAL SOBRE ENSILAGEM	53
4.1	INTRODUÇÃO	54
4.2	REFERENCIAL TEÓRICO	56
4.3	A PROPOSTA DO TRABALHO.	58
4.4	ESCOLHA DO TIPO DE FILME FLEXÍVEL.....	60
4.5	COMPOSIÇÃO DO FILME	62
	<i>B) Polipropileno (PP).....</i>	<i>63</i>
	<i>C) Nylon (Poliamida).....</i>	<i>63</i>
4.6	MANUFATURA DA SILAGEM.....	67
4.7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.8	CONCLUSÃO.....	69
4.9	REFERÊNCIAS.....	70
5	CAPÍTULO IV: ARTIGO ORIGINAL SOBRE BMP.....	73
5.1	INTRODUÇÃO	75
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
5.3	DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL METANOGENICO.....	82
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.5	CONCLUSÃO.....	92
5.6	REFERÊNCIAS.....	93
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
6.1	REFERÊNCIAS DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
7	APÊNDICES	98
	APÊNDICE A – EXPERIMENTO II: TRIPLICATAS.....	99
	APÊNDICE B –EXPERIMENTO II PRODUÇÃO ACUMULADA	100
	100	
	APÊNDICE C – EXPERIMENTO II: MÉDIA DAS TRIPLICATAS	101
	APÊNDICE D – EXPERIMENTO II: BMP_ POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOMETANO	102
8	ANEXO ÚNICO – TESTE DE BMP-DESCRIÇÃO DO MÉTODO.	103
9	RESUMO DO CURRÍCULO LATTES.....	112

1 INTRODUÇÃO

O Brasil não é apenas o maior produtor de cana. É também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol e conquista, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética (MAPA, 2015).

Em contrapartida, para cada litro de etanol são produzidos cerca de dez a treze litros de vinhaça, com diferentes concentrações de potássio, de acordo com o material de origem (mosto). É também gerada como subproduto, a torta de filtro, proveniente da filtração do caldo, extraído das moendas no filtro rotativo (EMBRAPA, 2013).

Assim, o conhecimento da composição e dos possíveis usos desses resíduos agroindustriais em lavouras possibilitaram sua utilização na forma de fertilizantes organo-minerais e fertirrigantes. Isso proporcionou um maior controle ambiental e relevante economia na adubação de canaviais (SEGATO et. al, 2006).

A vinhaça através do processo denominado fertirrigação, é bombeada para tanques abertos, a fim de equalizar os nutrientes, e posteriormente é transferida para as plantações de cana de açúcar. Já a torta de filtro é transportada em caminhões e adicionada manualmente ao solo (DENUSA, 2013).

Segundo dados fornecidos pelos colaboradores da Empresa Denusa, sobretudo a Neuza- Gerente de Produção e Gilberto- Químico Industrial, a quantidade de vinhaça gerada durante a produção de um litro de etanol na indústria, é de onze litros.

Vale salientar que a fertirrigação de vinhaça e a disposição de torta de filtro, mesmo que controlada, altera as características do solo, modificando a estabilidade dos agregados e, dispersando a argila do solo. Como consequência, a densidade do solo é aumentada, diminuindo, assim, os poros e reduzindo a condutibilidade hidráulica da água. Com isso, a absorção de nutrientes pela planta fica prejudicada (KLEIN et al, 2002).

De acordo com Langowski (2007) um dos impactos negativos na área agrícola, que mais merecem destaque são a contaminação das águas superficiais e do solo através da prática excessiva de adubos, corretivos minerais e aplicação de herbicidas (uso desregulado de subprodutos da indústria).

Já na fase industrial, são gerados resíduos potencialmente poluidores. O primeiro é originário em maior grau a partir da fermentação da cana, no processo de fabricação do álcool e, em menor como subproduto da fabricação do açúcar. A torta de filtro é um resíduo compos-

to da mistura do lodo de decantação, que é originário a partir do processo de clarificação do açúcar, e do bagaço moído (LANGOWSKI, 2007).

Neste cenário é muito importante o desenvolvimento de tecnologias de estudo que minimizem o possível impacto ambiental provocado pela instalação de uma indústria sucroalcooleira e os problemas provocados pela fertirrigação e aplicação direta de subprodutos do processo no solo (NAVARRO et al., 2010).

Dessa maneira ocorreu o interesse em desenvolver juntamente com o Grupo de Pesquisadores do IFG - Campus Goiânia, uma metodologia capaz aproveitar a torta de filtro na produção de biogás.

A tecnologia produção de biogás tem sido incentivada no Brasil como processo de aproveitamento de resíduos diversos para energia alternativa e biofertilizantes. (GIERSDORF, 2014) ZANG & ZANG, 2013).

Este trabalho apresenta a temática da implementação de tecnologia limpa no pré-tratamento da torta de filtro e seu aproveitamento como substrato na produção de biogás. As tecnologias experimentadas tratam da Carbonização Hidrotermal (abreviado do inglês Hydrothermal Carbonization - HTC) e da Ensilagem (no inglês silage). A ensilagem foi também foi aproveitada com estratégia importante para conservar por um maior período a biomassa.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é avaliar a Carbonização Hidrotermal (CHT) para hidrolisar a torta de filtro em condições mais brandas, como processo de preparação da amostra, desestabilizando os agregados e testar a Ensilagem como pré-tratamento e conservação de biomassa no processo de produção de biogás por digestão anaeróbia.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os substratos usados como matéria-prima.

- Testar a aplicação carbonização hidrotermal (CH) em biomassa lignocelulósica residuária, do tipo torta de filtro, antes da digestão anaeróbia;
- Testar a ensilagem em torta de filtro no intuito de conservar e preparar o substrato para a digestão anaeróbica posterior;
- Montar e utilizar o sistema de determinação de potencial da produção de metano em bancada denominado Automated Methane Potential Test System (AM-PTS II);

1.3 JUSTIFICATIVA

As propriedades físicas do solo são alteradas gradativamente ao longo de cada plantio e colheita de cana-de-açúcar. A fertirrigação direta provoca compactação, devido a alteração na estabilidade de agregados e dispersão da argila no solo. Assim, a penetração de raízes e a absorção de nutrientes ficam mais difíceis. A aeração também diminui consideravelmente devido a esse processo (PAULINO et al., 2011).

Do ponto de vista econômico o transporte da torta de filtro ocorre por meio de caminhões (caçambas) a diesel, e o da vinhaça através de dutos e tubulações, que são muito onerosos para plantações localizadas a vários quilômetros de distância da destilaria.

A produção de Biogás pode custear estas despesas com a fertirrigação (no caso da vinhaça) e aplicação direta (no caso da torta de filtro), já que esse combustível pode movimentar a frota de mobilização de subprodutos e ainda ajudar na cogeração de eletricidade, esta que é produzida em grande parte pela queima do bagaço e palha (FREITAS, 2014).

No aspecto socioambiental podem surgir novos empregos, sobretudo, para o transporte e com o pré-tratamento de vinhaça e torta de filtro para otimizar a produção de biogás. Esse sistema pode melhorar os conceitos de adubação e fertilização natural, mostrando o ciclo e o princípio de reduzir, reciclar e reutilizar os resíduos produzidos, mitigando os impactos ambientais.

No cenário político, o Brasil pode dar mais um passo importante e se consolidar como o grande produtor mundial de Bioetanol a partir de cana-de-açúcar, atentando para a qualidade dos resíduos gerados, e para o desenvolvimento sustentável. Além disso, o biogás também pode produzir energia para a fábrica em períodos de entressafra.

2. CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

Nos últimos anos a tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) vem crescendo e a produção de hidrocarvão como alternativa para sequestrar carbono ou melhoria das propriedades do solo têm gerado diversos trabalhos científicos. Diante da importância do tema, o presente estudo identifica, contextualiza e analisa os artigos científicos encontrados na literatura científica nos últimos anos sobre a utilização da CHT na produção de hidrocarvão para uso no solo.

Há uma demanda crescente no âmbito mundial pela utilização de fontes renováveis de energia, para substituir o consumo por combustíveis fósseis. O biogás é uma opção ecológica versátil, além de ser uma solução ambiental para diversos problemas ambientais que é a concepção de que resíduos devem se transformar em subprodutos da cadeia produtiva e fechar o ciclo, onde não deve ocorrer descarte. Os dejetos de animais ruminantes são considerados bons materiais de insumo, e são disponíveis em grandes quantidades e com grande potencial para geração de biometano (XIE et al., 2011). Mesmo aliados a subprodutos industriais os rendimentos são bons.

Os processos industriais de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar gera quantidade consideravelmente grande de subprodutos. Vinhaça é produzida na quantidade de 10 a 18 litros por litro de etanol produzido. Já a torta de filtro é produzida na quantidade de 30 a 40 kg por tonelada de cana processada, o que rende no Brasil uma produção residual de 1,6 milhões de toneladas anuais (MMA, 2013). O bagaço produzido, cerca de 300 kg por tonelada de cana processada, é utilizado na empresas deste setor para a geração de energia elétrica que alimenta a fábrica em todos os seus processos (DENUSA, 2013).

A empresa DENUSA, que tem produção média de 600.000 litros de etanol por dia tem grande parte de seu resíduo produzido com necessidade de melhoras no tratamento e reutilização como forma de substrato para a produção de etanol (DENUSA, 2013). A vinhaça é toda adicionada ao solo no processo de fertirrigação, no intuito de mitigar o impacto ambiental e extrair a quantidade de nutrientes suficiente para o bom desenvolvimento da cana-de-açúcar.

A vinhaça, o principal subproduto em questão, tem como definição da CETESB-SP (2006), de acordo com a norma P4.231, como líquido proveniente da fermentação do caldo de cana e da destilação do vinho para produção de álcool. Ela tem alto teor de matéria orgânica e

elevados índices de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio). Esses índices de DBO em torno de 10.000 a 12.000 mg de O₂ L⁻¹ e DQO de 20.000 a 21.000 mg de O₂ L⁻¹, caracterizam grande possibilidade de impacto ambiental, para a flora, fauna, e seres humanos (LIRA et al., 2003).

Dessa forma, aplicar a vinhaça e torta de filtro diretamente ao solo de canaviais, diminui impacto ambiental, mas não garante proteção total para todos os tipos de classes de rios que possam circundar as adjacências das plantações. Segundo LIRA et al. (2003), “a fertirrigação não garante o atendimento a todos os parâmetros exigidos pelo CONAMA (Resolução 430, de 13 de maio de 2011), para a qualidade de rios Classe 2”, podendo afetar o lençol freático, que é abastecido pelos Rios Intermitentes.

A vinhaça e torta de filtro estão sendo utilizados como fertilizantes devido a grande quantidade de material orgânico e a elevada concentração de nutrientes, tais como nitrogênio e potássio (30g kg⁻¹ de peso seco). Muito embora, ocorre que muitos solos não respondem positivamente à aplicação desse material ácido, o que reduz a alcalinidade do solo e prejudica a colheita. Em muitos casos inibe até a germinação da semente (CAZETA & CELLIGOI, 2005).

Neste cenário, o uso da Carbonização Hidrotermal (CHT) tem valor relevante, visto que trata de uma técnica utilizada primeiramente pelo químico Alemão Bergius em 1913, quando a partir de turfa, a temperaturas próximas a 500° C, durante dezenas de horas, sintetizou carvão mineral (NOBELPRIZES & LAUREATES, 2015). Essa técnica tem sido investigada desde 2004 no Instituto Max Planck, Alemanha, para decomposição de diversos tipos de biomassa úmida, visando a produção de carvão sólido (YU et al., 2004).

O CHT é a conversão termoquímica de biomassa com intuito de se produzir carvão sólido, utilizando sistema fechado (reator de carbonização hidrotermal) e temperaturas entre 180° C e 250° C. Sua grande vantagem é não ser necessário retirar a umidade da amostra em questão, visto que este processo necessita quantidade de água suficiente pra gerar pressão de vapor que supere em no mínimo 15 atmosferas. Caso a amostra não possua é necessário adicionar água destilada (LIBRA et al, 2011).

A carbonização pode ser utilizada também para preparo de amostra para produção de biogás, pois o CHT permite obter distintas matérias e substâncias dependendo do tempo de reação e de condições físico-químicas específicas (ANTONIETTI, 2006).

A ensilagem é uma prática de conservação muito aplicada na zootecnia, no trato de animais de corte, criação e para a confecção de rações para animais domésticos. Na pesquisa

em química e agronomia representa uma boa ferramenta para conservação e acondicionamento de amostras (MENESES, 2011).

A ensilagem compreende o armazenamento do substrato em condições de anaerobiose, objetivando o desenvolvimento de bactérias produtoras de ácido lático a partir de matéria orgânica, que contenha portanto, açúcares solúveis, ácidos orgânicos e compostos nitrogenados solúveis (MENESES, 2011).

A ensilagem necessita de recipientes de preparo e estocagem. Segundo Moura et al. (2013) Resíduos de pescado utilizados como silo podem ser aproveitados na fabricação de farinhas mais estáveis e menos volumosas, e são reaproveitadas em rações para peixes e camarões, dando viabilidade ao processo. Esse exemplo pode ser seguido para a conservação de amostras para a produção de biogás.

O biogás, segundo Villen et al. (2001), é produto da digestão anaeróbia em ambientes favoráveis, com a decomposição de matéria orgânica em vários ambientes naturais, tais como pântanos, lagos, mares, usinas de carvão, mares e jazidas petrolíferas. Em escala laboratorial e ou testes pilotos de decomposição reproduzem-se tais condições (o inóculo decompõe a matéria orgânica em gás dos pântanos).

Vários modelos de reatores simulam essas condições naturais. O Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (RAFA) é um biodigestor muito utilizado em instalações de tratamentos de esgotos domésticos, visto que possui sistema apropriado de distribuição da vazão de alimentação, dispensando portanto, a recirculação do efluente para fins de fluidificação. O contato entre a água residual e o lodo é eficiente, visto que o próprio gás gerado na manta de lodo é suficiente para manter o lodo fluidizado e garantir um bom nível de mistura (VITORATTO, 2004). Esse modelo pode ser adaptado no tratamento de torta de filtro na produção de biogás.

2.1 CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL

Carbonização Hidrotermal (CHT) é um processo em via aquosa onde a biomassa é convertida, sob moderadas pressões e temperaturas elevadas em carvão betuminoso, que é denominado de HTC-char ou hydrochar (hidrocarvão) (TITIRICI et al., 2010).

A CHT é um processo termoquímico de conversão de biomassa produzindo substâncias solúveis em água e um produto sólido rico em carbono. O processo exotérmico envolve

diversas reações: hidrólise, descarboxilação, desidratação, condensação, polimerização e reações de aromatização. Essas fases produzem substâncias com grupos funcionais polares através da aplicação da temperatura entre 160°C a 250°C, em uma suspensão de biomassa e água sob pressão por determinado tempo (TITIRICI et al, 2010; SEVILLA e FUERTES, 2009; FUNKE e ZIEGLER, 2010).

Muito embora no Brasil as pesquisas com CHT sejam escassas, muito tem sido pesquisado na Alemanha, China, Tailândia, Taiwan. O que fornece uma expectativa relevante quanto a evolução desta tecnologia em escala industrial, no tratamento de resíduos e demais subprodutos (MENEZES, 2014)

2.2 ENSILAGEM

A cana de açúcar é um composto de baixo custo devido suas facilidades de cultivo e alta produção. Porém a conservação da cana requer cuidados no processo de ensilagem, para o consumo de ruminantes (MENEZES et al., 2011). A utilização de aditivos nestes casos tem sido recomendada e testes realizados por PINA et all, 2011, mostraram-se eficientes. O objetivo da ensilagem na conservação de biomassa para a produção de biogás requer cuidados importantes, tais como o cuidado com o oxigênio e possível ataque de fungos, que produzem toxinas durante a sua alimentação e inibem, com isso, a atuação das arqueias e bactérias metanogênicas (FNR & BMELV, 2010).

A ensilagem depende também da disponibilidade de água no solo, do tipo de inoculantes e aditivos utilizados quando se pretende alimentar ruminantes. Fica evidente que a ensilagem de subprodutos, para a produção de biogás, dependerá do teor de umidade da amostra e da massa seca orgânica (MSO), bem como do uso de aditivos testados (RODRIGUES et al, 2001).

No processo de fermentação, microrganismos consomem nutrientes, proteínas e carboidratos, gerando diversos produtos, tais como ácidos orgânicos, etanol, água, ATP, dióxido de carbono. Na ensilagem da biomassa de cana-de-açúcar, a produção de gás carbônico é bastante significativa e as perdas por gases apresentam alta correlação com a produção de etanol por leveduras (CARVALHO et all., 2014). Com isso, nesse processo de conservação, a biomassa já está sendo preservada e preparada para o processo de digestão anaeróbica.

2.3 DIGESTÃO ANAERÓBICA

Durante as últimas décadas foi muito utilizada a digestão anaeróbica de biomassa e substratos industriais e agrícolas, por ser uma energia renovável, ter baixo custo de manutenção e por ser capaz de converter resíduos orgânicos(subprodutos) em biogás e condicionantes de solo orgânicos (DELRISCO et al., 2011).

O biogás é a mistura gasosa composta principalmente de biometano (CH_4), com dióxido de carbono(CO_2), dentre outros gases traços, e pequena quantidade de gás hidrogênio(H_2) e gás amônia(NH_3), que a partir de resíduos orgânicos da indústria, estações de tratamento de efluentes ou de esgoto sanitário, pode ser produzido em centrais específicas. Esse biocombustível pode ser utilizado em veículos ou em geração de energia elétrica e também na combustão para se obter calor. No final do processo temos o biodigestato, que contém nutrientes essenciais aos vegetais (MOESTEDT et al, 2012).

Esse processo de biodigestão é semelhante ao que ocorre em pântanos, fundo de lagos, esterqueiras e no rúmen(no caso de animais ruminantes), onde diversos microrganismos anaeróbios digerem a matéria orgânica disponível em biogás (FNR & BMELV, 2010).

A utilização do biogás e seu aproveitamento se deram porque o ser humano sempre buscou exemplos na natureza para resolver os problemas que são ocasionados pelo crescimento populacional e conseqüentemente elevação nas demandas de energia, consumo de alimentos e bens duráveis e não duráveis, além de um dos maiores problemas ambientais, que é o acúmulo de resíduos. Será muito importante a conversão de resíduos em subprodutos - cradle to cradle, do berço ao berço- fechando assim o ciclo de cada processo sustentável (BRAUNGART et al., 2007).

É evidente que o processo de degradação de matéria orgânica não é um processo simples, já que o controle de temperatura, especificidade na escolha de inoculante(cultura controlada de microrganismos-exemplo as arqueias e bactérias metanogênicas), volume vazio de reatores, razão mássica de inoculante por substrato, vazão de adição de substrato e retirada de biodigestato são operações de controle inerentes dessa tecnologia, portanto devem ser bastante estudadas em indústrias e centros de pesquisa (FNR & BMELV, 2010).

O fato de combinar a produção de bioetanol com produção de biogás, na matriz energética brasileira traz benefícios econômicos e ambientais, especialmente em locais onde as respectivas plantas industriais estão em proximidade. A torta de filtro tem grande quantidade de matéria-orgânica e pode ser utilizada para produção de biogás (MOESTEDT et al, 2012). Esse processo implicaria na ampliação do sistema de eco-gestão para coordenar os

fluxos de nutrientes com a matriz energética com utilização otimizada de todo o potencial energético (BRAUNGART et al., 2007).

Segundo dados de empresa sucroalcooleira (DENUSA-Destilaria Nova União, 2013), a quantidade em massa de subprodutos gerados da indústria do etanol é muito maior do que a quantidade de etanol produzido. Portanto esses subprodutos são adicionados diretamente ao solo num processo denominado fertirrigação. É sabido que esse processo ocorre nas regiões próximas a usina e trazem grandes impactos ambientais, tais como a contaminação do aquífero, odores propagados a longas distâncias, mortandade e doenças em pássaros, reptéis, mamíferos.

Sendo assim, o biogás é uma proposta sustentável para mitigar o impacto ambiental e ainda gerar emprego e renda a populações próximas as Usinas de Produção. Além disso é uma oportunidade de gerar energia elétrica no processo de cogeração em períodos de entressafra e com isso pode abastecer a frota interna de caminhões com biocombustível de fonte renovável.

2.4 ROTAS BIOQUÍMICAS

A produção do Biogás envolve várias etapas, porém segundo o Guia Prático do Biogás (2010), pode ser demonstrada em quatro estágios, que se totalmente coordenados entre si produz todas as condições para que todo o processo se realize adequadamente (FNR & BMELV, 2010). O esquema na Figura 1 apresenta os quatro estágios e as reações químicas principais, envolvidos nesse processo.

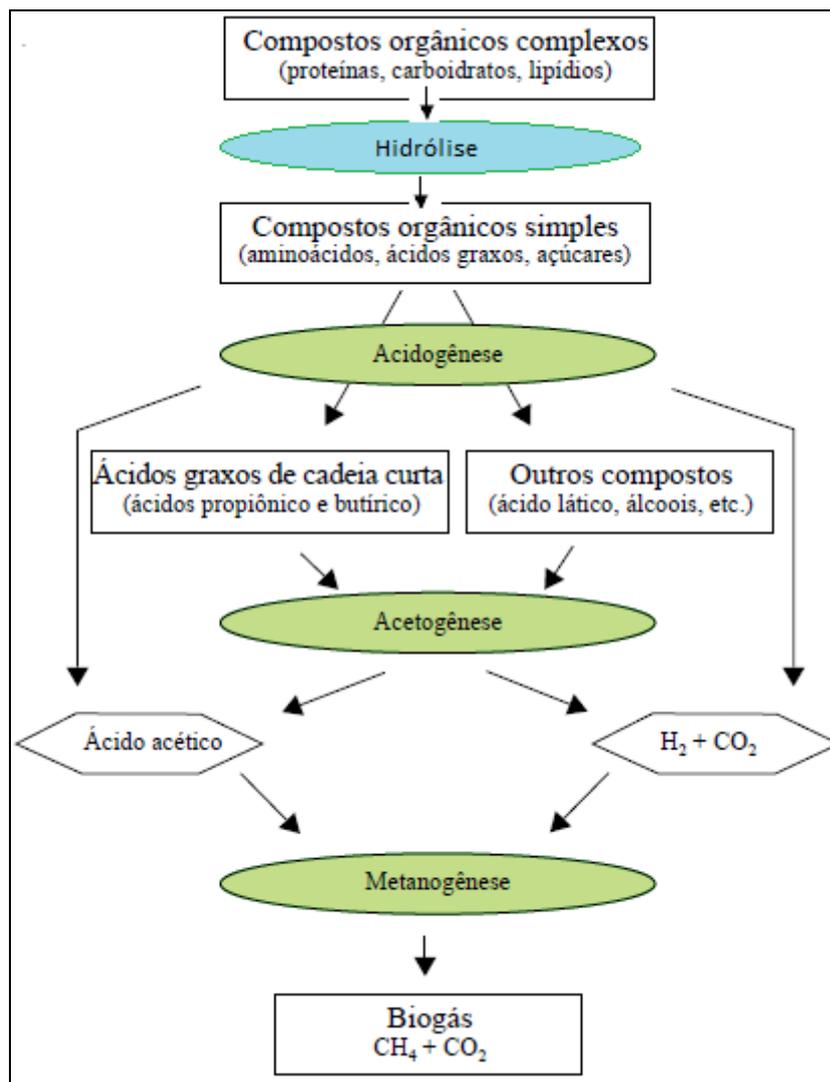


Figura 1: Estágios da Produção do Biogás

(Adaptado do Guia Prático do Biogás 2010)

O primeiro estágio é a hidrólise, em que compostos orgânicos complexos, tais como carboidratos, proteínas e lipídeos, são transformados em substâncias menores (reação de decomposição), tais como açúcares, aminoácidos, ácidos graxos. As bactérias hidrolíticas atuam através de suas enzimas, nessa decomposição (FNR & BMELV, 2010).

Essa etapa é mais lenta que as demais subsequentes, portanto variáveis de controle reacional (pH, temperatura, tempo de retenção, tamanho e distribuição das partículas) podem influenciar positivamente na cinética desse estágio (FREITAS, 2014).

“ Na continuação do processo de biodigestão anaeróbica as substâncias resultantes das etapas de hidrólise são fermentadas gerando ácidos carboxílicos de cadeia curta, os chamados ácidos voláteis como o fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico. Como os ácidos graxos voláteis são os principais produtos dos organismos fermentativos, estes são chamados bactérias fermentativas acidogênicas. Nessa etapa as bactérias crescem rapidamente e a produção de ácido acético é predominante; mas poderão ser produzidas outras substâncias conforme o acúmulo de hidrogênio durante as perturbações de carga orgânica do sistema” (FREITAS, 2014).

Na acetogênese, o terceiro estágio, as bactérias acetogênicas são responsáveis pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as bactérias metanogênicas, portanto essa é uma das etapas críticas do processo de biodigestão anaeróbia (FREITAS, 2014). Nesse estágio há formação de ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, que são denominados precursores do biogás. Nesse ponto a pressão parcial do hidrogênio é decisiva, pois se for muito elevada a concentração de hidrogênio, a conversão de compostos intermediários na acidogênese é inibida. Com isso haverá predominância de ácidos orgânicos na etapa da metanogênese como o ácido propiônico, ácido isobutírico, ácido isovalérico e ácido caproico. Devido esse motivo as bactérias acetogênicas (produtoras de hidrogênio) devem estar bem associadas as arqueas metanogênicas (FNR & BMELV, 2010).

A formação de acetato e de hidrogênio pode ocorrer de duas formas: a acetogênese de hidrogenação que produz ácido acético como um só produto final da fermentação da hexose ou de $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$; e a acetogênese de desidrogenação que converte os ácidos graxos de cadeia curta e longa em ácido acético por um grupo de bactérias acetogênicas (FREITAS, 2014). Durante a formação dos ácidos acéticos uma grande quantidade de hidrogênio é formada, fazendo com que o valor do pH no meio aquoso decresça. De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas (FREITAS, 2014). Isso deve ocorrer, pois durante a formação do metano, as arqueas consomem hidrogênio e dióxido de carbono (transferência de hidrogênio), garantindo o meio propício para as bactérias acetogênicas (FNR & BMEVL, 2010).

Por consequência, esse último estágio (a metanogênese) é a conclusão do processo de produção de biogás, semelhante ao que ocorre na natureza, na degradação de matéria orgânica. Nessa etapa, ocorre a mineralização dos poluentes A formação do metano pode ocorrer

pela ação de diferentes grupos de arqueas metanogênicas: as acetoclásticas e as hidrogenotróficas. O metano é produzido a partir do ácido acético (feita pelas bactérias acetoclásticas), já a utilização de dióxido de carbono e hidrogênio é por meio das bactérias hidrogenotróficas (PINTO, 1999).

