

RAFAEL NOGUEIRA NAKASHIMA

AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DA GERAÇÃO E USO DE BIOGÁS NO SETOR SUCROENERGÉTICO

SÃO PAULO

2018

RAFAEL NOGUEIRA NAKASHIMA

AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DA GERAÇÃO E USO DE BIOGÁS NO SETOR SUCROENERGÉTICO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências

SÃO PAULO

2018

RAFAEL NOGUEIRA NAKASHIMA

AVALIAÇÃO EXERGÉTICA DA GERAÇÃO E USO DE BIOGÁS NO SETOR SUCROENERGÉTICO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

Engenharia Mecânica – Energia e Fluidos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.

SÃO PAULO

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na-publicação

Nakashima, Rafael Nogueira

Avaliação exergética da geração e uso de biogás no setor sucroenergético / R. N. Nakashima – versão corr. – São Paulo, 2018.

140 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.biogás 2.exergia 3.vinhaça 4.tratamento de resíduos 5.etanol  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica. II.t.

*Dedicado à Elaine dos Santos Bergamaschi*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Silvio de Oliveira Jr. pelo apoio e orientação na elaboração e desenvolvimento deste trabalho. Além de ser um exemplo de educador, Silvio é uma pessoa de grande carisma, bom humor e solidariedade com seus alunos. Sou muito grato e honrado por tê-lo como mentor.

Aos meus pais e família que oferecem apoio incondicional na minha formação e aos meus sonhos pessoais. Graças a essas pessoas eu posso, tenho, sei e sinto.

À Elaine dos Santos Bergamaschi por ser uma pessoa incrível, de um amor exorbitante, tão singular e única que transformou a minha vida. Este trabalho, assim como eu, seria metade sem você.

Ao Daniel A. Flórez-Orrego e ao Tuong-Van Nguyen por serem pessoas inspiradoras com trabalhos exemplares, grandes companheiros de personalidades distintas. Nossas conversas serão sempre lembradas com eterno carinho, admiração e respeito.

Aos meus queridos amigos (“*hlera*”) que me acompanham desde as adversidades da graduação nos desafios da “vida adulta”. Nossos encontros fraternais são sempre reconfortantes e rejuvenescedores.

Aos meus colegas de trabalho do LETE e SISEA os quais tive o prazer de conhecer, aprender mais e dividir risadas. Em especial, agradeço ao Amauri e a Fernanda pela franqueza e compreensão com que me escutaram e ensinaram.

Aos professores Dr. Luiz Alexandre Kulay, Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez e Dr. Reynaldo Palacios Bereche que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho com críticas e sugestões valiosas.

Aos professores e funcionários da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo com os quais pude aprender e contar com o apoio durante meus estudos.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o período de elaboração desse trabalho.

A Deus por tudo.

*"(...) a nossa ciência é um livro de cozinha, com uma teoria ortodoxa de arte culinária que ninguém tem o direito de contestar e uma lista de receitas às quais não se deve acrescentar nada, salvo com a autorização do cozinheiro-chefe. Sou eu (...) apenas um jovem lava-pratos cheio de curiosidade."*

- ALDUS LEONARD HUXLEY (ADMIRÁVEL MUNDO NOVO)

## RESUMO

O resíduo da primeira destilação do vinho, a vinhaça, destaca-se dentre os demais gerados na produção de etanol de cana-de-açúcar pelo seu grande volume e alta concentração de substâncias orgânicas. O tratamento anaeróbio desse efluente pode melhorar suas características físico-química (e.g. pH e DQO) além de produzir um combustível alternativo ao gás natural, o biogás. No entanto, apesar dos possíveis ganhos energéticos e ambientais, essa tecnologia apresenta dificuldades em se tornar viável no setor sucroenergético. Tendo em vista esse cenário, este trabalho propõe uma nova análise termodinâmica, baseada no método exergético, do potencial da vinhaça e do biogás provindo de seu tratamento. Para isso, modelou-se a digestão anaeróbia da vinhaça por meio do ADM1 (*Anaerobic Digestion Model N<sup>o</sup>1*) e atualizou-se o cálculo da exergia química deste efluente. Assim, os resultados obtidos indicam que o tratamento anaeróbio pode recuperar uma significativa parcela da exergia descartada com a vinhaça (44-52% de 189-1529 kJ/l), dependendo da degradabilidade e concentração do material orgânico, bem como o regime de operação do reator anaeróbio. Nota-se também, que apesar de a digestão anaeróbia ser mais eficiente com maiores tempos de retenção hidráulica, é preferível maximizar o volume de vinhaça tratada em detrimento da qualidade de conversão. Além disso, o desempenho anual da geração de biogás também é afetado pelo seu processo de partida e pela sazonalidade da produção de etanol. Por outro lado, a planta de biogás promove maiores reduções de exergia destruída em comparação com a fertirrigação e a concentração de vinhaça. Possíveis integrações térmicas entre a planta de biogás e a unidade de concentração de vinhaça foram propostas e analisadas, atingindo melhores eficiências exergéticas e reduzidas demandas térmicas. De forma geral, esse estudo demonstra a aplicação do método exergético na valorização de resíduos orgânicos por meio da produção de biogás.

**Palavras-chaves:** biogás; exergia; vinhaça; digestão anaeróbia, tratamento de resíduos.



## ABSTRACT

The residue of the first distillation of wine, vinasse, stands out in the sugarcane ethanol production due to its huge volume and high concentration of organic substances. The anaerobic treatment of this effluent can enhance its physical-chemical characteristics (e. g. pH and COD) in addition to produce an alternative fuel to natural gas, the biogas. However, although there are possible gains in the energy and environmental aspects, this technology presents difficulties to become viable in Brazilian market. Therefore, this work proposes a new thermodynamic analysis, based on the exergy method, of the potential of vinasse and biogas produced in its anaerobic treatment. In order to accomplish this, the anaerobic digestion of vinasse was modeled with ADM1 (Anaerobic Digestion Model N°1) and the chemical exergy calculation of this effluent was updated. Thus, the results obtained indicate that the anaerobic treatment can recover a significant part of vinasse exergy (44-52% of 189-1529 kJ/l), depending on the digestible material concentration, as well as the anaerobic reactor operation. It also can be notice that, although anaerobic digestion be more efficient at higher retention times, it is desirable to maximize treated vinasse volume to the detriment of conversion quality. Furthermore, the biogas production yearly performance is also affected by the reactor start-up process and the ethanol production seasonality. On the other hand, the biogas plant promotes higher reductions of exergy destruction in comparison with fertirrigation and vinasse concentration. Possible thermal integrations between the biogas plant and the vinasse concentration plant were proposed and analyzed, reaching better exergy efficiencies and reduced thermal demand. In general, this study demonstrates the exergy method application in organic residues upgrade by biogas production.

**Keywords:** biogas; exergy; vinasse; anaerobic digestion, wastewater treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da cana-de-açúcar.....	27
Figura 2: Distribuição da capacidade em operação das destilarias - Março/2018.....	28
Figura 3: Produção de etanol por quinzena no estado de São Paulo.....	29
Figura 4: Esquema simplificado de uma usina sucroenergética.....	30
Figura 5: Esquema do processo de destilação.....	33
Figura 6: Produção específica de vinhaça em relação aos parâmetros da destilação.....	36
Figura 7: Esquema simplificado da fertirrigação usual.....	38
Figura 8: Sistema convencional de concentração de vinhaça.....	39
Figura 9: Diagrama da digestão anaeróbia.....	42
Figura 10: Crescimento populacional de bactérias metanogênicas com a temperatura.....	43
Figura 11: Relação entre parâmetros operacionais e de produção para DQO constante.....	45
Figura 12: Esquema do modelo ADM1.....	46
Figura 13: Esquema do reator UASB.....	49
Figura 14: Esquema simplificado de um sistema anaeróbio de tratamento de vinhaça.....	52
Figura 15: Diagrama de seleção para algumas tecnologias comerciais de dessulfurização.....	54
Figura 16: Esquema de um lavador biológico simples.....	55
Figura 17: Distribuição das tecnologias de remoção de CO <sub>2</sub> para plantas de biogás.....	57
Figura 18: Uso final do biogás nas plantas em operação ou construção no Brasil.....	59
Figura 19: Volume de controle com uma entrada e saída.....	60
Figura 20: Comparação entre a exergia física da água e da vinhaça.....	69
Figura 21: Diferença relativa de exergias física entre água e vinhaça.....	70
Figura 22: Diferença relativa dos calores específicos entre os modelos analisados.....	71
Figura 23: Exergia química x ThOD.....	74
Figura 24: Comparação do modelo para a vazão de metano.....	78

Figura 25: Comparação do modelo para a vazão de dióxido de carbono.....	78
Figura 26: Comparação do modelo para a vazão de sulfeto de hidrogênio.....	79
Figura 27: Comparação do modelo para a DQO da vinhaça tratada.....	79
Figura 28: Comparação do modelo para o fluxo de exergia química do biogás (seco).....	80
Figura 29: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,0 e $SO_4^{2-}/DQO=0,05$ ...	84
Figura 30: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,0 e $SO_4^{2-}/DQO=0,03$ ...	86
Figura 31: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,5 e $SO_4^{2-}/DQO=0,05$ ...	86
Figura 32: Casos analisados de descarte de vinhaça.....	87
Figura 33: Esquema do modelo da unidade de tratamento.....	89
Figura 34: Balanço de energia do reator anaeróbio.....	91
Figura 35: Esquema do processo de resolução do modelo.....	91
Figura 36: Consumo de soda cáustica para diferentes concentrações.....	93
Figura 37: Exergia física/Exergia total da vinhaça.....	99
Figura 38: Fluxo exergético da fermentação e destilação para diferentes métodos.....	100
Figura 39: Distribuição percentual da exergia total da vinhaça para diferentes DQOs.....	101
Figura 40: Eficiência exergética da digestão anaeróbia por TRH para diferentes DQOs.....	102
Figura 41: Eficiência exergética da digestão anaeróbia por COV para diferentes DQOs.....	103
Figura 42: Consumo estimado de potência elétrica por reator anaeróbio.....	104
Figura 43: Diagrama do fluxo exergético para o caso 31,5 gO <sub>2</sub> /L e COV = 7,7 kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .d...	104
Figura 44: Eficiência exergética da unidade de tratamento por TRH.....	105
Figura 45: Eficiência exergética da unidade de tratamento por COV.....	105
Figura 46: Eficiência exergética da unidade de tratamento por número de reatores e TRH...	106
Figura 47: Perfil de operação assumido para os reatores anaeróbios.....	108
Figura 48: Variação da eficiência exergética da produção de biogás ao longo do ano.....	108
Figura 49: Comparação entre a eficiência exergética em regime permanente e anual.....	109

Figura 50: Eficiência da planta de produção de biogás por carregamento de sulfatos.....	110
Figura 51: Concentração de sulfeto de hidrogênio (ppmv).....	110
Figura 52: Distribuição média da exergia destruída (%).....	111
Figura 53: Variação da exergia destruída dependente da vazão de vinhaça.....	112
Figura 54: Variação da exergia destruída do reator anaeróbio e vinhaça digerida.....	112
Figura 55: Comparação da exergia da vinhaça tratada para regimes limites de eficiência.....	113
Figura 56: Distribuição da exergia destruída para os casos 2 e 3.....	116
Figura 57: Distribuição da exergia destruída para os casos 4 e 5.....	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características médias da vinhaça por origem do mosto.....	34
Tabela 2: Exemplificação das principais características da vinhaça no contexto brasileiro.....	34
Tabela 3: Características físico-químicas da vinhaça.....	35
Tabela 4: Sistemas de aplicação de vinhaça e seus consumos.....	37
Tabela 5: Distância média da lavoura de cana-de-açúcar transportada em volume (%).....	38
Tabela 6: Exemplos brasileiros de concentradores de vinhaça na literatura.....	40
Tabela 7: Modelagem matemática da inibição no ADM1.....	48
Tabela 8: Produções específicas de metano para vinhaça de cana-de-açúcar no Brasil.....	50
Tabela 9: Características gerais das plantas de biogás a partir de vinhaça no Brasil.....	52
Tabela 10: Concentrações médias de H <sub>2</sub> S no biogás.....	53
Tabela 11: Resumo de observações sobre tecnologias contraindicadas.....	54
Tabela 12: Unidades de remoção de CO <sub>2</sub> instaladas no Brasil.....	57
Tabela 13: Componentes orgânicos presentes na vinhaça e suas concentrações.....	65
Tabela 14: Correspondência entre substâncias na modelagem em Aspen Plus.....	66
Tabela 15: Propriedades do aminoácido médio representativo.....	67
Tabela 16: Comparação entre a exergia química da mistura de água com o ácido acético.....	72
Tabela 17: Comparação dos métodos para cálculo da exergia química de efluentes.....	75
Tabela 18: Principais parâmetros dos casos estudados com ADM1.....	76
Tabela 19: Principais parâmetros dos dados experimentais.....	77
Tabela 20: Desvio relativo médio para o modelo simulado.....	80
Tabela 21: Dados operacionais dos reatores experimentais.....	82
Tabela 22: Comparação entre resultados experimentais e simulados para reatores.....	82
Tabela 23: Desvios considerados dos valores simulados.....	83
Tabela 24: Características do sistema de concentração de vinhaça.....	89

Tabela 25: Parâmetros utilizados para o cálculo da perda de calor.....	90
Tabela 26: Parâmetros principais de simulação.....	92
Tabela 27: Parâmetros principais da dessulfurização.....	94
Tabela 28: Principais parâmetros da desumidificação.....	95
Tabela 29: Características do ciclo de Brayton com regeneração.....	95
Tabela 30: Eficiência exergética e razão de consumo exergético para as unidades.....	97
Tabela 31: Exergia total (kJ/L) estimada da vinhaça por litro.....	98
Tabela 32: Principais resultados para os casos estudados.....	114
Tabela 33: Eficiência por unidade e consumo relativo de exergia (r).....	115
Tabela 34: Valores de ThOD e $b_c$ utilizados na correlação.....	131
Tabela 35: Propriedades utilizadas para calcular a exergia química molar.....	133
Tabela 36: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (1/3).....	134
Tabela 37: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (2/3).....	135
Tabela 38: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (3/3).....	136
Tabela 39: Condição inicial do modelo ADM1.....	137

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1G</b>	Primeira geração
<b>ADM1</b>	<i>Anaerobic Digestion Model N°1</i>
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo
<b>C/N/P</b>	Carbono, nitrogênio e fósforo
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CONAB</b>	Companhia Nacional de Abastecimento
<b>COV</b>	Carga orgânica volumétrica ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3.\text{d}$ )
<b>CTC</b>	Centro de Tecnologia Canavieira
<b>DA</b>	Digestão anaeróbia
<b>DBO</b>	Demanda biológica de oxigênio ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3$ )
<b>DQO</b>	Demanda química de oxigênio ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3$ )
<b>ELECNRTL</b>	<i>Electrolyte NRTL</i>
<b>GLP</b>	Gás liquefeito de petróleo
<b>IWA</b>	<i>International Water Association</i>
<b>ME</b>	Metano específico ( $\text{Nm}^3/\text{kgSV}$ )
<b>MP</b>	Metano produzido ( $\text{Nm}^3/\text{m}^3.\text{d}$ )
<b>MW</b>	Peso molecular ( $\text{kg}/\text{kmol}$ )
<b>NIST</b>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<b>NPK</b>	Nitrogenio, fósforo e potássio
<b>NRTL</b>	<i>Non-Random Two Liquid</i>
<b>°GL</b>	Grau Gay Lussac, fração em volume
<b>PCI</b>	Poder calorífico inferior ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )
<b>Pró-Alcool</b>	Programa Nacional do Alcool
<b>PSA</b>	<i>Pressure Swing Adsorption</i>

<b>S</b>	Enxofre
<b>SEMADE</b>	Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Econômico
<b>SLR</b>	<i>Sulfate loading rate</i> - Taxa de carregamento de sulfatos ( $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ )
<b>SV</b>	Sólidos voláteis
<b>SOFC-GT</b>	<i>Solid Oxide Fuel Cell – Gas turbine</i>
<b>TC</b>	Trocador de calor
<b>ThOC</b>	Teor teórico de carbono orgânico
<b>ThOD</b>	Demanda teórica de oxigênio
<b>TRH</b>	Tempo de retenção hidráulica (d)
<b>UASB</b>	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
<b>UNICA</b>	União da Indústria de Cana-de-Açúcar



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos latinos

<b>A</b>	Área (m <sup>2</sup> )
<b>B</b>	Exergia (J), fluxo de exergia (kW)
<b>b</b>	Exergia específica (kJ/kg)
<b>C</b>	Concentração de DQO (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ) ou (kgSV/m <sup>3</sup> .d)
<b>c</b>	Fração mássica (-)
<b>c<sub>p</sub></b>	Calor específico pressão constante (kJ/kg.K)
<b>E</b>	Energia (J), fluxo de energia (kW)
<b>f</b>	Constante adimensional
<b>g</b>	Aceleração da gravidade (m/s <sup>2</sup> ); energia livre de Gibbs específica (kJ/kg)
<b>G</b>	Energia livre de Gibbs (kJ)
<b>h</b>	Entalpia específica (kJ/kg)
<b>H</b>	Entalpia (J), fluxo de entalpia (kW)
<b>I</b>	Termo de inibição
<b>K,k</b>	Constante
<b>k<sub>La</sub></b>	Coeficiente dinâmico de transferência gás líquido (d <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>s</sub></b>	Constante de meia velocidade (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
<b>m</b>	Massa (kg), fluxo de massa (kg/s)
<b>P</b>	Pressão, pressão parcial (bar)
<b>q</b>	Vazão (m <sup>3</sup> /d)
<b>Q</b>	Calor (J), taxa de calor (kW)
<b>R</b>	Constante universal dos gases perfeitos (kJ/kmol.K)
<b>r</b>	Razão de consumo exergético
<b>s</b>	Entropia específica (kJ/kg.K)
<b>S</b>	Entropia (kJ/K), fluxo de entropia (kW/K)
<b>Sol</b>	Teor percentual de sólidos
<b>T</b>	Temperatura (K)

<b>t</b>	Tempo (s) ou (d)
<b>U</b>	Coeficiente de transferência de calor (W/m <sup>2</sup> )
<b>V</b>	Volume do reator (m <sup>3</sup> )
<b>v</b>	Velocidade (m/s)
<b>W</b>	Trabalho (J), Potência (kW)
<b>x</b>	Fração molar (-)
<b>X</b>	Concentração de substâncias sólidas (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
<b>z</b>	Altura (m)
<b>Z</b>	Concentração de substâncias solúveis (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ) ou (kmol/m <sup>3</sup> )

### Símbolos gregos

<b>ρ</b>	Taxa da reação cinética
<b>μ</b>	Taxa
<b>ν</b>	Coeficientes estequiométricos
<b>φ<sub>j</sub></b>	Taxa de reação (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .d)
<b>φ</b>	Fator numérico
<b>Δ</b>	Varição
<b>δ</b>	Diferencial parcial
<b>Σ</b>	Somatório
<b>η</b>	Eficiência
<b>λ</b>	Índice de sustentabilidade

Subscritos e sobrescritos

<b>[SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]</b>	Concentração de sulfatos (kgSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /m <sup>3</sup> )
<b>0</b>	Estado de referência
<b>A/B</b>	Ácido e base
<b>al</b>	Alimentado
<b>Aspen</b>	Aspen Plus
<b>c</b>	Química, combustão
<b>d</b>	Dissolvido
<b>DA</b>	Digestão anaeróbia
<b>e</b>	Entrada
<b>ef</b>	Efetivo
<b>ele</b>	Elétrica
<b>Ex</b>	Exergética
<b>f</b>	Físico, formação
<b>gás, g</b>	Gás
<b>ger</b>	Gerada
<b>H</b>	Constante de proporcionalidade (mol/L.bar)
<b>I</b>	Inibição
<b>i, j, k</b>	Índices de contagem
<b>l</b>	Inferior
<b>liq</b>	Líquido
<b>O2</b>	Oxigênio
<b>op</b>	Operação
<b>P</b>	Particulado
<b>r, r2</b>	Relativo
<b>rev</b>	Reversível
<b>s</b>	Saída ou superior
<b>T</b>	Transferência

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>8</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>17</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>20</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>26</b>
2.1. Contexto sucroenergético.....	26
2.1.1. <i>Cana-de-açúcar</i> .....	26
2.1.2. <i>Usina de açúcar, etanol (1G) e eletricidade</i> .....	28
2.1.2.1. Preparo e extração.....	30
2.1.2.2. Utilidades.....	31
2.1.2.3. Tratamento do caldo.....	31
2.1.2.4. Produção de açúcar.....	31
2.1.2.5. Produção de etanol.....	32
2.2. Vinhaça.....	32
2.3. Fertirrigação.....	37
2.3.1. <i>Concentração</i> .....	39
2.4. Digestão anaeróbia.....	41
2.4.1. <i>Descrição do processo</i> .....	41
2.4.2. <i>Principais variáveis de operação</i> .....	42
2.4.2.1. Temperatura.....	43

2.4.2.2. pH.....	43
2.4.2.3. COV e TRH.....	44
2.4.3. <i>Anaerobic Digestion Model N°1 (ADMI)</i> .....	45
2.5. Sistemas anaeróbios para o tratamento de vinhaça.....	48
2.6. Sistemas de purificação para o biogás de vinhaça.....	52
2.6.1. <i>Remoção de contaminantes</i> .....	52
2.6.2. <i>Remoção de CO<sub>2</sub></i> .....	56
2.7. Sistemas energéticos de uso do biogás.....	58
2.7.1. <i>Cogeração: eletricidade e calor</i> .....	58
2.7.2. <i>Injeção na rede de gás natural</i> .....	59
2.7.3. <i>Uso como combustível veicular</i> .....	59
2.8. Análise termodinâmica.....	60
2.8.1. <i>Exergia</i> .....	60
<b>3. MÉTODO E MODELAGEM.....</b>	<b>63</b>
3.1. Considerações gerais.....	63
3.1.1. <i>Sobre as reações eletroquímicas</i> .....	64
3.2. Cálculo das propriedades.....	64
3.2.1. <i>Composição representativa da vinhaça</i> .....	64
3.2.2. <i>Estimando a exergia física da vinhaça</i> .....	68
3.2.3. <i>Estimando a exergia química da vinhaça</i> .....	71
3.3. Cálculo da digestão anaeróbica.....	75
3.3.1. <i>Comparação com resultados dinâmicos experimentais</i> .....	77
3.3.2. <i>Comparação com os resultados médios da literatura</i> .....	81
3.3.3. <i>Análise paramétrica da produção de biogás</i> .....	84
3.4. Planta de biogás e tratamento de vinhaça.....	87

3.4.1. <i>Visão geral</i> .....	87
3.4.2. <i>Fertirrigação</i> .....	88
3.4.3. <i>Concentração de vinhaça</i> .....	88
3.4.4. <i>Unidade de tratamento</i> .....	89
3.4.5. <i>Remoção de H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O</i> .....	92
3.4.6. <i>Geração de potência – microturbinas</i> .....	95
3.5. <i>Eficiência exergética</i> .....	96
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>98</b>
4.1. <i>Análise do potencial exergético da vinhaça</i> .....	98
4.2. <i>Análise exergética da produção de biogás</i> .....	102
4.2.1. <i>Relação entre eficiência exergética e TRH ou COV</i> .....	102
4.2.2. <i>Eficiência exergética ao longo da safra de cana-de-açúcar</i> .....	107
4.2.3. <i>Relação entre eficiência exergética e concentração de sulfetos</i> .....	109
4.2.4. <i>Exergia destruída</i> .....	111
4.3. <i>Análise exergética dos casos de aproveitamento da vinhaça</i> .....	113
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>118</b>
5.1. <i>Recomendações para trabalhos futuros</i> .....	119
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>122</b>
<b>APÊNDICE A – CORRELAÇÃO EXERGIA QUÍMICA E DEMANDA ORGÂNICA</b> .....	<b>131</b>
<b>APÊNDICE B – MATRIZ E CONSTANTES: ADM1</b> .....	<b>134</b>

# 1. INTRODUÇÃO

O principal efluente das destilarias de etanol, a vinhaça<sup>1</sup>, é uma mistura aquosa marrom escura de odor desagradável (ESPANA-GAMBOA et al., 2011) com alta concentração de substâncias orgânicas e íons (ROSILLO-CALLE; BAJAY; ROTMAN, 2000; WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). No contexto sucroalcooleiro, a vinhaça é gerada na primeira destilação do vinho, o fermentado de caldo e/ou melaço de cana-de-açúcar (ANA, 2009). Assim, as características desse efluente variam de acordo com o tipo de matéria-prima (e. g. cana-de-açúcar, beterraba, mandioca, etc.) e processo usado na destilaria (e. g. destilação e fermentação) (ESPANA-GAMBOA et al., 2011; WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Originadas da matéria-prima, de insumos químicos ou das reações de fermentação, as substâncias comumente observadas na vinhaça provinda da cana-de-açúcar são: ácidos orgânicos (lático e acético), alcoóis (glicerol e etanol), açúcares, fenóis, cátions ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{+2}$ , etc.) e sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) (BENKE; MERMUT; CHATSON, 1998; DOWD et al., 1994; PARNAUDEAU et al., 2008). Por causa da alta concentração dessas substâncias (9-97  $kgO_2/m^3$ ), a vinhaça é imprópria para ser descartada em recursos hídricos sem um tratamento apropriado. Além disso, o seu armazenamento e transporte é dificultado pela sua alta produção (em média, 12 litros por litro de etanol) e características físico-químicas (pH 4-5 e 60-100 °C) (ANA, 2009). Ademais, a decomposição da vinhaça pode produzir gases do efeito estufa (DE OLIVEIRA et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2017) e proliferar insetos nocivos ao gado (FERRAZ JÚNIOR et al., 2016; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Portanto, o condicionamento adequado da vinhaça representa um importante problema ambiental para as destilarias de etanol.

Devido a falta de regulação ambiental, inicialmente a vinhaça foi descartada indiscriminadamente no Brasil gerando danos ambientais em rios e solo de regiões próximas as usinas (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Somente em 1978, três anos após a criação do Pró-Álcool, o descarte da vinhaça em qualquer recurso hídrico foi proibido em âmbito nacional (BRASIL. MINISTÉRIO DO INTERIOR, 1978). Com isso, a utilização da vinhaça como fertilizante na irrigação da lavoura, a chamada fertirrigação, consolidou-se como principal solução no setor sucroenergético. Quando aplicada controladamente, essa prática recupera nutrientes presentes na vinhaça (e.g. potássio e nitrogênio), auxiliando na

---

1 - Também conhecida por vinhoto, restilo, garapão, entre outros.

complementação mineral do solo e produtividade das lavouras de cana-de-açúcar (CAMARGO; USHIMA, 1990). Além disso, a fertirrigação é simples, rápida e tem baixos custos de manutenção e investimento (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). No entanto, a aplicação normalmente se concentra próxima à usina, pois a fertirrigação em lavouras mais afastadas é limitada pelos custos de bombeamento, transporte e aspersão da vinhaça (ANA, 2009). Essa aplicação concentrada gera regiões supersaturadas de minerais, podendo ocasionar contaminações no solo e lençóis freáticos (FUESS; GARCIA, 2014). Assim, alguns estados brasileiros indicam uma aplicação limite de vinhaça (com base na concentração de potássio) com o intuito de mitigar possíveis problemas ambientais (CETESB, 2015; SEMADE, 2015). Todavia, essas normas desconsideram o teor de demanda química de oxigênio (DQO) e os possíveis impactos atmosféricos da livre degradação orgânica do efluente (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Dentre as alternativas para o descarte da vinhaça, a digestão anaeróbia se destaca pela capacidade de diminuir a concentração de matéria orgânica e neutralizar o pH desse efluente, mantendo suas características fertilizantes (XAVIER, 2012). Além disso, esse processo produz um combustível alternativo, o biogás, que pode suprir demandas de calor e/ou eletricidade dentre outras possibilidades (SAWATDEENARUNAT et al., 2016). Em comparação com o tratamento aeróbio, os reatores anaeróbios consomem pouca eletricidade, produzem menos lodo e têm baixos custos de implantação e operação (CHERNICHARO, 2007). No entanto, a tecnologia anaeróbia apresenta dificuldades operacionais, como instabilidades e longos tempos de partida, além dos seus produtos serem desvalorizados economicamente (ALMANÇA, 1994).

Historicamente, a digestão anaeróbia vem sendo utilizada no tratamento de efluentes e, em alguns casos, na geração de energia alternativa (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Na década de 1980, por exemplo, propôs-se a geração de biogás na indústria sucroenergética brasileira para substituir parcialmente o consumo interno de diesel e outros combustíveis (ROSILLO-CALLE; BAJAY; ROTMAN, 2000). Nessa época, as perspectivas positivas das pesquisas associadas aos preços instáveis do petróleo impulsionaram a instalação de biodigestores em algumas usinas do Brasil. No entanto, a maioria dessas instalações foi desativada ao longo dos anos por falta de rentabilidade econômica (ELIA NETO, 2016; PINTO, 1999). Por outro lado, estudos nessa área ressurgiram impulsionados pelos recentes fomentos políticos – e.g. Probiogás (2013-2017), Acordo de Paris (2015) e o RenovaBio



(2018) – e o sucesso europeu com plantas de biogás. A principal aspiração das pesquisas atuais é o aumento da oferta de eletricidade e gás natural por fontes renováveis no país.

Em geral, a produção e uso do biogás tende a reduzir o consumo energético na produção de etanol, melhorando a eficiência do sistema global. Fuess e Garcia (2015), por exemplo, estudaram o balanço energético do etanol e calcularam uma possível redução de 5-15% do consumo global de energia com o aproveitamento da vinhaça, o que corrobora com as estimativas anteriores (5,75%) segundo Granato (2003). Outros estudos também indicam que a exportação de biogás como subproduto aumenta a eficiência exergética global de plantas de poligeração utilizando cana-de-açúcar ou milho (PALACIOS-BERECHE et al., 2013)(BÖSCH; MODARRESI; FRIEDL, 2012). Por outro lado, também existem indícios que a vinhaça influencie significativamente na sustentabilidade da produção de etanol da cana-de-açúcar (VELÁSQUEZ-ARREDONDO, 2009). Por exemplo, Barrera et al. (2016) comparou diferentes configurações de plantas de biogás e calculou um aumento de 9-30% na eficiência exergética em comparação com o sistema convencional de tratamento (lagoas de estabilização).

A composição variável e desconhecida da vinhaça, associada com a natureza distinta dos processos envolvidos (biológicos, térmicos, químicos e mecânicos), dificulta a avaliação da eficiência de conversão e geração de potência utilizando esse efluente. Assim, o método exergético se destaca por identificar potenciais e ineficiências utilizando uma base termodinâmica comum, a exergia. Apesar de existirem adaptações desse método para a análise de tratamento de efluentes (KHOSRAVI; PANJESHAHI; ATAELI, 2013; TAI; MATSUSHIGE; GODA, 1986), esses estudos utilizam referenciais não convencionais de limitada abrangência teórica (FITZSIMONS et al., 2016). Dessa forma, nota-se uma lacuna na análise termodinâmica da produção de biogás e no tratamento de efluentes. Tendo em vista esse contexto, este trabalho buscou analisar a geração e uso do biogás no setor sucroenergético se baseando no método exergético, a fim de determinar o desempenho de diferentes configurações e pontuar fontes de ineficiências. Para isso este trabalho desenvolveu novos modelos e ferramentas para a descrição e análise de sistemas de tratamento de efluentes.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fim de garantir a plena compreensão deste trabalho, este capítulo apresenta uma breve discussão dos principais tópicos relacionados ao objeto de estudo. Tendo em vista o fato da produção de vinhaça estar atrelada à produção de etanol, uma breve contextualização do setor e dos seus processos é feita na Seção 2.1, a fim de descrever suas principais características no Brasil. A vinhaça é detalhada na Seção 2.2 com uma revisão dos recentes trabalhos de caracterização físico-química, bem como uma breve análise dos principais fatores que influenciam a produção do efluente. São apresentadas, nas seções seguintes, as principais tecnologias de controle e descarte de vinhaça (2.3, 2.4 e 2.5), com exemplos de instalações atuais em operação e as variáveis de influência nesses processos. Em sequência são apresentados os sistemas de purificação e uso do biogás (Seções 2.6 e 2.7, respectivamente). Essa revisão baseia-se principalmente em instalações estrangeiras, o emprego dessas tecnologias no contexto sucroenergético brasileiro ainda é pequeno. Por fim, um breve resumo do método exergético, que baseia a análise termodinâmica deste trabalho, é apresentado na Seção 2.8.