É importante salientar que a produção de metano com cargas volumétricas mais elevadas se dá pela via bioquímica que utiliza o hidrogênio. Já a metanogênese pela redução do ácido acético ocorre apenas com cargas orgânicas relativamente baixas (FNR & BMEVL, 2010).

Do ponto de vista macroscópico os quatro estágios ocorrem simultaneamente, representando um processo em um único estágio. No entanto, uma vez que as bactérias têm exigências diferentes quanto ao seu habitat, tais como pH e a temperatura, deve ser definido o ponto ótimo das variáveis de controle em relação à tecnologia do processo a ser utilizada (FNR & BMEVL, 2010).

Nesse contexto, o elo de maior vulnerabilidade a desvios de faixa ótima de temperatura e pH são os microrganismos metanogênicos, portanto as condições de meio devem priorizar suas características de modo a não impossibilitar seu crescimento e reprodução (FNR & BMEVL, 2010).

2.5 PROCESSO INDUSTRIAL- DIGESTORES

Diversas técnicas para a exploração do biogás estão apresentadas no quadro abaixo, segundo critérios da GIZ:

Tabela 1: Classificação das possíveis técnicas de geração de biogás conforme diferentes critérios

Critério	Tipo	Característica
Teor de Matéria Seca dos Substratos	digestão úmida	mínimo 30 % em massa
	digestão seca	mínimo 12 % em massa
Tipo de alimentação	Descontínua	durante a alimentação e descarga não ocorre a produção do biogás.
	Semicontínua	ocorre o armazenamento do substrato
	Contínua	alimentação, descarga e produção de biogás ocorrem simultaneamente.
Número de Fases do Processo	uma fase (sistema monofásico)	o processamento ocorrem em um único reservatório
	duas fases (sistema bifásico)	hidrólise e metanização ocorrem em reservatórios distintos.
Temperatura do Processo	Psicrofílico	abaixo de 25 ° C
	Mesofílico	entre 37 e 42 ° C
	Termofílico	entre 50 e 60 ° C

(Fonte: adaptado do Guia Prático do Biogás, p.33, FNR & BMEVL,2010)

Diversas são as possibilidades para a digestão de substratos. Do ponto de vista do teor de matéria seca de substratos a classificação básica segundo FNR & BMEVL (2010), pode ser de:

- a) Digestão úmida: utiliza substratos bombeáveis
- b) Digestão seca: utiliza substratos empilháveis.

Na verdade não existem limites bem definidos quanto a essa classificação, porém o caso do AMTPTS II, que em seu manual, delimita duas possibilidades de razão entre inóculo e substrato em função de suas Massas Secas Orgânicas, 2:1 e 3:2. Com isso o sistema geralmente fica dentro dos parâmetros de digestão úmida.

Quanto ao tipo de alimentação, o AMPTS II considera o sistema descontínuo (batelada) já que sua alimentação e descarga, a produção de biogás não é contabilizada. Ele somente demonstra o potencial de produção de biometano.

Em escala industrial os reatores são geralmente contínuos ou semi-contínuos. Os modelos mais tradicionais tem uma recarga de inóculo no start up e depois vão recebendo continuamente substrato a ser digerido. Quando o substrato não contém nutrientes necessários ou excesso, pode ocorrer a inativação do inóculo e novas recargas de arqueias e bactérias metanogênicas devem ocorrer.

Correlação ao número de fases geralmente temos duas, uma inóculo (geralmente em flocos bem definidos, constituem o lodo) e o substrato, que pode ser líquido, ou sólido em suspensão. No caso do AMPTS-II é importante garantir a fluidez do meio para que não sobrecarregue os agitadores em série.

A temperatura utilizada fica em torno de 40° C. No processo mesofílico, foram obtidos os melhores resultados para a produção de biometano. Em escala laboratorial os testes no AMPTS-II são recomendados nessa faixa de temperatura, sob agitação, volume e concentração de massa seca orgânica (MSO) padronizados.

2.6 REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ANTONIETTI, M. Magic coal from the steam cooker. **Max Planck Research**, v.3, p.20-26, 2006.

BRAUNGART, M; MCDONOUGH, W.; BOLLINGER, A. Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions- a strategy for eco-effective product and system design. **Journal of Cleaner Production**. Volume 15 Issues 13-14. P.1337-1348, Elsevier, September, 2007.

CARVALHO, F. A.L.; QUEIROZ, M. A. A.; SILVA, J. G.; VOLTOLINI, T.V. Características fermentativas na ensilagem de cana-de-açúcar com maniçoba. **Ciência Rural**, v.44, n.11, nov, 2014.

CAZETTA, M. L.; CELLIGOI, M. A. P. C. Aproveitamento do melaço e vinhaça de cana-de-açúcar como substrato para produção de biomassa protéica e lipídica por leveduras e bactéria. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 26, n. 2, p. 105-112, 2005.

CETESB. Critérios e Procedimentos para aplicação no solo agrícola. P4.231. Dez . 2006.

DELRISCO, M. L.; NORMAK, A; ORUPÕLD, K. Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. **Agronomy Research** v.9 (1-2), p.331-342, 2011.

DENUSA, Destilaria Nova União. “ **Visita técnica no dia 13 de Setembro de 2013**”. Planta Industrial Município de Jandaia- Goiás- Brasil.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/ Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Parque Estação Biológica- Brasília, 2013.

FNR & BMELV. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. **FNR- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.** V.1. p.1-232. 2010.

FREITAS, R.A. Biodigestão Anaeróbia como Proposta de Gerenciamento de Torta de Filtro e vinhaça na Indústria do Etanol. **Dissertação apresentada a o Programa de Mestrado Profissional no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de Goiás para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis**, Goiânia, 2014.

FUNK, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts Biorefining**. Berlin, Germany. v.4, p. 160 – 177. 2010.

GIERSDORF, J. Nivelamento Técnico em Gestão Sustentável de Resíduos Sólidos Urbanos. **1º Seminário Técnico Brasil-Alemanha**. Jundiaí, SP. 2014.

KLEIN, V.A.; LIBARDI, P.L. Densidade e Distribuição de diâmetro dos poros de um Latossolo Vermelho, sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p 857-567, 2002.

LANGOWSKI, E. Queima da cana: uma prática usada e abusada. Cianorte, maio de 2007. Disponível em: Acesso em: 23/07/2007.

LIBRA, J.A.; RO, K.S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N.D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v.2, p.89-124, 2011.

LYRA, M.R.C.C; ROLIN, M.M; SILVA, J.A.A. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.3, p.525-532, Campina Grande, PB. 2003.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira- Cana-de-açúcar. V.2- SAFRA/2015/16- N. 3. Dez, 2015.

MENESES, S. L. Cana-de-açúcar e silagem de cana em codigestão com esterco bovino na produção de biogás. Tese apresentada a Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias-UNESP, **Câmpus de Jaboticabal**, como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Zootecnia. São Paulo, 2011.

MMA-Ministério do Meio Ambiente, Balanço Energético Nacional BEN-2013. Produção de Bioetanol a partir da cana-de-açúcar. 2013.

MENEZES, G. C. C. ; FILHO, S. C. V.; MAGALHÃES, F. A.; VALADARES, R. F. D.; MARIZ, L.D.; DETMANN, E.; PEREIRA, O.G.; LEÃO, M.I. Total and partial digestibility, rates of digestion obtained with rumen evacuation and microbial protein synthesis in bovines fed fresh or ensiled sugar cane and corn silage. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.40, n.5, p.1104-1113, 2011.

MENEZES, M.P. Tecnologia de Carbonização Hidrotermal no aproveitamento de resíduos da indústria do etanol: uso como condicionador de solo. **Dissertação apresentada a o Programa de Mestrado Profissional no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de Goiás para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis**, Goiânia, 2014.

MOESTEDT, J.; PÅLEDAL, S. N.; SCHNÜRER, A.; NORDELL, Erik. Biogas Production from Thin Stillage on an Industrial Scale—Experience and Optimisation. **Energies**, v.6, p.5642-5655, 2013.

MOURA, L. B.; JUCÁ, I. D. ; MACEDO, M. J. R.; DELFINO, M. R.; CHAVES, R. R. Verificação da destinação dos resíduos oriundos do abatedouro de carne e das feiras livres de pescado na região do Cariri. **Revista Verde**. V.8, n.4, p.05-10, Mossoro-RN, 2013.

NAVARRO, A.R; SEPULÂVEDA M. del C.; RUBIO M.C.. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Instituto de Biotecnologia**, Catredal de Microbiologia Industrial. Faculdade de Bioquímica , Química e Farmácia, Universidade Nacional de Tucumã. Argentina. 2000.

NOBELPRIZES & LAUREATES. Biographical of Friedrich Bergius(1884-1949). Disponível em www.nobelprize.org. acesso em 22-11-15.

Janaina Paulino¹ , Cornélio A. Zolin² , Altair Bertonha³ , Paulo S. L. Freitas³ & Marcos V. Folegatti¹

PAULINO, J.; ZOLIN, C.A.; BERTONA, A.; FREITAS, P. S. L.; FOLEGATTI, M.V. Estudo Exploratório do Uso da Vinhaça ao Longo do Tempo. II Características da Cana-de-Açúcar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.15, n.3, p.244–249, Campina Grande, PB, 2011.

PINA, D.S.; VALADARES FILHO, S.C.; TEDESCHI, L.O. et al. Níveis de inclusão e tempo de exposição da cana-de-açúcar ao óxido de cálcio sobre parâmetros digestivos e o desempenho de novilhas Nelore. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.40, p.648-656, 2011.

PINTO, C. Tecnologia da Digestão Anaeróbica da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. **Dissertação de Mestrado**- submetido a Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. São Paulo, 1999.

RODRIGUES, P. H. M.; ALMEIDA, T. F.; MELOTTI, L.; ANDRADE, S. J.T.; JUNIOR, K. C. P. Efeitos da Adição de Inoculantes Microbianos sobre a Composição Bromatológica e sobre a Fermentação da Silagem de Girassol Produzida em Silos Experimentais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, 30(S):2169-2175, 2001.

SEGATO, S. V.; MATTIUZ, C. F. M.; MOZAMBANI, A. E. Aspectos fenológicos da cana-de-açúcar. In: SEGATO, S. V.; Pinto, A. S.; Jendiroba, E. Nóbrega, J. C. M. (org.) Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: CP 2, p. 19-36, 2006.

SEVILLA, M.; FUERTES, J. A. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**. v.47, p.2281-2289. 2009.

TITIRICI, M.; HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.; ANTONIETTI, M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials**. Weinheim, Germany, v.22, p.813-828. 2010.

VILLEN, R.A.; LIMA, U.A; AQURONE, E; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W. Tratamento biológico de efluentes. **Biotecnologia Industrial**. Vol. 3. São Paulo. Editora Edgar Blucher. 2001. p. 513-546.

VITORATTO, E. Tratamento de efluentes líquidos orgânicos – sistemas anaeróbios. **Proacqua Processos de Tratamento de Efluentes e Com. Ltda.** Faculdade Oswaldo Cruz, São Paulo, 2004.

XIE, S.; LAWOR, P.G. ; FROST, J.P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. **Bioresource Technology** 102 5728–5733, 2011.

YU, S. H.; Cui, X. J.; Li, L. L.; Li, K.; Yu, B.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H.: From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. **Advanced Materials** 16, (18), 1636-1640, 2004.

ZANG, J.W.; DA FONSECA-ZANG, W.A. Audiência Pública” Política Nacional de Biogás. Senado Federal do Brasil. 31/10/2013. Disponível em: <http://www.senado.gov.br/atividade/comissoes/CCT/AP/20121031_Joachim_ZANG.pdf>

3 CAPÍTULO II – ARTIGO DE REVISAO

Carbonização hidrotermal na produção de hidrocarvão para uso no solo: uma revisão

Hydrothermal carbonization to produce hydrochar for use on soil: a review

Carlos Eduardo da Cunha

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
chemistrycunha@gmail.com*

Miron de Paiva Menezes

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - IFG
Fehler! Unbekannter Name für Dokument-Eigenschaft.hotmail.com*

Joachim Werner Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
joachim@quimica-industrial.com*

Warde Antonieta da Fonseca-Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
warde@quimica-industrial.com*

Resumo

O desenvolvimento de novas tecnologias como alternativa para solução das questões ambientais tornou-se necessário nos últimos anos. A tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) tem se mostrado ambientalmente vantajosa para a conversão de biomassa e os componentes de resíduos sólidos urbanos, industriais, e agrícolas, produzindo substâncias solúveis em água e um produto sólido rico em carbono, denominado hidrocarvão. O processo exotérmico envolve diversas reações (hidrólise, descarboxilação, desidratação, condensação, polimerização e reações de aromatização) gerando partículas de carbono com grupos funcionais polares através da aplicação da temperatura entre 180°C a 250°C em uma suspensão de biomassa e água sob pressão, por determinado tempos, que pode ser de alguns minutos até horas. A revisão sistemática utilizada neste trabalho, assim como outros tipos de estudo de revisão, é uma

forma de pesquisa que utiliza como fonte de dados à literatura sobre determinado tema voltados primordialmente para o aspecto ambiental e outras tecnologias semelhantes no aspecto do produto final, como a pirolise, que produz biocarvão. Além disso, é descrito o estado da arte de cada pesquisa e classificada conforme proximidade dos temas abordados. Na parte final fica entendida que os fatores negativos devem ser mitigados, assim a técnica prevalecerá na resolução grandes problemas ambientais, tais como o lixo, a poluição das águas, do solo e do ar.

Palavras-chave: Hydrochar, HTC (Carbonização Hidrotermal), Biochar, resíduos e poluição.

Abstract

The development of new technology as an alternative for solving the environmental issues has become necessary in recent years. The technology of hydrothermal carbonization (HTC) has proven environmentally advantageous for the conversion of biomass and components of municipal solid waste, industrial, and agricultural, producing water-soluble substances and a solid product rich in carbon, called hydrochar. The process involves several exothermic reactions (hydrolysis, decarboxylation, dehydration, condensation, polymerization, and aromatization reactions) generating carbon particles with polar functional groups by applying the temperature from 180 ° C to 250 ° C in a slurry of water and biomass under pressure for a specified time which may be from several minutes to hours. The systematic review used in this work, as well as other types of review study, is a form of research that uses as a data source to the literature on a certain topic geared primarily to the environmental aspect and similar technologies in the appearance of the final product , as the pyrolysis , which produces biochar . Also described is the state of art of every search and classified as proximity of the topics covered . In the final part is understood that the negative factors should be mitigated, so the technique will prevail in solving major environmental problems such as waste, water pollution, soil and air.

Keywords : Hydrochar , HTC (Hydrothermal carbonization) , Biochar , waste and pollution.

3.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias como alternativa para solução das questões ambientais tornou-se necessário nos últimos anos. A tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) tem se mostrado ambientalmente vantajosa para a conversão de biomassa e os componentes de resíduos sólidos urbanos (BERGE et al., 2011; FUNKE e ZIEGLER, 2010).

Carbonização Hidrotermal é um processo em via aquosa onde a biomassa é convertida, sob moderadas pressões e temperaturas elevadas em carvão betuminoso, que é denominado de HTC-char ou hydrochar (hidrocarvão) (TITIRICI & ANTONIETTI, 2010).

A carbonização hidrotermal (CHT), mais detalhadamente, é um processo termoquímico de conversão de biomassa produzindo substâncias solúveis em água e um produto sólido rico em carbono. O processo exotérmico envolve diversas reações (hidrólise, descarboxilação, desidratação, condensação, polimerização e reações de aromatização) gerando partículas de carbono com grupos funcionais polares através da aplicação da temperatura entre 180°C a 250°C em uma suspensão de biomassa e água sob pressão por determinado tempo (TITIRICI et al, 2010; SEVILLA e FUERTES, 2009; FUNKE e ZIEGLER, 2010).

O produto sólido rico em carbono obtido a partir da decomposição de compostos orgânicos pela utilização da CHT é comumente chamado de hidrocarvão e sua aplicação no solo tem sido proposta como melhoria da fertilidade de solos (GLASER et al, 2002; MARRIS, 2006; LEHMANN, 2009).

Nos últimos anos a tecnologia de carbonização hidrotermal vem crescendo e a produção de hidrocarvão como alternativa para sequestrar carbono ou melhoria das propriedades do solo têm gerado diversos trabalhos científicos. Diante da importância do tema, o presente estudo teve como objetivo identificar, descrever e analisar os artigos científicos encontrados na literatura nos últimos anos sobre a utilização da tecnologia de carbonização hidrotermal na produção de hidrocarvão para uso no solo.

Antionetti e Titirici investigaram uma grande variedade de precursores, tais como a glucose (açúcar de 6 carbonos), maltose (açúcar de 6 carbonos), xilose (açúcar de 5 carbonos), celulose e outros tipos de biomassa através do processo CHT para produzir rica em carbono materiais (JAMARI & HOWSE, 2012).

Nesse contexto, o objetivo deste é contextualizar o estudo da arte do tema de Carbonização Hidrotermal na produção de Hidrocarvão, para o uso no solo, por meio de uma revisão bibliográfica. O texto busca a aproximação da literatura com as práticas ambientais sustentáveis adotadas mundialmente.

3.2 METODOLOGIA

A revisão sistemática utilizada neste trabalho, assim como outros tipos de estudo de revisão, é uma forma de pesquisa que utiliza como fonte de dados à literatura sobre determinado tema. Através deste tipo de investigação obtém-se um resumo das evidências relacionadas a uma estratégia de intervenção específica, por meio da aplicação de métodos explícitos e sistematizados de busca, apreciação crítica e síntese da informação selecionada (LINDE e WILLICH, 2003).

Este artigo é uma revisão sistemática desenvolvida com produção científica indexada nas bases eletrônicas de dados do portal da Capes: American Chemical Society (CrossRef), Wiley online Library, Scopus (Elsevier) e SciVerse ScienceDirect (Elsevier) que aborda o tema uso do hidrocarvão produzido pela tecnologia de carbonização hidrotermal no solo. O período utilizado para busca dos artigos relacionados compreendeu de janeiro de 2012 a maio de 2014.

Após o levantamento procedeu-se a análise dos artigos utilizando formulário no formato de edição de texto. Foram utilizadas palavras-chave no idioma inglês como busca avançada e os descritores que “contenha no título: *hydrothermal carbonization*” e “contém no texto a palavra *soil*”. Na busca realizada na base de dados referida, foram encontrados 38 artigos. Por se tratar de uma pesquisa em mais de uma biblioteca eletrônica 19 artigos continham os mesmos títulos e desse modo restaram 19 artigos a serem analisados.

Os artigos pesquisados versam sobre diversos temas relacionados ao uso da carbonização hidrotermal. Comparações entre o biocarvão de pirólise e CHT (hidrocarvão), uso do material rico em carbono para remover poluentes e contaminantes inorgânicos (cádmio e cobre), estudos de reciclagem e qualidade da água utilizada no processo de carbonização, carbonização hidrotermal de diversas biomassas, combinação da tecnologia de CHT com outras tecnologias, uso de nanoestruturas de biocarvão e principalmente o uso do hidrocarvão no solo foram os principais temas dos artigos encontrados nas bases de dados. Outros cinco artigos pesquisados refinando a busca pelos últimos 5 anos e selecionado pelo tópico “*soil amendments*” foram indexados e analisados por estarem relacionados ao tema deste trabalho.

3.3 DESENVOLVIMENTO

O sequestro de carbono orgânico estável através da incorporação de biocarvão em solos é cada vez mais sugerido por pesquisadores como uma opção da mitigação das mudanças climáticas. O termo biocarvão é usado para a biomassa carbonizada resultante de transformação termoquímica. A transformação pode ser alcançada pelos processos de pirólise e carbonização hidrotermal. O biocarvão de pirólise é produzido pela combustão incompleta de biomassa em uma atmosfera pobre em oxigênio sob pressão atmosférica, a temperatura que varia de 400°C a 800°C (BROWN, 2009).

Durante a carbonização hidrotermal a biomassa é aquecida com água, a alta pressão e temperatura de cerca de 200 °C, para obter o hidrocarvão (FUNKE e ZIEGLER, 2010). Os diferentes processos de carbonização resultam em materiais com propriedades diferentes tais como teor de carbono e nutrientes, volume e tamanho das partículas, capacidade de troca catiônica e poros (LIBRA et al., apud in BAMMINGER, 2014). Portanto o biocarvão de pirólise e da carbonização hidrotermal diferem amplamente em suas propriedades físicas e químicas de acordo com a biomassa utilizada.

O biocarvão utilizado para sequestrar carbono é mais estável do que a biomassa não tratada e não possui efeito negativo sobre as propriedades do solo e culturas cultivadas (BAMMINGER et al., 2014). A maioria dos estudos sobre biocarvão no solo estão relacionados às propriedades física e química do solo, como a capacidade de troca catiônica, retenção de nutrientes, capacidade de retenção de água e a redução da concentração de contaminantes inorgânicos (VERHEIJEN et al. apud in BAMMINGER, 2014). Os impactos sobre a atividade microbiana ainda não são bem investigada (LEHMANN et al. 2009).

A ideia de aplicar biocarvão no solo, a fim de conservar ou melhorar a qualidade do solo foi discutida pela primeira vez após a descoberta da chamada Terra Preta dos Índios localizada na bacia amazônica. Esses solos são caracterizados pelos altos teores de nutrientes e grandes quantidades de carvão (GLASER et al., 2002).

O Estado da Arte, 2012-2014:

-Produtos do CHT como Condicionantes de Solo e Sequestro de Carbono.

As propriedades e o comportamento no meio ambiente dos carvões produzidos a partir de biomassa são importantes e devem ser compreendidas dentro do contexto de sequestro de carbono e agricultura sustentável. O trabalho de HUANG et al., de 2013, compara as proprie-

dades físico-químicas dos diferentes tipos de caracteres e carbono orgânico dissolvido (DOC) deles derivados, como um meio de fazer inferências qualitativas sobre a sua estabilidade e interações organo-minerais em solos .

Dentre as multifuncionalidades dos compostos de hidrocarvão projetados para funções específicas temos os EHC (Engineered Hydrochar composites), que foram sintetizados por Carbonização Hidrotermal (CHT) utilizando palha de arroz pré-tratada com lantânio. Os resultados mostraram uma sinergia entre os compostos da carbonização e na presença de lantânio para a captura do fósforo (P). Essa absorção foi privilegiada em uma larga faixa de pH com faixa de 2,5 a 10,5, sendo que a presença de ânions concorrentes tinha pouca influência negativa sobre os resultados. O tempo de equilíbrio de adsorção de P em EHC foi consideravelmente reduzido sob condições ácidas (12 h), em comparação com as condições alcalinas (48 h). Estes resultados sugeriram que EHC era altamente eficaz na adsorção de P em uma ampla gama de pH e também na presença de ânions concorrentes, assim os EHC podem ser considerados adsorventes promissores para a remoção de fósforo e recuperação de efluentes (DAI et al, 2014).

Outro produto interessante foi fabricado com sucesso, através de uma técnica fácil, e sustentável de Carbonização Hidrotermal (CHT), um novo composto de montmorilonita suportado com nanoesferas de carbono adsorvente, para a remoção de Cr(VI) de águas residuárias. Os resultados de adsorção em lote mostraram que, quando o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 60 min e o pH ótimo de adsorção foi de 2, este novo adsorvente, denominado pelos autores de Mt-SPC, exibiu excelente desempenho (156,25 mg / g) para a remoção do Cr(VI), o qual era muito mais elevada do que a de matéria-Mt e os valores previamente relatados de outros materiais. Portanto, pode-se sugerir que este novo nanocomposto Mt-SPC pode ser um bom candidato para a remoção de Cr(VI) a partir de águas residuárias, e esta pesquisa oferece uma nova rota para o desenvolvimento de novos nanomateriais de remediação ambiental. Quando a concentração inicial do Cr(VI), foi de 80,0 mg / l, a dosagem de adsorvente foi de 50 mg, e o tempo de contato foi de 60 minutos. A capacidade máxima de absorção de Cr(VI) pelo Mt-SPC foram calculadas para ser 156,25 mg / g. Porém o resultado foi muito maior do que a matéria-Mt e a maioria dos outros adsorventes minerais naturais. Estudos cinéticos e de isotermas revelaram que dados de adsorção de Cr(VI) seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A análise do mecanismo de adsorção do Cr(VI) indicou que a reação redox e a adsorção química ou quimissorção dominou a absorção do Cr(VI) (LI et al., 2002).

Destaca-se o trabalho de LU et al., 2014 que trata do desenvolvimento de metodologia de carbonização hidrotermal para testar o potencial de conversão de matéria-orgânica celulósica variando a qualidade da água inicial necessária no processo de HTC. Os resultados indicam que as alterações na qualidade da água inicial tem a maior influência sobre o carbono transferido para a fase gasosa, e somente não obteve bons resultados em águas com alta concentração de CaCl_2 , que é um agente calcinante e auxilia no sequestro de carbono. Isso pode ter ocorrido possivelmente pois as superfícies sólidas tornaram agentes passivos, influenciando negativamente na recuperação do valor energético dos sólidos e devido o teor de carbono. O artigo testa:

- a) a influência das condições inicialmente ácidas no resultado da carbonização;
- b) a influência das condições inicialmente alcalina nos produtos da carbonização;
- c) a influência da adição de sal no início da carbonização hidrotermal.
- d) a influência da adição de ácido acético nos resultados da carbonização;

O mundo tem enfrentando dois grandes desafios no setor de energia, por exemplo, fontes renováveis e sua sustentabilidade, é a solução global. De acordo com o relatório das Nações Unidas, até 77% da energia do mundo em 2050 pode vir de fontes renováveis [relatório da ONU de 2007]. Biomassa lignocelulósica primária (palha, capim) e resíduos secundários agrícolas (casca de arroz, sabugo de milho, misturas de palha estrume) não têm conflitos com a questão alimentos versus combustível. Além disso, a biomassa é a terceira maior fonte de energia depois do petróleo e do carvão. Esta é a única fonte de energia renovável com o carbono na estrutura, em comparação com energia eólica, solar e de água [IPCC, 2011]. No entanto, as características de movimentação, menor densidade, elevado teor de cinzas, e menor teor de energia impediu o uso de biomassa lignocelulósica para produção de energia [IPCC, 2011]. Um método eficiente de produção de energia renovável e sustentável de biomassa lignocelulósica é benéfico para superar a crise atual (REZA et al., 2014).