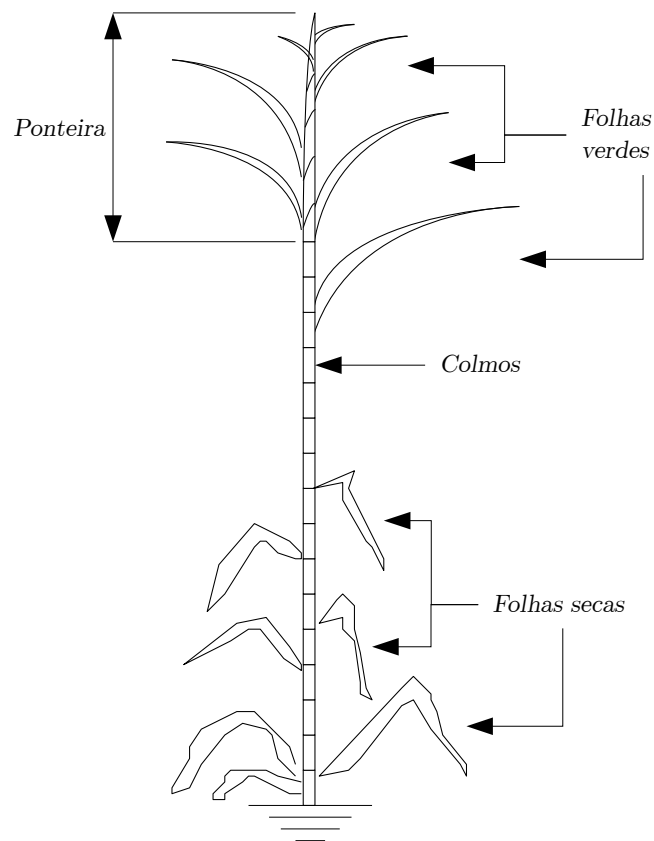
### 2.1. Contexto sucroenergético

#### 2.1.1. *Cana-de-açúcar*

A cana-de-açúcar é uma planta monocotiledônea C4 com ótimo rendimento de conversão de energia solar, bem como grandes índices de produtividade por área (55 t/hm<sup>2</sup>-ano de material sólido) (O'HARA; MUNDREE, 2016). Essa planta pode ser dividida em pontas, folhas e colmos como mostrado na Figura 1. Os colmos são destinados para a produção de açúcar e etanol, enquanto as folhas e pontas são deixadas nos campos ou utilizadas como combustível na usina.

A cana é uma planta que necessita de temperaturas na faixa tropical e subtropical para seu desenvolvimento, sendo seu plantio concentrado principalmente nas regiões Centro-Sul e, com menos intensidade, no Norte-Nordeste do Brasil (CONAB, 2017). O plantio de cana é feito pelo sistema de soqueira, que consiste em colher a mesma planta, em geral, anualmente por quatro anos seguidos (ANA, 2009). O ciclo da cana é variável dependendo do tipo de plantio praticado, como mostrado no Quadro 1.

Figura 1: Esquema da cana-de-açúcar



Fonte: adaptado de Hassuani et al. (2005)

Quadro 1 : Ciclo anual da cana-de-açúcar

	Ano 1												Ano 2											
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
I										Plantio	Desenvolvimento			Maturação			Colheita							
II	Plantio		Repouso			Desenvolvimento						Maturação			Colheita									
III					Plantio		Desenvolvimento			Maturação		Colheita												

Legenda: I – Cana de ano; II – Cana de ano e meio; III – Cana de inverno

Fonte: CONAB (2017)

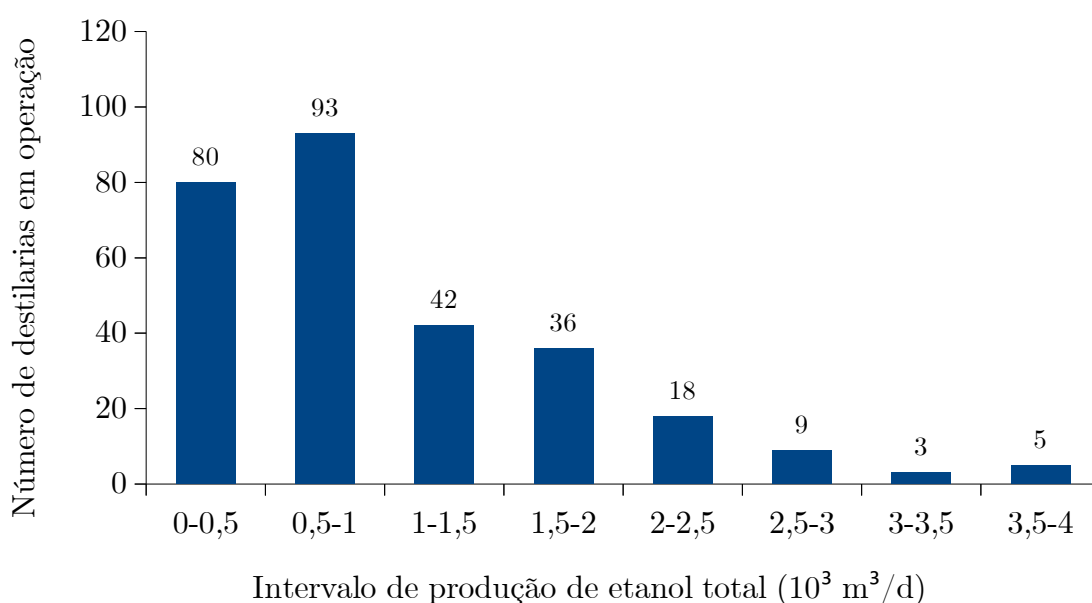
A cultura necessita de insumos não renováveis (herbicidas, adubos e minerais) que são suplementados com rejeitos da indústria sucroenergética, tais como a vinhaça e torta de filtro. Essa retroalimentação desempenha um papel importante no balanço de nutrientes entre o solo e a planta (OUCHIDA et al., 2017). A colheita é predominantemente mecanizada (CONAB,

2017) e o transporte da cana à usina é feito por caminhões movidos a diesel, assim como a maioria do maquinário agrícola. A dependência de combustíveis fósseis na cadeia de produção do etanol é ambientalmente desfavorável e incentiva o uso de combustíveis alternativos como o biogás.

### 2.1.2. Usina de açúcar, etanol (1G) e eletricidade

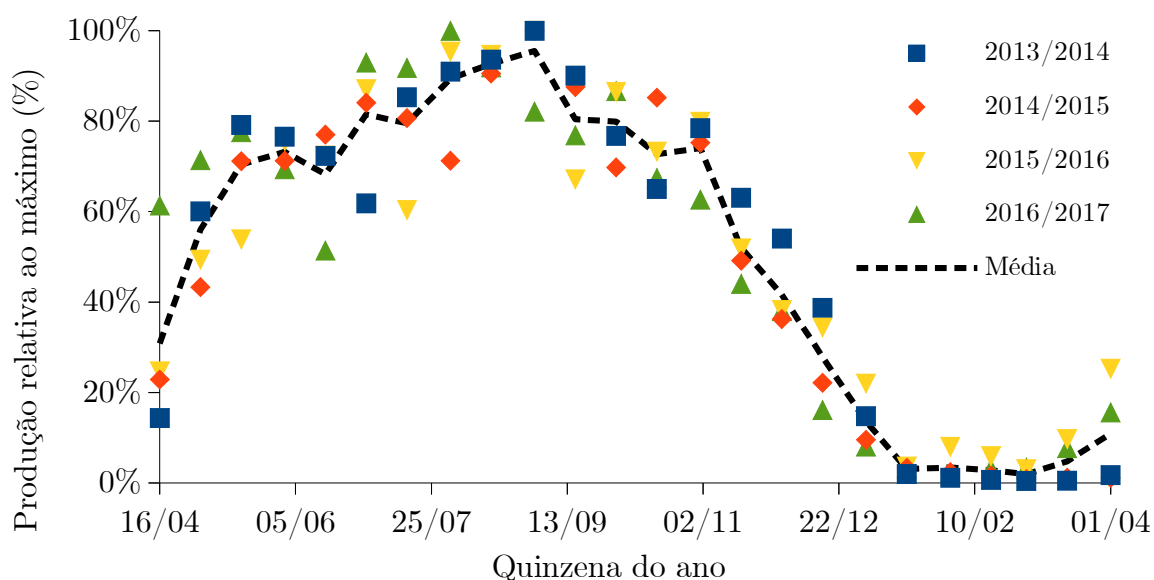
Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), a maioria das usinas de açúcar no Brasil possuem uma destilaria anexa (72%) e destinam mais da metade da cana colhida para produzir etanol (57%). A capacidade média das destilarias autorizadas pela ANP é de 1063 m<sup>3</sup>/d de etanol, sendo que a maioria das unidades (60%) é capaz de produzir até 1000 m<sup>3</sup>/d de etanol, como observa-se na Figura 2. Por outro lado, na Figura 3 é mostrado a produção quinzenal de etanol relativo ao máximo volume produzido para diferentes safras para a região Centro-Sul. Nota-se que a produção diária de etanol não é constante durante o ano, tendo em vista o ciclo anual da cana-de-açúcar e possíveis variações climáticas. Também se observa que entre os meses de maio e novembro a produção se torna mais estabelecida, chegando ao ápice entre julho e setembro. Esses dados demonstram as variações em escala e ritmo de produção presentes no setor, as quais influenciam nas possibilidades associadas com investimentos em novos subprodutos como o biogás.

Figura 2: Distribuição da capacidade em operação das destilarias - Março/2018



Fonte: ANP (2018)

Figura 3: Produção de etanol por quinzena no estado de São Paulo

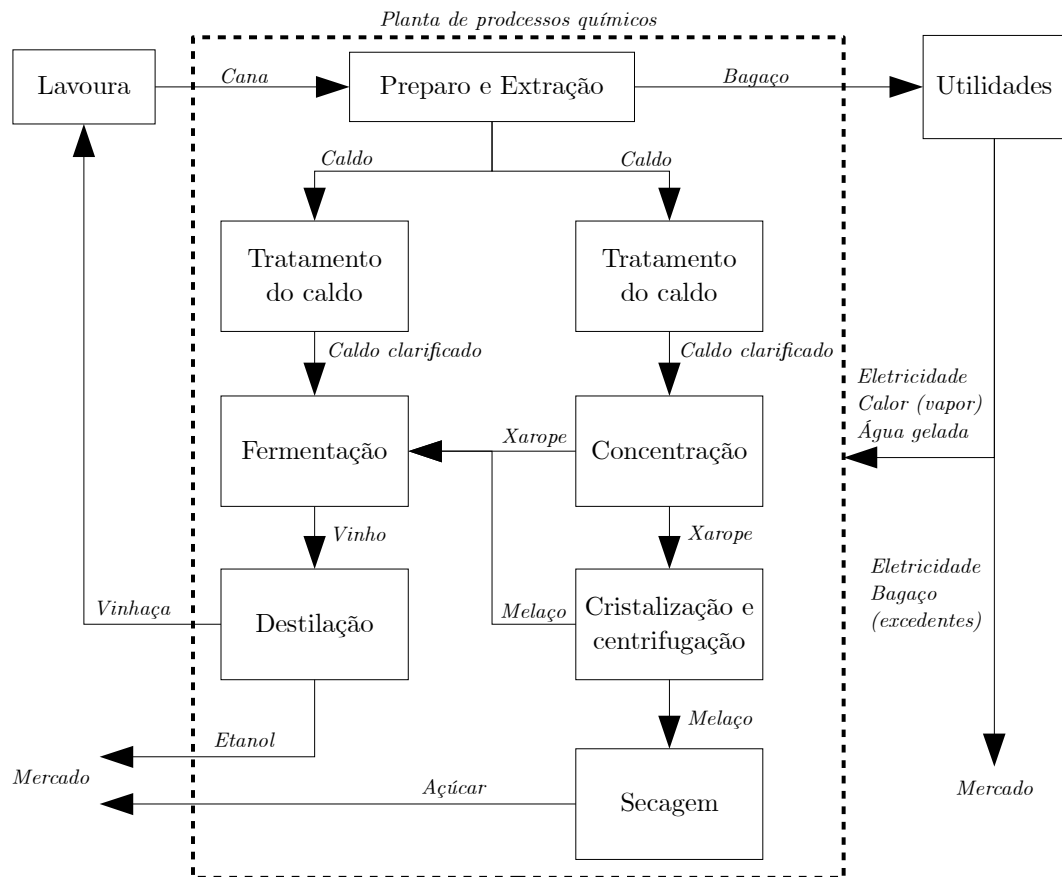


Fonte: Rodrigues et al. (2015, 2017)

Por exemplo, maiores destilarias de etanol geram mais resíduos e, portanto, possuem maior potencial de geração de biogás, bem como prioridade no manejo da vinhaça. Por outro lado, destilarias com perfis de produção mais estáveis possuem maiores facilidades operacionais devido oferta mais constante de rejeito.

Sob outro aspecto, é importante elucidar os principais processos de produção do açúcar e etanol tendo em vista que o objeto de estudo deste trabalho é diretamente influenciado por eles. De forma geral, a usina sucroenergética (Figura 4) pode ser dividida em certas subunidades tendo como principais produtos a eletricidade, o açúcar e o etanol. Da cana-de-açúcar produzida na lavoura são extraídos o bagaço e o caldo, os quais são separados e enviados para serem convertidos em produtos. O primeiro é destinado as caldeiras e gera calor e eletricidade; enquanto o segundo é enviado para a produção de açúcar ou etanol. Esses processos são descritos em maiores detalhes nos subitens em sequência segundo a literatura recente (DIAS, 2011; ENSINAS, 2008; PELLEGRINI, 2009).

Figura 4: Esquema simplificado de uma usina sucroenergética



Fonte: adaptado de Ensinas (2008)

### 2.1.2.1. Preparo e extração

Na etapa de preparo, a cana-de-açúcar precisa ser limpa, picada e homogeneizada para ser separada entre caldo e bagaço (fibras). A limpeza pode ser realizada com água ou a seco e tem por finalidade retirar terra e outros sólidos indesejáveis. Após esse processo, a cana é cortada e desfibrada, utilizando turbinas a vapor ou motores elétricos, a fim de igualar o material e facilitar a extração do caldo. O processo de extração pode ser feito por moagem ou difusão, sendo mais comum a primeira opção devido a sua tradição e menor custo de investimento. A moagem utiliza conjuntos de rolos, chamados ternos, que esmagam a cana em estágios sequenciais com a adição de água. Por outro lado, a difusão utiliza água quente (aprox. 80 °C) para retirar o caldo presente nas células vegetais por meio de uma combinação dos efeitos de lixiviação e pressão osmótica.

#### **2.1.2.2. Utilidades**

O bagaço separado na extração é enviado para o setor de utilidades para alimentar as caldeiras que produzem vapor d'água. A fim de melhor aproveitar o potencial do bagaço e suprir a demanda interna de eletricidade, geralmente a produção de vapor d'água é associada com um ciclo de produção de potência. Nesse tipo de configuração, chamada de cogeração, a caldeira gera vapor a alta pressão e temperatura que é utilizado em turbinas para a produção de potência, suprimindo a demanda interna e vendendo o restante. O vapor expandido é então direcionado para os processos que necessitam de aquecimento (evaporação, cristalização e destilação) e retorna ao gerador de vapor fechando o ciclo. Inclui-se também no setor de utilidades o sistema de resfriamento d'água necessário para suprir de água gelada a destilaria.

#### **2.1.2.3. Tratamento do caldo**

O tratamento do caldo consiste em processos que visam retirar materiais indesejáveis e minimizar perdas de sacarose nas próximas etapas. O caldo é filtrado para retirar possíveis materiais insolúveis como terra, areia, cana e bagacilho (fragmentos de cana e bagaço). Em sequência ele é destinado aos processos físico-químicos de sulfitação (apenas para a produção de açúcar branco) e caleação, os quais consistem na adição de anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) e cal virgem ( $\text{CaO}$ ), respectivamente. As principais finalidades do primeiro tratamento são inibir a coloração e facilitar a evaporação do caldo, enquanto o segundo visa neutralizar o pH do caldo, e sedimentar impurezas. Após a caleação, o caldo é pasteurizado por meio do aquecimento até temperaturas próximas de  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , o que também auxilia na floculação e remoção de gases. Por fim, o caldo é enviado ao decantador, no qual o precipitado é separado e destinado para recuperar de açúcares, enquanto o produto tratado - caldo clarificado - segue para a produção de açúcar e/ou etanol. Na filtração do lodo decantado com bagacilho, parte dos açúcares é recuperada - caldo filtrado – e é produzida a torta de filtro, a qual é geralmente destinada a adubação e/ou suplementação animal.

#### **2.1.2.4. Produção de açúcar**

A produção de açúcar começa com a concentração do caldo clarificado em duas etapas: evaporação e “cozimento”. Ambos processos têm por finalidade aumentar o teor de sólidos da solução açucarada, e utilizam diferentes equipamentos. A evaporação utiliza o vapor proveniente das turbinas em sistemas de evaporação por múltiplo efeito, enquanto o cozimento utiliza evaporadores de simples efeito. Após sua concentração, a solução (“*massa*

*cozida*”) é resfriada controladamente para depositar a sacarose em cristais, processo denominado de cristalização. Esses cristais do “*mel*” são separados por centrifugação com adição de água para lavagem do açúcar e redução da viscosidade do mel. A massa residual retorna aos cozedores para aproveitamento dos açúcares restantes, repetindo o processo uma ou duas vezes, até enfim ser destinada à produção de etanol. Por outro lado, o açúcar separado precisa ser secado e ensacado para comercialização.

#### **2.1.2.5. Produção de etanol**

A produção do etanol inicia com a preparação do mosto - mistura açucarada de caldo, clarificado e/ou concentrado, e melaço - com concentração de sólidos para o grau alcoólico desejado. Essa solução é então fermentada por leveduras em dornas, um processo bioquímico exotérmico, onde os açúcares são convertidos em etanol e outras substâncias intermediárias, bem como dióxido de carbono. O produto alcoólico dessa etapa, denominado vinho, é enviado às centrífugas para recuperar as leveduras, que serão utilizadas novamente na fermentação. Depois disso, o vinho é destilado a fim de separar, por meio da diferença do ponto de ebulição, o etanol das demais substâncias. A destilação é feita em duas etapas, separando na primeira a vinhaça da flegma - mistura água-álcool 40 a 50 °GL - e na segunda a flegmaça do etanol e outros subprodutos. Geralmente a vinhaça é usada para aquecer o vinho, de forma que a sua temperatura final varia entre 60 °C e 100 °C, e é misturada à flegmaça e outras águas residuais antes de ser utilizada na fertirrigação.

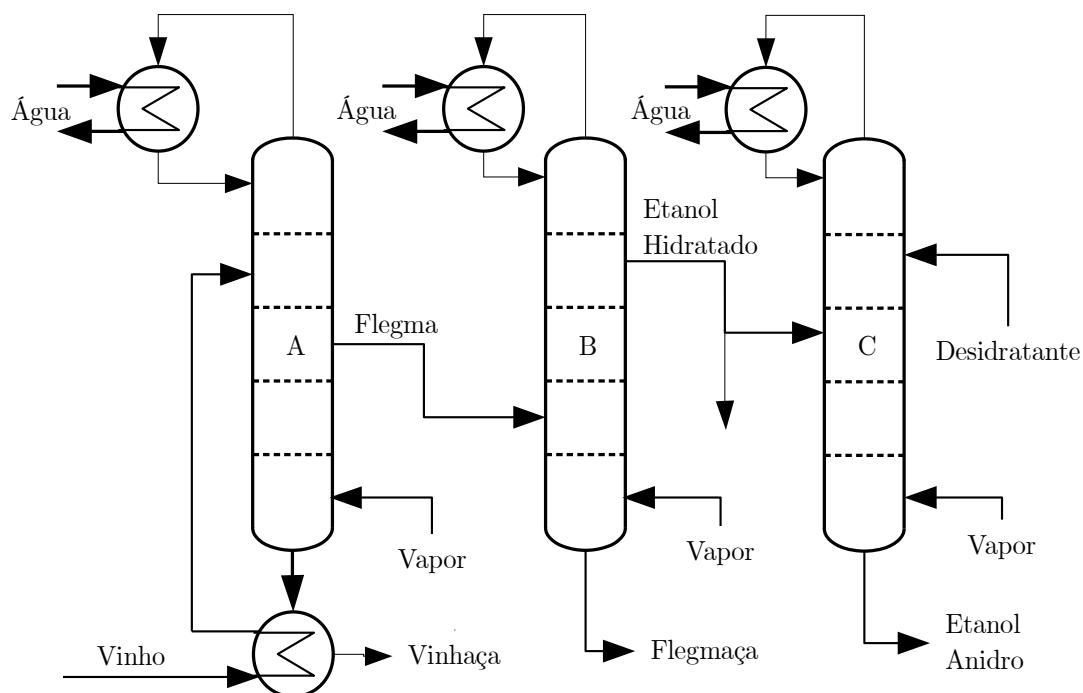
## **2.2. Vinhaça**

Como ilustrado na Figura 5, a vinhaça é o resíduo da primeira destilação de uma mistura alcoólica (vinho) produzida na fermentação de uma solução açucarada proveniente de culturas de açúcar (beterraba e cana-de-açúcar), de amido (milho, trigo, arroz e mandioca) ou de materiais celulósicos (rejeitos agrícolas, bagaço de cana e madeira) (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). No setor sucroenergético, diferentes nomes são dados a esse efluente, tais como: vinhaça, vinhoto, restilo, garapão, dentre outros regionalismos (ANA, 2009). Essas variações também se repetem na língua inglesa, que tem denominações como: *stillage*, *distillery wastewater*, *distillery pot ale*, *distillery slops*, *distillery spent wash*, *dunder*, *mosto* e *thin stillage* (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Atualmente o termo mais recorrente na literatura é “vinhaça” (“*vinasse*”), o qual será utilizado neste trabalho para denominar



exclusivamente o efluente da primeira destilação do etanol de cana-de-açúcar.

Figura 5: Esquema do processo de destilação



Fonte: Própria

Na Tabela 1 são mostrados valores médios das principais características da vinhaça com diferentes origens, ilustrando a influência da matéria-prima do etanol nesse resíduo. De modo geral, a vinhaça é ácida e possui altas concentrações de DQO e DBO<sup>2</sup>, além de uma considerável presença de sulfatos e potássio. Esses valores são ressaltados quando comparados com o esgoto doméstico, que possui concentrações de 0,45 a 0,8 g/l de DQO e 0,25 a 0,4 g/l de DBO e pH próximo ao neutro (6,7-8) (VON SPERLING, 2008).

Além disso, a vinhaça pode ser diferenciada em relação aos componentes utilizados no preparo do mosto - caldo, melação ou uma mistura de ambos – apesar dessa diferenciação ser muito genérica, tendo em vista a atual variabilidade da produção de etanol (ELIA NETO, 2016). Essa classificação ilustra como o processo de formação do mosto afeta as características da vinhaça, principalmente em relação à concentração de substâncias orgânicas (Tabela 1).

2 - Demanda química de oxigênio e demanda biológica de oxigênio, respectivamente, são medidas de concentração de matéria orgânicas baseadas em testes químicos e biológicos.

Tabela 1: Características médias da vinhaça por origem do mosto

Característica	Origem			
	Caldo de cana	Melaço de cana	Melaço de beterraba	Celulósico
DQO (gO <sub>2</sub> /l)	30,4	84,9	91,1	61,3
DBO (gO <sub>2</sub> /l)	16,7	39,0	44,9	27,6
pH	4,04	4,46	4,00	5,35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /DQO (g/gO <sub>2</sub> )	0,04	0,04	0,04	0,01
K <sup>+</sup> (g/l)	1,952	5,124	0,163	0,039

Fonte: Wilkie; Riedesel e Owens (2000)

Normalmente, se o mosto é produzido de melaço a vinhaça tende a ter maiores concentrações de DQO, enquanto para mostos de caldo esse valor é menor. No Brasil, geralmente as destilarias utilizam caldo concentrado ou uma mistura mel-caldo para atingir o nível de concentração necessário para produzir o teor alcoólico na fermentação (ANA, 2009). Isso reflete em uma vinhaça de composição mais próxima da provinda do caldo de cana, como exemplificado na Tabela 2 com alguns casos brasileiros recentes.

Dentre as pesquisas sobre as características físico-químicas da vinhaça, destaca-se o levantamento do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) nos anos de 1995 e 2007, os quais são resumidos na Tabela 3. Observa-se que apesar da alta variabilidade da vinhaça, os valores médios apresentam certa consistência ao longo dos anos e corroboram com os exemplos mais recentes apresentados na Tabela 2. Além disso, nota-se uma alta temperatura (65-111 °C), relativo a outros efluentes, e a presença de outros minerais, leveduras, etanol e glicerol.

Tabela 2: Exemplificação das principais características da vinhaça no contexto brasileiro

Característica	Região				Média
	Noroeste do PR	Piracicaba, SP	Ibaté, SP	Pradópolis, SP	
DQO (gO <sub>2</sub> /l)	20,97	42	41	28,3	33
DBO (gO <sub>2</sub> /l)	13,03	11,3	-	14,6	13
pH	3,64	3,9	4,4	4,5	4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /DQO (g/gO <sub>2</sub> )	0,06	0,03	0,06	0,06	0,05
K <sup>+</sup> (g/l)	1,25	2,3	2,8	-	2,1
Fonte	(A)	(B)	(C)	(D)	(*)

Fontes: (A) Nogueira et al. (2015); (B) Romanholo Ferreira et al. (2011); (C) Siqueira; Damiano e Silva (2013); (D) Fuess et al. (2017b); (\*) Calculado

Tabela 3: Características físico-químicas da vinhaça

Descrição	Unidade	Valores Médios		Valores Extremos	
		1995	2007	Mínimo	Máximo
DQO	g O <sub>2</sub> /l	28,45	31,50	9,20	97,40
DBO	g O <sub>2</sub> /l	16,95	11,33	5,88	75,33
pH	-	4,2	4,8	3,5	4,9
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> /DQO	(g/gO <sub>2</sub> )	0,05	0,03	-	-
Potássio total	g/l	2,035	2,666	0,814	7,612
Temperatura	°C	89	-	65	111
Cloreto	mg/l	1219	-	480	2300
Cálcio (CaO)	mg/l	515	864	71	2615
Nitrogênio total	mg/l	356,6	352,5	81,2	1214,6
Magnésio (MgO)	mg/l	226	535	97	1113
Fósforo total	mg/l	60	32	<10	188
Nitrogênio amoniacal	mg/l	10,9	36,6	0,4	220,0
Levedura	% v/v	1,35	-	0,38	5,00
Etanol	% v/v	0,09	-	0,01	1,19
Glicerol	% v/v	0,59	<1,00	0,26	2,50

Fonte: adaptado de ANA (2009)

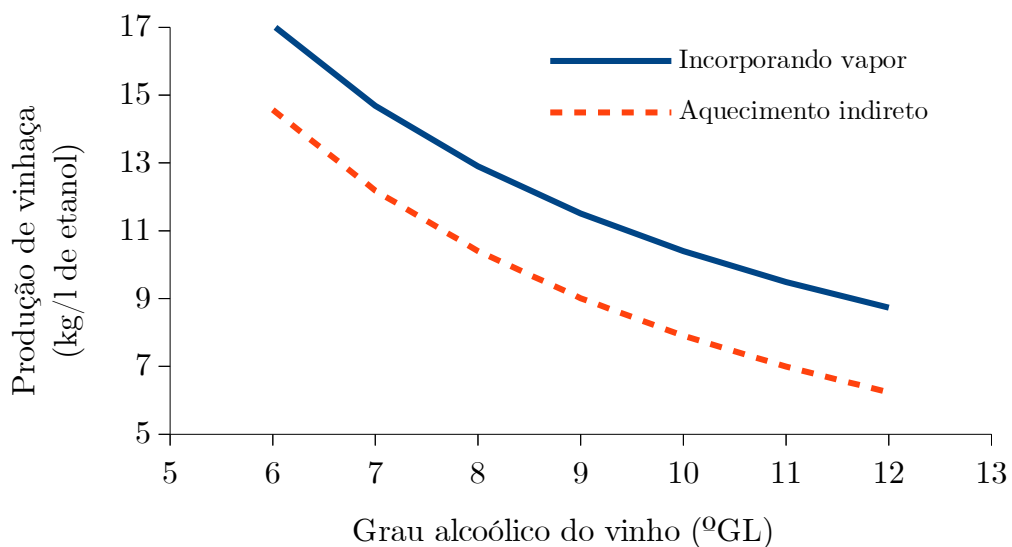
De modo geral, a vinhaça é composta principalmente de água, sendo uma pequena parcela constituída por bactérias, carboidratos não fermentados, açúcares não convertidos e uma variedade de componentes inorgânicos (ROSILLO-CALLE; BAJAY; ROTMAN, 2000). Em estudos mais detalhados, Benke, Mermut e Chatson (1998) observaram por meio de testes de espectroscopia que vinhaças de destilarias brasileiras são majoritariamente compostas por carboidratos (mono e oligossacarídeos) e substâncias com radicais carboxila C, com pequenas quantidades de celulose/hemicelulose, lipídeos e aminoácidos. Parnaudeau et al. (2008) utilizaram testes cromatográficos de troca iônica para indicar principalmente a presença de ácidos orgânicos em vinhaças de melaço, tais como: oxalato, acetato, cis-aconitato, malato, entre outros. Além disso, não foram identificadas concentrações significativas de glicerol. Por outro lado, na pesquisa de Dowd et al. (1994), baseada em testes

cromatográficos e de espectrografia de massa, o glicerol era indicado como um dos componentes solúveis de baixo peso molecular de maior concentração, junto com o etanol e os ácidos láctico e acético. Outros estudos indicam também a presença de antibióticos na vinhaça produzida, devido ao processo de fermentação, os quais são nocivos às culturas bacterianas (POVEDA, 2014). De forma geral, observa-se variabilidades na determinação precisa da composição orgânica da vinhaça. No entanto, ressalta-se que esses trabalhos utilizaram diferentes testes e materiais, portanto as diferenças podem ser devidas a variabilidade da vinhaça e os diferentes métodos.

Em média são gerados 12 litros de vinhaça por litro de etanol, variando entre 7 e 16 (L/L) dependendo do processo empregado na destilação (ELIA NETO, 2016). A produção de vinhaça pode ser estimada pelo balanço de massa da primeira coluna de destilação, como e demonstrado na Equação 1 (ANA, 2009). Assumindo que a densidade do vinho ( $\rho_{\text{vinho}}$ ) é 1 kg/l e que as taxas de produção de flegma e etanol de segunda são, respectivamente, 2 e 0,1 kg por litro de etanol, a influência do grau alcoólico do vinho e da incorporação do vapor de aquecimento (2,5 kg/l de etanol) é ilustrada na Figura 6.

$$\frac{\dot{m}_{\text{vinhaça}}}{\dot{V}_{\text{etanol}}} = 100 \frac{\rho_{\text{vinho}}}{GL_{\text{vinho}}} + \frac{\dot{m}_{\text{vapor}} - \dot{m}_{\text{flegma}} - \dot{m}_{\text{etanol} \cdot 2^{\circ}}}{\dot{V}_{\text{etanol}}} \quad (1)$$

Figura 6: Produção específica de vinhaça em relação aos parâmetros da destilação



Fonte: Própria

Nota-se que o grau alcoólico do vinho é o parâmetro mais influente na produção de

vinhaça, demonstrando que o aperfeiçoamento da fermentação pode reduzir o volume de resíduos. Além disso, o uso do aquecimento indireto oferece uma redução significativa da geração de vinhaça (15-40%). Essas duas práticas combinadas, melhor fermentação e aquecimento indireto, representam as principais formas de redução indireta do volume de vinhaça.