A Água Subcrítica tem o máximo produto iônico na faixa de temperatura de 200-280 °C e quando a biomassa é tratada dentro dessa faixa os componentes orgânicos como, por exemplo, lignina, celulose, hemicelulose sofrem degradação em medidas características a sua composição, estágio reacional e variáveis de processo. No primeiro estágio do HTC, ocorre a hidrólise dos produtos extratáveis, seguindo pela desidratação e descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização, que ocorrem na fase líquida. Muito embora a química da carbonização hidrotermal resulte principalmente nas via acima indicadas, é importante ressaltar que cada tipo individual de possui cinética própria e catálise específicos. As reações CHT

na fase líquida são principalmente CHT responsáveis pela produção de líquido bruto, que é considerado o produto precursor do hidrocarvão sólido. Portanto a qualidade do hidrocarvão depende da qualidade do licor do processo, e isso torna o CHT um processo próximo dos processos de conversão termoquímica. Além da temperatura e tempo de reação CHT, as reações de fase líquida, bem como a formação do hidrocarvão também dependem grandemente da matéria-prima [Wiedner et al. De 2013]. O processo de produção do Licor de CHT é muitas vezes definido como o de águas residuais e exige tratamento adequado antes da descarga no meio ambiente, mesmo depois de reciclagem sucessiva. No entanto, a alta resistência do produto deste processo pode ser uma matéria-prima eficaz para a produção de biogás através da digestão anaeróbica, o que pode vir a contribuir para a economia global, além de tratamento de águas residuárias. Assim, o conhecimento sobre a química e cinética da fase líquida, bem como fase sólida da matéria-prima específica são necessários para o processo de CHT ser abrangente e otimizado o processo no intuito de gerar melhores produtos (REZA et al, 2014).

Devido aos seus parâmetros de produção diferentes, reações termoquímicas e as diferentes características do material de saída, biocarvão e hidrocarvão apresentam hipóteses para serem considerados materiais completamente diferentes (WIEDNER et al., 2013a).

A aplicação de biocarvão em solos é hoje em uma área legalmente aceita em muitos países. Portanto, é crucial para fornecer informações, dados e definições claras de biocarvões produzidos industrialmente e hidrocarvões, para ajudar o estabelecimento de critérios para a utilização de tais materiais nas decisões políticas (WIEDNER et al., 2013a).

- Comparação entre CHT e Pirólise.

Além da Carbonização hidrotermal, na formação de carvão (hidrocarvão) existe a pirólise, que produz biocarvão. Foi estudado o comportamento dos dois diferentes produtos e seus distintos processos no trabalho de BAI et al., 2013, onde fora apresentada a primeira comparação direta entre a biodegradação de um Carvão oriundo da carbonização hidrotermal (Hidrocarvão) e pirólise (biocarvão) com alta resolução temporal. Métodos de Mineralização de biocarvões através da matéria-prima Miscanthus, e compartilhamento em três solos, propiciou a determinação da biodegradabilidade dos biocarvões e hidrocarvões. Os produtos do processo de CHT foi facilmente biodegradável, enquanto os produtos da pirólise eram mais recalcitrantes (WIEDNER et al., 2013a).

Recentemente, vários estudos comprovaram o potencial do biocarvão para sequestrar carbono em solos, aumentar a capacidade de retenção de água, aumentar a retenção de nutrientes e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, como o CO₂, CH₄ e N₂O. Os benefícios

do biocarvão no ambiente do solo sugerem que o uso vai continuar a aumentar, levando ao desenvolvimento e implementação de reatores de produção em escala industrial. Atualmente, três contrastantes tecnologias de produção são utilizadas, levando à produção de dois tipos de materiais. A pirólise e gaseificação, que ambos usam aquecimento de material orgânico em alta temperatura (350 e 1200 °C) sob baixa oferta de oxigênio, produz biocarvão . Carbonização hidrotermal (CHT) inclui o aquecimento da biomassa em conjunto com água e um catalisador (por exemplo, ácido cítrico), a uma temperatura entre 180 e 250 °C num vaso de pressão durante várias horas originando hidrocarvões (WIEDNER et al., 2013a).

A degradação cumulativa do hidrocarvão e do biocarvão aumentou com o carbono orgânico do solo e teor de nitrogênio. Degradação essa que ocorreu durante 200 dias e os produtos do CHT foram mais degradados do que os produtos da pirolise, em todos os solos testados . Os produtos da degradação, porém tiveram a mesmos resultados em dois dos três solos. Os 200 dias de degradação em geral sugerem que a degradação muito lenta de pirolise como comparado com CHT, está relacionada com um maior grau de carbonização (LIU et al., 2010) incluindo maior teor de cinzas e inferior relação H / C e proporções S / C(BAI et al., 2013) .

Outro trabalho interessante que compara CHT e Pirolise, e entende que são dois métodos eficientes para a produção de biocarvão com elevado rendimento e são aplicáveis a uma ampla gama de matérias primas. Os caracteres feitos usando pirólise lenta (PC) e carbonização hidrotérmica (CHT), do mesmo material de alimentação (milho) diferiam na aparência física , propriedades químicas e de comportamento de decomposição (MALGHANI, GLEIXNER & TRUMBORE, 2014).

Embora ambos produtos, de CHT e de Pirólise fossem produzidos a partir da mesma matéria-prima, e este ultimo obteve significativamente maior potencial de sequestro de carbono do que o primeiro, devido o processo de CHT ter liberado metano para a atmosfera e a pirolise não (MALGHANI, GLEIXNER & TRUMBORE, 2014). Com isso fica provável a preparação da digestão anaeróbica a partir de CHT.

- CHT no Panorama Genético.

O biocarvão é discutido como uma opção para a mitigação das mudanças climáticas por meio de seqüestro de C e pode promover a eficiência sustentável dos recursos. Ensaios de campo em grande escala e de negócios comerciais com materiais de carvão já começaram. Portanto materiais de hidrocarvão e biocarvão tem que ser avaliada quanto a sua toxicidade (BRUSH et al, 2013)

Para este propósito, BUSCH et al., em 2013, testaram alterações cromossômicas em células de pólen de *Tradescantia*. Na forma de micronúcleos foram avaliados microscopicamente após a exposição, e ficou comprovado que hidrocarbões apresentaram resultados significativamente negativos. Experimentos de germinação adicionais mostraram inibição total de germinação a adições acima de cinco por cento v / v de hidrocarbões. No entanto, o pós-tratamento biológico dos hidrocarbões, foi bem sucedida e os efeitos tóxicos foram eliminados completamente. Alguns hidrocarbões pós-tratados até mostraram efeitos de crescimento estimulante.

Quantidades iguais de matéria-verde, esterco de cavalo, palha de milho, palha de trigo e feno foram misturadas em uma base de peso fresco, como mix dos resíduos biogênicos, são usados no tratamento biológico (BUSCH et al., 2013).

Os tratamentos biológicos para tratamento dos hidrocarbões se faz necessária, pois não é bem conhecido os riscos fitotóxicos e genotóxicos que os subprodutos da carbonização podem incorrer. Portanto se faz necessário novas pesquisas em caráter de urgência para trazer segurança a saúde humana, caso os hidrocarbões venham ser utilizados como condicionante de solo (terra preta dos índios) (BUSCH et al., 2013).

- CHT no Panorama da Indústria Oleoquímica.

Os componentes orgânicos em águas residuais de fábricas de azeite (OMW) foram analisados por extração com solvente exaustiva do liofilizado, seguido por técnicas de derivatização pré - cromatográficas e GC / MS , e foi realizada a análise dos extratos. Isso provou que biofênois simples não foram decompostas em tratamento hidrotérmico. Fenol e benzenedíóis, bem como ácidos orgânicos de baixo peso molecular revelaram analitos mais abundantes que foram gerados devido a Carbonização Hidrotérmica (POERSCHMANN, WEINER & BASKYR, 2013).

Na indústria do Óleo de Palma o valor de carbono a partir da análise elementar, mostra uma melhoria na pureza de carbono após o processo HTC. Além disso, os resultados determinados a partir do valor calorífico, SEM (microscopia eletrônica de varredura) e FTIR(Infra-vermelho com Transformada de Fourier) demonstram ainda valor no processo CHT nestes fluxos de resíduos agrícolas. A formação do teor de voláteis em fases gasosa e líquida também mostra que o processo de CHT requer vários passos para a decomposição da estrutura da biomassa para gerar produtos sólidos ricos em carbono (Jamari & HOWSE, 2012).

O óleo de palma é um óleo vegetal, que contém ácido gordo nutritivo, e é adequada para muitas aplicações e de produtos, tais como óleo de cozinha, margarina e diferentes sa-

bões. A produção de óleo de palma é centrada em locais tropicais, devido às condições favoráveis de cultivo e, especificamente, tem sido ativo na região Sudeste da Ásia durante as últimas cinco décadas. A alta demanda por óleo de palma tem aumentado constantemente durante este tempo, como tem aumentado a produção dos subprodutos do processo. Isso inclui fluxos de resíduos, como a fruta, fibras, casca e efluentes da fábrica de palma (JAMARI & HOWSE, 2012).

- CHT na Remoção de Inorgânicos não-tóxicos.

No tratamento de subprodutos e remoção de inorgânicos não tóxicos, foram avaliados palha de milho, miscanthus, grama cortada e casca de arroz foram tratadas com água quente comprimida a 200, 230, 260 °C por 5 min (REZA et al., 2013).

Com esse tratamento até 90 % de cálcio, magnésio, enxofre, fósforo, e potássio foram removidos, possivelmente devido à remoção de hemicelulose. A uma temperatura de CHT 260 °C, quantidade considerável de Silício estrutural foi removido. Todos os metais pesados foram reduzidos por tratamento CHT. Os índices de formação de escórias e incrustações, o teor de cloro, a alcalinidade foram todos reduzidos com a aplicação da Carbonização Hidrotermal (REZA et al., 2013).

- CHT no Tratamento de Aparas de Madeira-Álamo.

Aparas de madeira de álamo foram tratadas hidrotermicamente e o aumento da eficiência do processo de recirculação de água foi examinado. Cerca de 15% do carbono da biomassa foi dissolvido na fase líquida quando a biomassa foi tratada em água deionizada a 220 °C durante 4 h. A matéria orgânica dissolvida continha oxigênio e foi parcialmente biodegradável por via aeróbia. Cerca de 30-50% do carbono orgânico total foi originado a partir de ácidos orgânicos. Uma fração polar aromática e foi extraída e a maior parte da carga orgânica que era de peso molecular mais elevado. Pelo processo de recirculação de água de ácidos orgânicos na fase líquida concentrada e reações catalisadas por desidratação. Como consequência, o grupo funcional em carvão hidrotermal sintetizado diminuiu e a desidratabilidade foi reforçada. Substâncias reativas recirculando o polimerizado transformou-o em substância sólida adicional. Como resultado, o carbono e os rendimentos energéticos do carvão produzido subiram para 84% e 82%, respectivamente (STEMANNA, PUTSCHEWB & ZIEGLER, 2013).

A água de processo CHT é muito rica em carbono orgânico. O extrato analisado pela Técnica do TOC (Carbono Orgânico Total) é de natureza polar e aromático.

Uma grande porção do TOC é de peso molecular mais elevado. Por recirculação de água do processo, os ácidos orgânicos na fase líquida acumulam compostos de reação finais. Eles catalisaram reações de desidratação e isso provocou um aumento do teor de carbono do carvão HTC e melhor desidratabilidade. Já os compostos de maior peso molecular, formaram substância sólida adicional. Como resultado de sequestro de carbono e os rendimentos energéticos do carvão aumentaram com o uso do CHT (STEMANNA, PUTSCHEWB & ZIEGLER, 2013).

- CHT no Tratamento de Contaminantes Orgânicos Agregados a Biomassa.

O processo de Carbonização Hidrotermal (HTC) pode ser utilizado no tratamento de resíduos de biomassa, no intuito de retirar contaminantes e agregados poluidores. Porém esse processo se torna limitado pela geração de radicais aromáticos clorados, o que resulta num impasse. Isso pode ser melhor solucionado com a utilização de metais (catalisadores) não-tóxicos e de valência zero, como exemplo o ferro, para diminuir o potencial desses produtos recalcitrantes (WEINER et al., 2013).

As reações foram realizadas em água, com H_2SO_4 aquoso, ou solução de sacarose em H_2SO_4 aquoso como uma matriz representativa de carbonização hidrotérmica (CHT) de biomassas úmidas. O tratamento hidrotérmico a $200^\circ C$ com duração 4 e 16 h, ou de $255^\circ C$ durante 16 h (WEINER et al., 2013).

Foi considerado insignificante o impacto negativo da matriz de sacarose, que se transformou durante a reação HTC em um material hidrocarvão sólido e um complexo padrão de matéria orgânica dissolvida na fase aquosa, não acometendo a conversão da maior parte dos compostos. Pelo contrário, o grau de degradação de 2,6- dinitrotolueno, 2 - cloronaftaleno e 3 - clorobifenil foi aumentada quando a biomassa sacarose estava presente (WEINER et al., 2013).

-CHT no Tratamento de Contaminantes Inorgânicos, os metais tóxicos.

Compostos de Metais tóxicos, principalmente os solúveis, quando em níveis elevados são potencialmente tóxicos ao ambiente, devido aos seus efeitos prejudiciais para os seres humanos e outros organismos vivos (SEMERJIAN, 2010).

Biocarvão produzido a partir de gramíneas via carbonização hidrotérmica (CHT) foi usado como um adsorvente para a remoção de cobre e cádmio da solução aquosa. O processo de ativação a frio usando KOH à temperatura ambiente foi desenvolvido para melhorar a estrutura e propriedades de sorção porosas do carvão hidrotermal. A eficiência de sorção do

hidrocarvão e biocarvão alcalino ativado (HTCB) para a remoção de cobre e cádmio da solução aquosa, foram comparados com os disponíveis comercialmente de carvão ativado em pó (PAC). O HTCB ativado exibiu um potencial maior adsorção de cobre e cádmio, que os carvões HTC e PAC (REGMI et al, 2012).

As experiências realizadas com uma concentração de metal inicial de 40 mg / L a pH 5,0 e o tempo de contato de 24 h resultou em perto de 100 % de remoção de cobre e cádmio por HTCB ativado a 2 g / L , muito maior do que o que foi observado para o carvão hidrotermal (16 % e 5,6 %) e CAP (4 % e 7,7 %). As capacidades de adsorção de HTCB ativado para remoção de cádmio foram de 34 mg / g (0,313 mmol / g) e a remoção de cobre era de 31 mg / g (0,503 mmol/ g) (REGMI et al, 2012).

Em outro estudo, investigações experimentais e de modelagem foram realizados para examinar o efeito do tratamento com H₂O₂ em carvão hidrotermicamente produzido (hidrocarvão) a partir de casca de amendoim para remover metais pesados em soluções aquosas (XUE et al., 2012).

Verificou-se que a modificação de H₂O₂ pode ativar o hidrocarvão produzido a partir de casca de amendoim e aumentar consideravelmente a sua capacidade de remover metais pesados, principalmente chumbo, a partir da água. Remoção de chumbo foi eficaz tanto em lote e modos de coluna. Assim, os hidrocarvões tratados com H₂O₂, podem ser usado como um meio eficaz de sorção em filtros e barreiras reativas para remover chumbo do fluxo de água. A capacidade do hidrocarvão modificado na remoção de chumbo I é comparável com a de muitos dos agentes de tratamento de água comerciais, incluindo carvão ativado. Porque o biocarvão e hidrocarvão podem ser produzidos a partir de vários resíduos de biomassa (por exemplo, resíduos agrícolas , resíduos de madeira) a um custo relativamente baixo , e é de se esperar que este método de ativação simples , também pode ser aplicado a outros tipos de matérias-primas, produzindo alternativas e um adsorvente de valor agregado para muitas aplicações ambientais, tais como o tratamento de águas residuais e de águas do lençol freático. Além disso, experimentos deve ser focados na otimização dos hidrocarvões no tratamento para necessidades específicas, bem como o exame da capacidade de regeneração desse adsorvente (XUE et al., 2012).

Como outros tipos de biocarvões, o hidrocarvão é poroso e tem superfícies reativas, e aromáticas. Essas propriedades fazem dele uma alternativa potencial como adsorvente de baixo custo para remover contaminantes da água (XUE et al., 2012).

- Desafio da Arte, Subprodutos da Carbonização Hidrotermal com efeitos negativos.

Além de hidrocarvão, o CHT produz água, CO₂, pequenas quantidades de CO, H₂ e hidrocarbonetos, e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos. Foi identificado o ácido acético, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido levulínico, o fenol, o furfural, Hidroximetilfurfural, e açúcares na fase aquosa por meio de análise por HPLC. Foi descoberto também que 29 % do carbono orgânico total na fase aquosa não foram identificados, o que indica que mais de carbono contendo espécies estão presentes. Os ácidos orgânicos são responsáveis por aproximadamente 75 % dos produtos identificados (ERLACH, HARDER & TSATSARONIS, 2012).

Carbonização hidrotermal (CHT) de biomassa pode ser uma técnica adequada para aumentar o potencial de sequestro de carbono quando aplicado ao solo. No entanto, as propriedades dos produtos finais do CHT (hidrocarvão) podem ser significativamente influenciadas pela fonte de alimentação e temperatura durante o processo de carbonização. Este estudo incidu sobre a modificação química da palha de trigo, madeira de álamo e bagaço através HTC em diferentes temperaturas (180 ° C, 210 ° C e 230 ° C) (WEIDNER et al., 2013).

O possível risco ambiental do uso hidrocarvão foi avaliado pela determinação da quantificação e qualificação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e seus conteúdos de dioxinas. Os resultados mostraram que hidrocarvão eram geralmente ácidos, com um pH inferior a 5. A maior condutividade elétrica (CE) (1710 ls / cm) e teor de cinzas (10,9%) foram encontrados em palha de trigo em seus hidrocarvões derivados. Os rendimentos do hidrocarvão e recuperação de Carbono diminuíram com o aumento da temperatura para cerca de 50 % e 75 %, respectivamente para todas as matérias-primas a 230 ° C (WEIDNER et al., 2013).

Neste caso a Matéria-prima não influenciou significativamente a composição química dos hidrocarvões além de conteúdo e recuperação de nitrogênio. Portanto, a temperatura CHT é o principal fator a influenciar a composição química de hidrocarvões. O Risco ambiental dos hidrocarvões investigados cita-se a baixa em relação a HAP e conteúdo de dioxinas. Apesar da transformação da biomassa ser avançada durante o processo de CHT a 230 ° C, as propriedades químicas indicaram que o produto final pode ter uma estrutura menos estável do que o biocarvão, produto da pirólise (WEIDNER et al., 2013).

A análise de elementar bem como a composição química em massa mostrou que o aumento da temperatura durante o processo de carbonização hidrotérmica conduz à diminuição da polaridade e aumento de aromaticidade de hidrocarvão. Ocorrem também a influencia do teor de lignina, seu grau de oxidação e a presença de fragmentos de carbono altamente

condensados que deixam a conversão de biomassa em Hidrocarvão diretamente proporcional com a elevação da temperatura (WEIDNER et al., 2013).

Os resultados de carbonização hidrotérmica mostraram um produto que é menos aromático e muito menos condensado do que o biocarvão produzido durante a pirólise ou fogo. Teor de HAP mostrou nenhuma tendência significativa, mas consistente com a temperatura. No entanto, ao visualizar conteúdo de HPA totais individuais e padrões de HAP segundo seu peso molecular, não só a temperatura, mas também matérias-primas influenciam fortemente a qualidade e a quantidade de hidrocarvão principalmente para os compostos individuais e a baixas temperaturas (WEIDNER et al., 2013).

No entanto, o potencial nocivo e cancerígeno de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e legislação diferente entre os países podem levar a possível fonte de poluentes orgânicos se hidrocarvões são usados irracionalmente em agrossistemas fora de um quadro legislativo. Portanto, mais estudos são necessários para fornecer pistas sobre a melhor opção de gestão em sistemas controle de temperatura de resíduos para produção hidrocarvões (WEIDNER et al., 2013).

- CHT no cultivo de microalgas.

O estudo investigou a viabilidade da utilização de nutrientes recuperados de carbonização hidrotermal (CHT) para o cultivo da microalga *Chlorella vulgaris*. Múltiplos tipos de diluição de 50, 100 e 200 foram aplicados a água do processo reciclada da CHT e crescimento de algas foi comparada entre estes meios e um meio de crescimento normal (Du et al., 2012).

Algas removeram o nitrogênio total, fósforo total e demanda química de oxigênio por 45,5-59,9%, 85,8-94,6% e 50,0-60,9%, respectivamente, em água de processo sobre diferentes condições de diluição. Além disso, as algas cultivadas na água do processo tinham 18,9% de carbono e teor de azoto 7,8% mais baixos do que aqueles em BG-11, o que indica que eles são muito adequados como matérias-primas de biocombustível (Du et al., 2012).

Os resultados comprovaram a viabilidade e grande potencial do uso da água do processo da CHT. A reciclagem da água de processo para a produção de algas podia aumentar significativamente a eficiência global de nutrientes e reduzir o custo de produção para as bio-refinarias (Du et al., 2012).

- CHT combinado com Gaseificação de Biomassa.

Bioenergia com captura e armazenamento de carbono (BECCS) pode resultar em emissões de carbono líquido negativo e pode fornecer uma opção de tecnologia importante

para cumprir as metas atuais de estabilização de gases de efeito estufa. Para este fim, o gás de síntese a partir de gaseificação de biomassa combinados com pré – combustão e captura de carbono pode ser usado para produzir tanto biocombustíveis ou eletricidade. O Pré- tratamento da biomassa com carbonização hidrotermal (HTC) produz carvão, denominado hidrocarvão, que é potencialmente mais adequado para a gaseificação de biomassa de fluxo arrastado cru, ou sem pré-tratamento (ERLACH, HARDER & TSATSARONIS, 2012).

Gás de Síntese, proveniente de gaseificação de biomassa é amplamente discutida como um insumo intermediário para a produção de energia elétrica e de segunda geração de biocombustíveis e cada vez mais para bio-energia com captura e armazenamento de carbono (BECCS). A BECCS pode levar a emissões de carbono negativas se a biomassa for produzida de forma sustentável. Vários estudos descobriram que tais tecnologias de emissões negativas pode ser essencial para alcançar as metas de estabilização de CO₂ abaixo de 450 ppm (ERLACH, HARDER & TSATSARONIS, 2012).

Carbonização hidrotermal tem gerado nos últimos anos o interesse para a produção de biocombustíveis sólidos otimizados, bem como biocarvão para correção do solo. Uma variedade de fontes de biomassa, incluindo madeira, palha, grama cortada, os resíduos urbanos, digestores de digestão anaeróbia, grãos de destilaria, microalgas e triturados de cascas foram carbonizadas com sucesso com HTC em experimentos de laboratório em pequena escala. O grau de carbonização depende da temperatura de reação e tempo de residência, em que as temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos conduzem a um maior teor de carbono e poder calorífico, mas também para diminuir o rendimento de energia e de massa (ERLACH, HARDER & TSATSARONIS, 2012).

Ao destruir a estrutura da biomassa e tornando-se mais hidrofóbico, HTC facilita desidratação mecânica. Conteúdo de matéria seca de 57e 68% foram alcançados com prensas de laboratório para retirar de resíduos orgânicos do hidrocarvão. Desidratação mecânica eficiente reduz a necessidade de energia para a secagem térmica do hidrocarvão (ERLACH, HARDER & TSATSARONIS, 2012).

- *CHT inserido no contexto urbano.*

Carbonização hidrotérmica é uma técnica de conversão térmica que pode servir como um processo de gestão de resíduos / tratamento ambientalmente benéfico. Durante o CHT, uma matéria-prima é aquecida em água subcrítica (temperaturas que variam tipicamente 180-350 ° C) e a pressões autógenas. Como resultado, o estoque de alimentação é decomposto por

uma série de reações simultâneas, hidrólise incluindo, desidratação, descarboxilação, aromatisação, e condensação (LU, JORDAN & BERGE, 2012).

A utilização do hidrocarvão em aplicações onde o teor de carbono permanece armazenado (como um adsorvente ambiental, correção do solo, ou um novo material), mostra que o produto gasoso a partir dos resultados da HTC geram menos emissões de CO₂, do que aqueles associados à deposição em aterro, compostagem e incineração. Esta conclusão está prevista, como a maioria de carbono continua a ser integrada no hidrocarvão. Convertendo resíduos via HTC obteve-se vantagens concretas ao comparar as emissões dos produtos de processos de tratamento de resíduos (LU, Jordan & Berge, 2012). Visto que um resíduo carbonáceo, referido como hidrocarvão, é formado. A pesquisa demonstra que a conversão de matérias-primas através de HTC que variam de substâncias puras (por exemplo, glicose e celulose) aos mais complexos na natureza (por exemplo, cascas de nozes e papel) resulta em promover a integração e sequestro de carbono no hidrocarvão (LU, JORDAN & BERGE, 2012).

Como a matéria-prima é convertida para hidrocarvão, uma fração de compostos orgânicos é solubilizado na fase líquida. O pH da água do processo é geralmente baixa (<5), resultante da produção de ácidos orgânicos, tais como ácido acético. A demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) das águas de processo resultantes da carbonização de resíduos foi medida e obteve-se resultados menores do que os iniciais (Berge et al, 2011;. Ramke et al, 2009).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Considerando os artigos pesquisados nas bases de dados pelo local e ano de publicação e descrevendo os assuntos, a maioria dos artigos foram publicados na Alemanha onde as pesquisas sobre o tema estão em maior desenvolvimento. Outros países como Estados Unidos, Itália, China e Reino Unido e até Malásia também pesquisaram sobre o tema da carbonização hidrotermal nos últimos anos. No Brasil o tema é novo e não foi encontrado nenhum artigo que descreve o uso da tecnologia. Os artigos estão apresentados no Quadro 1, em ordem cronológica de publicação, bem como uma breve descrição acerca do assunto abordado.

Tabela 2: Distribuição dos artigos e Breve Descrição

Autor, ano e País	Breve descrição sobre o assunto
Regmi et al., 2012. EUA	Uso de hidrocarvão para remover cobre e cádmio de solução aquosa.
Du et al., 2012. EUA	Cultivar microalgas utilizando a fase aquosa da carbonização hidrotermal como fonte de nutriente.
Poerschmann et al., 2012. Alemanha	Carbonização hidrotermal de água residuária de uma fábrica de azeite.
Erlach, Harder e Tsatsaronis, 2012. Alemanha	Combinação das tecnologias de carbonização hidrotermal e gaseificação de biomassa como forma de captura de carbono.
Jamari e Howse, 2012. Reino Unido	Carbonização hidrotermal do óleo de palma.
Lu, Jordan e Berge, 2012. EUA	Conversão térmica de resíduos sólidos urbanos por meio da carbonização hidrotermal.
Xue et al., 2012. EUA	Estudo do uso do peróxido de hidrogênio para aumentar a capacidade do hidrocarvão produzido pela carbonização hidrotermal de casca de amendoim para remover metais pesados.
Weiner et al., 2013. Alemanha	Degradação de poluentes orgânicos utilizando a tecnologia de carbonização hidrotermal.
Stemann, Putschew e Ziegler, 2013. Alemanha	Recirculação de água utilizada no processo de carbonização.
Wilske et al., 2013. Alemanha	Comparação de biocarvão de pirólise e hidrocarvão de carbonização hidrotermal.
Malghani, Gleixner e Trumbore, 2013. Alemanha	Carvão produzido por pirólise lenta e carbonização hidrotermal, como potencial sequestro de carbono emitido por gases no meio ambiente.
Reza et al., 2013. EUA	Carbonização hidrotermal de gramíneas e resíduos de agricultura.
Wiedner et al., 2013. Itália	Estudo das modificações químicas de biomassa durante carbonização hidrotermal. Diferença entre temperatura e matéria-prima.
Wiedner et al., 2013. Itália	Avaliação química do carvão produzido pelos processos de gaseificação, pirólise e carbonização hidrotermal de biomassas de resíduos agroindustrial
Busch et al., 2013. Alemanha	Avaliação do risco genotóxico e fitotóxico do hidrocarvão de carbonização hidrotermal e biocarvão de pirólise
Lu, Flora e Berge, 2014, EUA.	Influência da qualidade da água utilizada no processo de carbo-

	nização hidrotermal de celulose
Dai et al., 2014. China	Efeito sinérgico entre o hidrocarvão e lantânio na remoção de fósforo
Reza et al., 2014. Alemanha	Análise dos componentes principais e espectroscopia de infravermelho do hidrocarvão e fase líquida da carbonização hidrotermal de silagem de milho
Li et al., 2014. China	Síntese de nanoesfera de carbono para remover cromo a partir da carbonização hidrotermal

Em todos os casos pesquisados os critérios ambientais foram avaliados em função de melhoria da qualidade de vida dos seres humanos, com remoção de poluentes persistentes e biomagnificantes, tentando utilizar subprodutos (resíduos) de biomassa com a utilização de Carbonização Hidrotermal, como tecnologia simples de aprimoramento energético e potencial desses subprodutos.

Outro fator importante foi a utilização de Resíduos de Biomassa para sequestro de carbono, otimizado pela técnica CHT, que propicia vantagens diversas quanto diminuição de gases de efeito estufa e conseqüentemente aquecimento global.

No entanto alguns artigos citam os desafios no desenvolvimento dessa tecnologia, no intuito de se conter os contaminantes (HPAs, Fenois, Aromáticos) que são nocivos aos seres humanos e demais seres vivos. Segundo eles é necessário avanço nos estudos nessas questões, assegurando que a carbonização hidrotermal não é uma prática efetivamente limpa.

3.5 CONCLUSÃO

A partir das informações relevantes encontradas, nessa revisão fica evidente a capacidade do processo de Carbonização Hidrotermal de sequestro de carbono e de gerar condicionantes de solo. Para transformação em fertilizantes é necessário avançar mais. No Brasil os estudos de CHT são escassos, visto que não foram encontradas pesquisas relacionadas nos últimos dois anos, o que evidencia um atraso nesse ramo de tecnologia sustentável.

A Carbonização Hidrotermal é um processo que pode ser incorporado a outros tradicionais, devido a simplicidade e facilidade de adaptação, desde que sejam estabelecidos limites

de segurança bastante eficientes, visto que pressão e temperatura são variáveis de controle necessárias.

Pelo fato dos resultados positivos e negativos não há um consenso generalizador sobre a aplicação da tecnologia de CHT, porém muitos estudos deverão surgir, no intuito de garantir que os fatores negativos sejam mitigados, assim a técnica prevalecerá na resolução grandes problemas ambientais, tais como o lixo, a poluição das águas, do solo e do ar.

3.6 REFERÊNCIAS

BAMMINGER, C.; MARSCHNER, B.; JUSCHKE, E. An incubation study on the stability and biological effects of pyrogenic and hydrothermal biochar in two soils. **European Journal of Soil Science**. 65, p. 72 – 82. 2014.

BAI, M.; WILSKE, B.; BUEGGER, F.; ESPERSCHÜTZ, J.; KAMMANN, C. I.; ECKHARDT, C.; KOESTLER, M.; KRAFT, P.; BACH, M.; FREDE, H.; BREUER, L. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. **Plant and Soil**. V. 372. p 375-387. Germany, 2013.

BERGE, N. D; RO, K. S.; MAO, J.; FLORA, J. R. V.; CHAPPELL, M. A.; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental Science Technology**. 45, p. 5696 – 5703. 2011.

BROWN, R. C. Biochar product technology. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**, p. 127 – 146. London, 2009.

BUSCH, D.; STARK, A.; KAMMANN, C.I.; GLASER, B. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 97. p. 59-66. Germany, 2013.

Dai, L.; Wu, B.; Tan, F.; He, M.; Wang, W.; Qin, H.; Tang, X.; Zhu, Q.; Pan, K.; Hu, Q. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw. **Bioresource technology**. v. 161. p327-332, China, 2014.

DU, Z.; HU, B.; SHI, A.; MA, X.; CHENG, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIM, X.; RUAN, R. Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process. **Bioresource Technology**. v. 126, p. 354-357. USA, 2012.

ERLACH, B.; HARDER, B.; TSATSARONIS, G. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. **Energy** v.45. p. 329-338. Germany, 2012.

- FUNK, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts Biorefining**. Berlin, Germany. v.4, p. 160 – 177. 2010.
- GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils** v.35, p. 219 - 230. 2002.
- HUANG, R.X.; HOCKADAY, W.C.; LAU, B.T.L.; LU, X.W.; JACK, D. Comparative characterization of charcoals prepared from pyrolysis and hydrothermal carbonization and their water extractable organic carbon. **Conference Abstracts, Goldschmidt**.p.1338, 2013
- IPCC. Special report on renewable energy sources and climate change mitigation. In: **Summary for Policymakers**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2011.
- JAMARI, S. S.; HOWSE, J. R. The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch. **Biomass and Bioenergy**. v.47.p.82-90. Malaysia, 2012.
- Kruse, A., Funke, A., Titirici, M.M.. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. **Current Opinion Chemical Biology. Science Direct** v.17, p.515–521, Germany, 2013.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). **Biochar for Environmental Management: science and technology**. London: Earthscan, p. 1-09. 2009.
- LI, T.; SHEN, J.; HUANG, S.; LI, N.; Ye, M. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. **Applied Clay Science**. V.93-94. p.48-55. China, 2014.
- LINDE, K.; WILLICH, S. N. How objective are systematic reviews? Differences between reviews on complementary medicine. *Journal of the Royal Society of Medicine*. v.96, p. 17 – 22. 2003.
- LU, X.; FLORA, J. R.V.; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresouce Tecnology*. V.154. p.22-239, USA, 2014.
- LU, X.; JORDAN, B.; BERGE, N. D. Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Mangement*.v.32.p.1353-1365. USA, 2012.
- MALGHANI, S.; GLEIXNER, G.; TRUMBORE, S. E. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology and Biochemistry*. V. 62.p.137-146. Germany, 2013.
- MARRIS, E. Black is the new green. *Nature*. Washington, USA. v.442, p.624–626. 2006.

- POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; BASKYR, I. Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. *Chemosphere*. V. 92. p. 1472-1482, Germany, 2013.
- RAMKE, H.G., BLOHSE, D., LEHMANN, H.J., FETTIG, J. Hydrothermal carbonization of organic waste. In: **Proceedings of the Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium**. Italy, 2009.
- REGMI, P.; MOSCOSO, P.L.G.; KUMAR, S.; CAO, X.; MAO, J.; SCHAFFRAN, G. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. **Journal of Environmental Management**, v.109. p.61-69. USA, 2012.
- REZA, M.T.; BECKER, W.; SACHSENHEIMER, K.; MUMME, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology**. v. 161. p. 91-101. Germany, 2014.
- REZA, M.T.; JOAN G. LYNAM, J.G.; UDDIN, M.H.; CORONELLA, C.J. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. **Biomass and Bioenergy**. V. 49. p. 86-94. USA, 2013.
- SEMERJIAN, L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. v. 173, p 236-242. Netherlands, 2010.
- SEVILLA, M.; FUERTES, J. A. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**. v.47, p.2281-2289. 2009.
- STEMANN, J.; PUTSCHEW, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. **Bioresource Technology**. V.143. p.139-146. Germany, 2013.
- TITIRICI, M.; HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.; ANTONIETTI, M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*. Weinheim, Germany, v.22, p.813-828. 2010.
- WEINER, B.; BASKYR, I.; POERSCHMANN, J.; HELMHOLTZ, F.K. Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. *Chemosphere*. V.91.P.674-680. Germany, 2013.
- WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZOREK, P.; GLASER, B. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? *Organic Geochemistry*. v. 54. p. 91-100. Italy, 2013.
- WIEDNER, K.; RUMPEL, C.; STEINER, C.; POZZI, A.; MAAS, R.; GLASER, B. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal car-

bonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy*. v. 59. p. 264-278. Germany, 2013.

XUE, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M.; ZHANG, M.; ZIMMERMAN, A.R.; RO, K.S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. **Chemical Engineering Journal**. v. 200-202. p. 673-680. USA, 2012.

Ensilagem de Torta de Filtro com Embalagem Plástica Flexível Multicamadas: uma análise prática.

Silage of filter cake using flexible multilayer polymer bags: a practical analysis.

Carlos Eduardo da Cunha

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
chemistrycunha@gmail.com*

Karla de Carvalho Cunha de Lima

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
Karlac.cunha@hotmail.com*

Talita Monique Gomes Vaz

*Cepalgo Embalagens Plásticas Flexíveis – Aparecida de Goiânia-GO
talitamvaz@gmail.com*

Joachim Werner Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
joachim@quimica-industrial.com*

Warde Antonieta da Fonseca-Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
warde@quimica-industrial.com*

Resumo

A silagem (ensilagem) tem se mostrado ambientalmente vantajosa para o acondicionamento e preparação de biomassa e também na agropecuária (zootecnia) melhorando as performances de nutrição animal. No processo agro-industrial a ensilagem gera a expectativa de melhor aproveitamento dos componentes de resíduos sólidos urbanos, industriais, e agrícolas, conservando esses substratos para um possível incremento na produção de biogás. A digestão anaeróbia

róbica, que produz biogás, necessita de amostra de biomassa com ausência de fungos, já que estes em sua digestão liberam toxinas inibidoras das ações das arqueias metanogênicas. O filme plástico multicamadas (filme barreira) utilizado na comercialização de carne bovina embalada a vácuo, se apresenta promissor para processos de ensilagem de biomassa, pois além de ter baixíssima permeabilidade ao oxigênio e gás carbônico, consegue garantir que não ocorra migração de água para dentro ou para fora do silo. Constatam muitos trabalhos científicos com a aplicação da ensilagem na Área de Estudo da Zootecnia o que torna relevante o estudo no tratamento de resíduos e subprodutos agro-industriais.

Palavras-chave: Ensilagem, preparação, filme barreira, biogás.

Abstract

The silage (silage) has proven to be environmentally advantageous for the packaging and preparation of biomass and also in agriculture (animal husbandry) improving animal nutrition performance. In the agro-industrial process silage generates the expectation of better use of components of municipal solid waste, industrial, and agricultural, saving these substrates for a possible increase in biogas production. The anaerobic digestion that produce biogas, biomass requires sample with absence of fungi, since these in their digestion of toxins release inhibitory actions of methanogenic archaea. The multilayer plastic film (called "barrier film") used in the marketing of vacuum packaged beef, appears promising for silage processes of biomass, as well as having very low permeability to oxygen and carbon dioxide, can ensure that there occurs migration of water into or out of the silo. Contained many scientific papers in the application of silage in the Animal Science Study Area which tor in the relevant study in the treatment of waste and agro-industrial by-products.

Keywords: Silage, preparation, film barrier biogas.

4.1 INTRODUÇÃO

A cana de açúcar é tida como cultura agrícola importante na história da humanidade, pois provocou alterações nos planos econômicos, ecológicos e comerciais desse a época da

colonização. A produção canavieira brasileira teve início em São Vicente, trazida por Martin Afonso de Souza em sua capitania. Nos últimos 500 anos, a produção de cana-de-açúcar tornou-se de larga escala, o que a faz autofágica. A evidência disso está no processo que acompanha o seu plantio, a queima ou derrubada de toda a vegetação local (BATTISTELLE et al, 2009).

No ano de 2015 foram plantados em solo brasileiro, mais de 10 milhões de hectares, tendo a região centro-sul, concentrado mais de 90% desse total. Para a produção de etanol hidratado da safra de 2014/2015 ultrapassou a cifra de 16 mil m³ (UNICA, 2015). A tabela 3, a seguir representa a área plantada de Cana-de-açúcar no ano de 2015.

Tabela 3: Total de área cultivada de cana de açúcar em 2015

Área Plantada em 2015: Cana-de-Açúcar.	
<i>Unidade: (Hectares)</i>	
ESTADO/SAFRA	2015
Acre	0
Alagoas	399.230
Amapá	0
Amazonas	4.437
Bahia	120.720
Ceará	21.281
Distrito Federal	0
Espírito Santo	77.915
Goiás	967.936
Maranhão	47.326
Mato Grosso	300.177
Mato Grosso do Sul	692.300
Minas Gerais	1.071.934
Pará	16.628
Paraíba	149.359
Paraná	678.290
Pernambuco	320.942
Piauí	18.290
Rio de Janeiro	82.519
Rio Grande do Norte	56.488
Rio Grande do Sul	22.359
Rondônia	0
Roraima	0
São Paulo	5.728.285
Santa Catarina	0
Sergipe	58.820
Tocantins	35.411
Região Centro-Sul	9.621.715
Região Norte-Nordeste	1.248.932
Brasil	10.870.647

Fonte: Elaborada pela UNICA a partir de informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Considerando a quantidade de subprodutos gerados a cada litro de álcool produzido (vinhaça: 17 litros; torta de filtro: 0,450 kg; bagaço: 7 kg), verifica-se a possibilidade de implantação de tecnologias visando garantir melhor cogeração de energia e outros combustíveis (tais como biogás, biomassa) (DENUSA, 2013).

Os sistemas integrados de valorização energética e ambiental dos resíduos com base na digestão anaeróbia associada a práticas agrícolas podem constituir soluções inovadoras para estes resíduos, e ao mesmo tempo, a oportunidade de desenvolvimento do meio rural.

Neste contexto, a ensilagem aparece como processo viável para a conservação e o armazenamento de forrageiras tropicais ou restos de culturas, pois em condições de anaerobiose, permitem o desenvolvimento de bactérias produtoras de ácido lático, a partir de substratos como açúcares solúveis, ácidos orgânicos e compostos nitrogenados solúveis. De acordo com Santos et al. (2001), durante este processo ocorre diminuição do pH da massa ensilada, aumento de nitrogênio amoniacal e da temperatura.

Assim, segundo De Baere (2007) já existem inúmeros digestores em operação que são alimentados com substratos mistos constituídos por milho, sorgo, derivados de milho, cereais, rações integrais e misturas de outras culturas energéticas; e que a digestão anaeróbia destes fornece pelo menos 75 giga joule hectare⁻¹ de energia líquida, um rendimento duas vezes maior que o obtido por uma fermentação alcoólica.

A biodigestão anaeróbia representa importante tecnologia de tratamento, pois além de permitir a redução significativa do potencial poluidor, trata-se de um processo que não há geração de calor, que a volatilização dos gases é mínima, considerando pH próximo da neutralidade; e que permite a recuperação da energia na forma de biogás e a reciclagem do efluente (FISCHER et al., 1979).

Diante da importância do tema, o presente estudo objetiva identificar, descrever e analisar os artigos científicos encontrados na literatura, nos últimos anos, sobre a utilização da técnica de ensilagem como pré-tratamento de biomassas vegetais no processo de produção de biogás, via digestão anaeróbia, bem como realizar os testes de potencial metanogênico da torta de filtro fresca e ensilada sob diferentes condições.

4.2 REFERENCIAL TEÓRICO

A importância das biomassas dedicadas no contexto da geração de energia elétrica a partir do biogás cresceu significativamente, desde a primeira alteração da Lei Alemã de Ener-

gias Renováveis (EGG), em 2004. Desde então, as usinas inauguradas utilizam a cultura de biomassas dedicadas de forma integrada e juntamente com estas, a técnica de ensilagem para conservação.

Imediatamente após a colheita e picagem da planta, iniciam-se modificações químicas, que serão ainda mais pronunciadas com o fechamento do silo. Nestas condições, a planta é submetida a diversas transformações que se relacionam principalmente com o conteúdo de matéria seca da forragem e com o tipo de fermentação presente no silo (PETTIT, 1999). Algumas perdas de nutrientes são consideradas evitáveis e, por isso, a eficiência de sua preservação estará relacionada, principalmente, ao rápido enchimento do silo e a sua correta vedação, condições fundamentais para que o rápido estabelecimento da anaerobiose ocorra, sem elevação.

Vale ressaltar, que na produção de silagem de gramíneas destinada a usinas de biogás, a digestibilidade ou degradabilidade da matéria deve ser prioridade. Portanto, faz-se necessário assegurar que os conteúdos de matéria seca não ultrapassem 35%. Ocorrências maiores desses conteúdos significam mais frações de lignina e fibras, o que diminui a taxa de degradação e o rendimento do metano em relação a matéria orgânica (FNR & BMELV, 2010).

McDonald (1981) citou algumas características ideais da massa a ser ensilada para sua boa preservação em forma de silagem: elevado nível de substrato fermentescível na forma de carboidratos solúveis, capacidade tamponante relativamente baixa e adequado teor de matéria seca. Entretanto, nem todo material possui estes requisitos, tornando necessário em muitos casos o pré-tratamento, como o uso de aditivos.

O objetivo original do uso de aditivos é garantir que bactérias lácticas dominem a fermentação, resultando em uma silagem bem conservada (McDonald, 1981; Van Soest, 1994). Vários aditivos de silagem vêm sendo utilizados nas duas últimas décadas, no intuito de proporcionar condições favoráveis à máxima recuperação da energia destes vegetais ensilados. Entre esses aditivos, os inoculantes microbianos representam importante ferramenta, pois, segundo SILVA et al (2005), contribuem para a redução da proteólise enzimática, advinda da rápida queda do pH dentro do silo, o que favorece a produção de grandes quantidades de ácido láctico, e representam, por isso, a possibilidade de maior recuperação de matéria seca

4.3 A PROPOSTA DO TRABALHO.

Os processos de ensilagem geralmente ocorrem para garantir e melhorar as propriedades do alimento de ruminantes. A silagem de cana de açúcar, sorgo e capim são citadas na literatura para se evitar perdas através da fermentação, caracterizadas pela produção de gás carbônico (CARVALHO et al., 2014). Em testes laboratoriais os ensaios são realizados com estruturas rígidas de PVC-Policloreto de Vinila, tais como tubos (FNR & BEMVL, 2010).

As embalagens plásticas flexíveis são inovadoras no processo de ensilagem, já que podem apresentar o tamanho e forma que for necessário (podem conter pequenas quantidades de kg e até mesmo toneladas). As embalagens plásticas flexíveis (EPF) são aquelas cujo formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura é inferior a 250µm, com possibilidade de utilização de vácuo (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Elas são bastante utilizadas nas indústrias frigoríficas para acondicionar e conservar carnes e derivados. As vantagens de sua aplicação estão na flexibilidade de adaptação às linhas de produção e aos diferentes tipos de produto, facilidade no manuseio, transporte e proteção do alimento, conservando as características apreciadas pelo consumidor (MERGEN, 2003).

Essa característica e custo adaptado ao processo de acondicionamento e tratamento de resíduos e subprodutos de processos industriais é uma possibilidade magnífica, sobretudo pela capacidade de reciclagem da embalagem plástica, bem como a utilização do plástico verde (COLTRO & DUARTE, 2013).

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), materiais flexíveis destacam-se pela relação otimizada da massa de embalagem/quantidade de produto acondicionado e pela flexibilidade que oferecem ao dimensionamento de suas propriedades, as quais podem variar devido a inúmeros fatores, a exemplo de:

- Número de camadas que compõem a estrutura (filmes mono ou multicamadas);
- Tipos de materiais utilizados na estrutura: plásticos, folha de alumínio, filmes metalizados, papel;
- Tipo de resina plástica utilizada em cada camada: estrutura química, estrutura molecular, composição em aditivos, composição de blendas poliméricas (mistura de duas ou mais resinas);
- Espessuras totais e parciais dos materiais que compõem a estrutura do filme flexível;

- Processo de obtenção do filme, por extrusão ou coextrusão, com estiramento ou não, com termoestabilização ou não, tipo de laminação, presença de revestimento.

Dadas as inúmeras possibilidades citadas por Sarantópoulos et al. (2002), é possível construir estruturas de embalagens flexíveis específicas para cada aplicação, tendo em vista o nível de proteção exigido pelo produto a ser acondicionado, o desempenho esperado na máquina de acondicionamento e/ou a resistência necessária às solicitações do sistema de distribuição.

A possibilidade de combinação de diferentes polímeros para obtenção de propriedades balanceadas, que atendam a requisitos econômicos, ambientais e de conservação e comercialização de produtos e até mesmo biomassa, é uma das grandes vantagens competitivas das embalagens plásticas.

Na fabricação de uma embalagem plástica, vários requisitos devem ser considerados na escolha dos polímeros, incluindo permeabilidade a gases, aromas e vapor d'água, temperatura de processamento ou de acondicionamento do produto embalado, temperatura de estocagem e de uso pelo consumidor, custo do material, custo do processo de transformação, processabilidade do polímero, rigidez, propriedades mecânicas, características de termossoldagem, resistência química, estabilidade dimensional, propriedades óticas, requisitos da legislação e impacto ambiental (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Uma das principais razões para combinação de resinas na fabricação de uma embalagem é a obtenção de boas características de barreira a gases, tais com CO₂(g) e O₂ (g) e aromas, associada a um bom desempenho mecânico, a um custo compatível com o preço de comercialização do produto embalado (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A menor permeabilidade ao vapor d'água, maior barreira à permeação de óleos, menor absorção de componentes do aroma do produto acondicionado, maior resistência química e melhores características de selagem são outras razões para utilização de embalagens flexíveis multicamadas (SARANTÓPOULOS et al., 2002). Uma estrutura de múltiplas camadas ou multicamadas é formada a partir da extrusão de dois ou mais polímeros, simultaneamente, e unidos conjuntamente (VALDES et al., 1998).

4.4 ESCOLHA DO TIPO DE FILME FLEXÍVEL

No caso de embalagens flexíveis, não só os filmes como as diferentes combinações destes, necessitam ser avaliados em todas as suas características, visando à sua inteira adequação as especificações do produto (EVANGELISTA, 2006).

Segundo Evangelista (2006), na hierarquia de sua importância, as propriedades primordiais das embalagens são:

- Propriedade de barreira;
- Permeabilidade ao vapor de água;
- Permeabilidade aos gases;
- Faixa de temperatura de trabalho;
- Termossoldabilidade.

a) Propriedades de barreira

A capacidade de uma embalagem resistir à absorção ou a evaporação de gases e vapores, resistir à permeação de lípidos e a passagem de luz é definida como barreira. As propriedades de barreira de uma embalagem não devem ser confundidas com sua resistência química, que está associada à sua capacidade de não ser afetada (solubilizada, alterada, amolecida), quando em contato com algum agente (GARCIA; PÁDULA; SARANTÓPOULOS, 1989). A boa informação e analogia é que se servem aos alimentos, podem compor uma cadeia de logística reversa e reaproveitamento de filmes que podem ser reciclados e novamente extrusados.

b) Impermeabilidade ao vapor de água.

A barreira a umidade é medida como Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA), que é a quantidade de água que passa através de uma unidade de área da embalagem por unidade de tempo, a uma determinada temperatura e umidade relativa. Normalmente, essa taxa é expressa em gramas de água/(m².dia) a 25°C e 75% de UR ou 38°C e 90% UR. Um material de embalagem pode ser considerado como alta barreira ao vapor de água, quando apresentar uma taxa de permeabilidade menor que 8g/ (m².dia) e de altíssima barreira, quando menor que 0,8grama (GARCIA; PÁDULA; SARANTÓPOULOS, 1989).

c) Impermeabilidade aos gases.

A penetração de gases, principalmente O₂ (oxigênio) e CO₂ (dióxido de carbono), em determinados produtos, estabelece inconveniências, que não ocorrem em embalagens não permeáveis a esses agentes (EVANGELISTA, 2006).

A penetração de O₂ no interior de produtos pode ocasionar processos de rancificação, perdas de substâncias voláteis e o crescimento de micro-organismos aeróbios (EVANGELISTA, 2006). O acondicionamento de produtos sob vácuo, em embalagens que sejam barreira ao oxigênio, aumenta a sua vida útil, pois o crescimento microbiano fica restringido (GARCIA; PÁDULA; SARANTÓPOULOS, 1989).

Um material que apresente uma taxa de permeabilidade ao oxigênio menor que 15cm³/(m².dia) é considerado de alta barreira e menor que 8cm³/(m².dia) é de altíssima barreira (GARCIA; PÁDULA; SARANTÓPOULOS, 1989).

d) faixa de temperatura de trabalho.

É uma propriedade assinalada, de eficiência relativa, que visa à avaliação de comportamento do material, dentro de uma temperatura máxima e mínima; sendo que na temperatura mínima o material se quebra e com a máxima ele amolece ou se torna pegajoso (EVANGELISTA, 2006).

Para Evangelista (2006), a faixa de temperatura de trabalho é o melhor tipo de avaliação, porém, é o que se estabelece por comparatividade, usa-se o polietileno como padrão.

Como esse critério, é muito mais fácil e prático para caracterizar as propriedades de outros materiais, como melhores ou piores do que as do polietileno padrão (EVANGELISTA, 2006).

e) Termossoldabilidade.

É a propriedade investigada obrigatoriamente, na criação do protótipo da embalagem (EVANGELISTA, 2006). Está relacionada com a possibilidade da embalagem ser fechada à quente e poder ser acondicionada por mais tempo, com possibilidades de fechamento a vácuo (GAVA, 1998).