## 2.3. Fertirrigação

Devido à falta de uma solução econômica de tratamento da vinhaça que permita o descarte em recursos hídricos, a prática mais empregada no setor sucroenergético vem sendo a fertirrigação. Essa opção, que consiste na utilização desse efluente como fertilizante na irrigação da lavoura, é atrativa porque é uma tecnologia simples que reduz o consumo de adubos minerais na lavoura (NPK), de rápida aplicação e com baixos custos de manutenção e investimento (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). O uso da vinhaça na fertirrigação vem sendo aprimorado desde a década de 1970, quando a aplicação era realizada por canais e infiltrações nos canaviais e o uso de caminhões começou a ser proposto. Com o tempo, a tecnologia se consolidou em sistemas semifixos, combinando canais e sistemas de aspersão, tendo em vista as limitações de custo e controle das práticas anteriores (CORTEZ, 2014). Na Tabela 4 são apresentados o percentual médio de participação de cada tecnologia no Estado de São Paulo e o consumo médio de combustível diesel para cada alternativa.

*Tabela 4: Sistemas de aplicação de vinhaça e seus consumos*

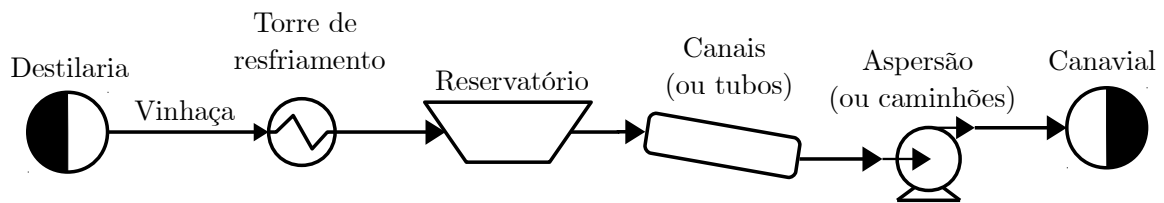
Sistema	Participação no Estado de SP		Consumo (l diesel/ha)
Caminhão convencional	6 %	9,9 %	42,4
Caminhão com carretel enrolador	31 %	13,5 %	30,8
Canal com aspersão montagem direta	10 %	6,7 %	20
Canal com aspersão por carretel enrolador	53 %	69,9 %	20
<i>Fonte</i>	(A)	(B)	(C)

*Fontes: (A) Macedo e Carvalho (2005); (B) Cortez (2014); (C) Macedo; Leal; Silva, (2004)*

A Figura 7 ilustra o sistema de fertirrigação empregado com mais frequência nas destilarias brasileiras. Após a destilação, a vinhaça é enviada a torres de resfriamento para reduzir sua temperatura (idealmente até 45 °C), a fim de facilitar seu armazenamento e

transporte (ELIA NETO, 2016). Na fertirrigação a vinhaça é distribuída por sulcos, canais e/ou por equipamentos móveis como: caminhões-tanque, canhões hidráulicos e carretel enrolador (“rolões”). Tendo em vista os custos de bombeamento, transporte e aspersão da vinhaça, a fertirrigação em lavouras mais afastadas não é financeiramente atrativa, sendo considerado 38 km o limite de viabilidade econômica em comparação com fertilizantes químicos (ANA, 2009). Segundo o CONAB (2017), como mostra a Tabela 5, 19,43% das lavouras ficam a uma distância média superior a 40 km e a distância média global é de 24,67 km.

Figura 7: Esquema simplificado da fertirrigação usual



Fonte: Própria

Tabela 5: Distância média da lavoura de cana-de-açúcar transportada em volume (%)

Região	Até 20 km (%)	De 20 a 40 km (%)	Acima de 40 km (%)	Distância média (km)
Norte e Nordeste	66,87	25,44	7,69	18,17
Centro-sul	43,95	35,41	20,64	25,34
Brasil	46,10	34,47	19,43	24,67

Fonte: CONAB (2017)

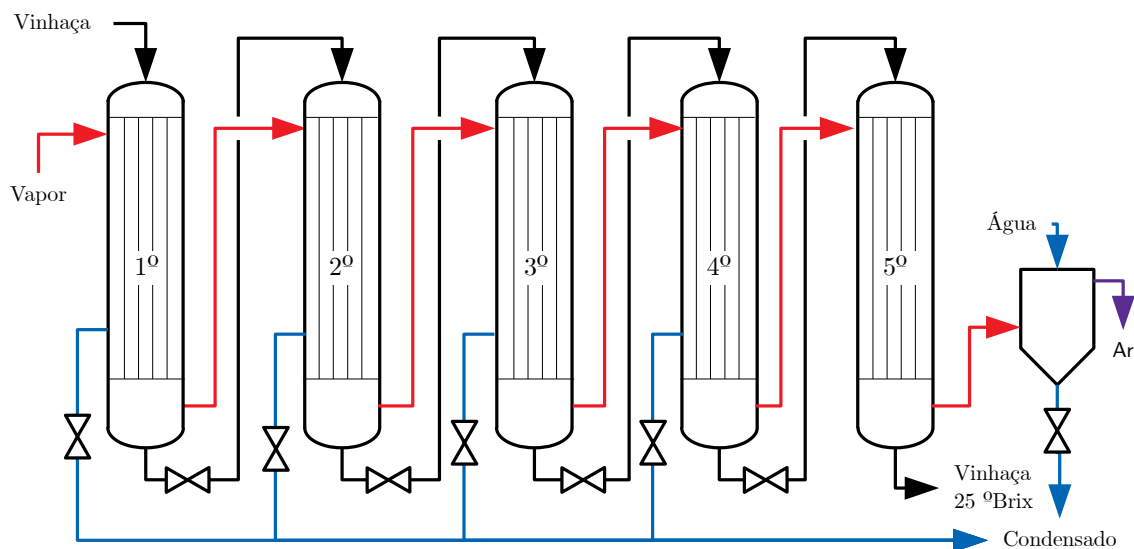
A taxa ótima de aplicação depende principalmente dos tipos de vinhaça e de solo. Na prática, as dosagens variam entre 100 a 300 m<sup>3</sup>/ha de vinhaça dependendo da sua concentração de potássio (de 1 a 3 kgK<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>) e da quantidade necessária para a planta desenvolver (em média 185 kgK<sub>2</sub>O/ha) (ANA, 2009). Como benefícios, a vinhaça melhora características do solo como: retenção de água, potencial de troca iônica, aumento do pH e agregação do solo (FUESS; GARCIA, 2014). Assim, a fertirrigação sob quantidades controladas representa ganhos de produtividade e redução do consumo de fertilizantes minerais (CORTEZ, 2014).

### 2.3.1. Concentração

Em certos casos, tendo em vista a alta produção de etanol pela destilaria, grandes volumes de vinhaça precisam ser transportados a longas distâncias. Assim, a fim de viabilizar a fertirrigação em áreas distantes, sistemas de concentração de vinhaça são utilizados para reduzir o volume a ser transportado. Além disso, a água separada no processo pode ser reutilizada pela destilaria, reduzindo a captação desse recurso. O sistema de concentração mais difundido é o por evaporação de múltiplo efeitos (5 a 7 efeitos), como ilustrado na Figura 8.

Na Tabela 6 são apresentadas as características de alguns concentradores de vinhaça reportados na literatura. Nota-se que sistemas de maiores capacidade geralmente tem maiores números de efeitos, decorrente da diminuição do consumo de vapor para esses sistemas. No entanto, número de equipamentos também é maior para unidades com mais efeitos, o que aumenta o investimento inicial. Ressalta-se que nem toda vinhaça produzida pela destilação é concentrada, mas sim a parte excedente que precisa ser transportada a longas distâncias, o que representa entre 100 e 220 m<sup>3</sup>/h.

Figura 8: Sistema convencional de concentração de vinhaça



Fonte: Própria

As principais dificuldades operacionais da concentração estão relacionadas à formação de incrustações, altas viscosidades e corrosão devido ao baixo pH e altas temperaturas

aplicadas. Assim, algumas medidas são necessárias para evitar desgastes de equipamentos, tais como a limpeza química de incrustações e o uso de equipamentos resistentes à corrosão e adequados a escoamento de fluidos viscosos. Além disso, o processo convencional consome em média 0,2 kg de vapor por litro de vinhaça para aumentar a concentração de sólidos em 10 vezes (ELIA NETO, 2016).

*Tabela 6: Exemplos brasileiros de concentradores de vinhaça na literatura*

Usina	Capacidade de concentração (m <sup>3</sup> /h)	Vazão final de vinhaça (m <sup>3</sup> /h)	Níveis de concentração (°Brix <sup>3</sup> )	Nº de efeitos	Fonte
Usina Rio Pardo	110	15	2,5 → 27,5	5	(A)
Usina Iracema	160	-	4 → 22	7	(B)
Usina Boa Vista	110	-	-	5	(C)
Usina Guarani	220	-	-	7	(C)
Usina Cerradinho	100	18-27	4,5 → 22,5	5	(D)
Usina Angélica	200	20	25	7	(E)
Usina Costa Pinto	90	22,5	3,5 → 22	4	(F)

*Fontes: (A) Portal-Canaonline (2014); Usina Rio Pardo (2018); (B) São Martinho (2015); (C) Citrotec (2011); (D) Jornal Cana, (2010a); Carvalho, Luiz da Silva (2011); (E) Jornal Cana (2010b); (G) Ferreira (2012); Possignolo et al. (2015)*

O sistema de concentração de vinhaça pode ser integrado com outros processos da destilaria a fim de reduzir o consumo de vapor necessário. Dentre as integrações energéticas estudadas na literatura se destacam a interação com a destilação do etanol e com a concentração de suco de cana (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018; FERREIRA, 2012). No primeiro caso os vapores alcoólicos são utilizados como fonte de calor para a concentração de vinhaça, enquanto no segundo caso os vapores provenientes da vinhaça são usados na concentração do suco de cana. Além da concentração evaporativa, outra tecnologia em desenvolvimento é a concentração por osmose reversa (ELIA NETO, 2016).

3 - Escala numérica de concentração de sólidos dissolvidos.



## 2.4. Digestão anaeróbia

### 2.4.1. Descrição do processo

A digestão anaeróbia é a degradação de matéria orgânica por meio de bactérias na ausência de oxigênio, a qual tem como possíveis produtos a geração de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e biomassa bacteriana (CHERNICHARO, 2007). Esse processo geralmente envolve quatro comunidades microbianas: acidogênicas, acetogênicas, metanogênicas e sulforredutoras.

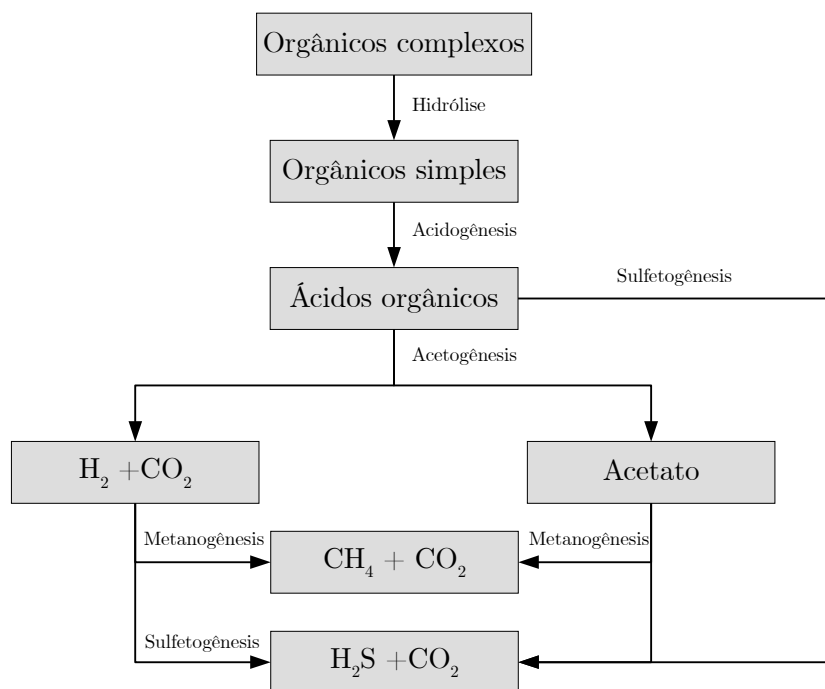
As bactérias acidogênicas são as responsáveis pela hidrólise de compostos complexos - como proteínas, carboidratos e lipídeos - em substâncias mais simples como açúcares, aminoácidos e ácidos graxos. Essas moléculas mais simples são transformadas em acetato, hidrogênio, ácido carbônico, ácidos orgânicos intermediários (ex: butírico e propiônico) e pequenas quantidades de ácido lático e álcoois (FNR, 2010). A fermentação hidrolítica é geralmente lenta, dependendo do substrato e da faixa de operação do reator (temperatura, pH e tempo de retenção)(CHERNICHARO, 2007).

As bactérias acetogênicas convertem os compostos orgânicos intermediários da acidogenesis em acetato e hidrogênio, que são consumidos por culturas metanogênicas ou sulforedutoras. Assim, as reações de acetogênese dependem do equilíbrio entre os processos que ela intermedeia, ou seja, da manutenção de concentrações favoráveis de produtos e reagentes. A metanogênese é o principal processo da digestão anaeróbia, pois reduz a demanda química de oxigênio do efluente pela produção de metano. Ela é categorizada em dois tipos dependendo do insumo das bactérias, sendo chamadas, respectivamente, acetoclásticas ou hidrogenotróficas se redutoras de acetato ou hidrogênio. A parcela acetoclástica é responsável por cerca de 60-70% do metano produzido na digestão anaeróbia (CHERNICHARO, 2007).

Caso haja a presença de sulfatos no efluente, é possível o desenvolvimento de bactérias sulforredutoras, organismos capazes de reduzir sulfeto e produzir  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ . Assim, a sulfetogênese é um processo que compete por substratos com os demais grupos bacterianos podendo inibi-los de se desenvolver dependendo da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Além disso, o sulfeto de hidrogênio é responsável por gerar mau cheiro, toxicidade e corrosão. Ressalta-se que, apesar de serem descritos como etapas, todos os processos ocorrem simultaneamente, sendo a metanogênese e a hidrólise as etapas limitantes da digestão anaeróbia (FNR, 2010).

Na Figura 9 são ilustrados os processos derivados desses conjuntos de bactérias e suas inter-relações.

Figura 9: Diagrama da digestão anaeróbia



Fonte: adaptado de Chernicharo (2007)

A mistura gasosa produzida pela digestão anaeróbia, chamada de biogás, é composta principalmente por metano e gás carbônico, sendo geralmente saturada de vapor d'água e tendo pequenas concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2$ . Sua composição depende principalmente das características do insumo utilizado no reator, sendo pouco alterada com parâmetros operacionais como temperatura, carga orgânica e tempo de retenção (FNR, 2010).

#### 2.4.2. Principais variáveis de operação

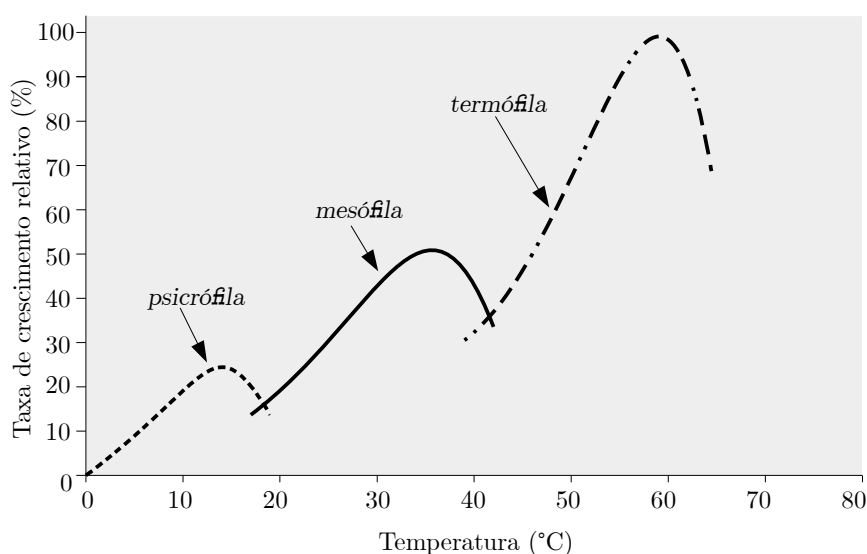
Nos estudos sobre digestão anaeróbia são indicados diversos fatores que podem influenciar no rendimento bacteriano. Nesta seção serão apresentados os principais fatores em relação ao presente estudo: temperatura, pH, carga orgânica e tempo de retenção hidráulico. Esses parâmetros representam as principais variabilidades do processo e são fundamentais para o entendimento dos maiores problemas e requisitos operacionais de reatores anaeróbios. Assim, essa seção apresenta um breve resumo do assunto focando nos pontos mais relevantes para o entendimento deste trabalho. Uma discussão mais abrangente e detalhada sobre o tema

pode ser encontrada nas referências apresentadas nesta seção.

#### 2.4.2.1. *Temperatura*

A temperatura de operação influencia no desenvolvimento da comunidade biológica e afeta a cinética e o equilíbrio químico das interações ácido-base e líquido-gás. O comportamento do crescimento da população bacteriana em função da temperatura é dividido em três faixas, denominadas: psicrófila (4-15°C), mesófila (20-40°C) e termófila (45-70°C). Como mostra a Figura 10, faixas com maiores temperaturas apresentam maiores taxas de crescimento bacteriano, o que permite maiores velocidades de reação nos reatores.

Figura 10: Crescimento populacional de bactérias metanogênicas com a temperatura



Fonte: adaptado de Batstone et al. (2002b)

Dessa forma, a produtividade de biogás tende a ser maior para reatores termofílicos, mas, devido à diminuição da variedade metanogênica nessa faixa, a estabilidade do processo é relativamente reduzida (WEILAND, 2010). Assim, geralmente a faixa mesófila é a mais utilizada em sistemas anaeróbios industriais, pois apresenta boa estabilidade e produção de gás com demandas médias de aquecimento (FNR, 2010).

#### 2.4.2.2. *pH*

O desenvolvimento de certas comunidades bacterianas pode ser otimizado, ou inibido, em determinadas faixas de pH. Por exemplo, as bactérias produtoras de ácidos têm melhor crescimento entre  $5 < \text{pH} < 6$ , enquanto as metanogênicas se desenvolvem entre  $6 < \text{pH} < 8$

(CHERNICHARO, 2007). Assim, a digestão anaeróbia necessita de um controle da concentração de  $H^+$ , a qual depende principalmente do equilíbrio entre a concentração de ácidos orgânicos, amônio ( $NH_4^+$ ) e bicarbonato ( $HCO_3^-$ ). Essa interação pode ser desbalanceada, por exemplo, pelo acúmulo de ácidos - ora por inibição da metanogênese, ora pela sobrecarga de matéria orgânica - ou pela produção de amônia ( $NH_3$ ) devido à degradação de compostos nitrogenados.

#### 2.4.2.3. *COV e TRH*

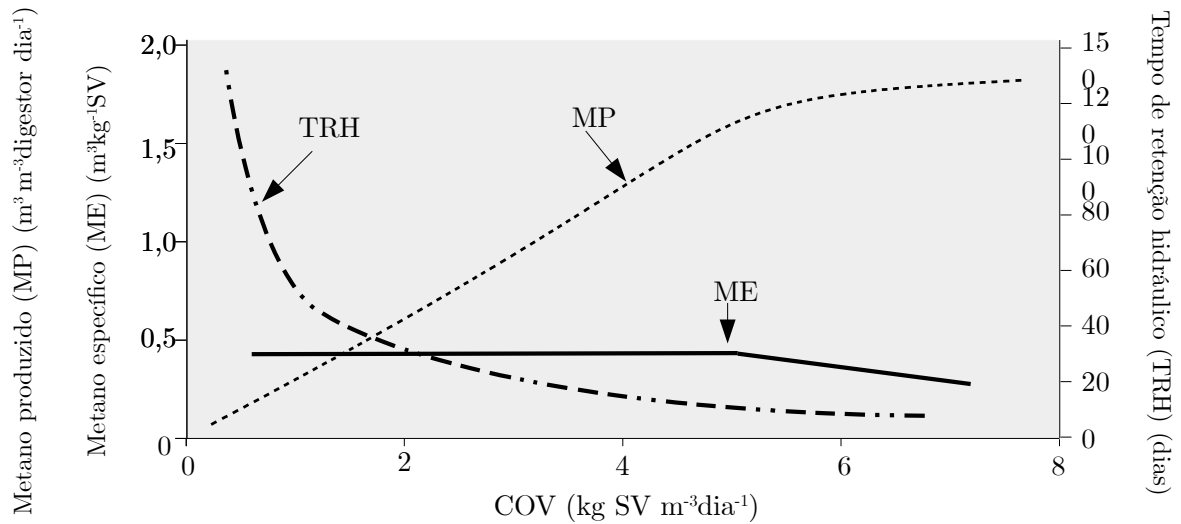
Tendo em vista que o desenvolvimento das bactérias anaeróbias necessita de constante disponibilidade de matéria orgânica e suficiente tempo para seu consumo, é importante determinar a capacidade de operação por volume dos biorreatores. Dessa forma, a carga orgânica volumétrica (COV) e o tempo de retenção hidráulico (TRH) medem, respectivamente, a taxa de material orgânico e o volume de efluente processado por volume de reator. As Equações 2 e 3, respectivamente, descrevem matematicamente os conceitos de COV e TRH ditos anteriormente.

$$COV = \frac{q}{V} DQO \quad (2)$$

$$TRH = \frac{V}{q} \quad (3)$$

Ambos parâmetros são usados para determinar a capacidade de tratamento e possuem limites operacionais dependendo do tipo de reator e composição do efluente. Em geral, é preferível trabalhar com sistemas com alta COV e baixo TRH, a fim de minimizar o tamanho de instalação necessário (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). No entanto, o tempo mínimo necessário para a renovação da biomassa bacteriana e conversão da matéria orgânica deve ser respeitado para se evitar problemas operacionais. A Figura 11 exemplifica a relação entre carga orgânica com tempo de retenção (TRH), produção de metano por volume (MP) e específico (ME). Nota-se que o volume de metano produzido aumenta linearmente com a carga orgânica, até que a produção específica de metano decresce devido ao baixo tempo de retenção. Isso decorre porque sob altas cargas orgânicas, mantendo DQO constante, o tempo de retenção hidráulico se reduz até ser insuficiente para as bactérias converterem eficientemente a matéria orgânica. Com isso, menos metano pode ser gerado por matéria decomposta e, conseqüentemente, a partir desse ponto a geração volumétrica de metano tem uma redução de crescimento e tende a um valor constante.

Figura 11: Relação entre parâmetros operacionais e de produção para DQO constante



Fonte: adaptado de Banks, Heaven (2013)

#### 2.4.3. Anaerobic Digestion Model N<sup>o</sup>1 (ADM1)

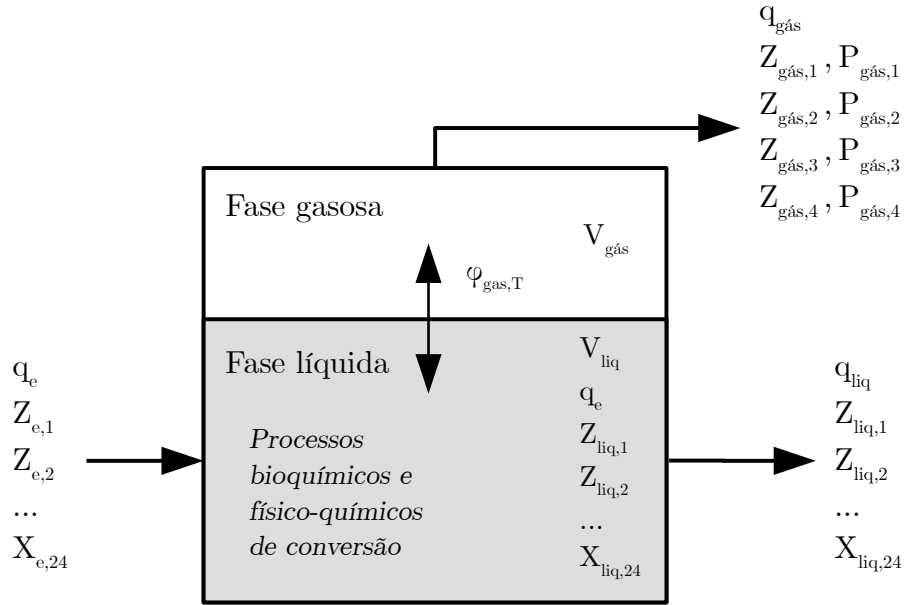
O ADM1 (*Anaerobic digestion model N<sup>o</sup>1*) é um modelo genérico de digestão anaeróbia desenvolvido pela IWA (*International Water Association*) (BATSTONE et al., 2002a). O modelo original é constituído por 19 processos e 32 variáveis, que abrangem as principais reações e componentes da digestão anaeróbica. Em geral, o modelo é aplicado assumindo-se a configuração de reator perfeitamente agitado (CSTR) e com vazão líquida constante ( $q_e = q_{liq}$ ), como mostrado na Figura 12. Assim, a concentração de uma substância 'i' na fase líquida pode ser determinada pela Equação 4.

$$\frac{dZ_{liq,i}}{dt} = \frac{q_e Z_{e,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{liq} Z_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1-19} \varphi_j v_{i,j} \quad (4)$$

Na qual:

- $Z_{e,i}$  e  $Z_{liq,i}$  são as concentrações do componente 'i' nas vazões líquidas de entrada e saída no reator, respectivamente (em kgO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> ou kmol/m<sup>3</sup>).
- $V_{liq}$  é o volume do reator (m<sup>3</sup>).
- $q_e$  e  $q_{liq}$  são, respectivamente, as vazões líquidas de entrada e saída do reator (m<sup>3</sup>/d).
- $\varphi_j$  é a taxa da reação 'j' (kgO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> .d) e  $v_{i,j}$  é um coeficiente do modelo.

Figura 12: Esquema do modelo ADM1



Fonte: adaptado de Batstone et al. (2002)

As interações entre gás e líquido são aproximadas pelo equilíbrio químico entre as duas fases, como mostrado na Equação 5. Dessa forma, a concentração de uma substância 'i' na fase gasosa pode ser determinada pela Equação 6.

$$\varphi_{T,i} = k_L a_i (Z_{liq,i} - K_{H,i} p_{i,gas}) \quad (5)$$

Onde,

- $k_L a_i$  é o coeficiente dinâmico de transferência gás-líquido ( $d^{-1}$ ).
- $K_{H,i}$  é a constante Henry de equilíbrio entre as fases líquidas e gasosas (mol/L.bar).
- $p_{i,gas}$  é a pressão parcial da substância na fase gasosa (bar).

$$\frac{dZ_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas} Z_{gas,i}}{V_{gas}} + \varphi_{T,i} \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \quad (6)$$

Na qual,

- $q_{gás}$  é a vazão de gás saindo do reator ( $m^3/dia$ ), que é determinada pela Equação 7.

$$q_{gás} = \frac{RT_{op}}{P_{atm}} V_{liq} \left( \frac{\varphi_{T,H_2}}{16} + \frac{\varphi_{T,CH_4}}{64} + \varphi_{T,CO_2} + \varphi_{T,H_2S} \right) \quad (7)$$

- $Z_{gas,i}$  e  $V_{gas}$  são a concentração da substância 'i' ( $kgO_2/m^3$  ou  $kmol/m^3$ ) e o volume de

gás no reator, respectivamente.

- $T_{op}$  é a temperatura de operação do reator (K).

Além disso, as reações eletrolíticas também são modeladas baseadas no equilíbrio químico, como mostrado na Equação 8, sendo o ânion e cátion representados por A e B respectivamente.

$$\rho_{A/B} = k_{A/B} (Z_A Z_H - K_A Z_B) \quad (8)$$

Sendo,

- $k_{A/B}$  é uma constante dinâmica normalmente definida como uma ordem de magnitude maior que a maior taxa biológica do modelo ( $\text{kmol/m}^3 \cdot \text{d}$ ).
- $K_A$  é a constante de equilíbrio ácido base ( $\text{kmol/m}^3$ ).

O ADM1 utiliza dois métodos para modelar a cinética química da digestão anaeróbia: cinética de primeira ordem (Eq. 9) e Monod (Eq. 10). O primeiro caso é usado nas reações de hidrólise e desintegração de bactérias e compósitos, enquanto o segundo é utilizado para as demais reações bioquímicas (e.g. acidogênese, acetogênese, metanogênese, etc.).

$$\rho_{1^{\text{a}} \text{ ordem}} = k_{dis} X \quad (9)$$

$$\rho_{Monod} = k_{monod} \frac{Z}{K_s + Z} X I \quad (10)$$

Sendo:

- $k_{monod} = Y\mu_{m\acute{a}x}$ , no qual Y é a proporção de biomassa por substrato e  $\mu_{m\acute{a}x}$  é a taxa máxima de crescimento dos microrganismos ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ).  $k_{dis}$  é a taxa de dissociação dos sólidos ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ )
- Z e X são, respectivamente, a concentração de substrato e de biomassa por substrato ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3$  ou  $\text{kmol/m}^3$ ).
- $K_s$  é a constante de meia velocidade, referente ao valor de Z quando  $\mu = 0,5\mu_{m\acute{a}x}$  ( $\text{kgO}_2/\text{m}^3$  ou  $\text{kmol/m}^3$ ).
- I é o termo de inibição.

O modelo ADM1 também considera possíveis inibições decorrentes do pH, de concentrações de amônia ( $\text{NH}_3$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e/ou hidrogênio ( $\text{H}_2$ ). Outros tipos de inibição, como as decorrentes da concentração de sulfatos, podem ser adaptadas para casos específicos como o da vinhaça (BARRERA et al., 2015). A Tabela 7 apresenta as formulações

das inibições geralmente modeladas no ADM1.

Tabela 7: Modelagem matemática da inibição no ADM1

Descrição	Equação	Uso
Inibição não competitiva	$I = \frac{1}{1 + \frac{Z_I}{K_I}} \quad (11)$	Inibição por hidrogênio e por amônia
Substrato limitante	$I = \frac{Z_I}{Z_I + K_I} \quad (12)$	Inibição por amônia total
Empírico	$I = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pH_i - pH_s)}}{1 + 10^{pH - pH_s} + 10^{pH_i - pH}} \quad (13)$	Inibição por alto e baixo pH
	$I = \exp\left(-3 \left(\frac{pH - pH_s}{pH_s - pH_i}\right)^2\right) \quad (14)$	Inibição para apenas baixo pH ( $pH < pH_s$ )

Fonte: adaptado de Batstone et al. (2002)

Sendo:

- $Z_I$  a concentração da substância inibidora.
- $pH_s$  e  $pH_i$  são os limites superiores e inferiores de pH sem inibição.