Para o fechamento de embalagens compostas de filmes, a camada interna do laminado, deve ter ampla faixa de temperatura, para que não ocorram problemas de termossoldagem (EVANGELISTA, 2006).

4.5 COMPOSIÇÃO DO FILME

As embalagens que usam plásticos têm cada vez maior uso à medida que os polímeros empregados são aperfeiçoados de modo a melhorar sua resistência e sua biodegradabilidade (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Em princípio, um número muito grande de resinas poderia ser usado como matéria-prima para embalagens, mas, no entanto, preço, toxidez e volume de produção limitam esse número. As propriedades de cada tipo de plástico variam de acordo com o fabricante e devem ser levadas em consideração para escolha da melhor embalagem (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Entre os polímeros mais usados para fabricar embalagens para alimentos encontram-se o Polietileno (PE), a Poliamida (Nylon) e o Polipropileno (PP) (GERMANO; GERMANO, 2001). São utilizados alguns copolímeros como o Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A) Polietileno (PE)

Em relação à sua aplicação, o PE apresenta inúmeras vantagens, pela sua compatibilidade com muitos alimentos, pela sua transparência, resistência, termossoldagem fácil, boa impermeabilidade à água, pela sua faixa de temperatura de trabalho (em torno de -50 à 70°C), custo barato e de farta presença no mercado (EVANGELISTA, 2006).

Destaca-se dos demais plásticos, por sua versatilidade. O polietileno elaborado pode ser de alta e de baixa densidade; o primeiro, para sua fabricação, exige baixas temperaturas e pressão e ação de catalisadores coordenadores, ao passo que o segundo necessita de altas temperaturas e pressão (EVANGELISTA, 2006).

No que diz respeito ao seu aproveitamento como material para embalagens, o PE é usado sob a forma de filmes ou laminados, conjuntamente com alumínio, papel, celulose ou outros tipos plásticos (EVANGELISTA, 2006).

Sobre o procedimento do PE, quando unido ao outro filme, ele tem relativamente alta permeabilidade ao O₂ e CO₂ e baixa ao vapor de água (EVANGELISTA, 2006).

Estas particularidades fazem com que os alimentos embalados em sacos de polietileno, possam “viver e respirar” no congelador sem que haja no produto perda de peso em consequência da saída de água (EVANGELISTA, 2006).

As aplicações do PE são inúmeras, tanto em filmes simples como multicamadas, especialmente devido à barreira que oferece ao vapor d’água, às suas propriedades de selagem e ao bom equilíbrio em propriedades mecânicas e baixo custo. Entretanto, os polietilenos não apresentam boa barreira a gases como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico e são permeáveis a óleos e gorduras (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

B) Polipropileno (PP)

O polipropileno é originado da polimerização do propileno, sob a ação de catalisadores. Pela sua transparência e brilho, é utilizado para o acondicionamento de produtos de panificação e de confeitaria (EVANGELISTA, 2006).

A densidade do polipropileno é igual a $0,90 \text{ g/cm}^3$, o que o torna o mais leve dos plásticos. Este plástico é muito utilizado em embalagens para produtos de laticínios, produtos desidratados e alimentos gordurosos como os salgadinhos. Também, é bastante utilizado para bolachas e alimentos que necessitam de conservação do aroma, como no caso do café (GERMANO & GERMANO, 2001).

Os filmes de polipropileno podem ser orientados e não orientados; estes, ao contrário do filme orientado, tornam-se quebradiços, quando armazenado no congelador (EVANGELISTA, 2006).

As propriedades que determinam a aplicação do PP em embalagens flexíveis são: transparência, rigidez, resistência a óleos e gorduras e baixa permeabilidade ao vapor d’água (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Devido à rápida cristalização do PP, os filmes transparentes só podem ser obtidos por resfriamento rápido após a extrusão, o que é feito por meio do contato direto do filme com água ou com cilindros resfriados (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

C) Nylon (Poliamida)

A denominação genérica “Nylon” abrange as poliamidas sintéticas, das quais várias delas podem ser conseguidas na forma de fibras (EVANGELISTA, 2006).

As poliamidas apresentam boa barreira a gases e a aromas, alta resistência mecânica (abrasão, perfuração, impacto, flexão), boa resistência térmica, boa resistência a óleos e gorduras, a produtos químicos e podem ser termoformados (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As maiores deficiências das poliamidas são a dificuldade de processamento, a baixa barreira ao vapor d'água e a perda de propriedades mecânicas e de barreira com umidificação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Os *nylons*, em geral, são muito permeáveis ao vapor d'água e absorvem umidade, que exerce um efeito plastificante no polímero, acarretando uma redução na resistência a tração e no módulo de elasticidade, na rigidez e também nas propriedades de barreira a gases e a vapores orgânicos. A resistência ao impacto e a flexibilidade aumentam com a absorção de umidade (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

D) Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)

O EVOH foi introduzido comercialmente na década de 70 no Japão e seu uso se expandiu rapidamente nas aplicações de embalagens onde a barreira ao oxigênio é requerida pelo produto (mais importante propriedade do EVOH). Ele fornece excelente barreira a outros gases em geral, e a aromas. Também apresenta alta resistência à permeação de óleos e gorduras e a vapores orgânicos, além de ser boa barreira a solventes orgânicos. Ele se aplica a embalagens que visam não permitir a entrada do oxigênio em seu interior, com as embalagens a vácuo ou inertizadas. Nas embalagens com atmosfera modificada o EVOH é utilizado para manter o gás carbônico e outros gases desejados ao redor do produto (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

O EVOH é a resina alta barreira mais estável termicamente. Esta resistência permite o reprocessamento de aparas da produção (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

As resinas de EVOH são processadas na forma fundida. Os filmes podem ser produzidos por extrusão ou coextrusão por processo plano ou tubular. Também pode ser aplicada por extrusão como revestimento. Os filmes com EVOH são muito usados para embalagens a vácuo ou com atmosfera modificada.

E) Adesivos

Adesivos podem ser definidos funcionalmente como qualquer substância capaz de unir dois materiais, sendo estes, papel, vidro, plástico, metal, cerâmica, ou qualquer combinação destes (HERNANDEZ et al., 2000).

Os adesivos ocupam as camadas intermediárias das estruturas multicamadas, sendo que são constituídos de polímeros com grande compatibilidade, em termos de adesão, com as camadas que os cercam (substratos). A adesão entre as camadas é realizada no próprio pro-

cesso de coextrusão, sendo impossível de se obter a separação indestrutível das camadas da estrutura (HERNANDEZ et al., 2000).

Devido à incompatibilidade de algumas camadas, um adesivo extrusado, ou uma camada adesiva, deve ser incorporado na estrutura, de forma a proporcionar a união eficiente destes dois materiais (PETRIS et al., 1998). Esta camada adicional de adesivo em filmes coextrusados torna o processo de fabricação mais complexo e mais oneroso, sendo que um bloco especial de alimentação se torna necessário, e algumas vezes uma extrusora adicional no sistema de coextrusão (VALDES et al., 1998).

Quando um adesivo é usado para unir duas superfícies, ele deve: aderir à superfície de cada substrato (força de ligação adesiva) e apresentar uma força de atração interna de suas moléculas grandes o suficiente para atender aos requisitos da aplicação (força de ligação coesiva) (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

F) Aditivos para resinas e polímeros

Resumidamente, os aditivos podem ser definidos como materiais orgânicos ou inorgânicos para eliminar, diminuir ou fornecer característica às propriedades dos plásticos, necessárias ou não para sua utilização. A adição de aditivos, normalmente, é realizada no processo de fabricação da resina objetivando uma homogeneização perfeita do material, para que as propriedades deste permaneçam constantes. Os aditivos para as resinas e polímeros constituem uma enorme classe que inclui: antioxidantes, lubrificantes, plastificantes, retardadores de combustão, corantes e pigmentos, aceleradores de vulcanização, antiestáticos, antifúngicos, protetores de raios ultravioleta, branqueadores óticos e outros (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

Conforme descrito por Bobbio e Bobbio (2001), os principais aditivos de resinas e polímeros são:

- Plastificantes – seu uso permite um fácil manuseio da matéria plástica, dando-lhe flexibilidade e diminuindo sua fragilidade. Atuam enfraquecendo as forças de atração entre as moléculas, facilitando o deslizamento entre elas.
- Lubrificantes – podem ser externos ou internos. Os externos impedem a aderência de compostos do molde às diferentes partes do equipamento e os internos são os que lubrificam as cadeias poliméricas entre si.

- Estabilizantes – impedem que ocorra a degradação do material em função da temperatura e da luz.
- Antioxidantes – são os estabilizantes das poliolefinas (polímeros) e previnem a oxidação por agentes externos.
- Pigmentos – permitem que o plástico adquira colorações em toda a gama do espectro.
- Cargas – atuam absorvendo excessos de plastificante e aumentam a dureza.
- Extensores – reforçam algumas propriedades dos plásticos; podem ser misturados ao plastificante.
- Absorvedores de radiação ultravioleta – absorvem as radiações ultravioleta no lugar do polímero e, ao mesmo tempo, resistem à decomposição, graças à sua constituição química.

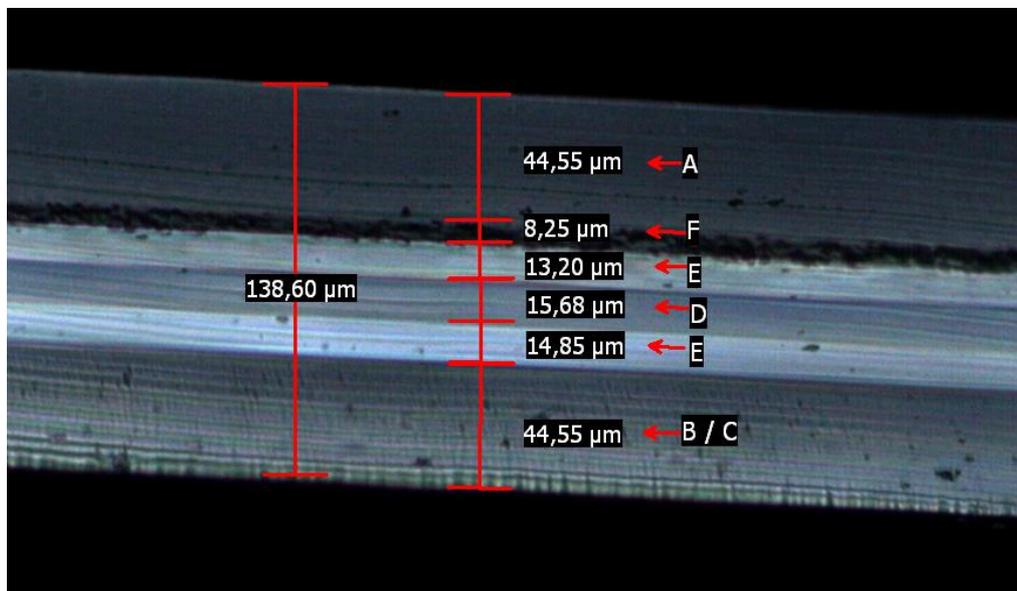


Figura 2: Microscopia do filme- Fonte Indústria de Embalagens Flexíveis da região metropolitana de Goiânia (2015)

OBS.*: por motivo de segredo industrial as partes A, F, E, D, E, B/C não podem ser denominadas.

4.6 MANUFATURA DA SILAGEM

No dia 15 de fevereiro de 2015, no laboratório de solos da faculdade de agronomia da Universidade Federal de Goiás, ocorreu a montagem dos silos com o apoio da aluna de mestrado Karla de Carvalho Cunha de Lima.

Foi adquirido o BioMax, que é um aditivo inoculante de Silagens, fabricado por laboratório Lallemand Brasil LTDA, nas Chácaras São Pedro, Aparecida de Goiânia-GO. Ele foi comprado em casa agropecuária na rua Castelo Branco em Goiânia, Goiás.

A composição básica do produto é *Propionibacterium acidipropionici*, *celulase* e *sacarose* com garantia de qualidade de $5,0 \times 10^{10}$ ufc/g (unidades formadoras de colônia por grama). Esse é um aditivo específico para silagem de cana-de-açúcar.

Foram seguidas as instruções de rótulo sobre diluição, e aplicadas em escala piloto, nas silagens com filme plástico flexível. Foram adicionados torta de filtro em cada bolsa plástica, em triplicata, conforme a tabela abaixo:

Tabela 3: Relação entre massa em gramas de torta e volume de silo.

Número da amostra	Quantidade de Torta de filtro em gramas	Quantidade de Aditivo BioMax diluído	Água ultrapura
1, 2, 3 (Torta ensilada 1)	600	16 mL	0 mL
4, 5, 6 (Torta ensilada 2)	600	8 mL	8 mL
7, 8, 9 (torta “in natura”) Guardada no freezer	600	0	16 mL

O filme barreira foi adquirido por meio de doação por indústria da região metropolitana de Goiânia e veio na forma de bobina, com dimensão de refile, devido ao custo. A gerente de fábrica doou sem custos, esse material.

Para fechamento do filme foi utilizado o equipamento alemão de embalagem à vácuo modelo V.400 da Fabricante LA.VA (VAKUUMVERPACKUNG), versão Premium Linie.



**Figura 3: Seladora a vácuo LA.VA-
Fonte: Cooperação entre alunos do mestrado IFG/UFG.**

O filme foi cortado na dimensão de 160 mm por 160 mm e soldado em três partes, compondo assim uma bolsa. Foi perfurado em um ponto e colocado bico de pneumático de metal, trazido da Alemanha pelo Professor Dr Joachim Zang. Após a adição de torta, aditivo(onde fora estabelecido) e água destilada, conforme a tabela anterior, foi estabelecido o vácuo e soldado, lacrando assim o processo.

As amostras ensiladas foram encaminhadas e guardadas no laboratório de química do IFG, ao abrigo de luz e calor, por 45 dias, permanecendo ensiladas até o dia da montagem e start do Sistema Automático de Determinação de Potencial de Produção de Biometano-AMPTS II. As amostras de torta “in natura”, foram guardadas em freezer no laboratório de solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal de Goiás.

No dia 04 de Abril de 2015, foram abertos os silos e caracterizados quanto a Massa Seca Orgânica, no laboratório do IFG, juntamente com as amostras de torta “in natura”. Foram fechados e conduzidos para o laboratório da agronomia para startar o AMPTS.

4.7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Foi determinado o teor de Massa Seca Orgânica (MSO), conforme o teste 1, e os resultados foram expressos em função da média dos silos. Por exemplo, obteve-se média das MSO das tortas 1, 2 e 3, o que gerou os resultados da tabela que segue:

Tabela 4: Resultado da MSO depois do experimento de 45 dias de ensilagem.

Substrato	Matéria orgânica seca (MOS) %
Torta “in natura”	20,05 (0,10)
Torta ensilada 1	19,80 (0,10)
Torta ensilada 2	20,00 (0,10)

Fica claro que a conservação e preservação da amostra ocorreram de maneira peculiar. O teor de Massa Seca Orgânica (MSO) representa que não houve digestões consideráveis de matéria orgânica, e a pequena diferença apresentada pode ser referente a erros sistemáticos na análise de substratos.

Do ponto de vista econômico é bem verdade que os silos com embalagens plásticas flexíveis de filme barreira seriam, nesse cenário econômico, bastante onerosos. Os plásticos de PVC e estruturas de alvenaria são também nestes casos bastante promissores, conforme demonstra a literatura, porém não menos onerosos e mais versáteis (FNR & BMELV, 2010).

4.8 CONCLUSÃO

A importância dos filmes flexíveis deverá nos próximos anos extrapolar seus modos de utilização devido a versatilidade e aplicação. A indústria de alimentos, fraldas descartáveis, embalagens primárias (sachets) para cosméticos e saneantes que investem também em estética do produto aumentam o consumo desses filmes a cada ano.

Na conservação de substratos essa prática é bastante eficaz, mesmo quando não se planeja congelar amostras (é evidente que o resfriamento abaixo de 0° C é ainda bastante oneroso devido o consumo de energia elétrica, em países subtropicais). Mesmo assim as propriedades de impermeabilidade ao gás oxigênio-O₂(g), gás carbônico-CO₂(g) e água retardam o ataque dos fungos e diminuem bastante as trocas de gases na região de fronteira.

A ensilagem é uma possibilidade de redução de custos, principalmente quando se aborda o aspecto macro do processo industrial (exemplo a indústria sucroalcooleira), onde toneladas de subprodutos precisam ser armazenadas por dia, processadas e redirecionadas ao ciclo produtivo para mitigar impactos ambientais (disposição de vinhaça, torta de filtro). Esses coprodutos são utilizados para economizar investimentos em fertilizantes para a plantação de cana-de-açúcar.

O silo (produto da ensilagem deste trabalho) de torta de filtro apresenta uma amostra conservada, preservada e preparada para a produção de biogás, como também para despejo controlado na plantação de cana. Os teores de massa seca orgânica se mantiveram muito próximos da amostra in-natura, bem como a umidade e o teor de inorgânicos.

4.9 REFERÊNCIAS

BATTISTELLE, R.A.G.; MARCILIO, C.; LAHR, F. A. R. Emprego do bagaço da Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum*) e das folhas caulinares do bambu da espécie *Dendrocalamus giganteus* na produção de chapas de partículas. **Revista Minerva**. V.5(3): p.297-305, 2009

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 2 Edição. São Paulo: Varela, 2001.

CARVALHO, F. A.L.; QUEIROZ, M. A. A.; SILVA, J. G.; VOLTOLINI, T.V. Características fermentativas na ensilagem de cana-de-açúcar com maniçoba. **Ciência Rural**, v.44, n.11, nov, 2014.

COLTRO, L.; DUARTE, L.C. Reciclagem de Embalagens Plásticas Flexíveis: Contribuição da Identificação Correta. **Polímeros**, vol. 23, n. 1, p. 128-134, 2013.

DE BAERE, L. Star-up of contínuos dry digestion plant energy crops. International conference: **Renewable resource and biorefineries**, Ghent, Belgium, June 4-6, 2007.

DENUSA, Destilaria Nova União. “ **Visita técnica no dia 13 de Setembro de 2013**”. Planta Industrial Município de Jandaia- Goiás- Brasil.

EVANGELISTA, J. Tecnologia de Alimentos. 2 ed. São Paulo: Ed. Atheneu, 2006.

FNR & BMELV. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. **FNR- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.** V.1. p.1-232. 2010.

FISCHER; J.R; IANOTTE, E.L; PORTER, J.H; GARCIA,A. Producing methane gas from swine manure in a pilot- size digester. **St. Joseph**, v.22, n.2, p. 370,1979.

GARCIA, E. E.C. PÁDULA, SARANTÓPOULOS, C. E. G. L. **Embalagens Plásticas – Propriedades de Barreira**. ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campina

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 1998.

GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S. **Higiene e Vigilância Sanitária de Alimentos – Qualidade das Matérias-Primas, Doenças transmitidas por Alimentos e Treinamento de Recursos Humanos**. Ed. Varela, 2001.

HENDERSON, N. Silage additives. **Animal Feed Science and Technology**, v.45, p.35-56, 1993.

HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. **Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations**. Munich: Hanser Gardner, 2000.

McDONALD, P. The biochemistry of silage. **New York: John Wiley**, p. 207. 1981.

MERGEN, I. Z. – "**Estudo da Perda de Vácuo em Embalagens Multicamadas para Produtos Cárneos Curados**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2003).

PETRIS, S.; LAURIENZO, P.; MALINCONICO, M.; PRACELLA, M.; ZENDRON, M. Study of blends of nylon 6 with EVOH and carboxyl-modified EVOH and a preliminary approach to films for packaging applications. **Journal of Polymer Science**. Wiley & Sons, Inc. Vol. 68, 637-648pg. (1998).

PETTIT, H.V. Forage quality and its limiting factors for meat production. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE FORRAGICULTURA, 1994, Maringá. Anais... Maringá: **Sociedade Brasileira de Zootecnia**,. p.99-118., 1994.

SANTOS, M.B. Proposta metodológica para o planejamento do uso agrícola da vinhaça, considerando seus aspectos ambientais por meio do sistema de informações geográficas. Dissertação de mestrado, **USP, São Carlos**, SP, 123p., 2001.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SARANTÓPULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; ANJOS, V. D. A.; ALVES, R. M. V.; ARDITO, E. F. G. **Embalagens para produtos cárneos**. CETEA/ITAL, Campinas, 1994.

SILVA, A.V.; PEREIRA, O.G.; GARCIA, R.; VALADARES FILHO, S.C.; CÉCON, P.R.; FERREIRA, C. L. L. Composição Bromatológica e Digestibilidade in Vitro da Matéria Seca de Silagens de Milho e Sorgo Tratadas com Inoculantes Microbianos. **R. Bras. Zootec.**, v.34, n.6, p.1881-1890, 2005

UNICA-União da Indústria de Cana-de-Açúcar- Área em hectares plantada com cana-de-açúcar no ano de 2015. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge>. acesso em 22.11.15.

VALDES, S. S.; VILLARREAL, F. O.; QUINTANILLA, M. L.; FLORES, I. Y.; VALLE, L. F. R. Performance of multilayer films using maleated linear lowdensity polyethylene blends. **Polymer Engineering and Science**, vol. 38, n° 1, Jan. 1998.

VAN SOEST, P.J. Nutritional ecology of the ruminant. 2.ed. Ithaca: **Comstock Publishing Associations**, 476p. 1994.

5 CAPÍTULO IV: ARTIGO ORIGINAL SOBRE BMP

Testes de potenciais de produção de biometano da Torta de Filtro Utilizando o AMPTS-II Potential experiments of filtercake to biomethane produce using AMPTS-II

Carlos Eduardo da Cunha

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
chemistrycunha@gmail.com*

Joachim Werner Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
joachim@quimica-industrial.com*

Warde Antonieta da Fonseca-Zang

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
warde@quimica-industrial.com*

Sergio Botelho de Oliveira

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
dr_botelho@yahoo.com.br*

Wilson Mozena Leandro

*Escola de Agronomia da Universidade Federal de Educação
wilsonufg@gmail.com*

Karla de Carvalho Cunha de Lima

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG
karlac.cunha@hotmail.com*

Resumo

A produção de Biogás tem sido estudada com bastante empenho na Alemanha e no Brasil, já que se trata de uma alternativa vantajosa quanto ao aproveitamento de biomassa para produção de combustível e conseqüentemente cogeração de energia. A utilização do AMPTS-II é

uma possibilidade muito interessante para a determinação de potencial de produção de biogás (BMP) de determinado substrato. A metodologia da pesquisa, segundo sua abordagem, envolve diversos aspectos da pesquisa, como a revisão bibliográfica sistemática, levantamento de dados nas usinas de álcool e amostragem de resíduos, experimentos com diversas fases, envolvendo a instalação dos equipamentos de AMPTS, biorreatores de batelada, biorreator acondicionador de inóculo, bem como análises de caracterização de torta de filtro. O trabalho foi desenvolvido no laboratório de Químico do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás-Campus Goiânia e na Escola de Agronomia da UFG, laboratório de solos e de biogás, com parceria com a Agência Alemã de Cooperação Internacional – GIZ.

Palavras-chave: Biogás, BMP, AMPTS-II, torta-de-filtro.

Abstract

The production of biogas has been studied with enough commitment in Germany and Brazil, as it is an advantageous alternative as the use of biomass for fuel and thus energy cogeneration. The use of AMPTS-II is a very interesting possibility for determining the potential for production of biogas tion (BMP) of a given substrate. The research methodology, according to his approach, involves various aspects of research, such as the systematic literature review, data collection on alcohol plants and waste sampling, experiments with different phases, involving the installation of AMPTS equipment, batch bioreactor, packer bioreactor inoculum, as well as analyzes of characterization of filter cake. The work was developed in the Chemical Laboratory of the Federal Institute of Educa-tion, Science and Goiás-Campus Goiania Technology and Agronomy School of UFG, soil and biogas's laboratory, in partnership with the German agency International Cooperation - GIZ.

Keywords: Biogas, BMP, AMPTS-II, filter cake.

5.1 INTRODUÇÃO

A indústria Brasileira de processamento de 632.000.000 t de cana-de-açúcar está gerando enormes quantidades de resíduos. Somente na safra 2014/2015 (UNICA, 2015a) foram gerados aproximadamente 379.700.000 m³ de efluentes de destilação denominados “vinhaça”, bem como cerca de 24.400.000 t de torta de filtro da preparação do caldo antes da fermentação, e quase de 10.600.000 t de cinzas da queima do bagaço. Observando a sustentabilidade econômica e ecológica dessa indústria de grande importância um aproveitamento destes resíduos numa forma melhor que atual parece obrigatório.

Já está sendo aplicada em todas as indústrias a queima do bagaço, os resíduos sólidos da moagem da cana, para a geração de vapor e eletricidade para o processo industrial e em muitos casos para a inserção da energia elétrica na rede. O potencial de geração de energia elétrica no caso de adaptação de todas as usinas de processamento de cana-de-açúcar poderia alcançar mais que 15,3 GW (UNICA, 2015b), superando assim a capacidade instalada da usina hidroelétrica de Itaipu de 14 GW (ITAIPU, 2015).

Uma tecnologia para o aproveitamento energético e de nutrientes de resíduos orgânicos úmidos, como a vinhaça e a torta de filtro, poderia melhorar da forma significativa os resultados do processo, tendo em vista o impacto ambiental e o resultado econômico. A tecnologia selecionada para esta pesquisa é a tecnologia de geração de biogás, que além do biogás gera subprodutos, quais poderiam ser aplicados com ou sem processamento adicional como fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo.

O biogás gerado oferece diferentes oportunidades de aproveitamento para a indústria, sendo na forma de geração de energia térmica e/ou elétrica no co-processamento, bem como o biogás poderia ser purificada para biometano (CH₄) e ser usado na substituição do diesel como combustível nos caminhões e tratores das indústrias. Outra opção seria a aplicação de metano na “química verde”, usando este componente do biogás para geração de outras moléculas, como inicialmente hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO).

O biogás resulta da digestão anaeróbica diversos subprodutos orgânicos (tais como dejetos animais, resíduos vegetais, lixo industrial ou residencial em condições adequadas). Sua constituição principal é o gás metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) e geralmente apresenta em torno de 65% de metano, sendo o restante composto na maior parte por dióxido de carbono e alguns outros gases, porém, em menores concentrações que variam de acordo com o processo de digestão e do substrato utilizado (CGEE, 2010).

O gás metano quando puro possui um poder calorífico inferior (PCI) de 9,9 kWh/m³ (nas condições CNTP, 1 atm e 0° C). O biogás com um teor de metano entre 55 e 80% tem um PCI entre 4,95 e 7,92 kWh/m³(CGEE, 2010).