## 2.5. Sistemas anaeróbios para o tratamento de vinhaça

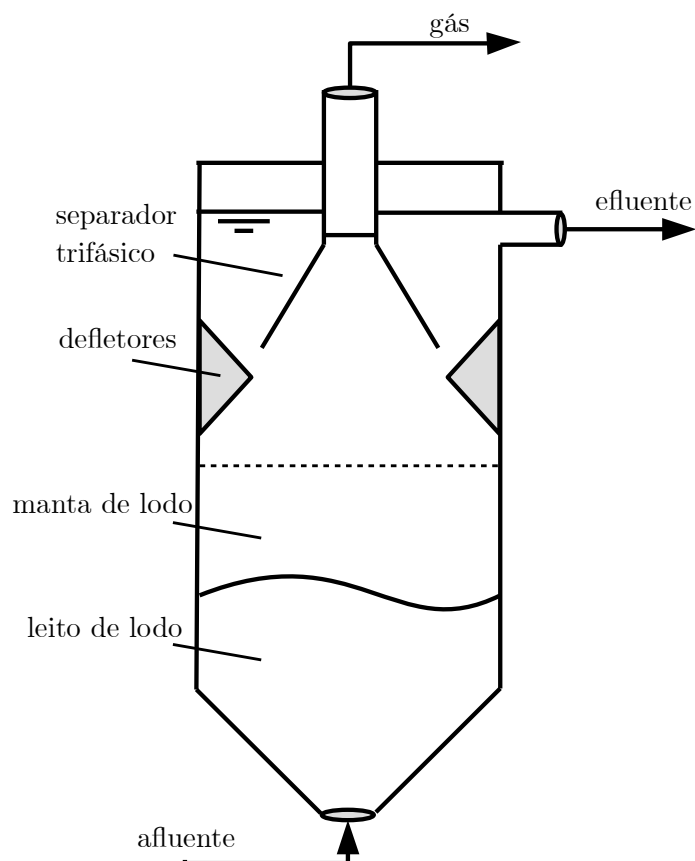
A necessidade de sistemas para tratar eficientemente grandes volumes de matéria orgânica, como os efluentes industriais, levou ao desenvolvimento de equipamentos capazes de manter grande parte da biomassa bacteriana com reduzidos tempos de retenção hidráulica. Esses sistemas, denominados de anaeróbios de alta taxa, são classificados em disperso ou aderido conforme o princípio de acumulação. Como sugerem os nomes, o método aderido utiliza um material inerte para fixação das bactérias, enquanto o método disperso age induzindo a formação de grânulos e/ou flocos livres. Essas tecnologias, associadas com a alta dos custos do petróleo, impulsionaram a pesquisa e uso da digestão anaeróbia da vinhaça no Brasil na década de 1980 (MORAES et al., 2015).

Historicamente o reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), mostrado na Figura 13, foi o mais empregado na indústria para o tratamento de vinhaça (CORTEZ, 2014; WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Esse equipamento consiste num sistema anaeróbio de alta carga com crescimento disperso de bactéria, caracterizado pela formação de uma manta



de microorganismos. Apesar de sua operação simples, essa tecnologia promove a retenção e seleção da biomassa bacteriana por meio da sedimentação e granulação, além da separação contínua de gás e líquido tratado.

Figura 13: Esquema do reator UASB



Fonte: adaptado de Chernicharo (2007)

Um resumo da produção de metano obtida por diferentes estudos é mostrado na Tabela 8, sendo a maioria reatores UASB (apenas a Usina Ester utiliza outra tecnologia). Ressalta-se que os valores apresentados nessa tabela são médias, ou do período total ou de maior estabilidade, tendo em vista que o processo apresenta certas variabilidades. Isso também pode ser notado pela variação nos rendimentos de produção de metano entre os diferentes estudos citados ( $0,01-0,21 \text{ m}^3/\text{kgO}_2$ ), que são provavelmente devidos às diferentes origens e composições de vinhaça, bem como reatores e parâmetros operacionais. Em geral, essas pesquisas requerem meses de acompanhamento, tendo em vista a lentidão do processo de partida e adaptação da digestão anaeróbia.

Tabela 8: Produções específicas de metano para vinhaça de cana-de-açúcar no Brasil

Local	V (m <sup>3</sup> )	T (°C)	DQO (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	OLR (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .d)	ME (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /DQO <sub>al</sub> )	Fonte
PAISA	11	28-33	31	6,4	0,22	(A)
PAISA	11	-	15	18,3	0,28	(B)
Usina São João	1500	-	22	22	-	(C)
Usina São Martinho	75	55-57	32	26,5	0,22	(D)
Usina São Martinho	5000	55	25	5,4	0,13	(E)
Usina Ester	15000	38	20-60	1,7-5	>0,2	(E)
Exp. UASB	0,045	35	2-22	0,2-7,5	0,09-0,14	(F)
Exp. UASB	0,0215	35	2-29	0,2-11,5	0,07-0,15	(F)
Exp. UASB	0,01	55	35,2	15-25	0,01-0,14	(G)
Exp. UASB II	0,003	55	35,2	15-25	0,02-0,19	(G)

Fontes: (A) Craveiro, Soares e Schmidell (1987); (B) Costa, et al. (1987); (C) Driessen, Tielbaard e Vereijken, (1994); (D) Souza, Fuzaro e Polegato, (1992); (E) Poveda (2014); (F) Barros, Duda e Oliveira (2016); (G) Ferraz Júnior et al. (2016).

Em média, são produzidos 0,16 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> por kg de demanda química de oxigênio carregada no reator anaeróbio, cerca de 45% do valor de conversão teórica (0,35 m<sup>3</sup>/kgO<sub>2</sub>). É perceptível também que a produção de metano em estudos mais recentes (século XXI) é menor que anteriormente reportados, provavelmente devido ao amadurecimento da tecnologia e de técnicas de medição. Nota-se também que o uso das faixas termofílicas de temperatura pode reduzir significativamente o tempo de retenção hidráulico e contribuir com a produtividade dos sistemas. Além disso, pode-se minimizar ou eliminar a necessidade de aquecimento dos reatores aproveitando-se a alta temperatura da vinhaça após a destilação (60-90°C). No entanto, sistemas auxiliares de aquecimento podem ser necessários para manter as condições de operação. Por outro lado, faixas menores de temperatura necessitam de resfriamento para atingir as condições de operação desejadas. Assim, estudos de viabilidade econômica e operação precisam ser desenvolvidos para as condições observadas em cada destilaria.

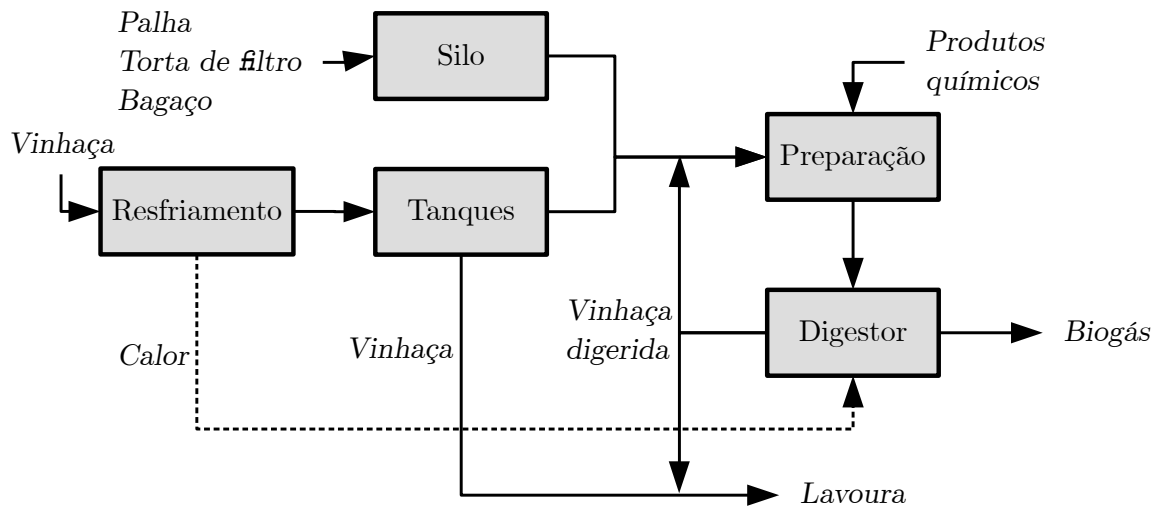
De forma geral, a vinhaça tem um grande potencial de produção de metano devido a sua alta concentração de DQO. No entanto, isso pode ser reduzido devido a sua concentração natural de sulfatos, a falta de balanço de nutrientes (C/N/P) e baixo pH. Algumas possíveis alternativas incluem o uso de insumos químicos, a codigestão de materiais orgânicos e o uso

de reciclo do efluente para neutralização (SAWATDEENARUNAT et al., 2016).

Geralmente a partida dos reatores demanda meses de condicionamento até atingir estabilidade e alto rendimento, o que prejudica a disponibilidade desses equipamentos. Esse período pode ser reduzido com uso de inóculos de estações de tratamento de esgoto e mantendo condições estáveis de alimentação dos reatores (CHERNICHARO, 2007). Assim, devido às possíveis instabilidades na produção de etanol, como exemplificado na Figura 3 (Seção 2.2, p. 29), e à sazonalidade da colheita da cana-de-açúcar, pode ser necessário manter constantes reservas de material orgânico. No entanto, ressalta-se que a armazenagem pode afetar nas características da vinhaça e, conseqüentemente, produção de biogás. Além da vinhaça, pura ou diluída, é possível utilizar outros rejeitos do setor sucroenergético, como a torta de filtro, palha e bagaço. No entanto, devem ser observadas limitações dos tipos de reatores utilizados, bem como a menor degradabilidade natural desses materiais (JANKE et al., 2015).

Um esquema genérico de planta de tratamento de vinhaça é apresentado na Figura 14. Uma vez produzida, a vinhaça é resfriada - aproveitando, ou não, o calor para aquecimento indireto dos reatores - e direcionada para tanques de retenção. Então ela é misturada com nutrientes e substâncias para a correção de pH, além do efluente dos digestores para auxiliar na alcalinização (BARRERA et al., 2014). Outra possibilidade é a mistura com palha, torta de filtro e/ou bagaço, os quais são mantidos armazenados em silos e pré-processados para melhorar sua degradação anaeróbia. Os materiais orgânicos são então digeridos nos reatores anaeróbios, que podem ser de diferentes tipos, sendo separado o efluente tratado do biogás. A biomassa bacteriana presente na vinhaça digerida é retirada para ser recirculada no reator ou destinada para tanques de fertirrigação, enquanto a vinhaça tratada é destinada às lavouras de cana-de-açúcar. Por outro lado, o biogás é parcialmente purificado, retirando o  $H_2S$  e água para evitar corrosão, comprimido e armazenado. Por fim o biogás é enviado ao seu destino final, que pode ser um sistema de aproveitamento energético, a purificação, ou a queima em flares. Atualmente no Brasil, relatam-se apenas três plantas de biogás a partir de vinhaça em operação ou construção, que são detalhadas na Tabela 9. Tendo em vista que atualmente (março de 2018) 286 usinas estão em operação no país (ANP, 2018), essa tecnologia ainda não é representativa no cenário sucroenergético (1%). Nota-se também que o principal uso do biogás atualmente é voltado para geração de eletricidade.

Figura 14: Esquema simplificado de um sistema anaeróbio de tratamento de vinhaça



Fonte: adaptado de Souza, Fuzaro e Polegato (1992); Vlissidis e Zouboulis (1993)

Tabela 9: Características gerais das plantas de biogás a partir de vinhaça no Brasil

Localização	Produção média de biogás (Nm <sup>3</sup> /d)	Mínima e máxima produção (Nm <sup>3</sup> /d)	Uso final	Status
Tamboara – PR	4.000	2.501-8.500	Eletricidade	Médio porte em operação
Pradópolis – SP	10.000	8.501-12.500	Cogeração	Médio porte em operação
Cosmópolis – SP	60.960 (12.700*)	12.501-85.500	Eletricidade	Grande porte em construção

Fonte: CIBIOGÁS (2015) ; \* Produção média segundo Elaiuy (2016)

## 2.6. Sistemas de purificação para o biogás de vinhaça

### 2.6.1. Remoção de contaminantes

A presença de contaminantes como o sulfeto de hidrogênio e vapor d' água, os quais podem formar ácido sulfúrico e danificar equipamentos, torna essencial a purificação do

biogás para seu uso e manuseio. No caso da vinhaça, devido a sua alta concentração de sulfato, a concentração de H<sub>2</sub>S no biogás produzido é superior à provinda de outras fontes e ao limite para o produto comercialmente regulado no Brasil, o biometano, como pode ser observado na Tabela 10. Nota-se também que o biogás de vinhaça não apresenta quantidades significativas de outros contaminantes como siloxanas, amônia, ar, entre outros. A fim de evitar problemas na operação dos equipamentos, concentrações limite de 100-500 mg/Nm<sup>3</sup> para H<sub>2</sub>S são recomendadas em plantas de potência (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

*Tabela 10: Concentrações médias de H<sub>2</sub>S no biogás*

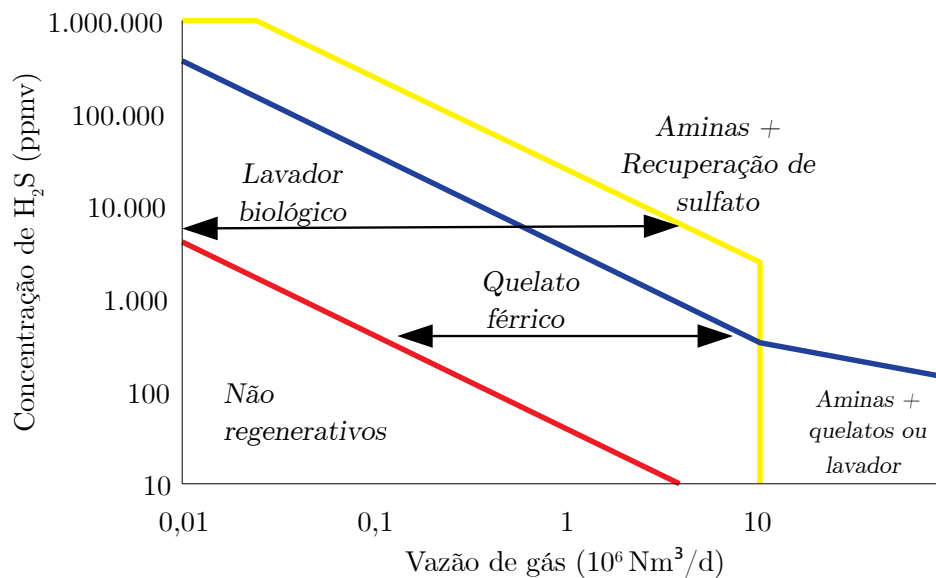
Parâmetro	Unidade	Origem			Biometano (ANP 8/2015)
		Aterro sanitário	Digestor anaeróbio	Vinhaça	
CH <sub>4</sub>	%mol	30-60	50-80	55-65	>96,5
CO <sub>2</sub>	%mol	15-60	15-50	45-35	<3
N <sub>2</sub>	%mol	0-50	0-5	~0	-
O <sub>2</sub>	%mol	0-10	0-1	~0	<0,5
H <sub>2</sub> S	mg/m <sup>3</sup>	0-1000	100-10000	10000-45000	<10
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>	0-5	0-100	-	<10
Total Cl	mg/m <sup>3</sup>	0-800	0-100	*	-
Total F	mg/m <sup>3</sup>	0-800	0-100	*	-
Total S	mg/m <sup>3</sup>	*	*	950-42500	<70
Siloxanas	mg/m <sup>3</sup>	0-50	*	*	-

*Fontes: Leme e Seabra (2016) Petersson e Wellinger (2009)*

As tecnologias de dessulfurização são classificadas pela natureza dos processos, bioquímico e físico-químico, e pela qualidade de remoção, fina e grossa. Além disso, a escolha do sistema adequado de tratamento depende principalmente da concentração de H<sub>2</sub>S, a vazão estimada de biogás e resíduos tolerados (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Na Figura 15 é ilustrado o intervalo de aplicação de certas tecnologias de remoção de H<sub>2</sub>S. Em geral, para sistemas com concentração e produção como os de vinhaça de biogás (>950 mgS/m<sup>3</sup> e 50-20.000 kgS/dia) é recomendado o uso de sistemas de lavagem bioquímica ou quelatos férricos. De forma geral, pode-se indicar para o tratamento do biogás de vinhaça os processos de absorção físico/química e de tratamento bioquímico. Outros processos, como mostrado na Tabela 11, possuem alguma contraindicação para aplicações com alta vazão e concentração de

contaminantes, tais como limites e/ou custos operacionais.

Figura 15: Diagrama de seleção para algumas tecnologias comerciais de dessulfurização



Fonte: adaptado de SHELL (2018)

Tabela 11: Resumo de observações sobre tecnologias contraindicadas

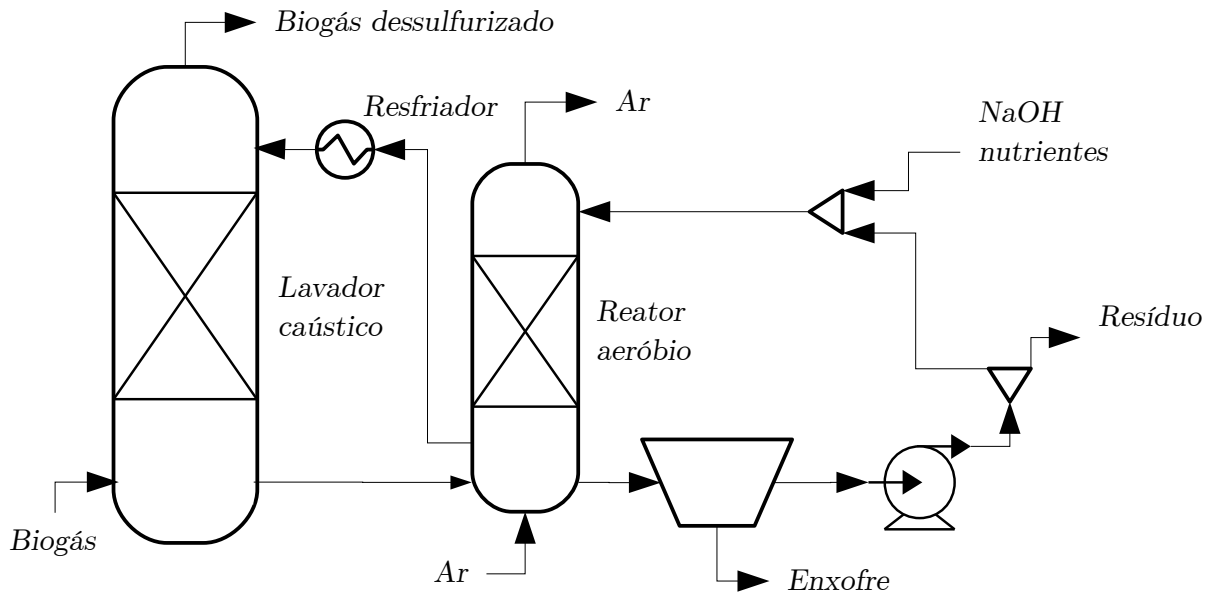
Tecnologia	Ponto negativo ou contraindicação
Carvão ativado	Regeneração periódica a temperaturas >450°C
Oxidação direta	Pré aquecimento de biogás/ar a 100°C
Precipitação de sulfeto	Material não regenerativo. Altos custos operacionais
Adsorção em materiais férricos	Indicado para concentrações entre 150-7500 mg/Nm <sup>3</sup>
União com zinco	Indicado para baixas concentrações de H <sub>2</sub> S
Surfactantes	Indicado para baixas vazões de gás

Fonte: Deublein e Steinhauser (2011)

Na lavagem bioquímica, que é esquematicamente mostrada na Figura 16, o biogás entra em contato com uma solução de água e hidróxido de sódio (20% NaOH) que seletivamente absorve o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Então, a solução rica em enxofre é oxidada por uma cultura de bactérias aeróbias em outra coluna, na qual há adição de ar e remoção do enxofre precipitado. Assim, a solução retorna para a coluna principal, sendo resfriada e renovada se necessário, enquanto o biogás dessulfurizado pode atingir baixas concentrações de H<sub>2</sub>S (50-100 ppmv) dependendo das suas

condições iniciais (FNR, 2010). O uso de bactérias nesse processo reduz o consumo de insumos químicos, mas necessita de um rigoroso controle das condições bacterianas.

Figura 16: Esquema de um lavador biológico simples



Fonte: adaptado de SHELL (2018)

Na dessulfurização por quelatos férricos o meio absorvedor é uma solução de íons férricos ligados a um agente quelante orgânico, que previne a formação de sulfato de ferro ou hidróxido de ferro. Quando o gás contaminado é absorvido pela solução na primeira coluna, o sulfeto de hidrogênio reage com os íons férricos formando enxofre e íons ferrosos, como mostrado na Reação 1. Então, a solução rica em enxofre é regenerada com a adição de oxigênio em uma segunda coluna, de acordo com a Reação 2. Além disso, pode ser necessário a adição de água e novos quelatos férricos. Por fim, o enxofre é separado da solução que é reenviada para a primeira coluna, concluindo o processo.



Tendo em vista a variabilidade da digestão anaeróbia, é comum utilizar sistemas superdimensionados para suportar picos de produção de até 50% acima da vazão média (FNR, 2010). Além disso, é comum o uso de combinações de tecnologias de diferentes qualidades de remoção para atingir elevados padrões de pureza, como os necessários para a produção de biometano. Por exemplo, algumas tecnologias de separação de  $\text{CO}_2$  também são capazes de

remover  $H_2S$ , tais como lavagem com água sob pressão (*Water scrubbing*) e adsorção com modulação de pressão (*PSA*), mas é recomendável uma limpeza grosseira de enxofre para minimizar possíveis danos nesses equipamentos decorrentes da formação de ácido sulfúrico.

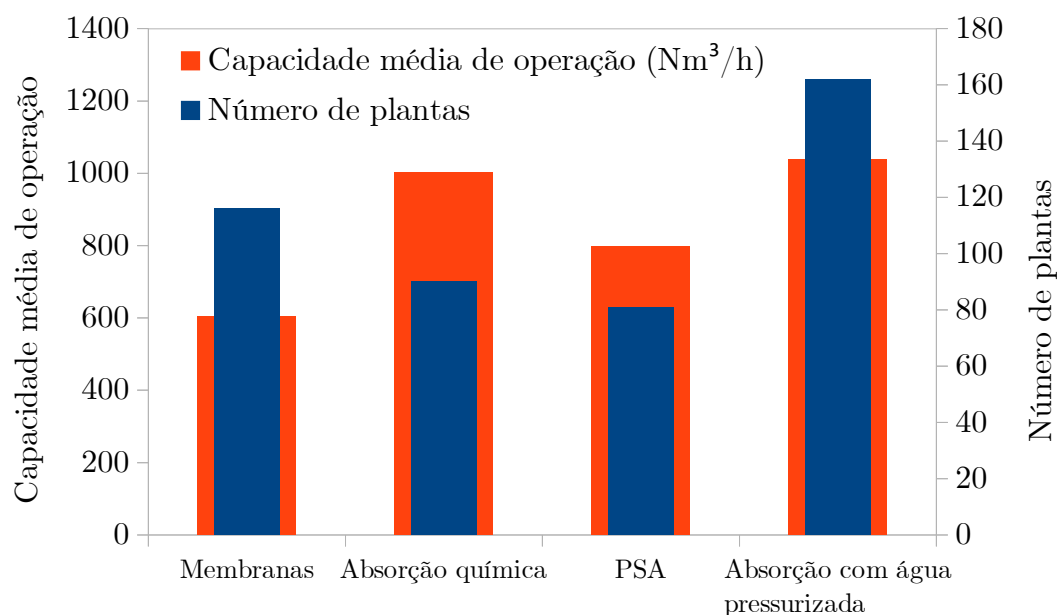
Para atingir a qualidade de biometano, padrão regulado pela ANP, o vapor d'água presente no biogás precisa ter uma temperatura de orvalho menor que  $-45^{\circ}C$ . A remoção de água do biogás pode ser realizada por três diferentes processos: compressão com resfriamento, adsorção e absorção (BEIL; BEYRICH, 2013). Como a concentração de vapor d'água máxima se torna menor com maiores pressões e menores temperaturas, o uso da compressão e resfriamento força a água presente no biogás a se condensar. Assim, água condensada pode ser separada do biogás por meio de purgadores na tubulação. No caso da adsorção, o vapor d'água é separado em um meio adsorvedor (e.g. sílica, óxido de alumínio, óxido de magnésio, carvão ativado ou zeólitos) que pode ser regenerado a altas temperaturas e/ou baixas pressões. Por fim, a absorção pode utilizar uma solução de glicol (e.g. etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol) ou sais higroscópicos a fim de capturar moléculas de água do biogás. Nesse caso, a solução de glicol pode ser regenerada por calor, enquanto os sais geralmente não são regeneráveis. Ressalta-se que a escolha da tecnologia de secagem pode ser influenciada pelo processo de remoção de  $CO_2$  utilizado (LEME; SEABRA, 2017).

### 2.6.2. Remoção de $CO_2$

O biogás de vinhaça possui consideráveis concentrações de  $CO_2$  (45-35% molar) o que diminui seu poder calorífico e qualidade como combustível. Dessa forma, processos de remoção de  $CO_2$  podem ser empregados para adequar sua composição à qualidade de gás natural. Esse biogás purificado, chamado de biometano, é uma alternativa ao gás natural que pode ser utilizado para satisfazer demandas térmicas e mecânicas. Na Figura 17 são mostradas estatísticas sobre o uso das tecnologias de remoção de  $CO_2$  utilizadas em plantas de biogás (IEA BIOENERGY TASK 37, 2016). Nota-se que as tecnologias mais utilizadas são as membranas, para vazões volumétricas menores, e a absorção com água sob pressão (*WS*), para o caso contrário. Outras alternativas são a absorção química (aminas) e a adsorção com modulação de pressão (*PSA*). Segundo o mesmo levantamento, existem quatro unidades de remoção de  $CO_2$  no Brasil (Tabela 12). Assim, nota-se que as instalações brasileiras são poucas e utilizam principalmente os processos de absorção por água e adsorção.



Figura 17: Distribuição das tecnologias de remoção de CO<sub>2</sub> para plantas de biogás



Fonte: IEA Bioenergy Task 37 (2016)

Tabela 12: Unidades de remoção de CO<sub>2</sub> instaladas no Brasil

Localidade	Tecnologia	Capacidade (Nm <sup>3</sup> /h)	Operando desde
Marechal Cândido Rondon, PR	WS	50	2009
Montenegro, RS	PSA	500	2012
Santa Helena, PR	PSA	42	2013
São Pedro da Aldeia, RJ	WS	1200	2016

Fonte: IEA Bioenergy Task 37 (2016)

Na absorção com água sob pressão o biogás dessulfurizado é pressurizado (10-12 bar) e exposto a uma corrente de água, a qual absorve o CO<sub>2</sub> e é renovada em uma segunda torre para ser recirculada no sistema. Essa tecnologia seletivamente separa o CO<sub>2</sub> por meio da diferença de solubilidade dos componentes do biogás. O processo consome energia na compressão do biogás, bombeamento de água e, quando presente, na ventilação de ar para regeneração. A pureza do CH<sub>4</sub> pode variar de 80-99 % dependendo da concentração de ar (N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>), o qual não é possível separar nesse processo. As perdas teóricas de metano variam de 3-5% dependendo das condições de operação (SUN et al., 2015).

Por outro lado, a adsorção por modulação de pressão (PSA) funciona com base no comportamento de misturas de gases em alta pressão em contato com superfícies sólidas

específicas - geralmente carvão ativado ou zeólitos (BEIL; BEYRICH, 2013). No caso do biogás, o processo consiste em escoar o fluido comprimido e resfriado em uma torre adsorvedora que reterá principalmente os contaminantes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ), tendo em vista a diferença de tamanho em comparação com o metano. Quando o material satura de contaminantes, o fluxo de biogás é trocado para outra coluna, enquanto o biogás residual da primeira coluna é enviado para uma terceira coluna sob vácuo. Depois disso, a primeira torre é descarregada com ar e evacuada a pressões de 50-100 mbar para recomençar o processo, que geralmente alterna entre 4 colunas para manter um processo contínuo de purificação. Como resultado final, a pureza do metano pode variar entre 96-98%, com perdas entre 2-4% de  $\text{CH}_4$  (SUN et al., 2015).

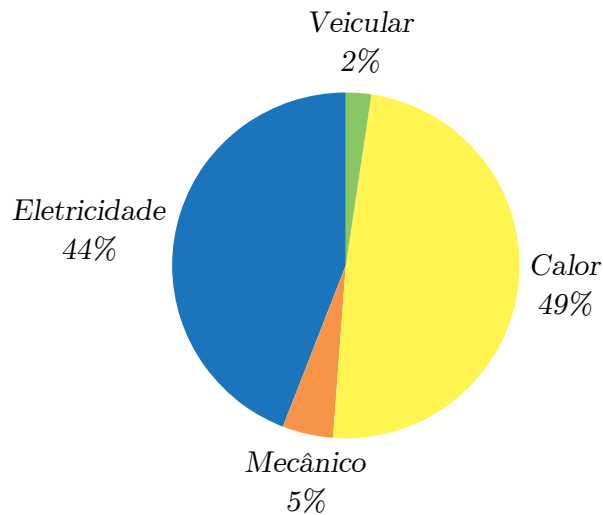
Em geral, a escolha do sistema de remoção de  $\text{CO}_2$  depende da relação entre os consumos diretos e indiretos ligados à purificação com as perdas de metano e possíveis impactos ambientais. Além disso, são pontos relevantes a disponibilidade da tecnologia e o baixo custo de implantação, bem como reduzidas perdas de carga no escoamento do biogás (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

## **2.7. Sistemas energéticos de uso do biogás**

### *2.7.1. Cogeração: eletricidade e calor*

A forma mais simples de aproveitar o potencial do biogás é utilizando-o para a suprir demandas térmicas. Esse combustível pode substituir o gás de cozinha para consumo domiciliar, aquecer os reatores anaeróbios, bem como alimentar processos de secagem e aquecimento. No entanto, tendo em vista que a energia gerada é subaproveitada nessas configurações, torna-se interessante a cogeração de eletricidade e calor, a qual é capaz de atingir altas eficiências energéticas. No Brasil, o biogás geralmente é destinado para produção de potência ou para suprimir demandas térmicas, tal como pode ser observado na Figura 18. A maioria dos sistemas de cogeração emprega um motor de combustão interna e um sistema de aquecimento de água, sendo raras outras instalações envolvendo turbinas a gás (micro), motores Stirling ou células a combustível. Na Europa, estima-se que motores de ciclo Diesel e Otto sejam igualmente utilizados nas plantas de biogás e juntos são as tecnologias mais utilizadas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011), sendo mais comum o uso de motores a ciclo Otto em instalações mais recentes.

Figura 18: Uso final do biogás nas plantas em operação ou construção no Brasil



Fonte: CIBiogás (2015)

### 2.7.2. Injeção na rede de gás natural

A injeção de biogás purificado na rede de gás natural é uma alternativa para solucionar problemas entre produção, armazenagem e consumo. A mistura controlada com gás natural proporciona um aumento na oferta desse combustível, além de evitar perdas e custos associados ao uso local do biogás. Para ser adicionado ao gás natural, o biogás precisa ser purificado e ajustado ao padrão de qualidade (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011), o que envolve características como a pressão, densidade, total de enxofre, oxigênio, umidade e índice de Wobbe. Esses parâmetros influenciam em características importantes como o poder calorífico e o número de metano, os quais determinam, respectivamente, a energia gerada na combustão e capacidade de autoignição. Em casos de discrepâncias, dependendo das condições originais do biogás, esses valores podem ser corrigidos com a injeção de ar ou GLP. Outros processos necessários antes da injeção são a odorização e pressurização do biogás. Como adicionar odorantes é um processo custoso, normalmente este só é feito em plantas de grande porte; enquanto em instalações menores é preferível odorizar em excesso o gás natural na fonte de distribuição. Além disso, alguns processos de purificação já incluem um estágio de compressão, o que descarta a necessidade de pressurização para a injeção.

### 2.7.3. Uso como combustível veicular

Outra possibilidade para o biogás é seu uso para substituir combustíveis fósseis no

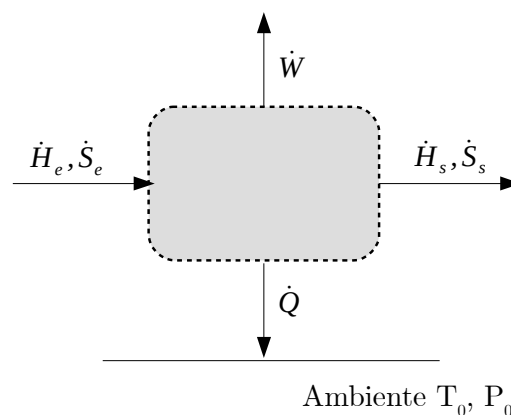
setor de transporte, reduzindo o consumo desses recursos não renováveis. Em geral, o poder calorífico da mistura ar e biogás é 15 % menor que uma mistura utilizando gasolina, o que representa uma menor potência gerada sob mesmas taxas de compressão. No entanto, como o biogás possui uma maior resistência à autoignição, é possível utilizar taxas de compressão maiores e, portanto, compensar a eficiência em motores dedicados a biogás. Uma das principais desvantagens do uso de biogás (ou gás natural) é a necessidade de um tanque de alta pressão (200-250 bar) para o armazenamento, que geralmente é 5 vezes maior que um tanque de gasolina.