Como matéria prima com alto potencial de geração de biogás foi selecionado o subproduto do processamento de cana denominado “torta de filtro”, que além da vinhaça oferece o maior potencial de geração de biogás (ZANG & DA FONSECA-ZANG, 2012).

Além de realizar testes de potencial de geração de biogás e especialmente biometano com sistema automatizado e padronizado, foram testados sistemas de armazenamento da torta de filtro na forma de silagem e de pré-tratamento na forma de hidrólise com sistema de alta pressão e temperatura, denominado carbonização hidrotermal. A influência desses procedimentos no potencial de geração de biogás foi determinada.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Amostragem e Pesquisa de Campo

No dia 10/10/13 foi realizada a primeira visita técnica à Indústria DENUSA- Destilaria Nova União LTDA, no município de Jandaia – GO.

Na visita o processamento da cana foi observado, desde o recebimento da cana-de-açúcar já cortada, quando entra no processo de lavagem, moagem, sedimentação e filtração do caldo, fermentação até a destilação e o armazenamento do álcool, ou seja, somente não foi observado o processo de corte e colheita mecanizada da cana.

Neste dia foram doadas por funcionários da empresa DENUSA mais de 100 litros de amostra de vinhaça e 50 kg de torta de filtro do tratamento do caldo.

5.2.2 Preparação do inóculo para os testes de geração de biogás

O inóculo usado para os testes de potencial de geração de biogás (potencial metanogênico) foi produzido baseado num inóculo de lodo de um reator industrial de tratamento de efluentes, neste caso vinhaça, do tipo UASB em condições termofílicas da Usina São Martinho em Pradópolis no Estado de São Paulo. Esse inóculo foi aclimatizado para 37 °C (con-

dições mesófilicas) nos laboratórios de biogás em conjuntos do IFG e da UFG, alimentado com pequenas quantidades de torta de filtro durante a aclimatização, alimentando diariamente com vinhaça por cerca de 30 dias.

5.2.3 Montagem do sistema de Reator de Inóculo

O reator de inóculo vai servir para garantir um inoculante de boa e constante qualidade, isso significa um conjunto de microrganismos que vão induzir a produção sempre da mesma quantidade de biogás a partir do mesmo substrato sob as mesmas condições, garantindo assim a reprodutibilidade dos resultados dos experimentos para determinação de potencial de geração de biogás.

O inóculo deveria produzir somente uma pequena quantidade de biogás por si só, e essa quantidade de biogás gerado a partir do inóculo tem de ser sempre controlado. Sempre que necessário um substrato padronizado, por exemplo, celulose microcristalina, tem de ser adicionado para manter os microrganismos produtores de biogás ativos. Esse reator tem de ser um reator de fluxo contínuo.

Para determinar a quantidade de biogás gerado em relação ao tempo em alta resolução um contador de bolhas de gás marca RITTER, Alemanha, modelo MILLIGASCOUNTER, foi usado, também doado recentemente para o IFG pela agência de cooperação alemã, a GIZ.

Isso ocorre devido o acionamento do contato elétrico, através do arraste mecânico das bolhas de biogás no coletor de bolhas do Gás Ritter submerso em solução padrão. Cada vez que o coletor sobe e libera determinada quantidade de gás, o contador irá marcar um pulso. A quantidade de pulsos ou marcações no final de um ciclo de experimentos multiplicado pelo volume de gás que movimenta o coletor, a quantidade de biogás produzido naquele ciclo foi determinado.

As quantidades de biogás produzido foram anotadas diariamente e monitoradas através de uma planilha online. Após anotar o valor o contador esta sendo zerado novamente.

5.2.4 Caracterização das propriedades físico-químicas da Torta de Filtro e do Inóculo.

Teor de Sólidos e Umidade

O teor de sólidos ou da Massa Seca (MS) será realizado por teste de umidade, através de balança analítica com aquecimento por infravermelho da marca Marte, modelo

ID50 (Termogravimetria), conforme metodologia proposta em manual de operação do fabricante do equipamento.

Será utilizado a temperatura de 105 °C até a estabilização do peso da amostra por 2 minutos, quando toda a umidade foi evaporada.

O método consiste em evaporar voláteis com agitação das moléculas por meio de ondas de infravermelho. Quando ocorre a estabilização do peso da amostra, a própria balança fornece o resultado da umidade na forma de percentagem, o restante da amostra representa a matéria seca.

Matéria Seca Orgânica (MSO) e Massa Seca Inorgânica (MSI)

Para retirada de umidade, o material foi seco pelo Determinador de Umidade por Infravermelho (Termogravímetro), pesado e posteriormente transferido para num forno (mufla) por três horas, a temperatura constante de 550 °C, para quantificação da matéria inorgânica.

Para tanto foi utilizado a Mufla, modelo **ALFA EDG3P-S** dos laboratórios da Química Tecnológica do IFG-Campus Goiânia com controle eletrônico de temperatura através de termopares. Nessa temperatura toda a matéria orgânica é carbonizada, formando dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$) e vapor de água ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$). Portanto restam apenas os compostos inorgânicos na amostra na forma de cinzas. A diferença entre o peso inicial colocado na mufla (MS) e o peso final da amostra mineralizada (MSI), é o valor da Matéria Seca Orgânica MSO.

$$\text{MS} - \text{MSI} = \text{MSO}$$

Onde:

MS = matéria seca,

MSI = matéria seca inorgânica (cinzas),

MSO = matéria seca orgânica (perda de massa através de formação de CO_2 e vapor de H_2O).

O valor de MSO foi utilizado na determinação da proporção de substrato e inóculo, que comporá o meio reacional no AMPTS II serve também para determinar o potencial de geração de metano baseado na MSO através dos experimentos.

Equipamento AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System)

Devido à complexidade no trabalho de Digestão Anaeróbica Controlada, haja vista a decomposição de matéria orgânica em gases voláteis (metano, dióxido de carbono, gás sulfídrico, hidrogênio) em sistema isotérmico e isobárico, foi montado o AMPTS II, um equipamento para testar o potencial de produção de metano dos substratos selecionados, o qual foram testados a torta de filtro com diferentes pré-tratamentos definidos, sendo a carbonização hidrotermal bem como a ensilagem.

O instrumento AMPTS II da empresa Sueca BIOPROCESSCONTROL foi doado para o IFG pela agência de cooperação alemã GIZ no âmbito da Rede de Avaliação de Substratos RAS.



Figura 4: Sistema de Teste de Potencial Metanogenico, marca (BIOPROCESS CONTROL- Suecia), modelo AMPTS II, instalado no laboratório conjunto de biogás do IFG e da UFG.

O AMPTS II montado no laboratório conjunto de biogás do IFG e da UFG consta de um sistema de banho-maria, com controle de temperatura automático, bem como de 15 reatores iguais de 650 mL com estiramento (agitação) controlado por software, onde testes duplicados ou triplicados podem ser realizados, sob mesma condição de agitação programada, como demonstrada na parte esquerda da figura 1.

O sistema é fechado hermeticamente, e consta com um sistema purificação de biogás (arraste alcalino, com hidróxido de sódio NaOH (3M) interligado aos reatores para retirar o CO₂(g) e traços de gás sulfídrico, deixando somente o metano alcançar o sistema de contagem de bolhas. Isso ocorre pois o metano é inerte na solução alcalina, muito embora o dióxido de carbono e gás sulfídrico reagem com a solução e são removidas do fluxo de gás. O equilíbrio das fases líquido-gasoso é capaz de retirar essas impurezas.

A contagem de metano ocorre com a passagem de gás (por mangueiras específicas da marca TYGON) até o contador de bolhas, que contabiliza através de um equilíbrio mecâ-

nico de uma estrutura de plástico, interligada ao sistema elétrico. Quando o gás chega ao mecanismo de contagem o arraste de gás desequilibra o empuxo do material de plástico, fazendo com que se movimente, identificando a produção controlada de biogás.

Essa sistema de reatores e de contagem é monitorado on-line por computador pelo software BioProcess Control, qual permite definir as condições das análises (relação entre inóculo e substrato) e monitora sob condições padrão a quantidade de gás produzido, gerando arquivos numéricos e gráficos, os quais podem ser exportados para outro software.

Pré-tratamento com Carbonização Hidrotermal CHT

Os testes de carbonização foram realizados no reator de CHT do IFG-Campus Goiânia, de volume total reacional de 6 litros, marca “Matest”, modelo E070X, (conforme Figura 7) onde se define as condições de Isobáricas de acordo com a temperatura e relação água/substrato.



Figura 7: Reator de Carbonização Matest, modelo E070X, Itália.

Foram realizados testes de duas horas de duração com relação substrato/água igual a 0,48, que por sinal tem porcentagem de matéria seca de 8,18%.

As temperaturas utilizadas serão de 120, 140 e 160 ° C, em períodos de 2 (duas) horas para justamente atingir somente a primeira etapa da carbonização hidrotermal, que é a hidrólise. O objetivo foi abrir amostra e desestabilizar as moléculas e compostos dentro da amostra não digeríveis pelos microrganismos durante a fermentação anaeróbia para produção de biogás, como celulose, lignina e hemicelulose.

No dia 1^o de Outubro de 2014, foi realizado o primeiro teste de carbonização hidrotermal de uma amostra de 1800 g de torta de filtro da DENUSA - Destilaria Nova União Jandáia-GO. O teor de sólidos e matéria seca orgânica foi respectivamente MS=27,9% e MSO=14,01%.

O experimento com CHT foi preparado conforme tabela abaixo:

Tabela 5: Componentes da Carbonização Hidrotermal.

Reagente	Quantidade (g)	MSO (g)
Torta de Filtro	1800	252,18
Água deionizada	3000	0
Solução de Ácido Cítrico 2%	250	5
TOTAL	5100	257,18

A quantidade de água utilizada substitui a vinhaça, utilizada por MENEZES (2014). Com isso a matéria seca orgânica (MSO) reacional fica em aproximadamente 5 %.

O processo ocorreu por três horas, sendo a primeira até se atingir a temperatura interna de 160 °C, e após este acontecimento, por mais duas horas em temperatura constante, em torno de 160 °C, com margem de ajuste de 2 °C, para mais ou para menos. Isso ocorreu pois o ajuste de temperatura no reator de carbonização é realizado na forma manual, com regulagem em um potenciômetro.

A retirada do produto da carbonização foi no dia seguinte, separando a fase líquida da fase sólida, por meio de peneiramento em uma peneira de 20 cm de diâmetro da marca BERTEL, com orifício de 250 micras.

Exatamente a metade da amostra sólida (úmida) foi colocada para secar na estufa, para retirar a umidade e essa amostra foi armazenada na geladeira, depois de acondicionada em embalagem submetidas ao vácuo. A parte líquida e o restante da parte sólida também foram armazenadas segundo o procedimento anterior.

Pré-tratamento por ensilagem da torta de filtro

Foi adquirido o BioMax, um aditivo inoculante de silagens, fabricado por laboratório LALLEMAND BRASIL LTDA., nas Chácaras São Pedro, Aparecida de Goiânia-GO. A composição básica do produto é *Propionibacterium acidipropionici*, *celulase* e *sacarose* com garantia de qualidade de $5,0 \times 10^{10}$ ufc/g (unidades formadoras de colônia por grama). Esse é

um aditivo específico para silagem de cana-de-açúcar. Foram seguidas as instruções de rótulo sobre diluição, e aplicadas em escala piloto, nas silagens com filme plástico flexível. Foram adicionados torta de filtro em cada bolsa plástica em triplicata conforme a tabela abaixo:

Tabela 6: Relação entre massa em gramas de torta e volume dos aditivos de silagem

Número da amostra	Descrição	Torta de filtro	Aditivo Silofort	Água ultrapura
1, 2, 3	Torta ensilada 1	600 g	16 mL	0 mL
4, 5, 6	Torta ensilada 2	600 g	8 mL	8 mL
7, 8, 9	Torta “in natura”	600 g	0 mL	16 mL

As amostras permaneceram por 45 dias ensiladas e, foram abertas no dia do experimento no AMPTS-Automatic Methane Potential Test System- onde foi comparado o teor de produção de metano, entre amostras mencionadas na tabela anterior.

5.3 DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL METANOGÊNICO

Preparação e início dos experimentos com o AMPTS II:

No dia 16 de Outubro de 2014, foi realizada a inicialização do sistema AMPTS II com auxílio do Doutorando Athaydes Leite (Alemanha) e da Aluna de Mestrado, Professora Gleice do IFG- Campus Goiânia. O equipamento foi montado nos dias anteriores pelos professores Dr. Joachim Zang e Dr. Sérgio Botelho com apoio do candidato que apresenta este trabalho.



Figura 8- Montagem do Sistema AMPTS II.
Local: Laboratório de Biogás em conjunto IFG/UFG, na Escola de Agronomia da UFG.

Primeiro Teste

Para o primeiro teste foi utilizado o inóculo fornecido pela aluna de mestrado da Agronomia da UFG, a Sra. Laís. Segundo ela os dados de Matéria Seca Orgânica (MSO) do Inóculo foi de 0,2799%.

Foi padronizado, seguindo as normas do Manual do AMPTS-II, **ANEXO A-BMP TEST USING AMPTS II – METHOD DESCRIPTION**, que adotariamos a amostra de carbonização hidrotermal CHT da torta de filtro, como sendo a amostra de referência para as demais razões de substrato e inóculo. O fato é que essa amostra apresentou menor massa seca orgânica e, portanto, os demais substratos foram acrescidos de água ultra pura para que o todos os sistemas reacionais estivessem com a mesma quantidade de (MSO) e assim, se pudesse determinar qual amostra teria maior potencial de produção.

Utilizando os conceitos de Teor de Sólidos (TS) e MSO (Matéria Seca Orgânica) do manual do AMPTS II, temos as Equações 1 e 2:

$$TS (\%) = \frac{massa_{seca}}{massa_{úmida}} \quad \text{Equação 1}$$

Esta equação representa o teor de sólidos, que é a amostra seca no termogravimetro, resultante no final da evaporação da umidade na amostra.

$$VS (\%) = \frac{massa_{seca} - massa_{inorgânica}}{massa_{úmida}} \quad \text{Equação 2}$$

Já essa Equação 2, representa a quantidade de sólidos orgânicos que foram carbonizados na mufla, a 550 °C.

Para a quantificação de inóculo e substrato, foi definida a relação mássica de 2:1, respectivamente, para compor o meio reacional. Em todos os reatores foram adicionados a mesma quantidade de inóculo, sendo que foi necessário alterar a quantidade de substratos (visto que tinham MSO diferentes) de acordo com as Equação 3 e 4:

$$2 = \frac{m_{is}}{m_{ss}} \times \frac{VS_i}{VS_s} \quad \text{Equação 3}$$

$$m_{is} + m_{ss} = 400 \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

m_{is} = massa do inóculo a ser pesada

m_{ss} = massa do substrato a ser pesada

VS_i = massa do seca orgânica do inóculo.

VS_{is} = massa do seca orgânica do substrato.

Tabela 7: Preparo das amostras para os experimentos com AMPTS II

Amostra	MSO(%)	m_{is} (g)	m_{ss} (g)	Massa (g) de H ₂ O (l)
Torta de filtro	21,89	396,06	3,93	0
CHT	14,09	396,06	2,64	1,40
Celulose microcristalina (Controle)	100	396,06	0,55	3,38
Inóculo	0,28	396,06	0	3,93

Com a aplicação das expressões matemáticas, e substituindo a equação 4 na equação 3, obtemos a massa a ser pesada de inóculo e substrato para os reatores.

-Para as amostras que foram pré-tratadas com a Carbonização Hidrotermal:

1) $m_{is} = 396,06g$ e $m_{ss} = 3,93g$, já que os valores de foram ($VS_i = 0,2799\%$ e $VS_s = 14,09\%$)

-Para as amostras de Torta de Filtro:

2) $m_{is} = 396,06g$ e $m_{ss} = 2,64g$

-Para as amostras de Controle

3) $m_{is} = 396,06g$ e $m_{ss} = 0,55g$

-Para as amostras de branco (inóculo)

4) $m_{is} = 396,06g$ e $m_{ss} = 0g$

O sistema consta de 15 (quinze) reatores com tampas individuais que isolam o sistema reacional da atmosfera e, agitação integrados por meio do mesmo motor elétrico, com volume total de 650 mL, sendo o volume utilizável de 400 mL.

Tabela 8: Quantidade de Constituintes Reacionais

Substratos	M_{ss}	m_{is}	$m_{ss} + m_{is}$	Água Destilada	$m_{vs,ss}$
Torta de filtro CHT	3,93	396,07	400,00	0	0,55
Torta de filtro	2,53	396,07	398,60	1,40	0,55
Controle (Celulose.)	0,55	396,07	396,62	3,38	1
Branco	0	396,07	396,07	3,93	0,00

Tabela 9: Preparo das amostras para os experimentos com AMPTS II.

Reatores	Substratos	pH (I+S)	Quantidade Pesada		
			Substrato(g)	Inóculo(g)	Água destilada (g)
1	Torta de filtro CHT	7,71	3,93 (0,01)	396,07 (0,10)	0,00
2	Torta “in natura”	7,66	2,64 (0,01)	396,07 (0,10)	1,29
4	Controle	7,99	0,55 (0,01)	396,07 (0,10)	3,38
5	Branco	7,91	0,00	396,07 (0,10)	3,93
6	Torta de filtro CHT	7,79	3,93 (0,01)	396,07 (0,10)	0,00
7	Torta “in natura”	7,73	2,64 (0,01)	396,07 (0,10)	1,29
9	Controle	7,84	0,55 (0,01)	396,07 (0,10)	3,38
10	Branco	7,81	0,00	396,07 (0,10)	3,93
11	Torta de filtro CHT	7,78	3,93 (0,01)	396,07 (0,10)	0,00
12	Torta “in natura”	7,64	2,64 (0,01)	396,07 (0,10)	1,29
14	Controle	7,73	0,55 (0,01)	396,07 (0,10)	3,38
15	Branco	7,74	0,00	396,07 (0,10)	3,93

São utilizados três reatores para cada amostra padrão, ou seja, o experimento ocorre em triplicata por 30 dias, com monitoramento 24 horas pelo computador integrado ao sistema. O monitoramento diário foi realizado, tais como reposição de água no banho-maria e no contador de bolhas, bem como conferir o livre deslocamento das hélices e motor de agitação. O sistema grava os dados e gera os gráficos automaticamente.

Segundo Teste

Foi determinado o teor de Massa Seca Orgânica (MSO), conforme o Teste 1, e os resultados seguem abaixo:

Tabela 10: Massa Orgânica Seca dos Substratos e Inóculo.

Substrato	Matéria orgânica seca (MOS) %
Torta “in natura”	20,05
Torta ensilada 1 (8 mL*)	19,80
Torta ensilada 2 (16 mL*)	20,00
Inóculo	12,4

*Quantidade do aditivo inoculante de silagens adicionado para 600 g de torta antes da silagem.

Foi montado o sistema seguindo as gramaturas abaixo, utilizando os 15 reatores em cinco triplicatas. Conforme mostra a tabela abaixo e do APÊNDICE-A:

Tabela 11: Quantidade em massa de substrato e inóculo, considerando razão (1:2), respectivamente.

Substrato	AMPTS II	
	Quantidade de substrato (msS) (g)	Quantidade de inóculo (m_{IS}) (g)
Torta “in natura”	91,91	304,82
Torta ensilada 1	95,18	304,82
Torta ensilada 2	94,31	304,82
Celulose	18,87	304,82
Inóculo	0,0	304,82

O experimento contou com alguns imprevistos durante o processo de acompanhamento diário, tais como queda de energia da COMPANHIA ENERGÉTICA DE GOIÁS-CELG D, com alguns picos de interrupção. Devido a isso, o experimento durou 66 dias, após a montagem, e enquanto não se cessou a produção de biogás o mesmo, não foi desligado

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiro Teste – Pre-tratamento com Carbonização Hidrotermal.

No primeiro teste foi determinado o potencial metanogênico da torta de filtro “in natura” com a torta de filtro pré-tratada com CHT.

A tabela 13, em anexo, apresenta os resultados das médias de produção acumulada de metano, considerando as triplicatas e baseado na concentração de matéria seca orgânica (MSO) da amostra. A produção de biometano do inóculo foi determinada e subtraída dos respectivos valores, todos os valores são apresentados em anexo.

A Figura 09 mostra, graficamente, os resultados do experimento. A linha vermelha representa a produção de metano a partir da torta de filtro sem tratamento e a linha de cor azul representa a produção de metano da torta de filtro pré-tratada com carbonização hidrotermal.

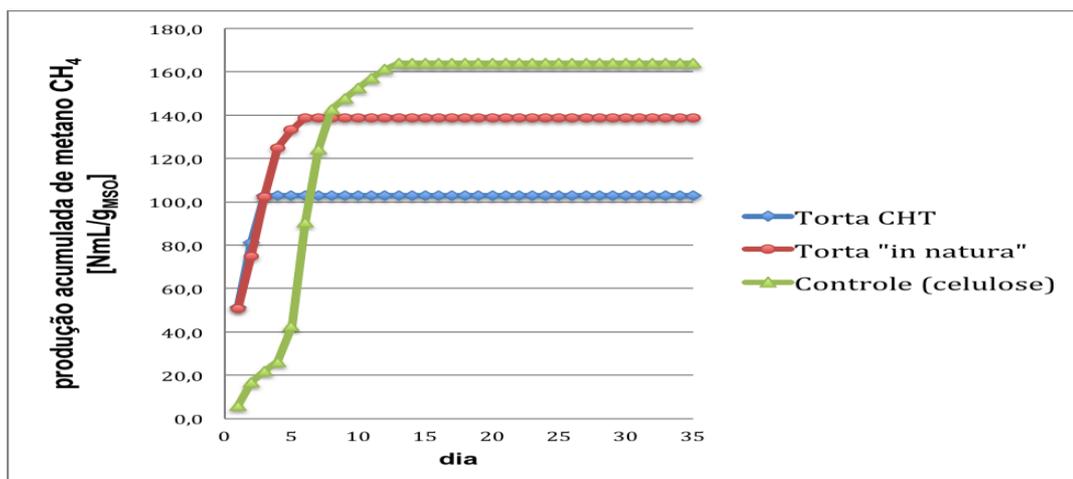


Figura 9: Produção de volume de biometano CH₄ acumulado em 35 dias da torta de filtro “in natura” comparado com torta de filtro “pré-tratado” com Carbonização Hidrotermal CHT.

No sistema de AMPTS II, em todas as amostras, foi observada uma produção de biometano desde o primeiro dia. Até o quarto dia do experimento, a produção da torta “in natura” e da torta pré-tratada com CHT foi praticamente igual, o volume produzido pela celulose foi bem inferior entre (10 e 20%) da produção da torta. A partir do quinto dia a produção de metano da torta pré-tratada com CHT parou num valor de 102,9 NmL/g_{MSO} e a produção da torta “in natura” continuou até o sexto dia, quando terminou a geração de biometano desta

amostra em 138,6 NmL/g_{M_{SO}}. A amostra da celulose produziu biometano até o décimo terceiro dia e, chegou num valor de produção de metano de 164,0 NmL/g_{M_{SO}}.

Os resultados obtidos no experimento mostraram que a torta de filtro tem componentes de digestão fácil, pela comunidade microbiana, como, por exemplo, a glicose. Essa transformação biológica acontece até o quarto dia, quando cerca 74% do potencial de biometano da torta “in natura” já foi produzido e 100% de biometano da torta pré-tratada com CHT. Os valores dos dois grupos de amostras foi praticamente igual neste dia, a torta in natura conseguiu aumentar o volume de biogás por cerca de um terço até o sexto dia. Há duas hipóteses para esta ocorrência, a primeira que, pela carbonização hidrotermal alguns componentes da torta quais são principalmente “digeríveis” pela comunidade microbiana dentro do reator foram transformados em outros compostos não digeríveis ou simplesmente porque foram gerados “inibidores” de geração de biogás (ex. PCB’s, furfural e sulfatos). Como a produção de biogás não parou completamente após o quarto dia, o inóculo dentro das amostras ainda conseguiu produzir biogás, porém numa quantidade menor que o inóculo sozinho. Assim esses valores foram desconsiderados na produção acumulada das amostras. Isso mostrou certo fator de inibição de alguns compostos gerados pela CHT. Parecem bem prováveis as duas hipóteses contribuírem para o término de produção de biogás do quarto dia, em diante.

Segundo Teste – Influência da Ensilagem no potencial de geração de biogás.

O segundo experimento teve como objetivo testar a possibilidade de a ensilagem da torta de filtro de cana-de-açúcar, usando diferentes doses de um aditivo agropecuário diluído em água destilada, com a finalidade de incrementar a produção de biogás.

Foi aplicado o aditivo agropecuário BIOMAX na dosagem recomendada (8 mL para 600 g de amostra), na dupla dosagem de 16 mL para 600 g de amostra, comparando com a torta-de-filtro “in natura”.

A ensilagem foi realizada com filme “Barreira”, por 45 dias. A torta de filtro “in natura” foi congelada até um dia antes da realização do experimento. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A Figura 10 seguinte, apresenta a média de volume acumulado de biometano em 60 dias de produção, comparando a torta “in natura” com as duas amostras de torta ensilada.

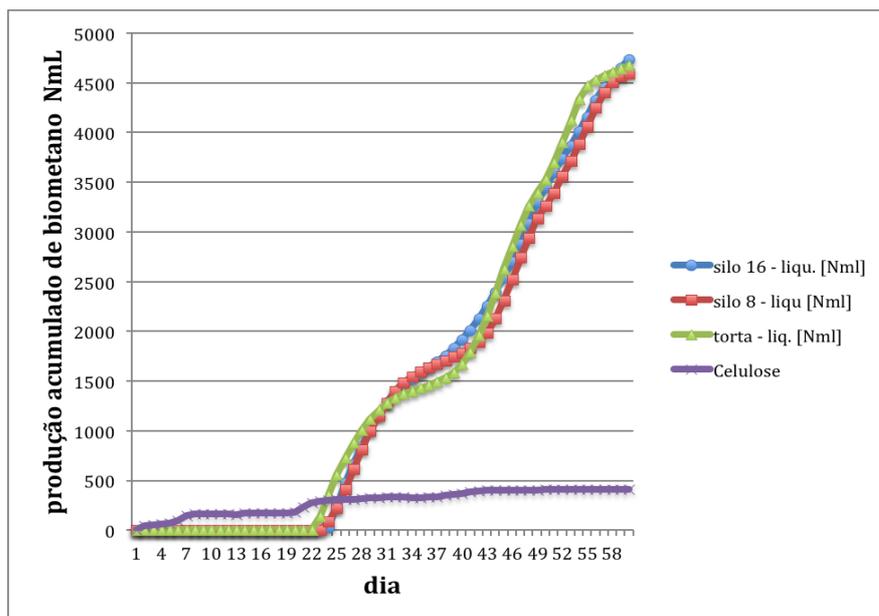


Figura 10: Produção acumulada de biometano da torta “in natura”, e dos dois tipos de silagem, bem como da celulose microcristalina em 60 dias de experimento.

A figura 10 mostra que a produção de metano, baseada na celulose, começou já no primeiro dia, enquanto que as produções de metano da torta e das amostras de torta ensilada começaram somente após o vigésimo terceiro dia.

A Figura 11, seguinte, mostra a produção média diária, em 60 dias de experimento, relacionada com a matéria seca orgânica MSO das três amostras de torta.

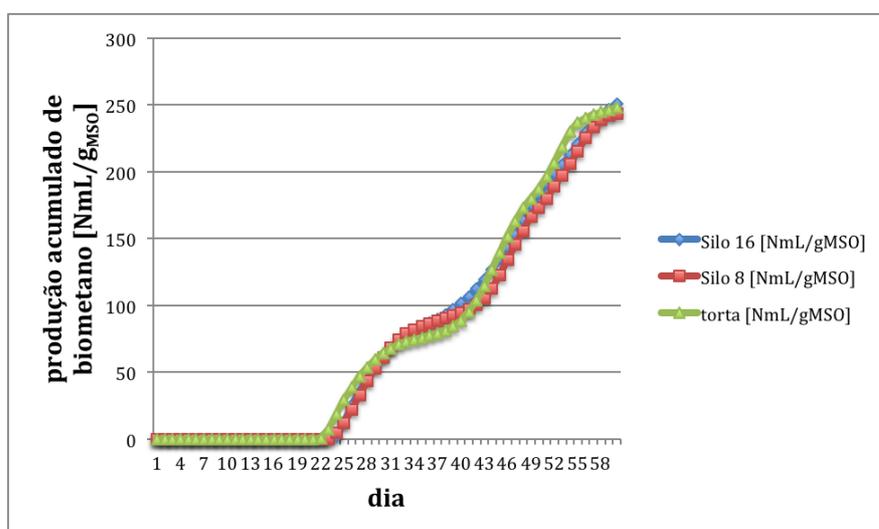


Figura 11: Produção acumulada de biogás de torta de filtro “in natura”, e dois tipos de silagem em 60 dias de experimento baseada na MSO.

Foi observado que a produção de biometano começou somente no vigésimo terceiro dia, nas três amostras de torta de filtro. A comunidade microbiana necessitou de cerca de três semanas para se adaptar neste substrato. A geração e o acondicionamento de um inóculo específico para esta biomassa foi necessário.

Potencial de Produção de biometano por grama de massa seca orgânica adicionada

Atualmente, o potencial de produção de biometano de determinada biomassa é expresso sobre a concentração de matéria seca orgânica (MSO) disponível nesse substrato. Portanto o resultado do BMP é igual à quantidade de biogás produzido em NmL (normal equivalente em mililitros) de biometano, no período de biodigestão, por grama de massa seca orgânica adicionada no reator.

$$BMP = \frac{\text{NmL de Biometano em 60 dias}}{\text{grama de massa seca orgânica do substrato}}$$

Os resultados de BMP estão expressos na Tabela 13, a seguir:

Tabela 13: Potencial de geração de biometano de torta de filtro de cana-de-açúcar

	Silo 16	Silo 8	torta "in natura"
BMP [NmL/g _{MSO}]	265,2	254,1	258,0
Σ	17,3	6,8	6,6

Janke et al. (2015) determinaram o BMP de torta de filtro entre 245 e 281 NmL/g_{MSO}. Os resultados obtidos entre (254 e 265 NmL/g_{MSO}) nesta pesquisa encontram-se na mesma faixa.

A Figura 12, seguinte, compara os potenciais de geração de biometano dos diferentes tipos de ensilagem.

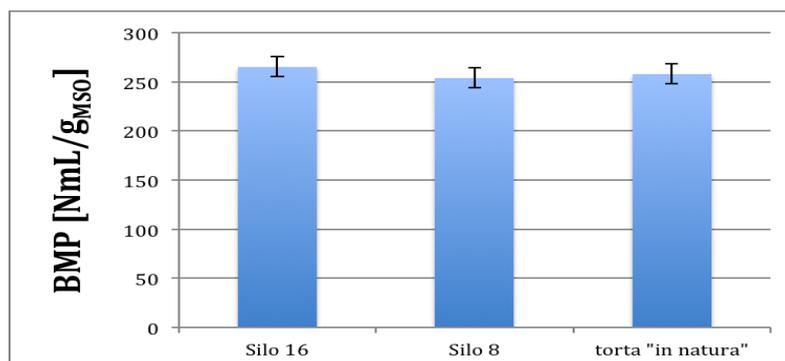


Figura 12: Potencial de Produção de Biometano (BMP), comparando os substratos.

As amostras ensiladas mostraram o mesmo BMP que as amostras “in natura”. Assim, o objetivo da silagem foi de preservar o potencial energético alcançado.

Similarmente, ocorreram nos processos de digestão animal, onde silos de cana e capim foram digeridos pelos ruminantes com a mesma capacidade de um alimento “in natura”.

Silos experimentais utilizando tubos de PVC de 50 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com tampas contendo válvulas de Bunsen, para permitir o escape dos gases, foram testados por Siqueira et al., 2010, para fins de nutrição de ruminantes, com cana de açúcar ensilada. Já o experimento de ensilagem de substrato com filme flexível e solda a vácuo é uma proposta interessante para a tecnologia de conservação dos substratos, sobretudo aqueles que são gerados em grandes quantidades e que tem grande potencial produtor de biometano, como por exemplo a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço, as cinzas e palhas, oriundos do processo de produção do etanol.

5.5 CONCLUSÃO

As tecnologias de pré-tratamento de amostras de torta de filtro de cana-de-açúcar mostram diferentes resultados em relação com o potencial de geração de biometano BMP. A carbonização hidrotermal sob as condições testados (160 °C, 2 horas) diminuiu o valor do BMP. Os pré-tratamentos da silagem por 45 dias usando um insumo agrícola específica conseguiram manter os valores do BMP por esse período, abrindo assim a possibilidade de ensilar torta-de-filtro por um certo período para produção de biogás posterior, por exemplo, entre safra, quando não tem bagaço disponível para geração de energia e vapor.

Em ambos os casos de pré-tratamento mais experimentos com diferentes condições são necessárias antes de decidir sobre a aplicação industrial na indústria de cana-de-açúcar.

5.6 REFERÊNCIAS

- ANTONIETTI, M. Magic coal from the steam cooker. **Max Planck Research**, v.3, p.20-26, 2006.
- BRAUNGART, M; MCDONOUGH, W.; BOLLINGER, A. Cradle-to-cradle design: creating healthy emissions- a strategy for eco-effective product and system design. **Journal of Cleaner Production**. Volume 15 Issues 13-14. P.1337-1348, Elsevier, September, 2007.
- CARVALHO, F. A.L.; QUEIROZ, M. A. A.; SILVA, J. G.; VOLTOLINI, T.V. Características fermentativas na ensilagem de cana-de-açúcar com maniçoba. **Ciência Rural**, v.44, n.11, nov, 2014.
- CAZETTA, M. L.; CELLIGOI, M. A. P. C. Aproveitamento do melaço e vinhaça de cana-de-açúcar como substrato para produção de biomassa protéica e lipídica por leveduras e bactéria. **Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 26, n. 2, p. 105-112, 2005.
- CGEE-Centro de Gestão de Estudos Estratégicos. Química verde no Brasil: 2010-2030 - Edição revisada e atualizada. – Brasília-DF, 2010. Disponível em: file:///C:/Users/Yres%20Ineu/Downloads/Livro_Quimica_Verde.pdf, acesso em 29/11/15.
- CETESB. Critérios e Procedimentos para aplicação no solo agrícola. P4.231. Dez . 2006.
- DELRISCO, M. L.; NORMAK, A; ORUPÖLD, K. Biochemical methane potential of different organic wastes and energy crops from Estonia. **Agronomy Research** v.9 (1–2), p.331–342, 2011.
- DENUSA, Destilaria Nova União. “ **Visita técnica no dia 13 de Setembro de 2013**”. Planta Industrial Município de Jandaia- Goiás- Brasil.
- FREITAS. R.A. Biodigestão Anaeróbia como Proposta de Gerenciamento de Torta de Filtro e vinhaça na Indústria do Etanol. **Dissertação apresentada a o Programa de Mestrado Profissional no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de Goiás para a obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Processos Sustentáveis**, Goiânia, 2014.
- FNR & BMELV. Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização. **FNR- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.V.1**. p.1-232. 2010.
- FUNK, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts Biorefining**. Berlin, Germany. v.4, p. 160 – 177. 2010.
- KLEIN, V.A.; LIBARDI, P.L. Densidade e Distribuição de diâmetro dos poros de um Latossolo Vermelho, sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p 857-567, 2002.
- LIBRA, J.A.; RO, K.S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N.D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, process and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v.2, p.89-124, 2011.
- LYRA, M.R.C.C; ROLIN, M.M; SILVA, J.A.A. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.3, p.525-532, Campina Grande, PB. 2003.

MENESES, S. L. Cana-de-açúcar e silagem de cana em codigestão com esterco bovino na produção de biogás. Tese apresentada a Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias-UNESP, **Câmpus de Jaboticabal**, como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Zootecnia. São Paulo, 2011.

MMA-Ministério do Meio Ambiente, Balanço Energético Nacional BEN-2013. Produção de Bioetanol a partir da cana-de-açúcar. 2013.

MENEZES, G. C. C. ; FILHO, S. C. V.; MAGALHÃES, F. A.; VALADARES, R. F. D.; MARIZ, L.D.; DETMANN, E.; PEREIRA, O.G.; LEÃO, M.I. Total and partial digestibility, rates of digestion obtained with rumen evacuation and microbial protein synthesis in bovines fed fresh or ensiled sugar cane and corn silage. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.40, n.5, p.1104-1113, 2011.

MOESTEDT, J.; PÅLEDAL, S. N.; SCHNÜRER, A.; NORDELL, Erik. Biogas Production from Thin Stillage on an Industrial Scale—Experience and Optimisation. **Energies**, v.6, p.5642-5655, 2013.

MOURA, L. B.; JUCÁ, I. D. ; MACEDO, M. J. R.; DELFINO, M. R.; CHAVES, R. R. Verificação da destinação dos resíduos oriundos do abatedouro de carne e das feiras livres de pescado na região do Cariri. **Revista Verde**. V.8, n.4, p.05-10, Mossoro-RN, 2013.

NAVARRO, A.R; SEPULVEDA M. del C.; RUBIO M.C.. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Instituto de Biotecnologia**, Catredal de Microbiologia Industrial. Faculdade de Bioquímica , Química e Farmácia, Universidade Nacional de Tucumã. Argentina. 2000.

PINA, D.S.; VALADARES FILHO, S.C.; TEDESCHI, L.O. et al. Níveis de inclusão e tempo de exposição da cana-de-açúcar ao óxido de cálcio sobre parâmetros digestivos e o desempenho de novilhas Nelore. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.40, p.648-656, 2011.

PINTO, C. Tecnologia da Digestão Anaeróbica da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. **Dissertação de Mestrado**- submetido a Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. São Paulo, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

RODRIGUES, P. H. M.; ALMEIDA, T. F.; MELOTTI, L.; ANDRADE, S. J.T.; JUNIOR, K. C. P. Efeitos da Adição de Inoculantes Microbianos sobre a Composição Bromatológica e sobre a Fermentação da Silagem de Girassol Produzida em Silos Experimentais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, 30(S):2169-2175, 2001.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, M.L.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C; Embalagens Plásticas Flexíveis, 1.ed., **CETEA- Centro de Tecnologia de Embalagem**, São Paulo, , p. 79 2002.

SEVILLA, M.; FUERTES, J. A. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**. v.47, p.2281-2289. 2009.

SIQUEIRA, G. R.; REIS, R. A.; SHOCKEN-ITURRINO, R .P.; PIRES, A. J .V.; BERNARDES, T.F.; ROTH, M .T. P. Queima e aditivos químicos e bacterianos na ensilagem de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Zootecnia.**, v.39, n.1, p.103-112, 2010.

TITIRICI, M.; HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.; ANTONIETTI, M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials.** Weinheim, Germany, v.22, p.813-828. 2010.

VILLEN, R.A.; LIMA, U.A; AQURONE, E; BORZANI, W.; SCHIMIDELL, W. Tratamento biológico de efluentes. **Biotecnologia Industrial.** Vol. 3. São Paulo. Editora Edgar Blucher. 2001. p. 513-546.

VITORATTO, E. Tratamento de efluentes líquidos orgânicos – sistemas anaeróbios. **Proacqua Processos de Tratamento de Efluentes e Com. Ltda.** Faculdade Oswaldo Cruz, São Paulo, 2004.

XIE, S.; LAWOR, P.G. ; FROST, J.P.; HU, Z.; ZHAN, X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. **Bioresource Technology** 102 5728–5733, 2011.

YU, S. H.; Cui, X. J.; Li, L. L.; Li, K.; Yu, B.; ANTONIETTI, M.; CÖLFEN, H.: From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. **Advanced Materials** 16, (18), 1636-1640, 2004.

ZANG, J; DA FONSECA-ZANG, W, A. Política Nacional do Biogás. **Audiência Pública no Senado Federal, 31 de Outubro de 2012.** Disponível em: http://www.senado.leg.br/comissoes/CCT/AP/AP20121031_Joachim_ZANG.pdf, acesso em 29/11/15.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados demonstram o potencial do Biogás em território brasileiro, devido a dimensão e diversidade de subprodutos, podem brotar a energia limpa que no futuro transportará o progresso, o desenvolvimento, assim como na Alemanha.

Há possibilidade de mitigar os impactos ao meio ambiente, sobretudo com a emissão reduzida metano para a atmosfera, proveniente da degradação anaeróbica de matéria orgânica em aterros inadequados, propiciando melhores condições de vida a população e garantirá qualidade de vida para gerações futuras.

Existem várias formas sustentáveis de economizar reservas de petróleo, bem como seguir o exemplo do PROALCOOL de 1975, e tornar cultura dominante para os Biocombustíveis e a renovação de Energia (BIODIESELBR, 2006)

Outra questão importante é a Cogeração de energia integrada ao gerenciamento de subprodutos da indústria, exemplo para a sucroalcooleira(vinhaça, torta de filtro) e de alimentos, onde a biomassa sobressalente pode se tornar energia elétrica que movimente a usina e o excedente pode ser vendido a concessionária da região, podendo trazer inclusão social ao abastecer regiões e povoados distantes dos grandes centros(MMA, 2010).

A transformação de lixo em energia já é realidade em nações desenvolvidas, tais como Japão, bloco Europeu, Estados Unidos e China. No Brasil temos um sistema energético extremamente dependente do sistema hídrico e do ciclo da água. Os acúmulos de barragens acabam por interferir no patrimônio cultural, ambiental, trazendo transtornos aos ecossistemas e povoados de regiões circunvizinhas. Diante disso, novas estratégias de suficiência energética devem surgir a médio e longo prazo (MMA, 2010).

Espera-se que este trabalho e as idéias aqui desenvolvidas possam gerar contribuições para pesquisas futuras e outros desenvolvimentos neste ramo, que busquem soluções mais limpas com as tecnologias do biogás, para geração de energia elétrica e movimentar por combustão veículos de pequeno e grande porte em território nacional.

6.1 REFERÊNCIAS DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS

BIODIESELBR- Programa Brasileiro de Álcool - PROÁLCOOL. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol.htm>, acesso em 17 de dezembro de 2015, 20:56.

MMA. Estudo sobre o potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento(lixo, esgoto), visando incrementar o uso do biogás como fonte alternativa de energia renovável. **ARCADIS** **Tetraplan** Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011033201.pdf, acesso em 17 de Dezembro de 2015, 21:09.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A – EXPERIMENTO II: TRIPLICATAS.

Substrato	Matéria orgânica seca (MOS-VS)	AMPTS			
		Substrato	Quantidade de substrato (mss) (g)	Quantidade de inóculo (mss)(g)	
torta ensilada 1 (com 8 mL de bacilo*)	0,198	torta ensilada 1 (com 8 mL de bacilo*)	95,18	304,82	1
torta ensilada 2 (com 16 mL de bacilo*)	0,200	torta ensilada 2 (com 16 mL de bacilo*)	94,31	304,82	2
silagem torta in natura	0,205	silagem torta in natura	91,91	304,82	3
celulose segundo AMPTS	0,190	celulose segundo AMPTS	0,19	304,82	4
inóculo	0,124	inóculo	0,00	304,82	5

Reator	Substrato	pH (h+s)	Pesagem			
			Substrato	Inóculo	Água destilada	
4	torta ensilada 1 (com 8 mL de bacilo*)	5,28	95,18	304,82	0,00	400
7	torta ensilada 2 (com 16 mL de bacilo*)	5,31	94,31	304,82	0,86	400
10	silagem torta in natura	5,20	91,91	304,82	3,27	400
13	celulose segundo AMPTS	6,45	0,19	304,82	94,99	400
1	inóculo	6,29	0,00	304,82	95,18	400
5	torta ensilada 1 (com 8 mL de bacilo*)	5,32	95,18	304,82	0,00	400
8	torta ensilada 2 (com 16 mL de bacilo*)	5,29	94,31	304,82	0,86	400
11	silagem torta in natura	5,16	91,91	304,82	3,27	400
14	celulose segundo AMPTS	6,55	0,19	304,82	94,99	400
2	inóculo	6,43	0,00	304,82	95,18	400
6	torta ensilada 1 (com 8 mL de bacilo*)	5,34	95,18	304,82	0,00	400
9	torta ensilada 2 (com 16 mL de bacilo*)	5,3	94,31	304,82	0,86	400
12	silagem torta in natura	5,23	91,91	304,82	3,27	400
15	celulose segundo AMPTS	6,46	0,19	304,82	94,99	400
3	inóculo	6,29	0,00	304,82	95,18	400

Apêndice B – Experimento II Produção acumulada

Produção Acumulada de Biometano em NmL ao longo dos dias de experimento															
Day	Inóculo [NmL]	Inóculo [NmL]	Inóculo [NmL]	Silo 16 [NmL]	Silo 16 [NmL]	SILO 16 [NmL]	Silo 8 [NmL]	SILO 8 [NmL]	SILO 8 [NmL]	in natura [NmL]	in natura [NmL]	in natura [NmL]	celulose [NmL]	celulose [NmL]	celulose [NmL]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	227,7	258,3	242,9	63,5	73,2	72,8	74,1	77,1	77,8	61,7	64,6	76,8	283,8	289,1	279,5
2	290,8	326,6	313,4	130,1	137,1	134,8	126,2	132,3	127,6	121,6	121,8	129,4	363,7	368,6	356,2
3	323,3	364,4	351,1	157,4	164,7	161,9	150,4	155	150,9	141	144,7	151,9	407,5	413,7	398,9
4	349,1	392,5	383,1	173	180,1	175,8	166,3	173,8	168,2	156,5	161,9	169	443,2	453,2	439
5	373,7	422,3	411,2	181	188,2	183,4	175,3	183,6	176,9	172,7	177,1	179	506,3	505,8	483,5
6	404,4	459	452,8	186,5	194,4	191,3	183,7	203,6	185,7	196,3	197,5	198,1	593,6	595,1	559,5
7	432,7	490,1	483	197,5	204,7	207,7	190,3	223	203,2	204,6	212	211	637,4	649,4	613,5
8	434,7	492,1	484,9	199,5	206,5	209,6	192,1	224,6	205,2	206,3	213,7	212,7	639,4	651,4	615,5
9	436,7	494,1	486,9	201,4	208,3	211,6	193,9	226,3	207,2	208	215,5	214,4	641,3	653,4	617,4
10	438,7	496,1	488,8	203,3	210,1	213,5	195,8	228	209,2	209,6	217,2	216,1	643,3	655,4	619,4
11	440,7	498,1	490,8	205,2	211,9	215,4	197,6	229,6	211,2	211,3	218,9	217,8	645,3	657,4	621,3
12	528,8	591,5	581,3	248,2	229,4	249,1	223,4	233,9	233,4	216,1	224,3	227,5	718,9	736,6	720,7
13	569,6	643,3	631,7	255,7	236,9	257,1	231,4	247,3	242,9	238,2	245,6	236,4	780,3	810,2	778,7
14	585,5	667,9	649,4	257,2	238,3	258,7	232,9	248,9	247,8	239,8	247,2	237,9	798,7	820,5	804,3
15	587,4	669,8	651,3	258,6	239,7	260,3	234,4	250,5	249,8	241,5	248,9	239,5	800,6	822,4	806,2
16	589,3	671,7	653,1	260	241	261,9	235,9	252,1	251,8	243,1	250,5	241	802,5	824,4	808,1
17	591,2	673,6	655	261,5	242,4	263,5	237,4	253,7	253,8	244,8	252,2	242,5	804,4	826,3	809,9
18	593,1	675,5	656,9	262,9	243,7	265,1	238,9	255,3	255,8	246,4	253,8	244	806,3	828,2	811,8
19	703,7	800,1	774,8	397,9	245,2	325,2	277,9	338,3	330,5	416,7	417,6	388,5	930,6	946,3	940,3
20	755,6	863,3	855,9	638,9	263,5	411,7	334	461,1	456,6	673,8	673,8	632,2	1057,6	1071,5	1049,8
21	765,2	884	875,5	837,4	292,4	579,2	438,3	678,1	696,2	873,2	824,2	842,5	1124,4	1139,2	1098,7
22	773,8	904,2	891,6	1006,2	341,4	809,1	631,7	874,1	907,4	1117,8	891,2	974	1149,3	1164,1	1128
23	781,8	918,3	907,5	1323,3	430,3	945,8	862,1	985,7	1010,7	1422,8	1027,6	1210,6	1169,6	1185,2	1149,1
24	789,8	931,4	917,7	1643,7	591,8	1104	973,5	1156,9	1181,1	1637,1	1209,3	1456,4	1186,6	1200,3	1169,6
25	804,4	947,5	933,2	1933,4	818,2	1371,3	1115,7	1395,5	1415,8	1814,7	1395,3	1650	1203,9	1216,7	1186,8
26	810	963,8	949,1	2129,1	953,6	1651,3	1334,7	1600,4	1628,7	1938,6	1605,2	1811,3	1217,8	1232,5	1203,5
27	814,4	974,2	958,7	2238,7	1124,5	1910,5	1560	1798,7	1835,4	2038,1	1809,3	1930,9	1234,2	1249,1	1220,8
28	817,2	984	967,4	2303	1383	2134,4	1764,9	1972,9	2019	2119,8	1974,6	2038,9	1250,8	1265,8	1237,1
29	820,1	997,6	976	2356,7	1636,9	2293,7	1935,3	2128,7	2173,5	2174,8	2091,3	2156,8	1260,1	1275,5	1246,5
30	823,1	1005	984,5	2414,7	1846,4	2419,8	2075,6	2263	2324,6	2211,8	2158,1	2284,5	1272,9	1284,4	1259,1
31	828	1011,6	993,2	2469,8	2030,7	2521,5	2212,1	2371,1	2451,8	2241,1	2215,2	2379,7	1284,8	1293,1	1271,1
32	839,5	1024,3	1003,1	2519,2	2172,6	2601,5	2334,8	2455	2539,7	2264,4	2273,2	2454,2	1293,4	1301,4	1281,5
33	866	1051,5	1017,7	2568,2	2287,5	2667,1	2439,8	2520,7	2608,1	2291,5	2327,1	2523,7	1302,4	1310	1297,8
34	868,8	1076,4	1033,8	2618,5	2386,6	2721,9	2523,2	2573,4	2659,9	2319,6	2368,9	2583,2	1310,6	1318,2	1324,4
35	871,6	1090,3	1051,6	2677,2	2479	2773,4	2596,1	2619,8	2707,1	2355,5	2404,5	2637	1319,2	1326,3	1364,8
36	874,5	1106,3	1076,6	2750,8	2561,9	2829,4	2661,1	2663,6	2754,4	2402,3	2444,1	2692,2	1330	1336,1	1364,5
37	877,4	1120,9	1085,3	2838,5	2627,7	2893,5	2713,6	2701,7	2797,6	2453,8	2486	2744,7	1345,2	1351,7	1436,2
38	880,3	1145	1094,3	2948,1	2687,4	2984	2765,8	2743,7	2848,2	2527,4	2547	2812,6	1366,8	1377,9	1455,2
39	884,2	1172,5	1105,8	3071,4	2741,5	3095,2	2816,8	2787,9	2906,5	2633,7	2631,9	2902,9	1398,6	1408,9	1464,1
40	893,2	1182	1118,5	3205	2795	3236,3	2870,2	2839	2975,9	2788,8	2755,3	3028	1436,9	1432,3	1473,3
41	903,5	1188,2	1128,8	3346,5	2848,2	3414,8	2929,2	2906,6	3065,1	2988,8	2925	3190,3	1463,6	1455,2	1481,5
42	917,4	1195,2	1145,1	3498,8	2909,5	3618,2	3005,9	3011,6	3192,2	3215,9	3132,9	3382,6	1492,4	1479,3	1489,4
43	917,4	1199,9	1165,1	3662,7	2986,7	3820	3120,3	3176,3	3367,2	3478,4	3360,6	3597,4	1500,4	1501,3	1497,7
44	917,4	1205,4	1179,8	3833,5	3085,8	3999,3	3282	3386,7	3574,1	3745,8	3598,7	3831,9	1505,1	1505,6	1505,3
45	917,4	1212,8	1187,2	4022,1	3216	4176,2	3474,1	3620,7	3801,4	3932,6	3844	4110,8	1510,3	1509,7	1509,7
46	917,4	1219,6	1194,2	4215,3	3378,6	4370,8	3677	3859,3	4016,1	4101,6	4108,4	4336,9	1517,7	1512,5	1514,8
47	917,4	1224,7	1198,6	4402,1	3561,5	4623,9	3893,2	4104,5	4166,3	4340,2	4283,3	4500,1	1522	1515,3	1521,8
48	917,4	1229,5	1203	4599,5	3763,7	4876	4126,7	4339	4301,8	4484,9	4415,3	4624,6	1526,3	1518,4	1523,1
49	917,4	1233,7	1207,3	4723,2	3967	5011,2	4281,5	4470,1	4394,7	4637,9	4552,1	4759,5	1530,6	1525,5	1524,4
50	917,4	1237,6	1211,6	4870,5	4156,1	5141,2	4419,1	4597,8	4528,9	4817	4730,8	4924,1	1534,7	1530,9	1525,8
51	917,4	1237,6	1215,9	5022,4	4293,2	5270,4	4555,8	4732,3	4774,5	5026	4938	5107,6	1535,6	1535,8	1527,1
52	917,4	1237,6	1220	5180,7	4397,5	5410,4	4700,3	4875,3	4956,6	5254,7	5173,1	5308,3	1536,6	1539,9	1528,4
53	917,4	1237,6	1222,9	5339,7	4500,1	5571,2	4860,6	5028,5	5139,7	5452,6	5415,5	5518,8	1537,5	1543,9	1529,8
54	917,4	1237,6	1225,8	5486,3	4616,6	5762,7	5040,9	5192,9	5338,2	5549,8	5542,6	5696	1538,5	1545,1	1531
55	917,4	1237,6	1229	5594,1	4837,7	5943,8	5233,1	5364,1	5529	5603	5584,8	5787,8	1539,4	1546,3	1532,3
56	917,4	1237,6	1232,9	5653,3	4988,8	6105,5	5434	5518,2	5660,9	5655,1	5612,2	5852,8	1540,4	1547,5	1533,5
57	917,4	1237,6	1236,7	5710,6	5123,5	6231,9	5565,4	5625,4	5732,4	5693,3	5635,8	5892,7	1541,4	1548,7	1534,7
58	917,4	1237,6	1239,6	5792,7	5273,4	6287	5614,2	5693,4	5782,1	5728,2	5662,1	5921,2	1542,3	1550	1536
59	917,4	1237,6	1242,5	5835	5443,1	6324,9	5640,7	5724,3	5812	5782,4	5698,3	5955,9	1543,2	1551,2	1537,2
60	917,4	1237,6	1245,4	5856,6	5624	6366,8	5660,9	5754,3	5845,6	5808,8	5755,4	6010,3	1543,2	1552,4	1538,7
61	917,4	1237,6	1248,3	5876,9	5750,1	6420	5686,6	5797,6	5900,1	5831,9	5814,6	6049,4	1543,2	1554,1	1541,4
62	917,4	1237,6	1251,1	5897,1	5803,4	6443,6	5729,4	5853,4	5950	5857,8	5848,5	6069,8	1543,2	1555,9	1544,1
63	917,4	1237,6	1254,1	5918,1	5848,9	6466,4	5772,7	5876,4	5979,7	5886,7	5864,9	6092	1543,2	1557,6	1546,7
64	917,4	1237,6	1257,5	5939,2	5901,9	6489,2	5787,8	5902,1	6016,3	5916,8	5881,5	6113,7	1543,2	1559,4	1546,7
65	917,4	1237,6	1260,9	5965,5	5925,9	6512,3	5799,6	5932,2	6056,2	5949	5898,9	6137,7	1543,2	1561,1	1546,7
66	917,4	1237,6	1261,8	5967,8	5931,8	6512,3	5799,6	5933,9	6064,5	5956,8	5898,9	6142,8	1543,2	1561,1	1546,7