## 2.8. Análise termodinâmica

### 2.8.1. Exergia

A determinação de limites ideais de transformação é de comum interesse na análise e modelagem de processos industriais. Assim, para um volume de controle como o exemplificado na Figura 19, pode-se determinar o trabalho reversível associado a uma mudança de estado por meio da combinação da primeira (Equação 15) e segunda lei da Termodinâmica (Equação 16). Desprezando variações de energia cinética e potencial, assumindo que todos os processos são reversíveis, regime permanente e que as únicas interações do volume de controle são com o ambiente ( $T_0$ ,  $P_0$  e  $\mu_0$ ), pode-se determinar o trabalho reversível pela Equação 17.

Figura 19: Volume de controle com uma entrada e saída



Fonte: Própria

$$\frac{d\dot{E}}{dt} = \dot{Q}_{\text{rev}} - \dot{W}_{\text{rev}} + \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s \quad (15)$$

$$\frac{d\dot{S}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{rev}}{T_0} + \dot{m}_e s_e - \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{ger} \quad (16)$$

$$\dot{W}_{rev} = \dot{m} [h_e - h_s - T_0 (s_e - s_s)] \quad (17)$$

Define-se a exergia física de uma substância como o trabalho reversível associado à mudança do estado inicial ao equilíbrio físico com o ambiente, envolvendo apenas interações mecânicas e térmicas (KOTAS, 2013). Dessa forma, pode-se calcular a exergia física de um fluxo modificando a Equação 17 para o estado final igual ao ambiente ( $T_0=25\text{ °C}$  e  $P_0=1\text{ atm}$ ), como mostrado na Equação 18. Além disso, pode-se generalizar a análise para determinar o balanço de exergia de um volume de controle qualquer como escrito na Equação 19.

$$b_i = h_i - h_0 - T_0 (s_i - s_0) \quad (18)$$

$$\frac{d\dot{B}}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{ef} + \sum_e \dot{m}_e b_e - \sum_s \dot{m}_s b_s - T_0 \dot{S}_{ger} \quad (19)$$

Onde,

- $\frac{d\dot{B}}{dt}$  é a taxa de exergia no volume de controle.
- $\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j$  é a soma das taxas de exergia das trocas de calor.
- $\dot{W}_{ef}$  é a taxa de trabalho realizado pelo volume de controle.
- $T_0 \dot{S}_{ger}$  é a taxa de exergia destruída associada à geração de entropia.

Além da parcela física, a exergia específica de uma substância é constituída pelas componentes potencial, cinética e química, como descrito na Equação 20. Como as energias cinética e potencial podem ser convertidas totalmente em trabalho elas são iguais às respectivas exergias, como descrito nas Equações 21 e 22.

$$b = b_{cinética} + b_{potencial} + b_{física} + b_{química} \quad (20)$$

$$b_{cinética} = \frac{v^2}{2} \quad (21)$$

$$b_{potencial} = gz \quad (22)$$

A fim de definir a exergia química é interessante introduzir o conceito de estado de referência restrito. Esse termo refere-se ao estado de equilíbrio mecânico e térmico da substância analisada com o ambiente, isto é, o estado no qual ela está a  $T_0$ ,  $P_0$  e as energias cinética e potencial são nulas. A exergia química é definida como o máximo trabalho possível de ser realizado do estado de referência restrito ao estado de equilíbrio químico com o

ambiente. Para substâncias presentes no ambiente, a exergia química é determinada a partir das composições médias para a atmosfera, crosta terrestre e mar (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988). Para os demais casos, como mostrado na Equação 24, pode-se determinar a exergia química pelo máximo trabalho realizado por uma reação com co-reagentes e produtos de exergias químicas conhecidas. Já para uma mistura ideal de 'n' substâncias puras ( $y_n=1$ ), a exergia química específica ( $b_c$ ) pode ser determinadas pela Equação 23.

$$b_{mistura} = \sum_n b_{c,n} x_n + R T_o \sum_n x_n \ln x_n \quad (23)$$

Sendo,

$$b_c = -\Delta G_o - \sum_i \nu_i b_{c,i} \Big|_{\text{coreagentes}} - \sum_j \nu_j b_{c,j} \Big|_{\text{produtos}} \quad (24)$$

$$\Delta G_o = \sum_j \nu_j g_j - \sum_k \nu_k g_k \quad (25)$$

Tendo em vista que a determinação da exergia química pelas Equações 24 e 23 pode ser de difícil avaliação, diferentes correlações e metodologias são propostas para determinar  $b_c$  utilizando diferentes parâmetros. Por exemplo, a exergia química pode ser relacionada com o poder calorífico inferior para combustíveis comuns por um fator  $\phi$ , como mostrado na Equação 26 (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988).

$$b_c = \phi PCI \quad (26)$$

## 3. MÉTODO E MODELAGEM

### 3.1. Considerações gerais

Neste trabalho desenvolveu-se uma modelagem termodinâmica para os processos biológicos, químicos e térmicos capaz de analisar o potencial de geração de trabalho descartado e/ou aproveitável. Para se determinar o potencial útil da vinhaça é necessário avaliar sua composição e suas propriedades termodinâmicas. Tendo em vista que informações detalhadas dessa natureza são escassas, algumas considerações foram feitas para estimar a exergia física e química desse efluente. A principal consideração feita nessa etapa, descrita em detalhe na Seção 3.2.1 (p.64), foi uma composição representativa – baseada no ADM1 (BATSTONE et al., 2002b) e dados das pesquisas de Barrera et al. (2015) – com sua concentração atrelada à demanda química de oxigênio (DQO) do efluente. Por meio disso correlacionou-se a exergia química e física da vinhaça a esse parâmetro experimental, como será discutido na Seção 3.2.3 e 3.2.2 (p.71 e 68), respectivamente.

A modelagem desenvolvida neste trabalho utilizou o software Aspen Plus (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2014) para simular os processos envolvidos e determinar as propriedades termodinâmicas das substâncias conhecidas. Os modelos utilizados foram o NRTL (*Non-Random Two Liquid*), usado na maioria do modelo, e o ELECNRTL (*Electrolyte NRTL*), exclusivamente no processo de dessulfurização. O modelo NRTL produz boas correspondências para soluções água-açúcar em baixas concentrações (até 60% em massa) (DIAS, 2011), as quais são semelhantes ao objeto de estudo deste trabalho. A digestão anaeróbica foi modelada em detalhe por meio do ADM1 (*Anaerobic Digestion Model N°1*) (BATSTONE et al., 2002b) desenvolvido pela IWA (*International Water Association*), incluindo reações referentes a sulfetogênese e parâmetros experimentais calibrados para a vinhaça (BARRERA et al., 2015). Devido à complexidade do problema abordado, diferentes considerações foram utilizadas e serão apresentadas na Seção 3.3 (p.75) em detalhe. Esse modelo foi desenvolvido em Matlab (THE MATHWORKS INC., 2015) e, via Excel (MICROSOFT CORPORATION, 2010), conectado com o Aspen Plus por meio da ferramenta *USER2*. Essa conexão, descrita na Seção 3.4.4 (p.89), permite unir os benefícios de ambos os softwares na resolução de problemas complexos (FONTALVO ALZATE, 2014; NGUYEN,

2014).

### *3.1.1. Sobre as reações eletroquímicas*

O processo de produção de açúcar, etanol e biogás envolve reações eletroquímicas em diferentes etapas, tais como o preparo do caldo, a fermentação, a digestão anaeróbica e a dessulfurização. No entanto, a introdução de modelos eletrolíticos aumenta consideravelmente a complexidade dos processos estudados. Dessa forma, optou-se por considerar apenas as reações eletrolíticas de algumas substâncias em dois processos cruciais deste estudo: a digestão anaeróbica e a dessulfurização. No primeiro caso foi considerada a hipótese de equilíbrio químico para as reações envolvendo amônia ( $\text{NH}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) no modelo ADM1 em Matlab (BATSTONE et al., 2002a; ROSEN; JEPPSSON, 2006). Mais detalhes sobre essa abordagem serão comentadas na Seção 3.3 (p.75). Para o segundo caso foi utilizado equilíbrio e cinética química para modelar certas reações presentes no processo de dessulfurização, envolvendo substâncias como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ . Detalhes sobre essas reações e as referentes considerações são apresentadas na Seção 3.4.5 (p.92).

## **3.2. Cálculo das propriedades**

### *3.2.1. Composição representativa da vinhaça*

De forma geral, a vinhaça é considerada uma mistura de água, açúcares, carboidratos não fermentados, bactérias mortas e uma variedade de componentes inorgânicos (ROSILLO-CALLE; BAJAY; ROTMAN, 2000). Como apresentado na Seção 2.2 (p. 32), diferentes estudos objetivaram classificar a composição orgânica da vinhaça detalhadamente; no entanto, devido à natureza variável do efluente, os resultados têm um viés mais qualitativo que quantitativo. Dessa forma, neste trabalho optou-se por representá-la por certas substâncias (ou pseudocomponentes) que possibilitassem a modelagem termodinâmica e da digestão anaeróbia simultaneamente. Assim, a constituição orgânica da vinhaça foi baseada nas substâncias usadas no ADM1 (BATSTONE et al., 2002a) e dados fornecidos por Barrera et al. (2015) [**Simplificação I**], que são mostrados na Tabela 13. Ressalta-se que esses valores correspondem a características de uma vinhaça (de melaço) proveniente de uma destilaria



cubana que possui uma maior DQO comparada às vinhaças brasileiras médias (vide Tabelas 2 e 3 - p. 34 e 35). Assim, para adaptar esses dados para as concentrações usuais no Brasil assumiu-se que a proporção de substâncias orgânicas é constante [**Simplificação II**]. Dessa forma, pode-se estimar a concentração de cada substância orgânica ( $C_i$ ) para qualquer DQO pela Equação 27, como exemplificado na Tabela 13 para uma DQO de 30gO<sub>2</sub>/L (similar a média - Tabela 3). Uma vez que a conversão de kgO<sub>2</sub> para kg de cada substância pode ser estimada, os valores podem ser convertidos para a base mássica ou molar.

*Tabela 13: Componentes orgânicos presentes na vinhaça e suas concentrações*

Substâncias orgânicas	Concentração original (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	Proporção ( $c_i$ ) (%)	Concentração exemplo 30 gO <sub>2</sub> /l (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
Açúcares	33,73	51,8	15,54
Aminoácidos	5,82	8,9	2,67
Ácidos graxos	0,09	0,1	0,03
Ácido acético	1,36	2,1	0,63
Carboidratos	6,91	10,6	3,18
Proteínas	0,09	0,1	0,03
Lipídios	0,14	0,2	0,06
Inerte	16,97	26,1	7,83
Total	65,11	100	29,97

*Fonte: adaptado de Barrera et al. (2015)*

$$C_i = DQO \frac{c_i}{100} \quad (27)$$

Por outro lado, a concentração de substâncias inorgânicas foi estimada pelos valores médios mais recentes apresentados na Tabela 3 (p. 35). Além disso, a concentração de água foi determinada por meio do volume específico e das concentrações das demais substâncias, calculada por meio do software Aspen Plus<sup>®</sup>.

A fim de estimar as propriedades termodinâmicas da mistura chamada de vinhaça, os componentes orgânicos e inorgânicos foram aproximados por substâncias reais ou pseudosubstâncias [**Simplificação III**]. A Tabela 14 resume as considerações feitas na modelagem das substâncias no software Aspen Plus<sup>®</sup>. Proteínas e lipídios foram simplificados

tendo em vista as suas baixas concentrações e semelhanças com aminoácidos e ácidos graxos, respectivamente. Além disso, um aminoácido com composição e propriedades médias foi determinado, tendo como base a distribuição mássica reportada por Waliszewski, Romero e Padio (1997). Ácidos graxos, por simplificação, foram considerados como ácido linoleico por ser a espécie com maior concentração presente no melaço de cana (GUTIERREZ; SILVA, 1993).

*Tabela 14: Correspondência entre substâncias na modelagem em Aspen Plus*

Substância	Modelado como	Substância	Modelado como
Açúcares	Glucose (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	Compósito	Etil cianoacetato (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )
Aminoácidos	Aminoácido médio (C <sub>4,82</sub> H <sub>8,95</sub> O <sub>2,88</sub> N <sub>1,13</sub> S <sub>0,02</sub> )	Nitrogênio amoniaco	Amônia (NH <sub>3</sub> )
Ácidos graxos	Ácido linoleico (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	Fósforo	Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
Carboidratos	Sacarose (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	Potássio	Hidróxido de potássio (KOH)
Proteínas	Aminoácido médio (C <sub>4,82</sub> H <sub>8,95</sub> O <sub>2,88</sub> N <sub>1,13</sub> S <sub>0,02</sub> )	Cálcio	Hidróxido de cálcio (Ca(OH) <sub>2</sub> )
Lipídios	Ácido linoleico (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	Magnésio	Hidróxido de magnésio (Mg(OH) <sub>2</sub> )
Inerte	Lignina (C <sub>7,3</sub> H <sub>13,9</sub> O <sub>1,3</sub> )	Sulfato	Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Biomassa (bacteriana)	Etil cianoacetato (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )	Cloro	Cloreto de potássio (KCl)

*Fonte: Própria*

Substâncias inertes na biodigestão foram modeladas como lignina (WOOLEY; PUTSCHE, 1996), tendo em vista que substâncias fenólicas derivadas da lignina são observadas na vinhaça (PARNAUDEAU et al., 2008) e são consideradas como recalcitrantes na digestão anaeróbica (FUESS; GARCIA, 2015). Biomassa e compósitos foram considerados sólidos e modelados como etil cianoacetato (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), tendo em vista que essa aproximação é comumente utilizada em modelos de digestão anaeróbica (BATSTONE et al., 2002b).

Demais substâncias - como ácidos orgânicos, gases, sais e íons - não foram aproximadas por diferentes substâncias e estão omitidas da Tabela 14. As propriedades do aminoácido médio calculado são mostradas na Tabela 15, utilizando as concentrações reportadas por Waliszewski, Romero e Pardio (1997) e os dados termodinâmicos disponíveis do banco de dados do NIST (NIST, 2018). Aminoácidos, proteínas, biomassa e compósitos foram considerados sólidos nas simulações em Aspen Plus® e modelados segundo o método proposto por Wooley e Putsche (1996).

*Tabela 15: Propriedades do aminoácido médio representativo*

Aminoácido	Fração mássica	Massa específica (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	Calor específico (kJ/kmol-K)	Entalpia de formação (kJ/mol)
Ácido aspártico	0,27	1,66	155,2	-973,3
Serina	0,04	1,54	135,6	-732,7
Ácido glutâmico	0,11	1,46	175,1	-1003,3
Prolina	0,05	-	151,2	-507,6
Glicina	0,05	1,61	95,1	-527,5
Alanina	0,09	1,41	115,2	-560,0
Cisteína	0,01	-	162,3	-534,1
Valina	0,05	1,23	168,5	-628,9
Metionina	0,01	1,34	290,0	-577,5
Isoleucina	0,04	-	188,3	-640,6
Leucina	0,06	1,19	190,6	-646,8
Fenilalanina	0,05	-	213,6	-468,2
Tirosina	0,04	1,46	216,4	-685,6
Triptófano	0,01	-	238,2	-417,6
<b>Média</b>		<b>1,5</b>	<b>161,8</b>	<b>-754,6</b>

*Fonte: NIST (2018); Waliszewski, Romero e Pardio (1997)*

Glicerol, etanol e leveduras não foram considerados na composição da vinhaça, apesar de serem relatados em estudos anteriores (DIAS, 2011). Glicerol possui um papel similar aos

açúcares na digestão anaeróbica, produzindo ácidos orgânicos intermediários e acetato, que são então convertidos em biogás ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) (BATSTONE et al., 2002a). Assim, tendo em vista a falta de um modelo cinético da conversão do glicerol, optou-se por manter apenas açúcares e carboidratos. Etanol e leveduras foram consideradas totalmente separadas da vinhaça nos processos de destilação e centrifugação do vinho, respectivamente.

Em resumo, foram necessárias três grandes simplificações para modelar a vinhaça no contexto sucroenergético brasileiro:

- I. A constituição orgânica da vinhaça foi assumida com base no modelo ADM1 e um exemplo da literatura.
- II. Assumiu-se que a proporção de substâncias orgânicas é constante para diferentes vinhaças.
- III. Os componentes orgânicos e inorgânicos foram aproximados por substâncias reais ou pseudosubstâncias.

Essas simplificações foram necessárias devido à falta de conhecimento sobre a composição detalhada da vinhaça e modelos de digestão anaeróbia específicos para o contexto brasileiro. Tendo em vista o objetivo deste trabalho, as principais incertezas geradas das simplificações propostas são:

- (a) Incertezas na exergia física da vinhaça.
- (b) Incertezas na exergia química da vinhaça.
- (c) Incertezas na composição do biogás gerado e vinhaça tratada.

As incertezas (a) e (b) são consequências diretas das simplificações I e III, as quais determinam a composição da vinhaça dentro do modelo. Já a incerteza (c) existe por causa das diferenças existentes entre vinhaças de diferentes origens, simplificado por II, o que possivelmente impacta nas características do biogás produzido (e estimado pelo ADM1). Assim, a fim de determinar a correspondência dos resultados obtidos com outros modelos e dados experimentais, as Seções 3.2.2, 3.2.3 e 3.3.2 (p. 68, 71 e 81) são dedicadas à discussão e avaliação das incertezas (a), (b) e (c) apresentadas.

### *3.2.2. Estimando a exergia física da vinhaça*

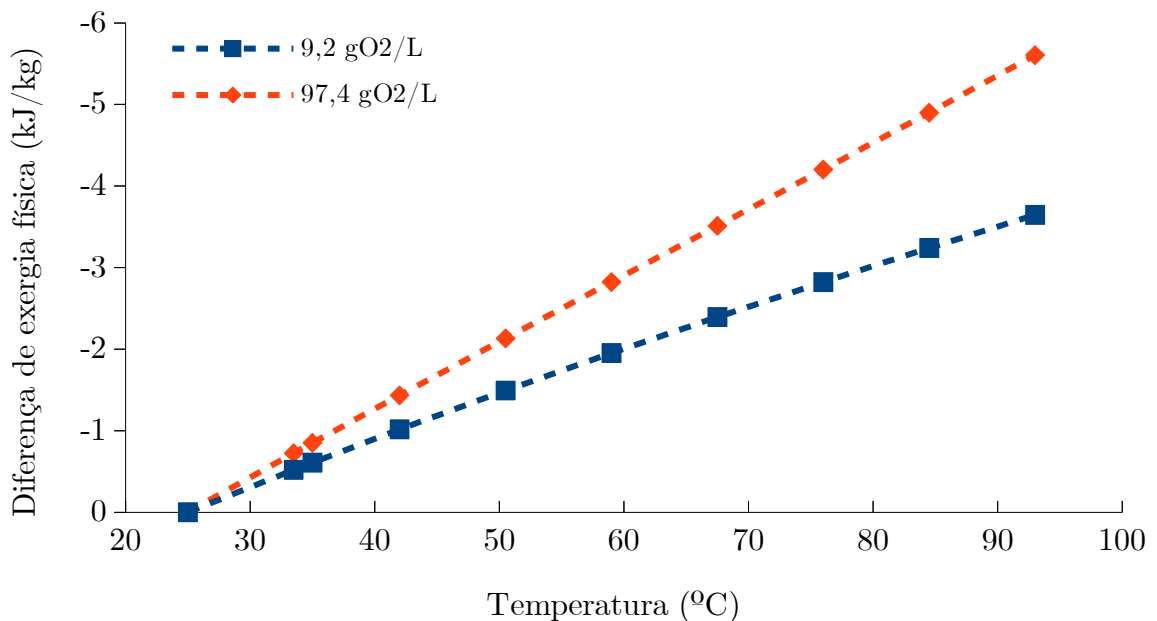
A exergia física da vinhaça, assim como outros fluxos de mistura, será dependente da sua entalpia e entropia específica. Entretanto, essas propriedades não são conhecidas para o efluente estudado, de tal forma que simplificações geralmente são usadas. Uma aproximação

comum é modelar fisicamente a vinhaça como apenas água, tendo em vista que essa é a substância de maior concentração. Outra aproximação é modelar a vinhaça como uma mistura ideal de água e sólidos, calculando propriedades específicas em função do teor percentual de sólidos (Sol) (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018; LARSSON; TENGBERG, 2014). A Equação 28 ilustra essa aproximação para determinar o calor específico ( $c_i$ ).

$$c_{vinhaça} = \frac{100 - Sol}{100} c_{água} + \frac{Sol}{100} c_{sólidos} \quad (28)$$

Neste trabalho a exergia física da vinhaça foi estimada por meio da composição representativa detalhada na Seção 3.2.1 (p.64) e do modelo NRTL (*Non-random two-liquid model*), por meio do software Aspen Plus®. Na Figura 20 é comparada a diferença entre a exergia física da vinhaça, com as concentrações limites de DQO da Tabela 3 (p.35), e a água pura ( $B_{f.vinhaça} - B_{f.água}$ ).

Figura 20: Comparação entre a exergia física da água e da vinhaça



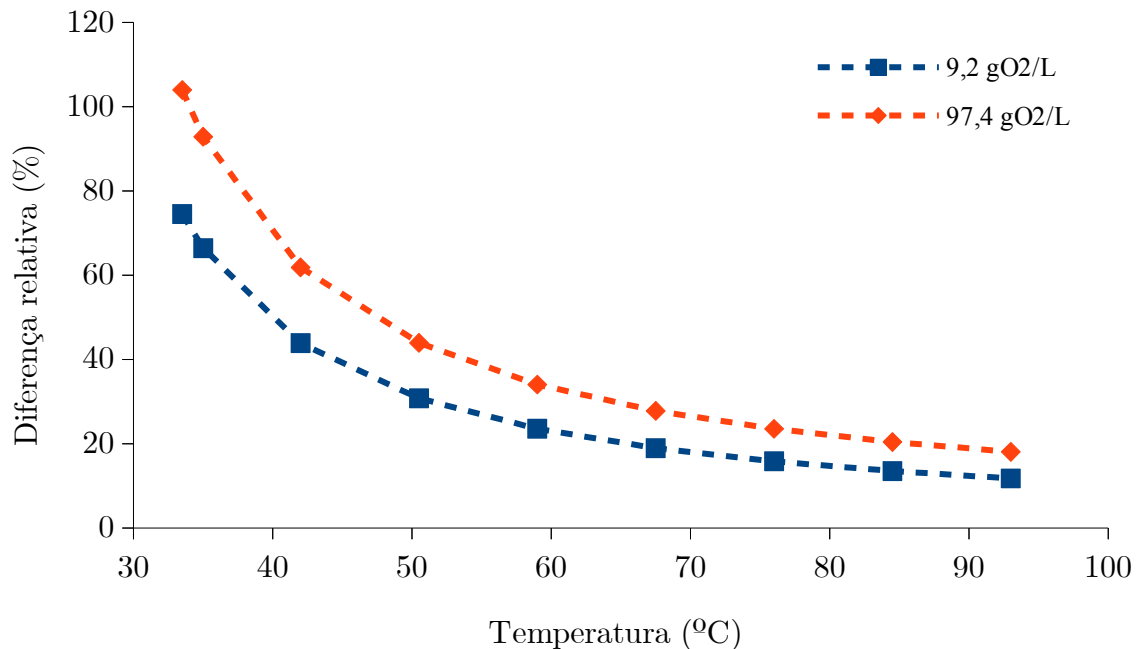
Fonte: Própria

Nota-se que a presença de materiais sólidos reduz a exergia física da vinhaça, no máximo entre 3,5-5,5 kJ/kg, tendo em vista a redução da concentração de água, a qual possui maior exergia física específica. Observa-se que a diferença relativa entre as exergias físicas da água e da vinhaça, Equação 29, são representativas (>10%) para a faixa de temperatura analisada, como mostrado na Figura 21. Nota-se que a diferença relativa é alta apesar do

desvio apresentado na Figura 20 ser menor para baixas temperaturas, pois a exergia física da água também se reduz (denominador da Equação 29). Assim, pode-se inferir que a aproximação física da vinhaça como água pura pode de limitada aplicabilidade.

$$B_r = \frac{|B_{f.vinhaça} - B_{f.água}|}{B_{f.água}} \times 100 \quad (29)$$

Figura 21: Diferença relativa de exergias física entre água e vinhaça



Fonte: Própria

Em relação ao modelo de mistura ideal líquido-sólido, Equação 28, o calor específico ( $c$ ) foi comparado com os valores estimados da composição representativa. Assumiu-se os valores de  $c_{\text{sólidos}} = 1270 \text{ J/kg-K}$ ,  $\text{Sol}_{\text{inferior}} = 1\%$  e  $\text{Sol}_{\text{superior}} = 6\%$  (CORTES-RODRÍGUEZ et al., 2018; LARSSON; TENGBERG, 2014) e considerando  $\rho_{\text{vinhaça}} \approx 1 \text{ kg/L}$ . O calor específico do modelo Aspen Plus® ( $c_{\text{Aspen}}$ ) foi aproximado pela Equação 30. A Figura 22 mostra as diferenças relativas absolutas, Equação 31, observadas entre os dois modelos.

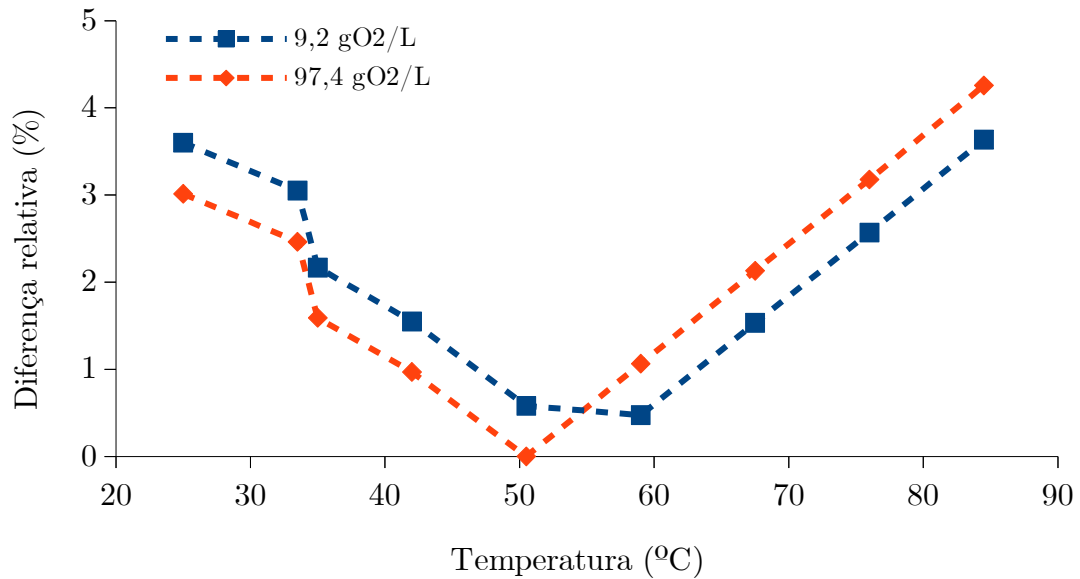
$$c_{\text{liq}} \approx c_p = \left. \frac{\delta h}{\delta T} \right|_{P=\text{cte}} \approx \left. \frac{\Delta h}{\Delta T} \right|_{P=\text{cte}} \quad (30)$$

$$c_r = \frac{|c_{\text{liq-sol}} - c_{\text{Aspen}}|}{c_{\text{liq-sol}}} \times 100 \quad (31)$$

Como pode ser visto na Figura 22, as diferenças relativas entre os dois modelos são pequenas ( $<4,5\%$ ). Assim, tendo em vista as análises realizadas, a determinação da exergia

física por meio da composição representativa e do software Aspen Plus<sup>®</sup> corrobora com a método de mistura ideal líquido-sólido.

Figura 22: Diferença relativa dos calores específicos entre os modelos analisados



Fonte: Própria

### 3.2.3. Estimando a exergia química da vinhaça

Efluentes são misturas líquidas de água com compostos orgânicos, dissolvidos ou suspensos, e inorgânicos derivados de processos industriais. O cálculo da exergia química de efluentes é difícil por se tratar de uma mistura com composição variada e muitas vezes desconhecida. Além disso, a concentração das substâncias presentes nesses efluentes geralmente é baixa, o que leva à falsa ideia que não influenciam no valor da exergia total a ser calculada. Considerar os efluentes apenas como fluxos de água é uma hipótese que subestima o potencial e influência dessas correntes na análise exergética, e consequentemente na econômica e ambiental. Na Tabela 16 exemplifica-se a influência de pequenas concentrações de ácido acético, uma substância orgânica comum em efluentes, na exergia química. Para isso, foi utilizado a Equação 23 e os valores de exergia química molar segundo Szargut, Morris e Steward (1988).

Algumas correlações foram desenvolvidas em decorrência da dificuldade em se determinar a exergia química dos efluentes. A mais utilizada, proposta por Tai, Matsushige e Goda (1986), relaciona a exergia química com o ThOD (Demanda teórica de oxigênio) e

ThOC (Carbono orgânico teórico), que são parâmetros de qualidade dos efluentes. As Equações 32 e 33 representam as relações com ThOD e ThOC, respectivamente.

Tabela 16: Comparação entre a exergia química da mistura de água com o ácido acético

Concentração de ácido acético		Fração mássica		Exergia química molar (kJ/mol)
mol/L	gO <sub>2</sub> /l	Água	Ácido acético	
0	0	1	0	0,9
0,1	6,4	0,998	0,002	2,5
0,2	12,8	0,996	0,004	4,2
0,3	19,2	0,994	0,006	5,8
0,4	25,6	0,993	0,007	7,5
0,5	32	0,991	0,009	9,2

Fonte: Própria

$$b_c\left(\frac{J}{l}\right) = 13,6 \text{ThOD} \left(\frac{\text{mgO}_2}{l}\right) \quad (32)$$

$$b_c\left(\frac{J}{l}\right) = 42,0 \text{ThOC} \left(\frac{\text{mgC}}{l}\right) \quad (33)$$

Para determinar essas relações, Tai, Matsushige e Goda (1986) compararam a exergia química com o ThOD e o TOC de 138 compostos orgânicos. Como ThOD pode ser aproximado com elevada precisão ( $\geq 95\%$ ) pelo valor de demanda química de oxigênio (DQO) medida experimentalmente, geralmente a Equação 34 é utilizada para determinar a exergia química presente no efluente.

$$b_c\left(\frac{J}{l}\right) = 13,6 \text{DQO} \left(\frac{\text{mgO}_2}{l}\right) \quad (34)$$

No entanto, Tai, Matsushige e Goda (1986) adotaram em seus cálculos um referencial ambiental diferente do proposto por Szargut, Morris e Steward (1988), sendo necessário uma adaptação para a conversão das referências. Uma das principais considerações adotadas por Tai, Matsushige e Goda (1986) é utilizar diferentes componentes como substâncias referenciais, dentre elas H<sub>2</sub>O(l, 25 °C); NaNO<sub>3</sub>; NaCl; CaCO<sub>3</sub>; CaSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

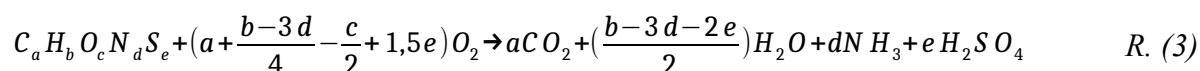
Khosravi, Panjeshahi e Ataei (2013), propõem uma correlação semelhante, Equação 35, para efluentes com componentes de grandes cadeias e com presença de nitrogênio. Para



isso os autores realizaram um estudo semelhante ao de Tai, Matsushige e Goda (1986), mas com outras 131 substâncias. No entanto, Khosravi, Panjeshahi e Ataei (2013) não esclarecem o referencial ambiental utilizado para os cálculos de exergia química.

$$b_c \left( \frac{J}{l} \right) = 13,7 \text{ThOD} \left( \frac{mg}{l} \right) - 116 \quad (35)$$

A demanda teórica de oxigênio (ThOD) pode ser determinada por diferentes reações referenciais, dependendo de quais hipóteses são assumidas. A principal delas é referente à oxidação e estado final das substâncias com nitrogênio. Eddy, et al. (2003) propõe que o nitrogênio presente no efluente deve ser oxidado até a sua forma de nitrato, enquanto Baker, Milke e Mihelcic (1999) propõem a amônia como substância final. Neste trabalho será utilizada a última referência, Reação 3, pois os seus autores apresentam boas correspondências com valores experimentais. A quantidade de demanda teórica de oxigênio para a Reação 3 referencial pode ser calculada pela Equação 36.