Apêndice C – Experimento II: Média das Triplicatas

Produção Acumulada (média das triplicatas)					
DIA	Inóculo	Silo 16	Silo 8	in natura	celulose
1	0	0	0	0	0
2	242,9667	69,83333	76,33333	67,7	284,1333
3	310,2667	134	128,7	124,2667	362,8333
4	346,2667	161,3333	152,1	145,8667	406,7
5	374,9	176,3	169,4333	162,4667	445,1333
6	402,4	184,2	178,6	176,2667	498,5333
7	438,7333	190,7333	191	197,3	582,7333
8	468,6	203,3	205,5	209,2	633,4333
9	470,5667	205,2	207,3	210,9	635,4333
10	472,5667	207,1	209,1333	212,6333	637,3667
11	474,5333	208,9667	211	214,3	639,3667
12	476,5333	210,8333	212,8	216	641,3333
13	567,2	242,2333	230,2333	222,6333	725,4
14	614,8667	249,9	240,5333	240,0667	789,7333
15	634,2667	251,4	243,2	241,6333	807,8333
16	636,1667	252,8667	244,9	243,3	809,7333
17	638,0333	254,3	246,6	244,8667	811,6667
18	639,9333	255,8	248,3	246,5	813,5333
19	641,8333	257,2333	250	248,0667	815,4333
20	759,5333	322,7667	315,5667	407,6	939,0667
21	824,9333	438,0333	417,2333	658,4	1059,633
22	841,5667	569,6667	604,2	846,6333	1120,767
23	856,5333	718,9	804,4	994,3333	1147,133
24	869,2	899,8	952,8333	1220,333	1167,967
25	879,6333	1113,167	1103,833	1434,267	1185,5
26	895,0333	1374,3	1309	1620	1202,467
27	907,6333	1578	1521,267	1785,033	1217,933
28	915,7667	1757,9	1731,367	1926,1	1234,7
29	922,8667	1940,133	1918,933	2044,433	1251,233
30	931,2333	2095,767	2079,167	2140,967	1260,7
31	937,5333	2226,967	2221,067	2218,133	1272,133
32	944,2667	2340,667	2345	2278,667	1283
33	955,6333	2431,1	2443,167	2330,6	1292,1
34	978,4	2507,6	2522,867	2380,767	1303,4
35	993	2575,667	2585,5	2423,9	1317,733
36	1004,5	2643,2	2641	2465,667	1336,767
37	1019,133	2714,033	2693,033	2512,867	1356,867
38	1027,867	2786,567	2737,633	2561,5	1377,7
39	1039,867	2873,167	2785,9	2629	1399,967
40	1054,167	2969,367	2837,067	2722,833	1423,867
41	1064,567	3078,767	2895,033	2857,367	1447,5
42	1073,5	3203,167	2966,967	3034,7	1466,767
43	1085,9	3342,167	3069,9	3243,8	1487,033
44	1094,133	3489,8	3221,267	3478,8	1499,8
45	1100,867	3639,533	3414,267	3725,467	1505,333
46	1105,8	3804,767	3632,067	3962,467	1509,9
47	1110,4	3988,233	3850,8	4182,3	1515
48	1113,567	4195,833	4054,667	4374,533	1519,7
49	1116,633	4413,067	4255,833	4508,267	1522,6
50	1119,467	4567,133	4382,1	4649,833	1526,833
51	1122,2	4722,6	4515,267	4823,967	1530,467
52	1123,633	4862	4687,533	5023,867	1532,833
53	1125	4996,2	4844,067	5245,367	1534,967
54	1125,967	5137	5009,6	5462,3	1537,067
55	1126,933	5288,533	5190,667	5596,133	1538,2
56	1128	5458,533	5375,4	5658,533	1539,333
57	1129,3	5582,533	5537,7	5706,7	1540,467
58	1130,567	5688,667	5641,067	5740,6	1541,6
59	1131,533	5784,367	5696,567	5770,5	1542,767
60	1132,5	5867,667	5725,667	5812,2	1543,867
61	1133,467	5949,133	5753,6	5858,167	1544,767
62	1134,433	6015,667	5794,767	5898,633	1546,233
63	1135,367	6048,033	5844,267	5925,367	1547,733
64	1136,367	6077,8	5876,267	5947,867	1549,167
65	1137,5	6110,1	5902,067	5970,667	1549,767
66	1138,633	6134,567	5929,333	5995,2	1550,333

Apêndice D – Experimento II: BMP_ Potencial de Produção de Biometano

BMP(Cálculo)			
	SILO 16	SILO 8	torta "in natura"
N mL acumulado	4995,933	4790,7	4856,567
MSO(%)	19,8	20	20,05
Massa (g)	95,18	94,31	91,91
BMP	265,0976	253,9869	263,5434

8 ANEXO ÚNICO – TESTE DE BMP-DESCRIÇÃO DO MÉTODO.

(traduzido e adaptado do Manual de Operação e Manutenção do AMPTS-II, da Bioprocess Control Sweden AB, Version 3.0, June 2016)

TESTE DE BMP COM O EQUIPAMENTO AMPTS II – DESCRIÇÃO DO MÉTODO.

A descrição deste método baseia-se nos procedimentos utilizados no laboratório BPC. Pode ser usado como está, como também pode ser usado como a base para desenvolver um novo método ou pode ser substituído inteiramente pelo próprio método do cliente.

Determinação de Sólidos Totais (TS) e Sólidos Voláteis (VS)

Antes de iniciar qualquer teste de BMP, a biomassa deve ser caracterizada em relação aos sólidos totais (TS) e sólidos voláteis (VS).

A matéria seca, isto é, todos os compostos inorgânicos e orgânicos é frequentemente expressa como TS e pode ser medida de acordo com um protocolo padrão. Para uma dada amostra de biomassa, é necessário aquecer a amostra até 105 °C, e manter aquecido por determinado período, para remover todo o teor de água (6 horas em estufa é um método tradicional).

VS é representado pelos compostos orgânicos na amostra. Depois de terminar a medição TS, deve-se continuar a aquecer a amostra até 550 °C durante 2 horas para queimar a matéria orgânica. A diferença de peso entre a amostra após aquecimento a 105 °C e 550 °C é o teor de VS da biomassa.

As três etapas seguintes são geralmente seguidas para determinar o TS e VS em uma amostra-alvo:

1). Preparação

A) Aquecer uma placa a 550 °C durante 1 h.

B) Coloque o prato num dessecador para arrefecer.

2). TS determinação

A) Pesar o prato e registrar esse valor.

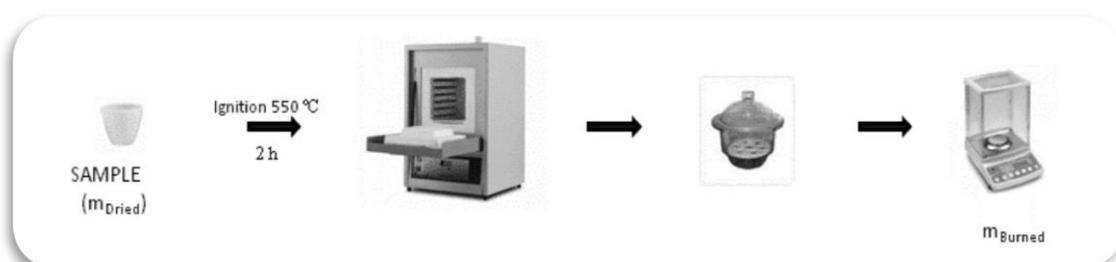
B) Adicione 2-3 ml de uma amostra representativa ao prato.

C) Colocar o prato com a amostra num forno pré-aquecido a 105 °C e deixar evaporar os voláteis durante 20 h.



3). Determinação VS

- A) Retire o prato do forno e deixe-o arrefecer até à temperatura ambiente num dessecador.
- B) Pesar o prato e registrar esse valor.
- C) Transfira este prato para um forno pré-aquecido a 550 °C (ignição).
- D) Após 2 h, retirar o prato do forno e deixar esfriar num dessecador.
- E) Pesar o prato e registrar esse valor.



TS é calculado como a razão entre a quantidade de amostra seca (*massa seca*) e a quantidade inicial de amostra úmida (*massa úmida*). O valor VS fornece uma estimativa do material orgânico na amostra e é expresso quer como a percentagem do TS, quer como a percentagem da amostra úmida, sendo o segundo caso aplicado no protocolo BPC, quando VS é calculado como a razão entre a diferença na quantidade de amostra após secagem e queima (*massa carbonizada*) e a quantidade inicial de amostra.

$$TS(\%) = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida}}$$

$$VS(\%) = \frac{\text{massa seca} - \text{massa carbonizada}}{\text{massa úmida}}$$

Um modelo para o cálculo automático dos dois parâmetros pode ser fornecido pelo BPC. Entre em contato com o BPC para obter mais informações.

Preparação⁴

Para ser possível iniciar a experiência, pelo menos um substrato e um inóculo são necessários. O inóculo é tipicamente o lodo de uma planta de biogás em grande escala. Recomenda-se a utilização de um inóculo, que é adaptado ao substrato atual. Se o substrato a ser testado já for utilizado em uma planta existente, o inóculo dessa planta pode ser adequado. É preciso estar atento de que o tempo entre a amostragem do inóculo e o início do experimento deve ser o mais curto possível, além disso, o substrato deve ser tão fresco quanto possível. Se isso não for possível, eles devem ser armazenados refrigerados ou congelados. Recomenda-se em consideração o tempo necessário para medir TS e VS antes de iniciar a experiência.

PREPARAÇÃO DE INÓCULO (OPCIONAL)

A fim de minimizar a quantidade de biogás que é produzida pelo próprio inóculo, pré-incubar o inóculo em condições anaeróbicas (aplicar, por exemplo, N₂), a fim de esgotar o material orgânico biodegradável residual presente. Isto é tipicamente realizado armazenando a lama durante 2 a 5 dias a uma temperatura correspondente à temperatura de processo a partir da qual a lama foi retirada e libertando o gás que é produzido. Quando não se observa produção significativa de gás, o lodo está pronto para ser utilizado. Após o passo de pré-incubação, verificar o pH e medir o TS e o VS do inóculo.

Se esta etapa não for realizada, é necessário subtrair a quantidade de biogás produzido pelo próprio inóculo a partir da produzida pela mistura entre o inóculo e o substrato para calcular o potencial de metano desse substrato.

PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Verifique o pH do substrato para se certificar de que não é ácido, o que pode causar uma inibição do processo de biodegradação. Medir TS e VS. Mantenha o substrato refrigerado ou congelado até que a experiência comece. Recomenda-se ter o menor tempo possível entre a amostragem do substrato e o início da experiência.

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÃO DE NaOH PARA ABSORÇÃO DE CO₂

- A) Preparar uma solução de NaOH 3 M misturando 240 g de NaOH puro com água destilada até 2 L
- B) Preparar uma solução de 0,4% de pH-indicador de timolftaleína (40 mg em 9 ml de etanol a 99,5% e 1 ml de água).
- C) Adicionar 10 ml de solução indicadora de pH à solução de NaOH preparada a 2 litros.
- D) Preparar garrafas (100 ml) contendo cerca de 80 ml de solução de NaOH (3 M) e indicador de pH de timolftaleína.
- E) Colocar a tampa de plástico (com dois tubos) no frasco e na tampa roscada.

PREPARAÇÃO DE BANHO DE ÁGUA TERMOSTÁTICO

- A) Encha o banho de água termostática com água suficiente para cobrir os reatores. Recomenda-se a utilização de água destilada.
- B) Certifique-se de que a temperatura correta está ajustada, em torno de 40° C.

PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DE VOLUME DE GÁS

- A) Encha o banho de água com água destilada o suficiente para cobrir as células em posição aberta. O nível da água deve estar de acordo com a marca de nível de água no equipamento. <https://www.youtube.com/watch?v=UfUFCzI5JBQ>amento.
- B) Para evitar problemas ao iniciar a experiência, recomenda-se iniciar o programa e tentar abrir cada célula várias vezes para se certificar de que o passo de detecção está a funcionar corretamente.

PREPARAÇÃO DOS REATORES

A) Recomenda-se a utilização de triplicatas de cada combinação inóculo-substrato. Para uma amostra, use:

O 3 reatores como brancos (contendo apenas inóculo e (opcionalmente) água destilada para ter o mesmo volume total em todos os reatores) - usado para compensar a quantidade de biogás produzido pelos próprios inóculos;

O 3 reatores com inóculo + substrato (amostras)

O 3 reatores como controles positivos (contendo celulose ou outro substrato padrão) - para testar a qualidade do inóculo.

B) Quando se prepara a experiência, é necessário escolher certa proporção de inóculo para substrato. A razão adequada depende do método escolhido ou das propriedades do substrato. No laboratório BPC, utilizam-se normalmente proporções de inóculo para o substrato de 3: 2 - 2: 1 (com base em VS). No entanto, se sabe que o substrato contém substâncias inibidoras, recomenda-se testar razões mais elevadas (i.e., menos substrato).

C) Quando esta proporção for decidida, as quantidades de inóculo (m_{is}) e de substrato (m_{ss}), Na amostra devem ser calculadas. Uma quantidade total máxima de 400 g de líquido por reator (para uma garrafa de 500 ml) é normalmente utilizada no laboratório BPC para evitar problemas se ocorrer espuma. A quantidade de inóculo pode ser constante em todas as garrafas ou pode variar de uma garrafa de amostra para outra. O ideal é que se use quantidades iguais de inóculo em todos os reatores.

D) Se vários substratos forem testados com o mesmo inóculo, calcule a quantidade de inóculo de acordo com o substrato com o valor VS mais baixo (ver fórmulas abaixo) se a quantidade de inóculo tem de ser mantida constante em todas as garrafas. Esta quantidade de inóculo é então subsequentemente utilizada para os outros substratos, e a quantidade de substrato é então ajustada de modo a que a razão VS desejada seja alcançada. Deste modo, pode ser utilizado apenas um conjunto de esboços (correspondente à quantidade de inóculo adicionada em cada reator). Contudo, alguns dos reatores conterão então um volume total inferior a 400 g. Se se desejar a mesma quantidade em todas as garrafas, estes reatores podem ser cheios até 400 g usando água destilada.

Razão 2:1

$$2 = \frac{m_{is}}{m_{ss}} \times \frac{VS_i}{VS_s}$$

Razão 3:2

$$1,5 = \frac{m_{is}}{m_{ss}} \times \frac{VS_i}{VS_s}$$

$$m_{iS} + m_{SS} = m_{tot}$$

PREPARAÇÃO DOS REATORES(EXEMPLO)

Se a escolha for por uma razão de 2: 1 e uma quantidade total de 400 g:

$$2 = \frac{m_{iS}}{m_{SS}} \times \frac{VS_i}{VS_S}$$

$$m_{iS} + m_{SS} = 400$$

A quantidade de inóculo necessária pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$m_{iS} = \frac{800 \cdot VS_S}{VS_i + 2 \cdot VS_S}$$

A amostra de substrato será:

$$+m_{SS} = 400 - m_{iS}$$

Se outro substrato for utilizado com o mesmo inóculo, a quantidade de substrato novo é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$m_{iS} = \frac{800}{2} \times \frac{VS_i}{VS_S}$$

Importante! Todos os cálculos para determinar as quantidades necessárias de substrato e inóculo para uma determinada relação VS são automaticamente realizados pelo Software AM-PTS II

Procedimento de Início

Podem ser aplicados dois métodos diferentes dependendo da apresentação do substrato.

START UP ALTERNATIVA 1

Todos os recipientes são cheios com a mesma quantidade de inóculo (preparar uma mistura extra de cada amostra para medir o pH, TS e VS). Deixe 3 reatores para produção do branco (somente inóculo) em triplicata (adicione água destilada até 400 g se desejado). Para cada

substrato, adicione a quantidade calculada (dependendo da proporção de inóculo para substrato desejada) para cada um dos três reatores replicados. Para o controle, adicionar a celulose a três dos reatores (encher até 400 g com água destilada se desejado). Este método é especialmente adequado para substratos sólidos.

START UP ALTERNATIVA 2

Misturar o inóculo e o substrato para os três reatores com o mesmo substrato / celulose num lote e depois distribuir 400 g desta mistura em cada garrafa. Este método alternativo é recomendado somente para substratos líquidos e homogêneos

PROCEDIMENTO GERAL DE START UP

- A) Marque todos os reatores e suas tampas.
- B) Encher os reatores com inóculo e substrato.
- C) Fechar o reator com uma rolha de plástico e apertar cuidadosamente a tampa de plástico.
- D) Fixe a barra de agitação ao motor.
- E) Se ainda não estiver feito, monte um pequeno pedaço de tubo Tygon® em um dos tubos metálicos da tampa e coloque um tampão de tubo sobre ele.
- F) Colocar todos os reatores no banho-maria e ligar os frascos de absorção de CO₂ e as células de fluxo. Encha com mais água, se necessário.
- G) Ligar os contatos para a agitação aos motores individuais e, por último, ao dispositivo de medição do volume de gás. Conecte o cabo Ethernet à rede interna (ou ao computador se o sistema não for utilizado dentro de uma rede) e ao dispositivo de medição do volume de gás. Finalmente, conecte a fonte de alimentação (entrada 100-240 V~ 50/60 Hz, saída 12 V DC / 3 A) à tomada de parede e ao medidor de volume de gás.
- H) Lave todos os reatores com N₂ por aproximadamente 1 minuto, usando a entrada extra na tampa, para obter condições anaeróbias (consulte as instruções no manual do AMPTS II).
- I) Esvaziar cada célula de fluxo.
- J) Inicie o programa de registro de dados, consulte as instruções no Capítulo do Software AMPTS II.
- K) Medir o pH, TS e VS nas garrafas extra / misturas preparadas.

Durante o Experimento

- A) Verificar periodicamente o nível da água no banho-maria termostático eo banho-maria e encher com água destilada quando necessário.

- B) Se o sistema tiver sido equipado com as válvulas de amostragem de gás extra (pode ser encomendado no BPC), a análise GC pode ser realizada para medir a composição do gás a qualquer momento durante o experimento.

Finalizando o Experimento

O período de teste geralmente se estende entre 30-60 dias. Termine o teste quando a produção de CH₄ é insignificante (<5 ml / dia⁵).

- A) Desligar o banho de água termostática e desligar os contatos eletrônicos que alimentam a agitação.
- B) Desconectar os reatores um a um das garrafas de absorção de CO₂ e medir o pH em cada reator.
- C) Medir TS e VS em cada reator para verificar a redução de VS.
- D) Desligar os frascos de absorção de CO₂.
- E) Lavar os reatores e outros equipamentos.
- F) Esvaziar o banho de água termostática depois de ter arrefecido até à temperatura ambiente.
- G) Processar os dados.

Processamento de Dados

- A) Se o potencial bioquímico de metano (BMP) de um substrato é avaliado, o parâmetro mais interessante a avaliar é a quantidade de gás produzido por grama de VS adicionado. Utilizar um valor médio dos três espaços em branco ao retirar a produção de gás do inóculo.

$$BMP = \frac{V_S - V_B \frac{m_{iS}}{m_{iB}}}{m_{VS,SS}}$$

Onde,

BMP- É o volume normalizado de metano produzido por grama VS de substrato adicionado (NI / gVS)

V_S- É o volume acumulado de metano produzido a partir do reator com amostra (i.e., inóculo e substrato)

V_B- é o valor médio do volume acumulado de metano produzido pelos três espaços em branco (isto é, inóculo).

m_{iS}- é a quantidade total de inóculo na amostra.

m_{iB}- quantidade total de inóculo no branco.

$M_{VS,SS}$ - é a quantidade de material orgânico (isto é, sólidos voláteis) de substrato contido na garrafa de amostra.

O perfil de degradação em função do tempo também pode ser plotado. Se apenas um substrato for usado, o volume acumulado pode ser plotado diretamente. Se vários substratos com diferentes proporções de inóculo para substrato devem ser comparados, calcule o potencial de metano a cada passo de tempo e compare o volume produzido por grama de VS.

9 RESUMO DO CURRÍCULO LATTES

CARLOS EDUARDO DA CUNHA

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/2624369066700261>

Última atualização do currículo em 21/05/2014

Possui graduação em Tecnologia em Química Agro-Industrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (2010). Atualmente é Gerente de Produção em Indústria de Cosmético. Foi professor substituto Campus Goiânia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Tem experiência na área de Transformações Químicas, com ênfase em Produção Industrial. Estagiou 1 ano em Indústria de Saneantes de Grande Porte e Foi celetista durante 6 anos, saindo como Coordenador Industrial. Trabalhou em Indústria de Cosmético com porte nacional durante 8 meses em 2013, aprendendo muito nessa área com o Cargo de Supervisor Geral de Produção.

IDENTIFICAÇÃO

Carlos Eduardo da Cunha

Nome

CUNHA, C. E.

Nome em citações bibliográficas

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

Mestrando em Tecnologia de Processos Sustentáveis.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil.
orientador: Joachin Werner Zang.
coorientador: Warde Antonieta da Fonseca Zang.

2013 - 2016

Graduação em Tecnologia em Química Agro-Industrial
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil.
Título: Reação de Transesterificação na Produção de Biodiesel em presença de KOH.
Orientador: Warde Antonieta da Fonseca Zang.
coorientador: Joachin Werner Zang.

2008 - 2010

10 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Biocap Indústria de Cosméticos, BIOCAP, Brasil.

Vínculo institucional

2013 - 2013

Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Supervisor de Produção, Carga horária: 40

Outras informações

Profissional experiente em envase de líquidos cosméticos e afins, bem como em Boas Práticas de Fabricação, POPs, SGQ, Almoxarifado, Expedição, Processamento de Mps

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil.

Vínculo institucional

2013 -2015

Vínculo: Professor Substituto, Enquadramento Funcional: Professor Substituto IFGO Campus Goiânia, Carga horária: 40

ZUPPANI INDUSTRIAL LTDA, ZUPP, Brasil.

Vínculo institucional

2006 - 2012

Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Encarregado de Sabões, Carga horária: 40

Outras informações

Profissional Encarregado de Produção de Detergente em Pó Sintético, Sabão em Pasta, Analista em Laboratório, Coordenador de Produção de Inflamáveis e Sabões em Geral

Biocap Indústria de Cosméticos, BIOCAP, Brasil.

Vínculo institucional

2015 - atual

Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Gerente de Produção, Carga horária: 44

Outras informações

Profissional experiente em envase de líquidos cosméticos e afins, bem como em Boas Práticas de Fabricação, POPs, SGQ, Almoxarifado, Expedição, Processamento de Mps, Gestão da Produção e PCP.

PROJETOS DE PESQUISA

2013 - 2014

CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL COMO TECNOLOGIA LIMPA

Descrição: CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL COMO TECNOLOGIA LIMPA NA TRANSFORMAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM INSUMOS AGRÍCOLAS.

Situação: Em andamento; Natureza: Pesquisa.
Alunos envolvidos: / Mestrado profissional: (7) .

Integrantes: Carlos Eduardo da Cunha - Coordenador / Miron Paiva de Menezes - Integrante / Carolina Brom Aki - Integrante / Rosana Aparecida de Freitas - Integrante / Warde Antonieta da Fonseca-Zang - Integrante / Joachim Werner Zang - Integrante / Luiz Sávio Medeiros Teixeira - Integrante.

Financiador(es): Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás - Auxílio financeiro.

ÁREAS DE ATUAÇÃO

1.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química.

IDIOMAS

Compreende Razoavelmente, Fala Razoavelmente, Lê Razoavelmente, Escreve Razoavelmente.

Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

Inglês

Português

Espanhol