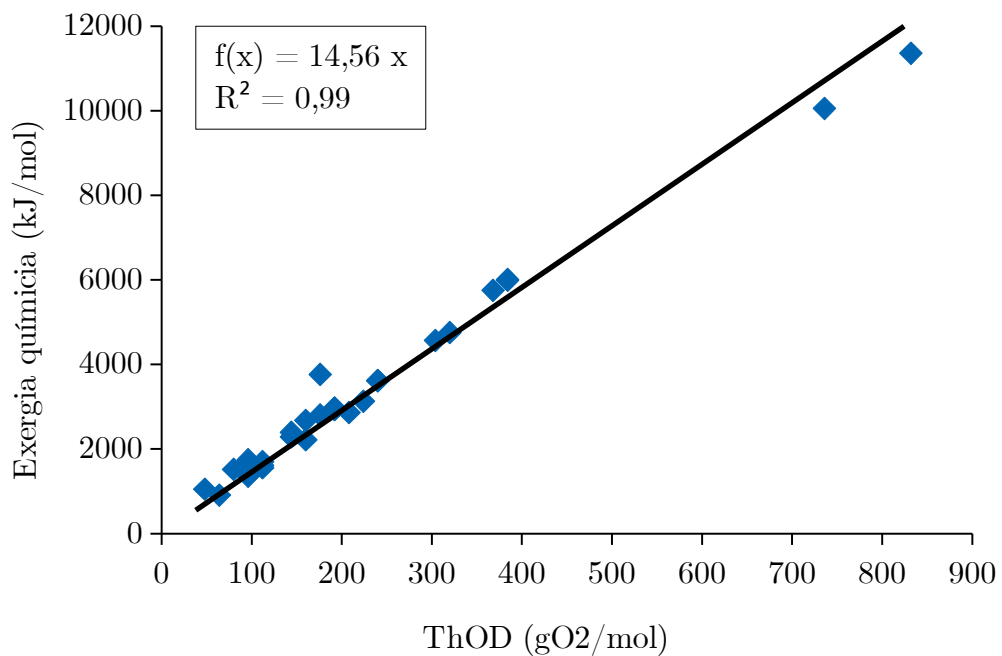
$$\text{ThOD} = \left( a + \frac{b-3d}{4} - \frac{c}{2} + 1,5e \right) M W_{O_2} \quad (36)$$

Tendo em vista que os componentes orgânicos podem não oxidar completamente e substâncias inorgânicas podem interferir durante os testes de DQO, existem certas diferenças entre os valores teóricos e os experimentais da demanda química de oxigênio. Baker, Milke e Mihelcic (1999) compararam os valores obtidos pela Equação 36 com os observados experimentalmente para 565 substâncias orgânicas. Os componentes em maiores quantidades na vinhaça pertencem às categorias com boa correspondência ( $DQO/ThOD \geq 0,92$ ), tais como: álcoois, ácidos carboxílicos, carboidratos, aminoácidos e acetatos. Outras substâncias, também possuem uma boa correlação individual DQO/ThOD, tais como: ácidos saturados e insaturados, ácido lático e ácido maleico. Dessa forma, foi considerado neste trabalho que ThOD e DQO possuem valores muito próximos, ou seja,  $ThOD \approx DQO$ .

As substâncias orgânicas presentes em efluentes podem apresentar variadas composições e incluir outros elementos, como fósforo e halogênios. Nesta pesquisa foi considerado que os componentes orgânicos podem ser descritos como  $C_a H_b O_c N_d S_e$ , pois as substâncias modeladas neste estudo se enquadram nessa categoria. No entanto, a metodologia aqui apresentada pode ser modificada para representar outros efluentes.

Tendo em vista as correlações obtidas por outros autores (KHOSRAVI; PANJESHAHI; ATAEI, 2013; TAI; MATSUSHIGE; GODA, 1986), uma nova equação utilizando o referencial de Szargut, Morris e Steward (1988) foi estudada neste trabalho. Para isso foram calculados os valores de ThOD, por meio da Equação 36, para 32 substâncias orgânicas possivelmente presentes na vinhaça. Além disso, os valores de exergia química foram retirados da literatura (SZARGUT; MORRIS; STEWARD, 1988) ou determinados pela Equação 24 (p. 62). No Apêndice A – Correlação exergia química e demanda orgânica são mostrados os valores e métodos utilizados. Assim, pode-se derivar a Equação 37 da correlação mostrada na Figura 23. A relação obteve uma boa correspondência ( $R = 0,993$ ) entre as duas variáveis. Os erros percentuais dos valores estimados (Equação 38) são em média  $6\pm 7\%$ .

Figura 23: Exergia química x ThOD



Fonte: Própria

$$b_{c,i} \left( \frac{kJ}{mol} \right) = 14,56 \text{ThOD}_i \left( \frac{g}{mol} \right) \quad (37)$$

$$\%B_{r2} = 100 \left| \frac{B_{refer\acute{e}ncia} - B_{estimado}}{B_{refer\acute{e}ncia}} \right| \quad (38)$$

Nota-se que a Equação 37 é semelhante às relações propostas pelos autores anteriores,

pois a diferença entre os referenciais ambientais não é drástica. Na Tabela 17 comparam-se as exergias estimadas pelas três correlações para as substâncias consideradas na análise da Figura 23. Pode-se observar que os métodos antigos apresentam desvios maiores que os da Equação 37 proposta, devido à diferença do ambiente referencial. Assim, a Equação 37 possui uma melhor relação para componentes comumente presentes na vinhaça utilizando o referencial exergético proposto por Szargut, Morris e Steward (1988). A Equação 37, apesar de apresentar desvios representativos, é uma aproximação independente das considerações feitas neste trabalho sobre a composição da vinhaça. Isso é uma característica importante uma vez que há incertezas mais difíceis de se determinar referentes a composição da vinhaça do que com os parâmetros experimentais de concentração de demanda de oxigênio (DQO).

*Tabela 17: Comparação dos métodos para cálculo da exergia química de efluentes*

Correlação	Desvio médio (Eq. 38)
Tai, Matsushige e Goda, (1986) – Eq. 34	$12 \pm 7 \%$
Khosravi, Panjeshahi e Ataei (2013) – Eq. 35	$12 \pm 7 \%$
Este trabalho – Eq. 37	$6 \pm 7 \%$

*Fonte: Própria*

### 3.3. Cálculo da digestão anaeróbica

O modelo utilizado para representar a digestão anaeróbia neste trabalho foi o ADM1 (*Anaerobic digestion model N°1*), que é um modelo genérico desenvolvido pela IWA (*International Water Association*) (BATSTONE et al., 2002a). Além das equações propostas no modelo original, foram incluídos outros 6 processos e 5 substâncias a fim de modelar a sulfetogênese. Os parâmetros e constantes utilizadas na modelagem foram definidas com base no trabalho de Barrera et al. (2015) com a digestão da vinhaça de melaço de cana. Outras constantes complementares foram definidas com base nos valores sugeridos por Batstone, et al. (2002b) e Rosen e Jeppsson (2006). No Apêndice B – Matriz e constantes: ADM1 estão resumidas todas as equações, na forma de matriz de Petersen, e constantes utilizadas neste trabalho, bem como suas referências. Um resumo das principais características do reator modelo é apresentado na Tabela 18. O volume gasoso do reator foi escolhido estimado arbitrariamente, tendo em vista que esse parâmetro era desconhecido e de pouca influência nos resultados.

Tabela 18: Principais parâmetros dos casos estudados com ADM1

Parâmetro	Caso dinâmico	Caso planta em regime permanente
Volume líquido do reator	3,5 l	5000 m <sup>3</sup>
Volume gasoso do reator	0,5 l	500 m <sup>3</sup>
Temperatura de operação	308,15 K	308,15 K
Pressão de operação	1,01 bar	1,03 bar <sup>4</sup>
pH	7,5	7,5

Fonte: Própria

Neste trabalho foram estudados casos de comportamento dinâmico e de regime permanente. O primeiro refere-se à validação do código desenvolvido com os dados publicados por Barrera et al. (2014) dos quais ele se origina. Nessa etapa o modelo é validado para o regime mesofílico (35°C) e certos intervalos de carregamento orgânico (7,66-12 kgO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>) e de sulfatos (SLR = 0,36-1,57 kgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>m<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup>). Já o segundo caso é uma aproximação do modelo para o caso de maior estabilidade do reator, no qual o modelo dinâmico converge resultados para longos períodos de tempo (e.g. t>200 dias). Esse caso trata-se de uma aproximação para um caso ideal de operação, que deve ser adaptado para análises temporais ao longo de uma safra - como será discutido na Seção 4.2.2 (p. 107). Assim, a aproximação de regime permanente foi utilizada para quantificar as incertezas do modelo proposto para o estudo da digestão anaeróbia da vinhaça brasileira, comparando seus resultados com dados publicados na literatura - dentro do limite de validade do modelo. Por fim, o modelo matemático é utilizado para obter o balanço de massa da digestão anaeróbia necessário para a análise exergética de casos base deste trabalho.

O fenômeno da sedimentação das partículas sólidas não está incluído neste modelo, uma vez que o reator foi assumido como perfeitamente misturado. Essa consideração simplifica e compromete a qualidade dos resultados, como será discutido na Seção 3.3.2 (p.81). Além disso, assumiu-se que o pH é mantido fora da faixa de inibição (pH=7,5), dessa forma apenas a inibição não competitiva e de substrato limitante foi modelada (Equação 11 e 12, p. 48). Em resumo, o ADM1 consiste num problema não linear de equações diferenciais, o qual pode ser resolvido com o auxílio de métodos numéricos. Assim optou-se por descrever o problema na forma matricial, como exemplificado na Equação 39, e resolvê-lo com o software Matlab e/ou Scilab - mais especificamente a função '*ode15s*' e/ou '*ode(stiff)*' para

4 - Consideração sob a influência do selo hidráulico (+0,02bar)

equações diferenciais de variação rápida.

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \vdots \\ Z_n \end{bmatrix} = \frac{q_e}{V_{liq}} \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \vdots \\ Z_n \end{bmatrix}_{entra} - \frac{q_{liq}}{V_{liq}} \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \vdots \\ Z_n \end{bmatrix}_{liq} - \frac{q_{gas}}{V_{gas}} \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ \vdots \\ Z_n \end{bmatrix}_{gas} + \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} & \cdots & Z_{1j} \\ Z_{21} & & & Z_{2j} \\ \vdots & & & \vdots \\ Z_{n1} & Z_{n2} & \cdots & Z_{nj} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix} \quad (39)$$

### 3.3.1. Comparação com resultados dinâmicos experimentais

Os resultados obtidos do modelo ADM1 foram comparados com os valores experimentais de Barrera, et al. (2014) para as concentrações relativas de sulfato próximas aos valores médios brasileiros ( $SO_4^{2-}/DQO \approx 0,05$ ), a fim de determinar as incertezas do modelo. As Figuras 24, 25, 26 e 27 mostram as comparações dos resultados obtidos com os dados experimentais para as vazões diárias de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  e DQO da vinhaça efluente, respectivamente. Além disso, as Figuras 27 e 28 mostram os resultados dos fluxos exergéticos para a vinhaça e o biogás. A Tabela 19, adaptada de Barrera et al. (2014), mostra as principais condições do experimento realizado por esses autores. Os resultados, erros relativos e desvios médios para a produção de metano, gás carbônico e sulfeto de hidrogênio, bem como a DQO da vinhaça tratada, constam na Tabela 20.

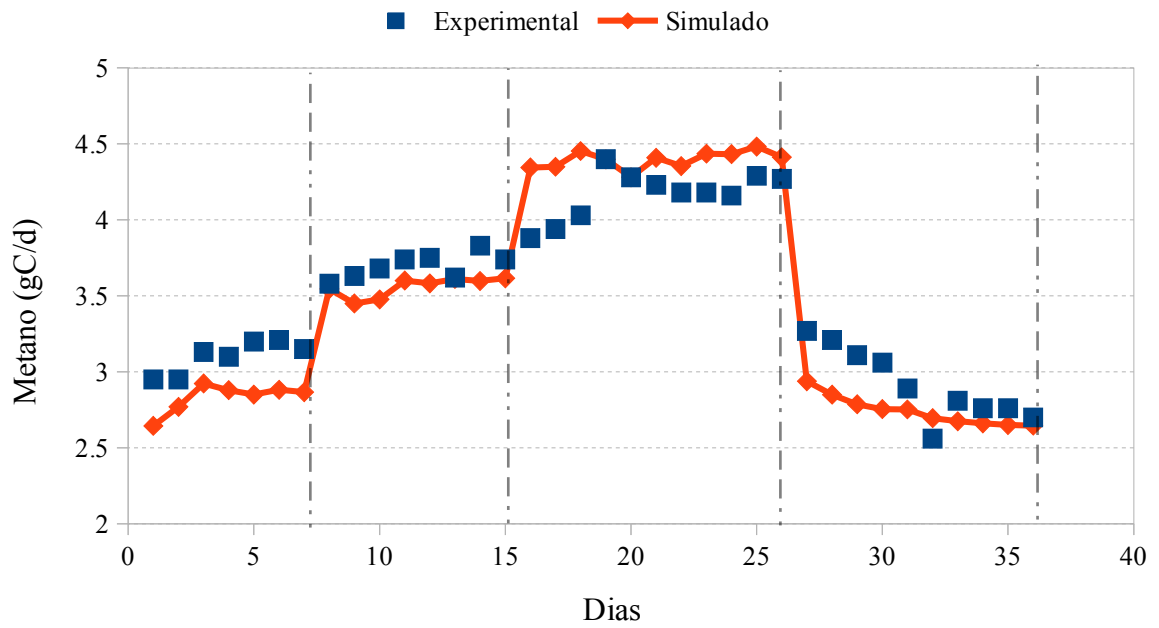
Tabela 19: Principais parâmetros dos dados experimentais

Dados experimentais	Dias	$SO_4^{2-}/DQO$ ( $gSO_4^{2-}/gO_2$ )	SLR ( $gSO_4^{2-}/l.d$ )	COV ( $gO_2/l.d$ )
E-1	1-7	0,05	0,36	7,66
E-2	8-15	0,05	0,45	9,83
E-3	16-26	0,05	0,53*	12,00
E-4	27-36	0,10	0,76	7,90

\*concentração aplicada a partir do dia 19

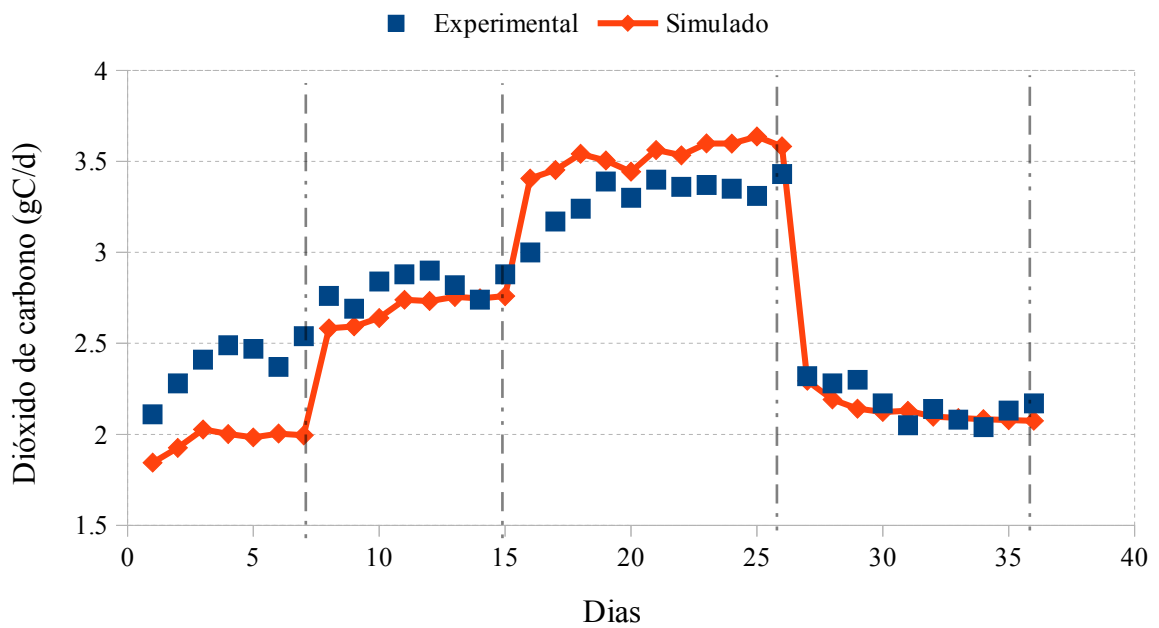
Fonte: adaptado de Barrera et al. (2014)

Figura 24: Comparação do modelo para a vazão de metano



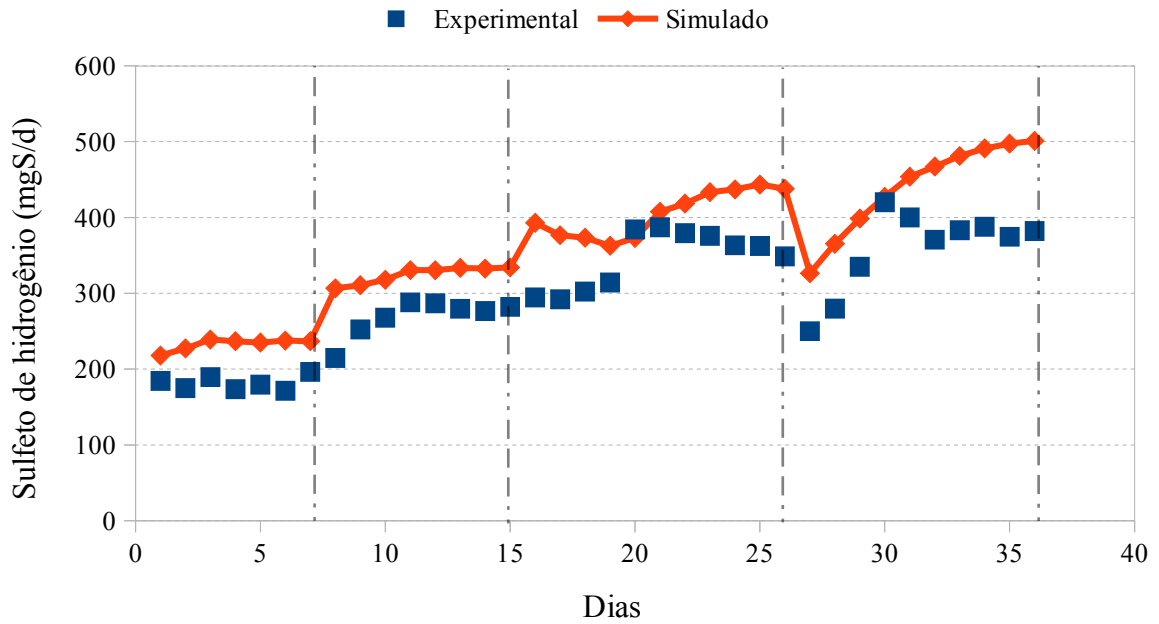
Fonte: Própria e Barrera et al. (2014)

Figura 25: Comparação do modelo para a vazão de dióxido de carbono



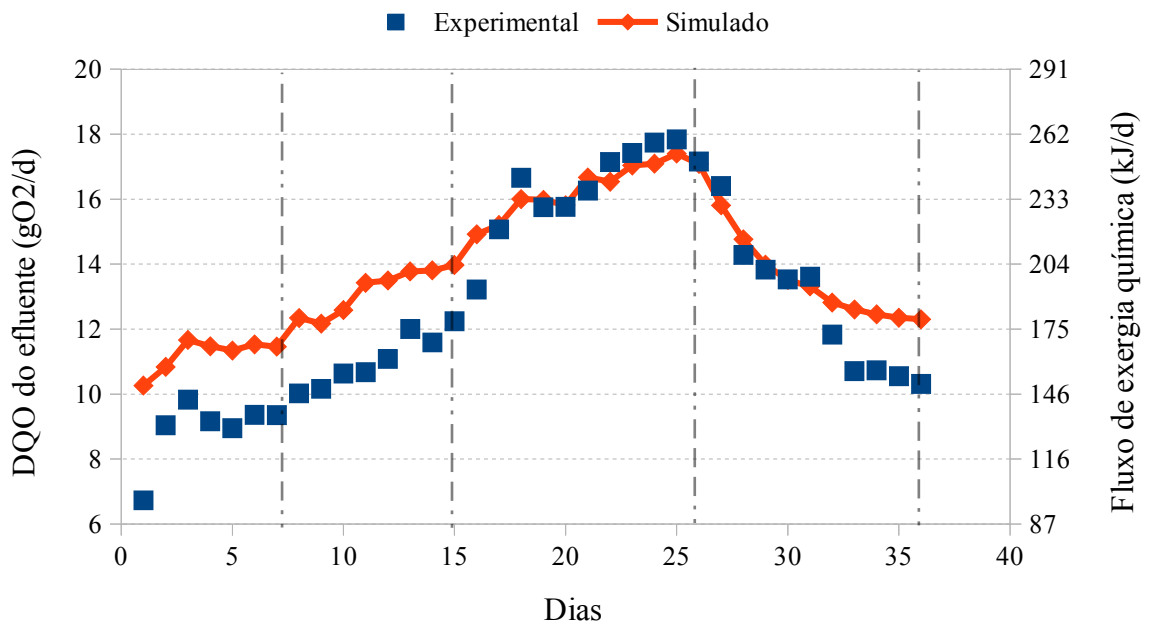
Fonte: Própria e Barrera et al. (2014)

Figura 26: Comparação do modelo para a vazão de sulfeto de hidrogênio



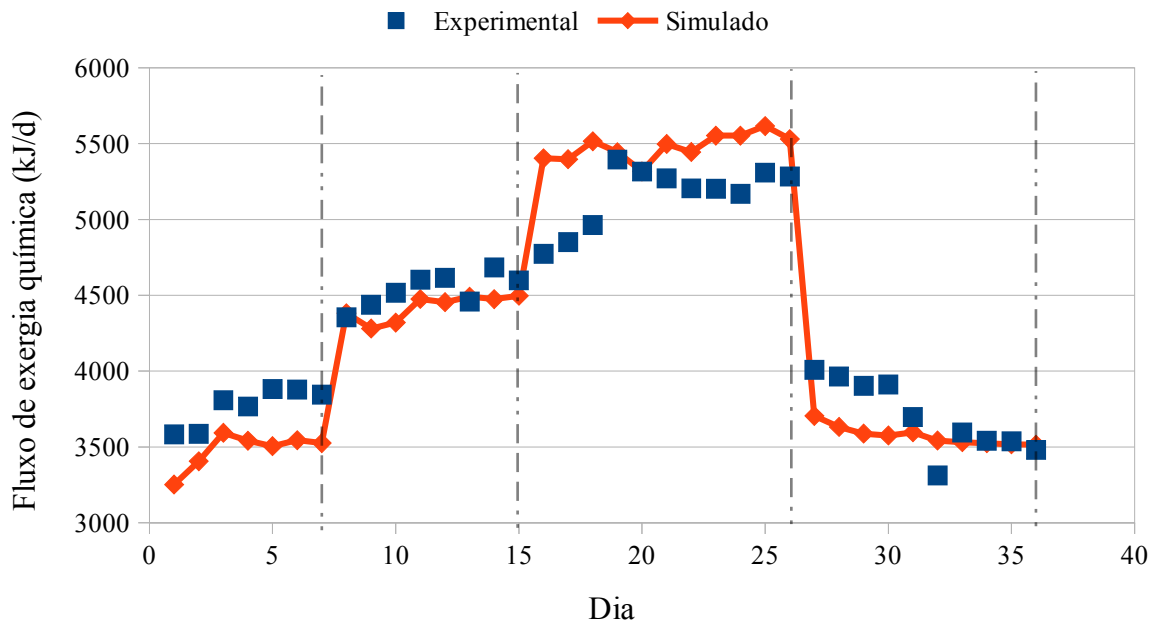
Fonte: Própria e Barrera et al. (2014)

Figura 27: Comparação do modelo para a DQO da vinhaça tratada



Fonte: Própria e Barrera et al. (2014)

Figura 28: Comparação do modelo para o fluxo de exergia química do biogás (seco)



Fonte: Própria e Barrera et al. (2014)

Tabela 20: Desvio relativo médio para o modelo simulado

Fluxo	Parâmetro	Desvio relativo médio (%)
Biogás (seco)	CH <sub>4</sub> (gC/d)	5
	CO <sub>2</sub> (gC/d)	7
	H <sub>2</sub> S (gS/d)	23
	Exergia química	5
Matéria orgânica da vinhaça efluente	DQO (gO <sub>2</sub> /d)	13
	Exergia química	13

Fonte: Própria

Analisando as Figuras 24-28 nota-se que a variação no carregamento orgânico e de sulfatos do reator gera mudanças sensíveis na digestão anaeróbia. Os fluxos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S apresentam maiores desvios porque essas substâncias são muito influenciadas pelo pH, tendo em vista que ele influencia o equilíbrio químico ácido-base e, conseqüentemente, gás-líquido. No primeiro período analisado (E1) a produção de metano é subestimada, o que gera menores produções de CO<sub>2</sub> e maior DQO no efluente, devido a reação de metanogênese (vide Figura 9, p. 42). Por outro lado, a produção de sulfeto de hidrogênio é superestimada para a maioria



dos dias analisados, o que influencia negativamente na produção de metano estimada. Ressalta-se que entre os dias 15-19 o experimento foi alimentado com menos sulfatos, causando uma anomalia no comportamento do reator. Em média, como pode ser observado na Tabela 20, a produção de metano e dióxido de carbono simuladas apresentaram boa correspondência com os valores experimentais (os desvios são <10%). Por outro lado, os resultados para a produção de sulfeto de hidrogênio e a demanda química de oxigênio do efluente obtiveram razoáveis aproximações (<25%). Essas variações condizem com as incertezas do modelo descrito por Barrera, et al. (2015), reproduzido neste trabalho, e são reflexos das limitações das considerações feitas na modelagem, tal como a de reator perfeitamente misturado.

Apesar das diferenças, os desvios no valor da exergia química do biogás são em média de 5%, similar ao valor para CH<sub>4</sub>, tendo em vista que a exergia química é principalmente devido ao gás metano. Para a matéria orgânica da vinhaça efluente a estimativa é razoável e proporcional aos desvios da DQO, tendo em vista que esses dois podem ser correlacionados por uma equação linear. Os desvios apresentados são devidos diferenças dentre o modelo de reator perfeitamente misturado e o comportamento real, como, por exemplo, a existência de acúmulo de matéria orgânica que não é considerado. Alterações na modelagem matemática, como a inserção de efeitos da difusão dos materiais (DOCHAIN; VANROLLEGHEM, 2001) e inclusão de outras reações, podem melhorar os resultados obtidos nas simulações. No entanto, no âmbito do objetivo principal desta pesquisa, esses resultados foram considerados suficientes para esta análise exergética. Em trabalhos futuros, eventuais avanços na área de simulação da digestão anaeróbica poderão ser incluídos no método proposto neste trabalho, tendo em vista que a análise termodinâmica deste trabalho não modifica o modelo matemático ADM1.

### *3.3.2. Comparação com os resultados médios da literatura*

Além da comparação apresentada na seção anterior, o modelo desenvolvido foi comparado com os resultados médios da literatura. Para isso, o modelo ADM1 foi simulado por suficiente tempo para convergência dos resultados dinâmicos ( $t = 200$  dias) utilizando os seguintes parâmetros de operação: volume do reator, tempo de retenção hidráulica, temperatura e DQO da vinhaça. Dados omissos das propriedades e composição da vinhaça foram estimados com valores médios brasileiros e metodologia apresentadas na Seção 3.2.1.

Comparações entre os dados experimentais publicados e os simulados foram realizadas para os seguintes parâmetros: %DQO removida e CH<sub>4</sub> produzido por DQO alimentada (ME). Esses parâmetros foram escolhidos porque influenciam diretamente no cálculo da exergia química da vinhaça digerida e do biogás. A Tabela 21 resume os dados coletados e utilizados na simulação, bem como as suas referências. Em sequência, a Tabela 22 mostra a comparação entre os parâmetros selecionados e seu erro relativo médio.

*Tabela 21: Dados operacionais dos reatores experimentais*

Fonte	Reator		Operação			
	Volume (l)	TRH (dias)	COV (kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .d)	SLR (kgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup> .d <sup>1</sup> )	Temperatura (°C)	pH
A	85	4,0	11,2	0,90	40	7,4
B	2,3	3,2	21,5	0,52	35	7,6
C	11000	4,9	6,4	0,32*	31	7,4
D	40,5	2,9	6,1	0,30*	25	7,3
D	21,1	2,9	7,3	0,37*	25	7,2

\* Assumido uma concentração média de 0,05 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/DQO

*Fontes: (A) Sanchez Riera, Córdoba e Siñeriz (1985); (B) Espinosa, et al. (1995); (C) Craveiro; Soares e Schmidell (1987); (D) Barros (2013)*

*Tabela 22: Comparação entre resultados experimentais e simulados para reatores*

Fonte	DQO removida (%) <sup>5</sup>			ME (Nm <sup>3</sup> /kgDQO <sub>alim.</sub> )		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
A	71,9	55,1	-23,4	0,19	0,14	-26,3
B	58,0	55,0	-5,0	0,17	0,15	-11,8
C	88,5	68,8	-22,3	0,22	0,19	-13,6
D	68,0	49,0	-27,9	0,12	0,13	-8,3
D	80,0	49,0	-38,8	0,13	0,13	0,0

*Fontes: (A) Sanchez Riera, Córdoba e Siñeriz (1985); (B) Espinosa, et al. (1995); (C) Craveiro; Soares e Schmidell (1987); (D) Barros (2013)*

5 - Em relação a DQO dissolvida do efluente

Nota-se da Tabela 22 que maiores desvios estão na porcentagem de DQO removida (5-39%), como era esperado tendo em vista os resultados da análise dinâmica. Essas incertezas são devidas às aproximações feitas na modelagem, como a consideração do reator ser perfeitamente misturado e de regime permanente. Essas hipóteses não condizem com a operação real dos reatores, que acumulam matéria orgânica e sofrem variações de operação com o tempo. Além disso, os valores utilizados para a simulação dos casos apresentados são médias ou aproximações da literatura. Por exemplo, a retenção de sólidos na forma de biomassa bacteriana diminui a DQO do efluente tratado e aumenta a taxa de conversão das reações bioquímicas. É perceptível que em todos os casos simulados a DQO removida e produção de metano experimental é maior que a obtida pela simulação, o que condiz com as aproximações feitas na modelagem. Além disso, os desvios para a produção de metano são maiores nessa aproximação média, quando comparada com os resultados dinâmicos. Por fim, a maioria dos casos estudados extrapola os valores em que o modelo foi testado e calibrado (35 °C; pH 7,5; 0,36-0,76 kgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>.d e 7,66-12 kgO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup>), tendo em vista as poucas referências dentro destes limites (vide Tabela 9, p.52).

Apesar dos problemas expostos, a modelagem ADM1 fornece uma estimativa razoável para a produção de biogás e tratamento da vinhaça para diferentes pontos operacionais. Infelizmente a maioria das referências atuais não opera na região calibrada do modelo, o que, dentre outros motivos, prejudica a validação dos resultados obtidos. Assim, tendo em vista as comparações da Tabela 22 e da Tabela 20, a aplicação do modelo desenvolvido será restringida a reatores UASB mesofílicos (35 °C) com carga orgânica entre 7,66-12 kgO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>.d e carga de sulfatos entre 0,36-0,76 kgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>.d. Assim, o desvio estimado dos resultados das simulações realizadas neste trabalho para as análises exergéticas, considerando o valor médio dos apresentados na Tabela 22, são mostrados na Tabela 23.

*Tabela 23: Desvios considerados dos valores simulados*

Fluxo	Parâmetro	Desvio
Matéria orgânica da vinhaça efluente	Exergia química	-23%
Biogás	Exergia química	+12%

*Fonte: Própria*

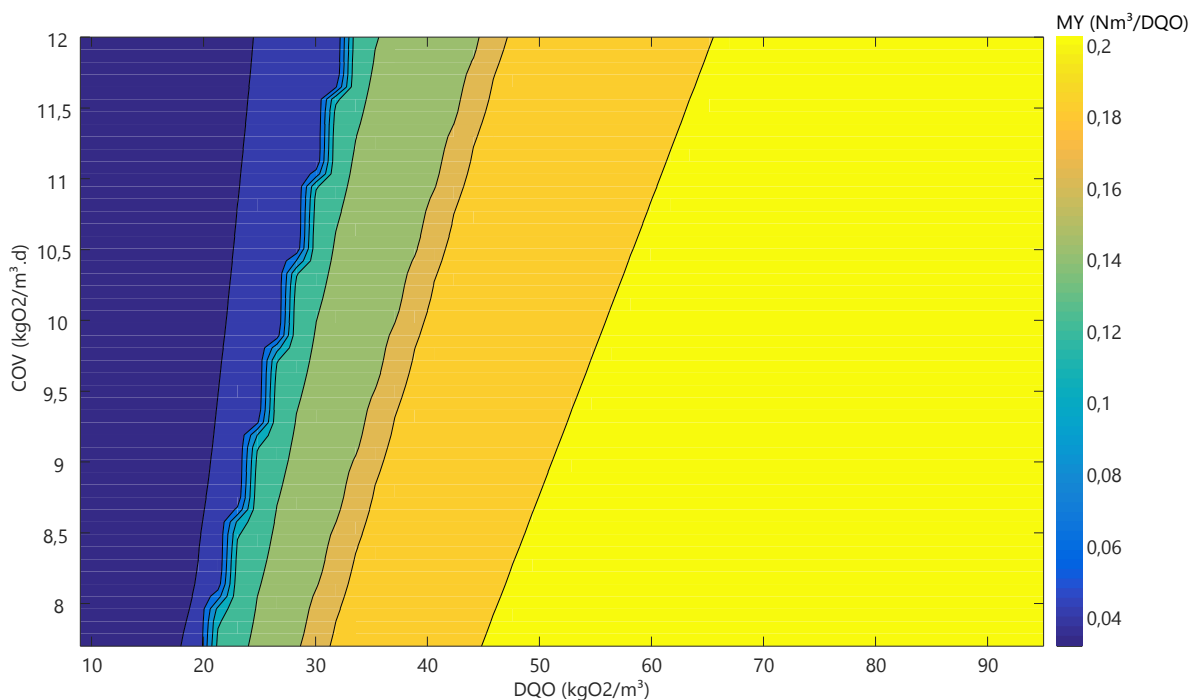
Os sinais utilizados referem-se ao comportamento observado na Tabela 22, em que a

DQO do efluente tratado e a produção de metano são, respectivamente, menor e maior que a estimada. Ressalta-se que o modelo utilizado, bem como seus desvios, representam o estado da arte em modelagem de processos anaeróbios para a vinhaça e pode ser aprimorado em futuros trabalhos sem detrimento do método de análise termodinâmica empregada neste trabalho.

### 3.3.3. Análise paramétrica da produção de biogás

O comportamento do reator anaeróbio, baseado na simulação ADM1, pode ser melhor compreendido a partir de algumas análises paramétricas. Como já foi observado, um dos principais resultados do modelo é a produção de metano, pois determina a exergia química aproveitada como biogás. Assim, para as concentrações de demanda química de oxigênio comuns da vinhaça (9-95gO<sub>2</sub>/L), a carga orgânica do reator foi variada dentro da validade do modelo (COV = 7,66-12 kgO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.d), e a produção específica de metano foi analisada. Foram simulados 2500 casos (50 concentrações e 50 cargas orgânicas) e utilizados os resultados para 200 dias de operação para cada análise. Na Figura 29 estão indicadas as curvas de nível para a produção específica de metano em um caso base, assumindo 0,05 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/DQO na vinhaça e um reator de 1500 m<sup>3</sup> operando a 35 °C, 1,01 bar e pH 7,0.

Figura 29: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,0 e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/DQO=0,05

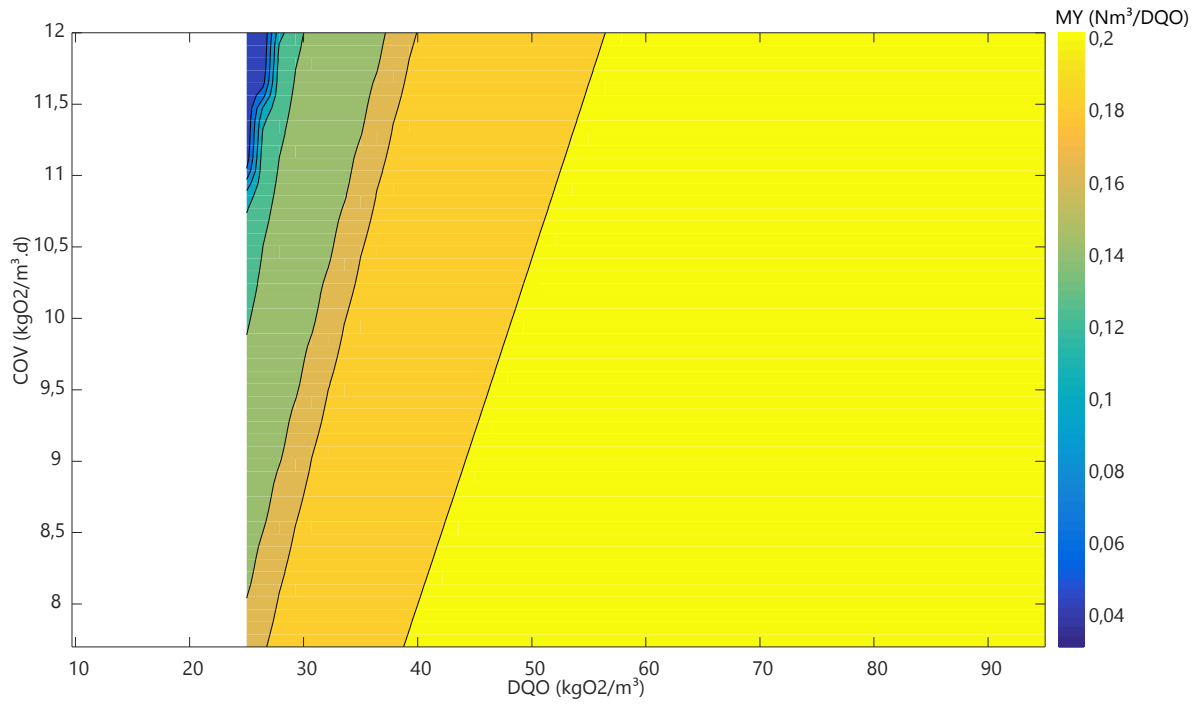


Fonte: Própria

Por meio da Figura 29 é possível identificar a produção específica de metano (ME) de um reator operando em certa carga orgânica (COV) para uma concentração de vinhaça (DQO), mantendo constantes outras variáveis como temperatura, pH, concentração de sulfetos, etc. Nota-se na Figura 29 a produção específica de metano varia entre 0,04-0,2 Nm<sup>3</sup>/DQO<sub>alimentada</sub> e, para as cargas orgânicas analisadas, tem variação acentuada entre as concentrações 20-30 kgO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Isso se deve principalmente ao menor tempo de retenção hidráulico dessa faixa de operação, pois TRH = DQO/COV (Equações 2 e 3), o que reduz o tempo de conversão da matéria orgânica em metano. Ou seja, para obter altas taxas de carregamento orgânico utilizando vinhaça com baixa concentração é necessário reduzidos tempos de retenção hidráulica. Assim, vinhaças produzidas de mostos menos concentrados possuem um potencial menor de produção de biogás por biodigestor para uma mesma COV. Dessa forma, o emprego de processos que diluem a concentração de demanda orgânica, tais como mistura com outros efluentes e mistura com vapores da destilação, podem reduzir a produção máxima de biogás ou precisar de maiores instalações de tratamento. Uma possível alternativa é a retenção de bactérias para aumentar a taxa das reações bioquímicas (que não é considerado nessa análise paramétrica). Ressalta-se ainda que esse intervalo de produção observado na Figura 29 também é observado em instalações atuais (2010-2018) de biogás proveniente da vinhaça (0,01-0,19 Nm<sup>3</sup>/DQO), como foi apresentado na Tabela 6 (p.40)

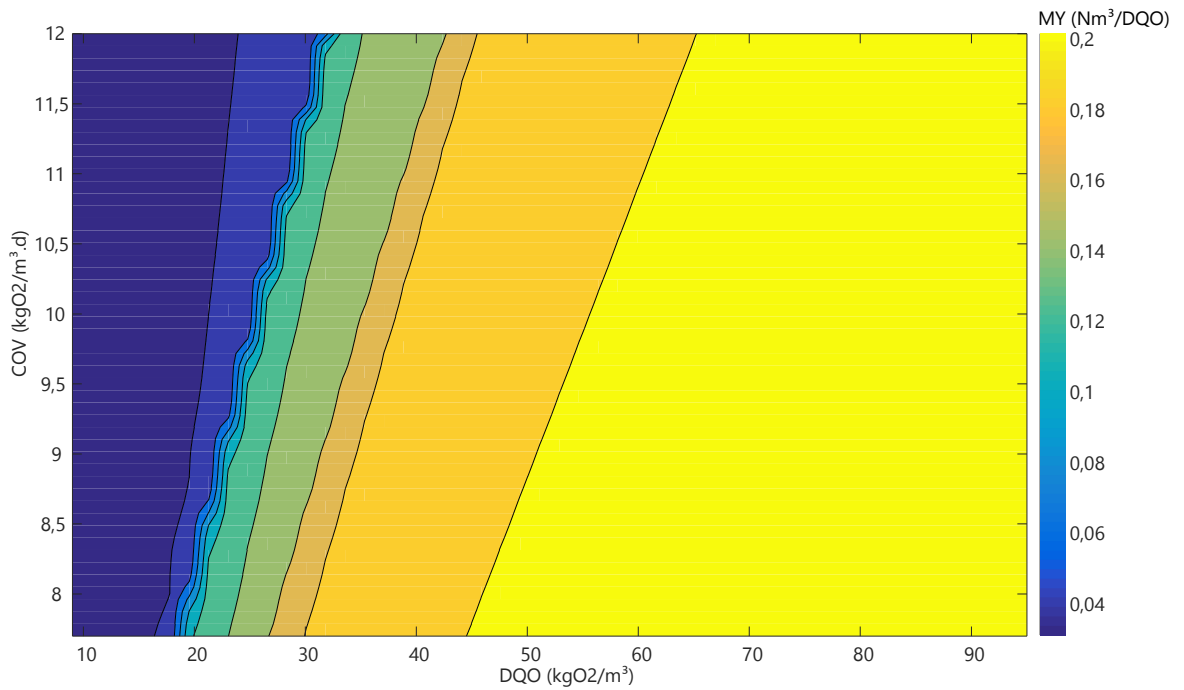
O perfil de produção de metano pode mudar para diferentes concentrações de sulfatos e variações no pH, como pode ser observado nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Infelizmente para concentrações abaixo de 25 gO<sub>2</sub>/L a taxa de carregamento de sulfatos é menor que o limite mínimo de calibração do modelo (0,36 kgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/m<sup>3</sup>d<sup>-1</sup>) e por isso os resultados foram omitidos. Comparando os resultados das Figuras 30 e 31 com a Figura 29, percebe-se que a diminuição da concentração de sulfatos e o aumento do pH da digestão anaeróbia tem efeitos positivos na produção de metano, pois para um mesmo conjunto de DQO e COV a produção de metano específico (ME) é aumentada. Em ambos os casos o perfil de operação aparenta se deslocar a esquerda, aumentando a produção de metano para operações com menores tempos de retenção (baixa DQO e alta COV). O comportamento da Figura 30 se deve à diminuição da inibição da sulfetogênese e do sulfeto de hidrogênio nos demais processos da digestão anaeróbia, tendo em vista a limitação de sulfetos. Enquanto isso, o comportamento observado na Figura 31 é devido a variação de concentração de íons que inibe processos de metanogênese e acidogênese.

Figura 30: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,0 e  $SO_4^{2-}/DQO=0,03$



Fonte: Própria

Figura 31: Produção específica de metano para 35 °C, 1,01 bar, pH 7,5 e  $SO_4^{2-}/DQO=0,05$



Fonte: Própria

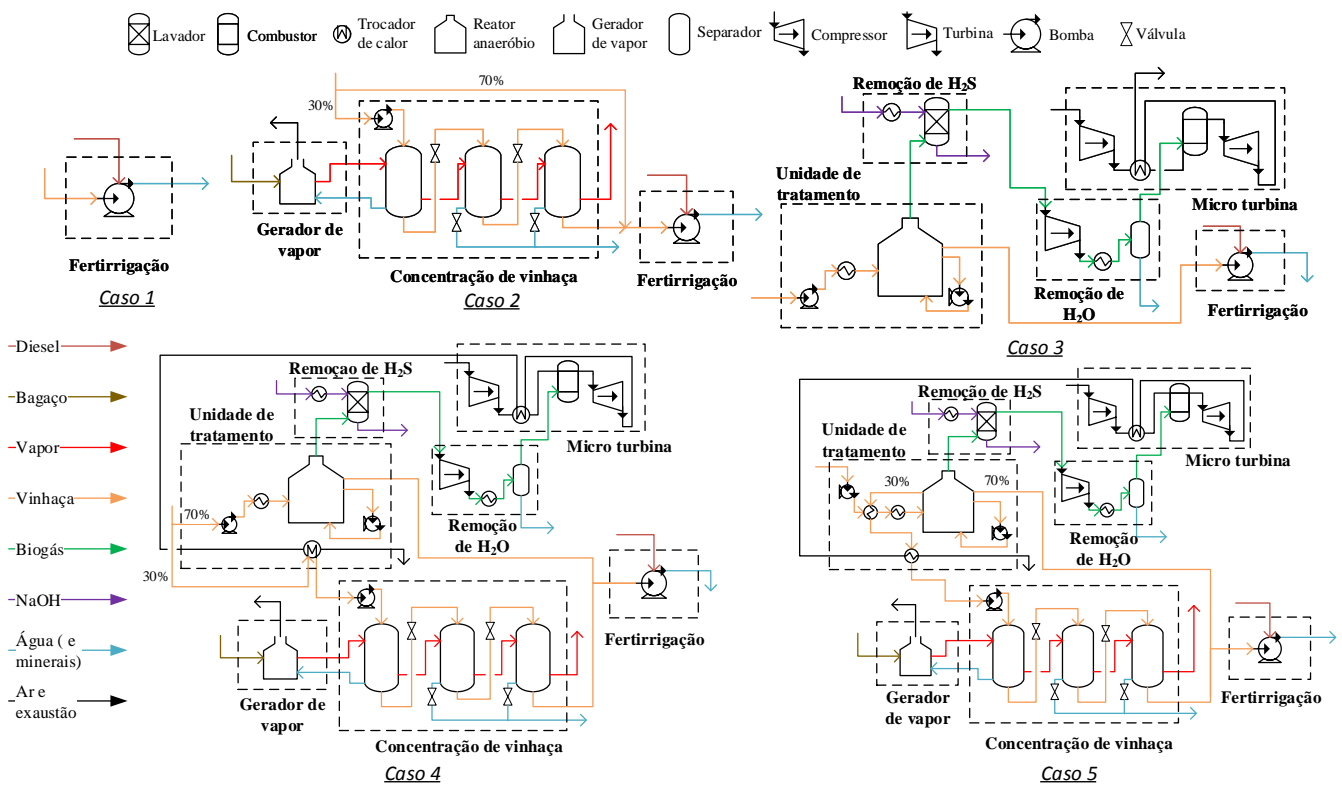
### 3.4. Planta de biogás e tratamento de vinhaça

#### 3.4.1. Visão geral

As principais alternativas de descarte para a vinhaça consideradas nesta pesquisa foram: fertirrigação, concentração e digestão anaeróbia. Essas tecnologias foram agrupadas em 5 diferentes casos, como apresentado na Figura 32, a fim de representar as configurações principais empregadas nas usinas sucroalcooleiras:

- (1) Fertirrigação.
- (2) Concentração parcial e fertirrigação.
- (3) Planta de biogás e fertirrigação.
- (4) Concentração parcial e planta de biogás em paralelo.
- (5) Concentração parcial e planta de biogás em série.

Figura 32: Casos analisados de descarte de vinhaça



Fonte: Própria

Uma produção de 474 m<sup>3</sup>/h de vinhaça foi estimada com base na produção de 39,5 m<sup>3</sup>/h de etanol anidro de uma destilaria básica, como descrito por Palacios-Bereche, et al. (2013),

e uma produção média de 12 L de vinhaça por litro de etanol (ANA, 2009). Apenas parte da vinhaça produzida é enviada para a concentração (quando utilizada), tendo em vista a faixa de trabalho da maioria dos concentradores em operação (Tabela 6, p. 40). A temperatura da vinhaça provinda da destilação foi assumida como 90 °C, sem integração térmica com a destilação (ELIA NETO, 2016). Todos os processos foram modelados como adiabáticos, com exceção do reator anaeróbio. As eficiências isentrópicas de equipamentos como bombas, compressores e turbinas foram considerados como 70%, 80% e 85%; respectivamente.

### *3.4.2. Fertirrigação*

Depois de separada do etanol no processo de destilação, a vinhaça é resfriada e temporariamente armazenada em lagoas para ser distribuída às plantações de cana. Esse transporte pode ser feito por caminhões adaptados, canais ou por motobombas dependendo da distância trabalhada, como já explicado anteriormente (Seção 2.3 p.37). Tendo em vista que o método de fertirrigação pode variar para cada destilaria, um valor médio de consumo de diesel foi estimado com base nos valores apresentados na Tabela 4 (p.37). Dessa forma, a fertirrigação foi tratada como um modelo “caixa-preta” com um consumo de diesel específico de 0,19 litro de diesel por m<sup>3</sup> de vinhaça transportada.

### *3.4.3. Concentração de vinhaça*

A fim de reduzir o consumo de diesel na fertirrigação, o volume específico da vinhaça pode ser reduzido por meio da concentração evaporativa. Apesar de necessitar de calor adicional, o consumo de vapor pode ser reduzido integrando esse processo ao de concentração do suco; enquanto a água separada pode ser reusada em outros processos de produção de etanol. O modelo utilizado nesse trabalho, e apresentado na Figura 32, contém três estágios e é baseado no estudo de Cortes-Rodríguez et al. (2018), que analisou diferentes configurações conjuntas de concentração vinhaça e suco de cana-de-açúcar. De acordo com os autores, essa configuração apresenta melhores resultados em consumo de energia e custo operacional comparado com sistemas de dois ou sete estágios. As principais características do sistema modelado são apresentadas na Tabela 24. A diferença de temperatura mínima em trocadores de calor entre vapor-vinhaça e exaustão-vinhaça foi considerado 5 °C e 20 °C, respectivamente. O consumo de bagaço necessário para a produção do vapor de concentração foi estimado com base na composição e poder calorífico inferior publicado por Channiwala e



Parikh (2002), enquanto a exergia química específica foi estimada com base no método de Szargut, Morris e Steward (1988) para combustíveis sólidos.

Tabela 24: Características do sistema de concentração de vinhaça

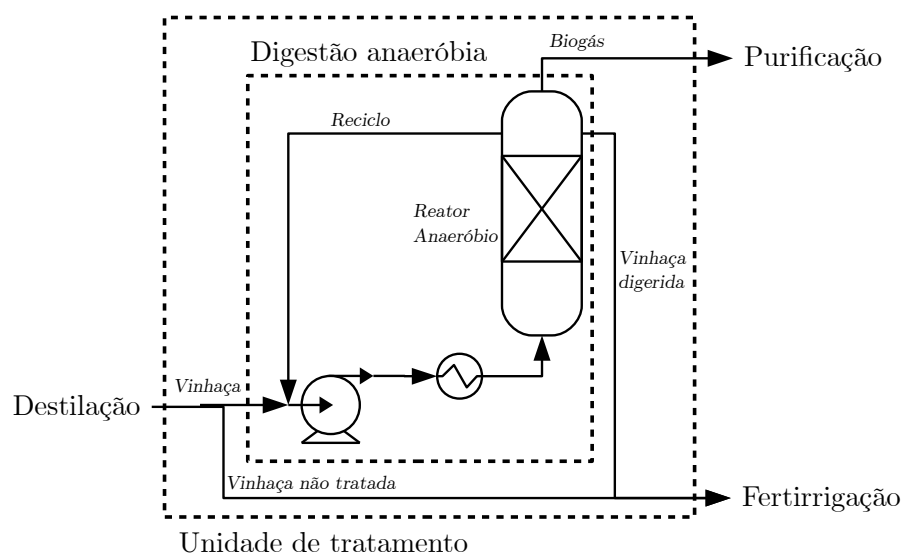
Parâmetro	Valor
Temperatura – Primeiro estágio	153 °C
Temperatura – Segundo estágio	147 °C
Temperatura – Terceiro estágio	140 °C
Concentração final	25 °Brix

Fonte: Cortes-Rodríguez et al. (2018)

#### 3.4.4. Unidade de tratamento

O modelo de produção de biogás foi baseado na unidade de digestão anaeróbia da Usina de São Martinho (Pradópolis, São Paulo, Brasil) como descrita por Poveda (2014); Souza, Fuzaro e Polegato (1992). A fim de estudar casos em que apenas uma parcela da vinhaça é tratada, denominou-se o volume de controle “digestão anaeróbia” e “unidade de tratamento” como ilustrado na Figura 33. Ambos volumes de controle são idênticos quando toda a vinhaça é tratada, mas no caso contrário a unidade de tratamento inclui também como insumo a vinhaça que não é tratada.

Figura 33: Esquema do modelo da unidade de tratamento



Fonte: Própria

A vinhaça produzida na destilação é distribuída para a unidade de tratamento anaeróbio que consiste em um reator UASB, cuja temperatura e pH são mantidos a 35 °C e 7,5, respectivamente. Assim, a preparação da vinhaça consiste em resfriar o efluente e corrigir seu pH, por meio do reciclo de efluente tratado. A taxa de reciclo utilizada no modelo proposto foi de 15:1 (efluente:afluente) baseado em testes experimentais realizados por Barrera et al. (2014). Outros possíveis pré-tratamentos, como a inclusão de nutrientes e/ou adição de substâncias alcalinas não foram consideradas nesse modelo.

O reator anaeróbio é aquecido diretamente pelo efluente entrando no sistema, de forma que a temperatura de entrada deve ser maior que a de operação. O resfriamento da vinhaça é feito por torres de resfriamento, sendo assumido um consumo elétrico de 0,021 kW por kW de calor rejeitado para o ambiente (SPX, 2016). A perda de calor do reator foi estimada por meio da Equação 40, assumindo coeficientes de transferência de calor de materiais comuns mostrados na Tabela 25. Assim, considerando a temperatura ambiente como 25 °C, a perda de calor do digestor anaeróbio foi estimada em aproximadamente 90 kW.

$$Q_{perda} = U A \Delta T \quad (40)$$

Tabela 25: Parâmetros utilizados para o cálculo da perda de calor

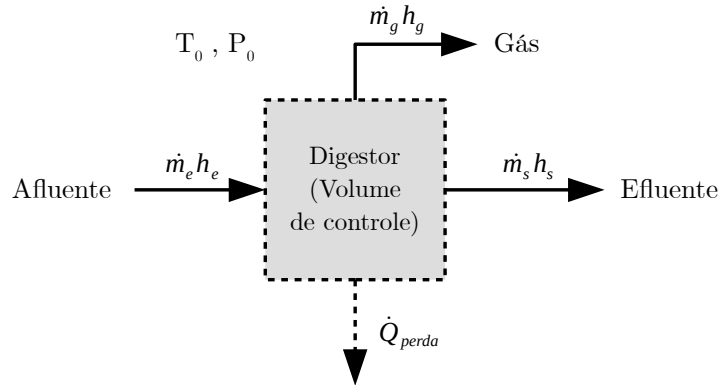
Superfície	Área (m <sup>2</sup> )*	Características	Coefficiente de transferência de calor (W/m <sup>2</sup> )
Paredes	1556	Concreto simples sem isolamento; 300 mm	5,10
Fundo	130	Concreto simples e terra úmida; 300 mm	2,85
Cobertura	130	Cobertura fixa de aço ; 6mm	5,40

\*Valores estimados assumindo volume de 5000 m<sup>3</sup> e razão diâmetro/altura igual a 1/3

Fonte: Eddy et al., (2003)

Por outro lado, foi possível determinar a entalpia e, conseqüentemente, a temperatura da vinhaça afluente por meio do balanço de energia do reator, como mostrado na Figura 34 e Equação 41. Outras perdas, como a perda de carga nas tubulações, não foram consideradas neste modelo.

Figura 34: Balanço de energia do reator anaeróbio

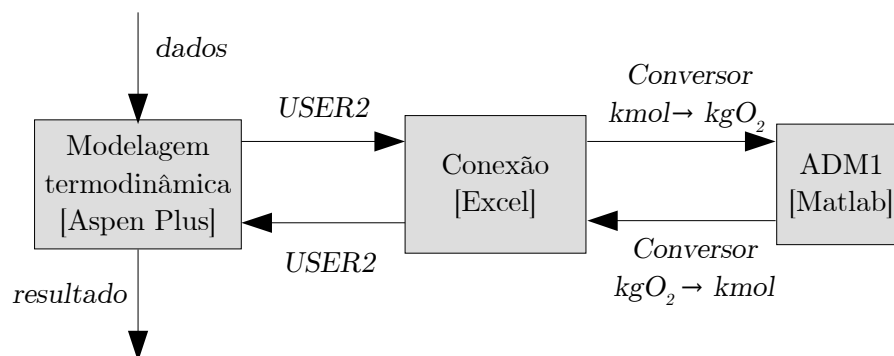


Fonte: Própria

$$Q_{perda} = \sum m_s h_s - \sum m_e h_e \Rightarrow h_e = \frac{m_g h_g + m_s h_s - Q_{perda}}{m_e} \quad (41)$$

Neste estudo uma conexão entre ADM1 e Aspen Plus<sup>®</sup> foi empregada para analisar a produção de biogás, como esquematizado na Figura 35. Esse elo é feito pela ferramenta *USER2* do Aspen Plus (ASPEN PLUS, 2013) com uma planilha em Microsoft Excel (MICROSOFT CORPORATION, 2010), que utiliza o Matlab por meio de um Add-in (THE MATHWORKS INC., 2015).

Figura 35: Esquema do processo de resolução do modelo



Fonte: Própria

Assim, nesse modelo um código Matlab calcula o balanço de massa no reator, usando o ADM1, enquanto o Aspen Plus<sup>®</sup> calcula os balanços de energia e entropia, usando o método NTRL. Como o ADM1 utiliza a demanda orgânica (kgO<sub>2</sub>) como base mássica, um código conversor também foi utilizado para interligar os dois modelos. Esse tipo de conexão entre

Matlab e Aspen Plus<sup>®</sup> já havia sido proposto por Fontalvo Alzate (2014) e Nguyen (2014).

Na Tabela 24 são mostrados os parâmetros principais considerados na simulação. Tendo em vista que o ADM1 é um modelo dinâmico, foram utilizados os resultados convergidos em um longo período de tempo ( $t = 200$  dias) a fim de simular uma configuração em regime permanente. Depois da digestão anaerobia o biogás é separado para purificação, armazenagem e uso, enquanto o efluente digerido é utilizado em lavouras de cana-de-açúcar junto com a vinhaça não tratada.

Tabela 26: Parâmetros principais de simulação

Reator UASB		Vinhaça	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Volume	5000 m <sup>3</sup>	Temperatura inicial da vinhaça	90 °C
Temperatura de operação	35 °C	Pressão	1 atm
pH	7,5	Vazão	474 m <sup>3</sup> /h
COV	12-7 kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .d	DQO	65, 45 e 33 kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>
Taxa de reciclo	1:15	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /DQO	0,03 e 0,05 g/gO <sub>2</sub>

Fonte: Própria

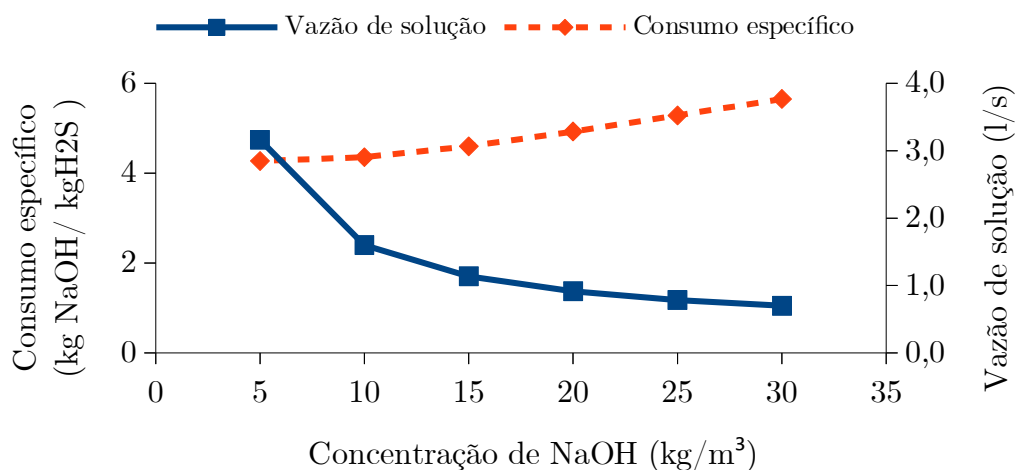
### 3.4.5. Remoção de H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O

A purificação bruta do biogás consiste na remoção de sulfeto de hidrogênio e água para condicionar o biogás para seu destino final. O processo de dessulfurização considerado foi a lavagem cáustica sem oxidação biológica, isto é, um lavador biológico sem o reator aeróbio como mostrado na Figura 32 (p.87). No modelo estudado não considerou-se a oxidação parcial do solvente alcalino, mas sim um caso limite sem oxidação no qual o consumo de NaOH é máximo por ser um processo de modelagem mais simples. Além disso, o solvente líquido absorvedor é constantemente renovado e resfriado (15 °C), invés de recirculado no sistema, a fim de evitar cálculos trabalhosos de iteração sem grandes alterações no consumo de soda cáustica ou nas propriedades da purga. A absorção de sulfeto de hidrogênio foi calculada utilizando um modelo ‘rate-based’ (*Rad-Frac*) e um conjunto de

reações químicas (cinéticas e de equilíbrio) envolvendo interações eletroquímicas e gás-líquido (Quadro 2, p. 94) (CHERIF et al., 2016).

A concentração de  $H_2S$  da saída foi fixada em 200 ppmv e a concentração da solução alcalina foi escolhida com baseada num estudo paramétrico de consumo por concentração para uma composição típica de biogás de vinhaça (15.000 ppm de  $H_2S$ ), como mostrado na Figura 36. Nessa análise é possível notar que o consumo de NaOH diminui com menores concentrações, mas a vazão de solução tende a aumentar significativamente. Assim, tendo em vista que para concentrações menores que  $10 \text{ kg/m}^3$  a vazão aumenta consideravelmente, e que esse valor é próximo aos relatados na literatura (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011), fixou-se a concentração de NaOH em  $10 \text{ kg/m}^3$ . Além disso, o consumo de NaOH é compatível com modelos comerciais de dessulfurização com resfriamento ( $3,5 \text{ kg NaOH/kgH}_2\text{S}$ ) (DMT ENVIROMENTAL TECHNOLOGY, [s.d.]).

Figura 36: Consumo de soda cáustica para diferentes concentrações



Fonte: Própria

O modelo utilizado inclui as reações referentes à absorção do hidróxido de enxofre ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), bem como aquelas de dissociação e equilíbrio químico dos componentes iônicos (Quadro 2). O modelo de reações para absorção do  $CO_2$  foi baseado no trabalho de Pinsent e Roughton (1951), enquanto o modelo para absorção de  $H_2S$  foi baseado no trabalho de Cherif et al. (2016) ambos validados com dados experimentais. Os principais parâmetros da modelagem estão resumidos na Tabela 27. O consumo de eletricidade para a refrigeração da solução cáustica foi estimada com base na eficiência de um ciclo de

refrigeração por compressão utilizando o fluido R134a. Esse ciclo foi simulado no software EES entre as temperaturas 5 °C e 35 °C (diferença de 10 °C do fluido refrigerante para os meios), estimou-se um coeficiente de performance COP = 6.

Tabela 27: Parâmetros principais da dessulfurização

Parâmetro	Valor
Temperatura da solução	15 °C
Pressão na coluna	≈ 1 atm
Concentração (kg NaOH/m <sup>3</sup> )	10
Número de estágios*	18
Material*	Cerâmica (genérico); Diâmetro: 0,7 m; Altura: 5 m

*\*Baseado em Aspen Plus (2013)*

Quadro 2: Reações utilizadas para modelar a dessulfurização

Reações globais		
1	Equilíbrio	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
2	Equilíbrio	$\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$
3	Equilíbrio	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$
4	Equilíbrio	$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
5	Dissociação	$\text{NaOH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Na}^+$
6	Dissociação	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{Na}^+$
7	Dissociação	$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2 \text{Na}^+$
8	Dissociação	$\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Na}^+$
Reações locais (coluna de absorção)		
9	Equilíbrio	$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
10	Equilíbrio	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
11	Equilíbrio	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
12	Equilíbrio	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
13	Cinética	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$
14	Cinética	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$

Fontes: Cherif et al. (2016); Pinsent e Roughton (1951)

O processo de desumidificação do biogás foi modelado como uma compressão seguida da refrigeração da mistura gasosa e separação da fase condensada de água, como mostra a Figura 32 (p.87). A pressão de compressão foi determinada com base na pressão de injeção do gás combustível na micro turbina (TURBEC, 2009); enquanto a temperatura mínima foi escolhida com base na temperatura da dessulfurização, como mostrados na Tabela 28.

*Tabela 28: Principais parâmetros da desumidificação*

Parâmetro	Valor
Temperatura	15 °C
Pressão	6 bar

#### *3.4.6. Geração de potência – microturbinas*

A produção de eletricidade da planta de biogás proposta é realizada por meio de uma microturbina, que foi modelada como um ciclo Brayton com regeneração como mostrado na Figura 32 (p.87). A modelagem do ciclo de potência seguiu os limite de temperatura de 950 °C para a entrada e saída da turbina e de exaustão reportadas por (TURBEC, 2009). A razão de pressões foi assumida como 1:4,5 bar com base em catálogos comerciais (SOMEHSARAEI et al., 2014). Assim, o excesso de ar e a efetividade do regenerador foram manipulados em um processo iterativo de tentativa e erro para manter esse limite técnico. As principais características do ciclo são mostradas na Tabela 29. Ressalta-se também que, apenas na modelagem de casos conjuntos com a concentração de vinhaça, os gases de exaustão são utilizados para pré-aquecer o fluido para os evaporadores.

*Tabela 29: Características do ciclo de Brayton com regeneração*

Parâmetro	Valor
Pressão na câmara de combustão	4,5 bar
Temperatura da entrada da turbina	950 °C
Temperatura de saída da turbina	650 °C
Temperatura de exaustão	280 °C

*Fonte: Somehsaraei et al. (2014) e Turbec (2009)*

### 3.5. Eficiência exergética

De modo geral a eficiência de um processo pode ser determinada pela razão entre os valores associados aos produtos pelos valores dos insumos. Assim, sob a perspectiva exergética, a eficiência pode ser calculada pela Equação 42. Para a análise da produção de biogás, definiu-se o biogás como o único produto útil da digestão anaeróbia, segundo o volume de controle explicitado na Figura 33 (p.89), pode-se definir sua eficiência como Equação 43. Além disso, analisando-se o aproveitamento da vinhaça como um todo, ou seja, incluindo a vinhaça não tratada na análise, pode-se definir a eficiência da unidade de tratamento como mostrado na Equação 44. Dessa forma, as Equações 43 e 44 são idênticas quando toda vinhaça produzida é tratada.

$$\eta_{ex} = \frac{\sum B_{produtos}}{\sum B_{entradas}} \quad (42)$$

$$\eta_{DA} = \frac{\dot{B}_{biogás}}{\dot{B}_{vinhaça} + \dot{W}} \quad (43)$$

$$\eta_{tratamento} = \frac{\dot{B}_{biogás}}{\dot{B}_{vinhaça.total} + \dot{W}} \quad (44)$$

Já para a análise comparativa entre a planta de biogás, concentração evaporativa e fertirrigação, a eficiência foi definida como a divisão dos produtos uteis pelos insumos consumidos com base nos volumes de controle da Figura 32 (p. 87), como descrito na Tabela 30. A primeira categoria refere-se aos fluxos que possuem algum valor comercial (eletricidade, água e minerais) ou podem ser utilizadas nos processos da destilaria de etanol (condensado ou vapor). Por outro lado, a segunda categoria descreve o total de exergia entrando no volume de controle menos a exergia de fluxos que são utilizados em outros processos, como a vinhaça concentrada ou tratada. Além disso, para relacionar a eficiência das unidades com a global, uma razão de consumo exergético ( $r$ ) foi utilizada como descrito na Tabela 30 (DE OLIVEIRA; VAN HOMBEECK, 1997). Combinando as eficiências exergéticas e a razão de consumo exergético de cada unidade é possível calcular a eficiência global do sistema, como descrito na Equação 45.

$$\eta_{global} = \sum r_i \eta_i \quad (45)$$



Tabela 30: Eficiência exergética e razão de consumo exergético para as unidades

Unidade	Eficiência	Razão de consumo exergético (r)
Fertirrigação	$\eta = \frac{\dot{B}_{\text{água}} + \dot{B}_{\text{minerais}}}{\dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{diesel}}}$	$r = \frac{\dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{diesel}}}{\dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{diesel}} + \dot{B}_{\text{NaOH}} + \dot{B}_{\text{bagaço}}}$
Planta de biogás	$\eta = \frac{\dot{W}_{\text{líquido}}}{\Delta \dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{NaOH}}}$	$r = \frac{\Delta \dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{NaOH}}}{\dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{diesel}} + \dot{B}_{\text{NaOH}} + \dot{B}_{\text{bagaço}}}$
Concentração	$\eta = \frac{\sum \dot{B}_{\text{água}}}{\Delta \dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{bagaço}}}$	$r = \frac{\Delta \dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{bagaço}}}{\dot{B}_{\text{vinhaça}} + \dot{B}_{\text{diesel}} + \dot{B}_{\text{NaOH}} + \dot{B}_{\text{bagaço}}}$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise do potencial exergético da vinhaça

Com base no método e modelo apresentado na Seção 3 (p. 63), é possível estimar a exergia total contida na vinhaça. A Tabela 31 apresenta valores estimados de exergia total por litro de vinhaça para casos extremos de concentração e temperatura à pressão de 1 atm. Como pode ser observado, os valores são expressivamente superiores aos da água pura e, na temperatura e pressão ambientes, a exergia da vinhaça pode ser 1-7% do valor para o etanol. Além disso, o potencial desse efluente também é multiplicado pela alta produção média de litros de vinhaça por litro de etanol. Em contrapartida, nota-se que a temperatura exerce pouca influência na exergia específica da vinhaça mais concentrada (aprox. 2%).

Tabela 31: Exergia total (kJ/L) estimada da vinhaça por litro

Temperatura (°C)	Exergia por litro (kJ/L)			
	Vinhaça		Água	Etanol
	Concentração de DQO (gO <sub>2</sub> /l)			
	9,2	97,4		
25	189,1	1502,8	49,61	23370
93	216,1	1529,0	80,42	

*Fonte: Própria*

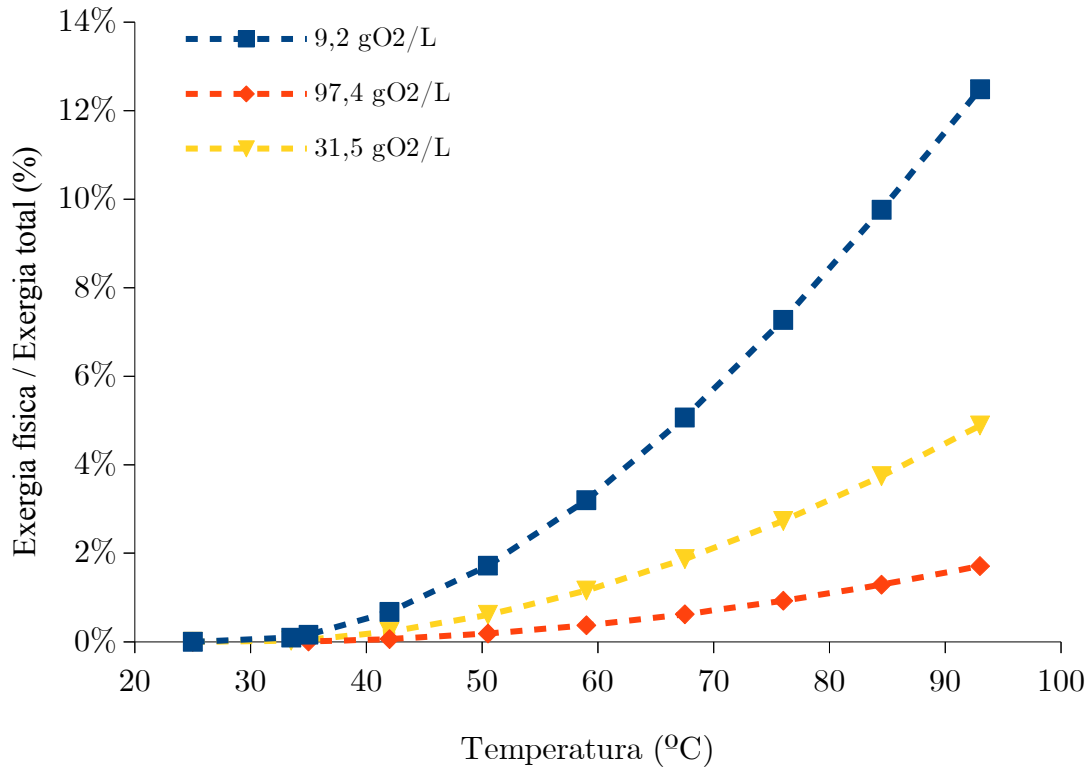
Na Figura 37, a parcela percentual da exergia física (Equação 46) é analisada com mais detalhe para diferentes concentrações. É perceptível que a exergia física representa uma menor parcela do potencial contido na vinhaça. Sob altas temperaturas (aprox. 90 °C), a exergia física pode representar no máximo 13% da exergia total da vinhaça, para pequenas concentrações de DQO.

$$\%B_{física} = \frac{B_{física}}{B_{total}} \times 100 \quad (46)$$

Dessa forma, verifica-se que a vinhaça possui um elevado potencial exergético em decorrência das substâncias orgânicas e íons presentes nela, mesmo em pequenas concentrações. Isso indiretamente representa as ineficiências relacionadas aos processos de

fermentação, tendo em vista que a vinhaça é formada por substâncias intermediárias da fermentação do vinho. Portanto, a determinação do fluxo exergético associado à vinhaça em destilarias proporciona uma melhor avaliação da produção do etanol.

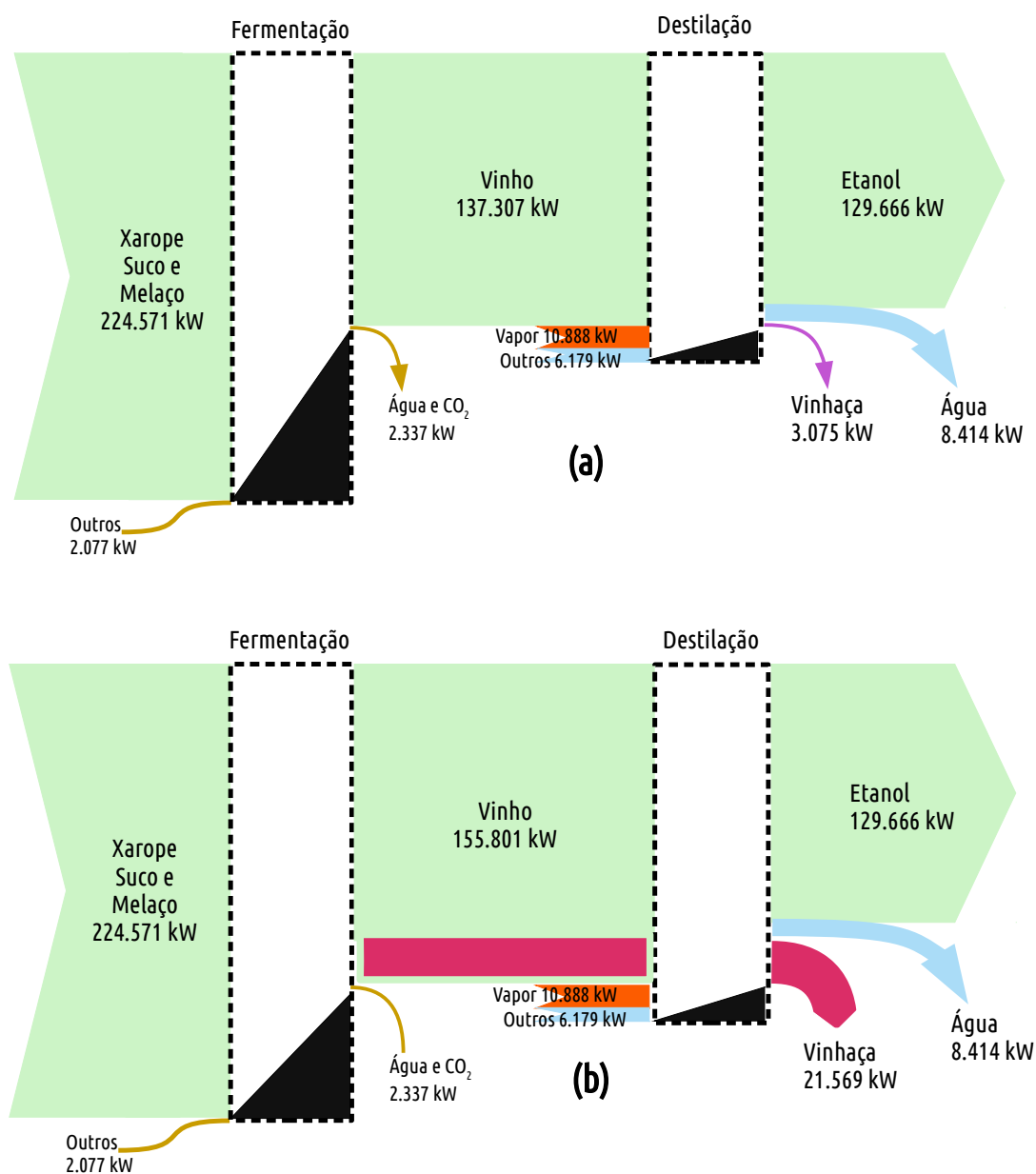
Figura 37: Exergia física/Exergia total da vinhaça



Fonte: Própria

Por exemplo, na Figura 38 (a) são mostrados os fluxos exergéticos para a fermentação e destilação em uma planta de etanol, açúcar e eletricidade segundo Flórez-Orrego et al. (2015). Nesse estudo, a exergia química da vinhaça foi aproximada para a da água líquida, o que resulta numa baixa exergia específica para a vinhaça. Assumindo uma concentração média de DQO (31,5 gO<sub>2</sub>/L) e que o vinho é uma mistura etanol-vinhaça, é possível adicionar a exergia referente às substâncias orgânicas presentes no efluente e no vinho e recalculer os balanços de exergia, como mostrado na Figura 38 (b). Sob essas considerações, a exergia destruída na fermentação é aproximadamente 21% menor, o que representa 4,5% da exergia destruída global da planta. Assim, o potencial perdido na vinhaça pode representar uma parcela significativa da exergia perdida e teoricamente possível de ser reaproveitada.

Figura 38: Fluxo exerético da fermentação e destilação para diferentes métodos



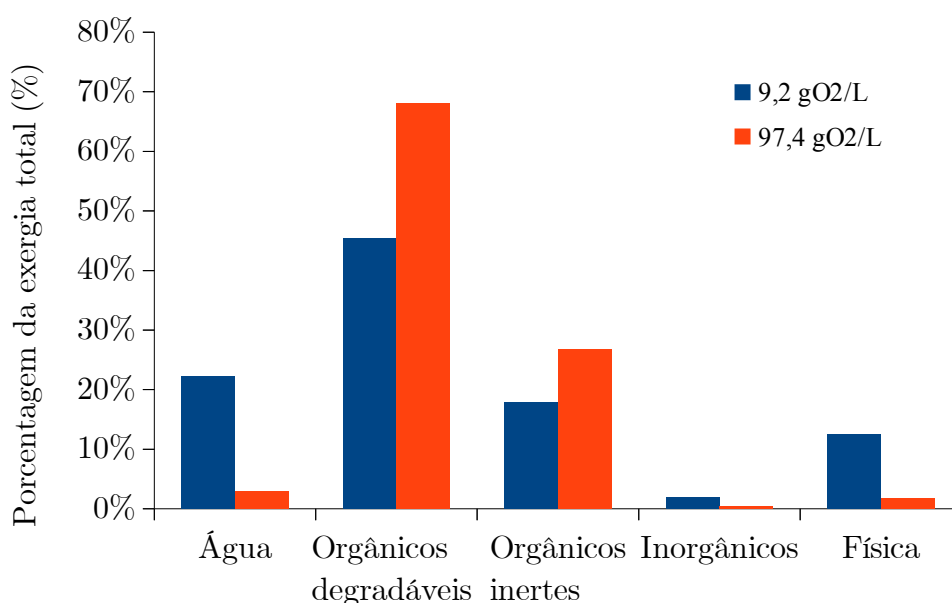
(a) aproximação por água (b) aproximação por DQO

Fonte: adaptado de Flórez-Orrego et al. (2015)

Uma outra análise possível é a distribuição de exergia na vinhaça, uma vez que nem todos os potenciais podem ser facilmente convertidos e reaproveitados. A Figura 39 mostra a divisão percentual da exergia total para as concentrações extremas (9,2 e 97,4 gO<sub>2</sub>/L) a 93°C e 1 atm. Como é possível analisar na Figura 39, a maioria da exergia total (71-46%) refere-se a exergia química de substâncias orgânicas degradáveis, tais como açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos, etc (determinados pela Eq.37 p.74 para cada componente). Além disso, a análise

evidencia que uma considerável parcela da exergia total (24-16%) está relacionada a substâncias inorgânicas e inertes, as quais são de difícil conversão.

Figura 39: Distribuição percentual da exergia total da vinhaça para diferentes DQOs



Fonte: Própria

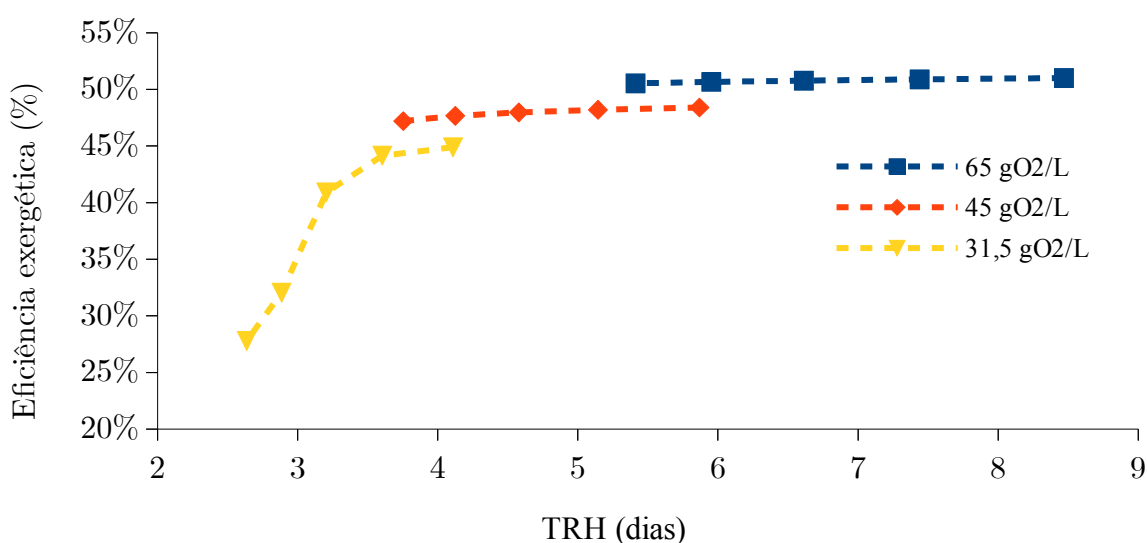
Além de variar com a concentração de DQO, esses resultados são muito influenciados pela relação entre a concentração de substâncias degradáveis e inertes presentes na vinhaça. Essa característica influencia na eficiência de tecnologias de digestão anaeróbica, pois altera a concentração de material biologicamente degradável (DBO) relacionado a demanda química de oxigênio (DQO). Esse parâmetro, como mostrado anteriormente na Tabela 3 (p. 35), pode variar significativamente dependendo dos processos industriais da destilaria. Assim, a determinação da exergia da vinhaça também define limites de conversão e reaproveitamento. Por exemplo, a fração exergética referente aos materiais degradáveis é proporcional ao limite de conversão do processo de digestão anaeróbica (71-46%), enquanto a referente à parcela física representa o limite de tecnologias que aproveitam o calor transferido do efluente (2-13%). Essa avaliação pode ser utilizada para inferir possíveis produções de biogás, bem como avaliar processos em operação, tal como na seção em sequência.

## 4.2. Análise exergética da produção de biogás

### 4.2.1. Relação entre eficiência exergética e TRH ou COV

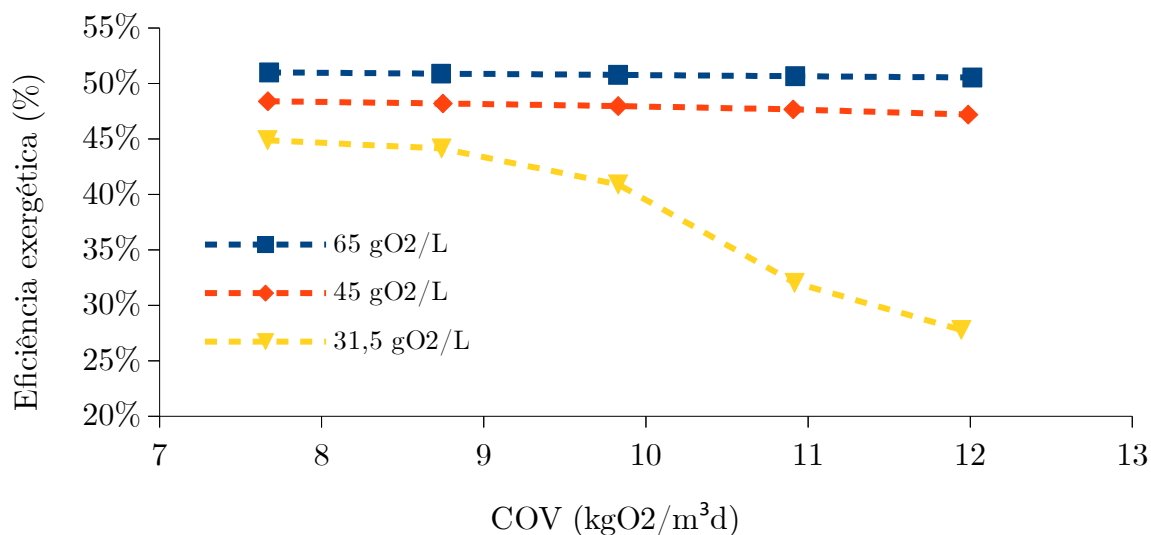
A produção de biogás foi analisada para diferentes concentrações de demanda orgânica e carga orgânica volumétrica para o intervalo de validação do modelo. As Figuras 40 e 41 mostram a eficiência exergética da digestão anaeróbia em relação ao tempo de retenção hidráulico e carga orgânica volumétrica, respectivamente. Observa-se na Figura 40, que a eficiência exergética tende a decrescer com a redução do tempo de retenção hidráulico para concentrações constantes de demanda orgânica. O mesmo efeito pode ser apresentado em função da carga orgânica volumétrica, como mostrado na Figura 41, em que a eficiência reduz em regimes de alta carga principalmente para menores concentrações. Esse comportamento é resposta da variação da produção específica de metano para esses regimes, como apresentado na Seção 3.3.3 (p. 84). Em reatores trabalhando com alta TRH (ou baixa COV) as bactérias são capazes de converter mais substâncias orgânicas em biogás, o que aumenta a eficiência de conversão do processo. Dependendo da concentração de DQO da vinhaça essa influência pode ser pequena ou atingir significativas variações, como no caso de 31,5 gO<sub>2</sub>/L. Nesse último caso, as bactérias não são capazes de converter a matéria orgânica presente no efluente no tempo disponível de retenção, o que causa uma inibição do processo.

Figura 40: Eficiência exergética da digestão anaeróbia por TRH para diferentes DQOs



Fonte: Própria

Figura 41: Eficiência exergética da digestão anaeróbia por COV para diferentes DQOs



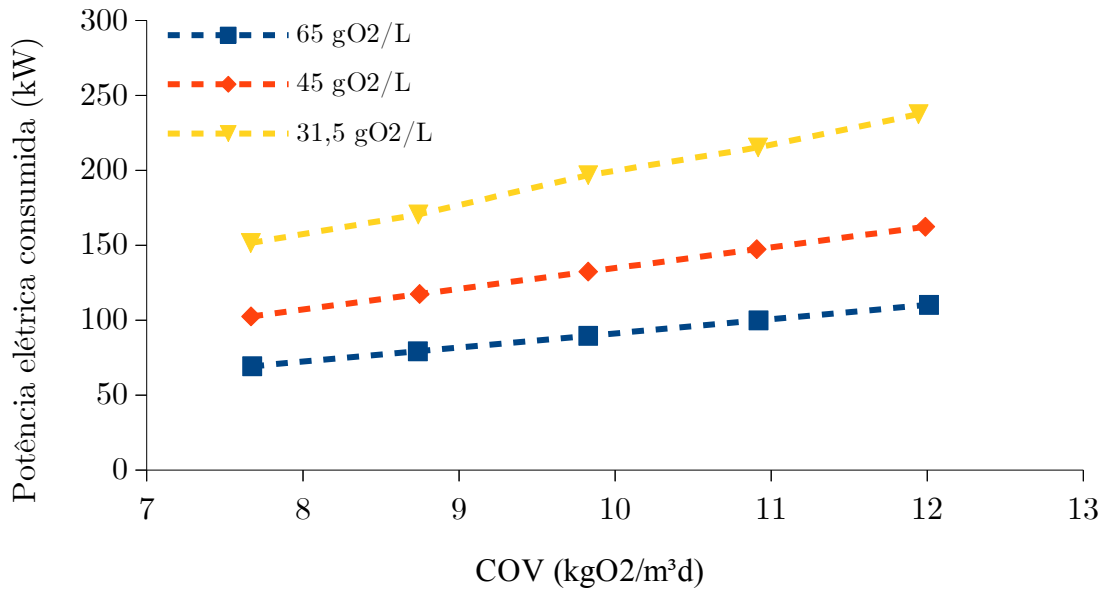
Fonte: Própria

Além disso, para regimes com similares produções específicas de metano o parâmetro de eficiência exergética é favorecido para maiores concentrações de DQO tendo em vista o maior percentual de exergia na forma de matéria orgânica degradável (Figura 39, p. 101). Isso aumenta o limite teórico de conversão possível e causa um aumento na eficiência exergética como pode-se notar comparando os resultados para os casos de 65 e 45 gO<sub>2</sub>/L da Fig. 41. Por fim, para maiores concentrações de vinhaça a vazão volumétrica de vinhaça necessária é menor para cargas orgânicas idênticas. Isso ocasiona um consumo menor de eletricidade para o reciclo e resfriamento da vinhaça, como mostrado na Figura 42. No entanto, para o caso analisado esse fluxo exergético é pequeno se comparado com o da vinhaça e do biogás, como exemplificado na Figura 43.

Por outro lado, apesar da menor eficiência da digestão anaeróbia (referente a vinhaça tratada), a eficiência da unidade de tratamento (que inclui a vinhaça não tratada) cresce com a redução do tempo de retenção hidráulico de um reator, como mostrado na Figura 44. A mesma análise pode ser feita com base na carga orgânica admitida pelo reator, mostrada na Figura 45, a qual apresenta comportamento linear para vinhaças mais concentradas nesses parâmetros de operação. Esse comportamento se deve ao aumento da produção de biogás em razão do maior volume de vinhaça tratada no sistema. Ressalta-se que as observações realizadas são para uma unidade de tratamento com apenas um reator anaeróbio. No caso limite em que toda a vinhaça

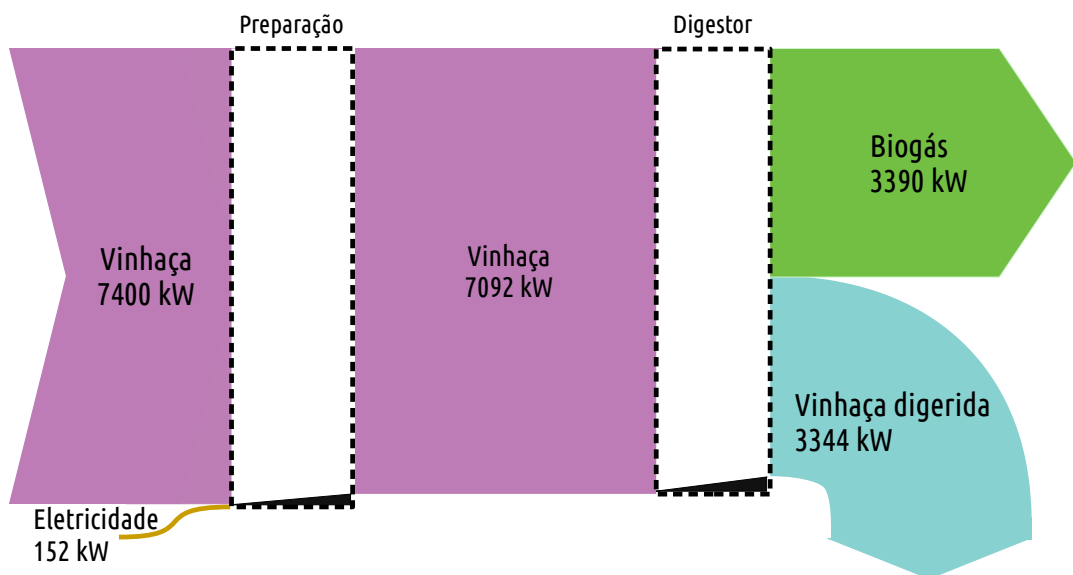
é tratada na unidade de tratamento o comportamento da eficiência exérgica é análogo aos gráficos expostos nas Figuras 40 e 41.

Figura 42: Consumo estimado de potência elétrica por reator anaeróbio



Fonte: Própria

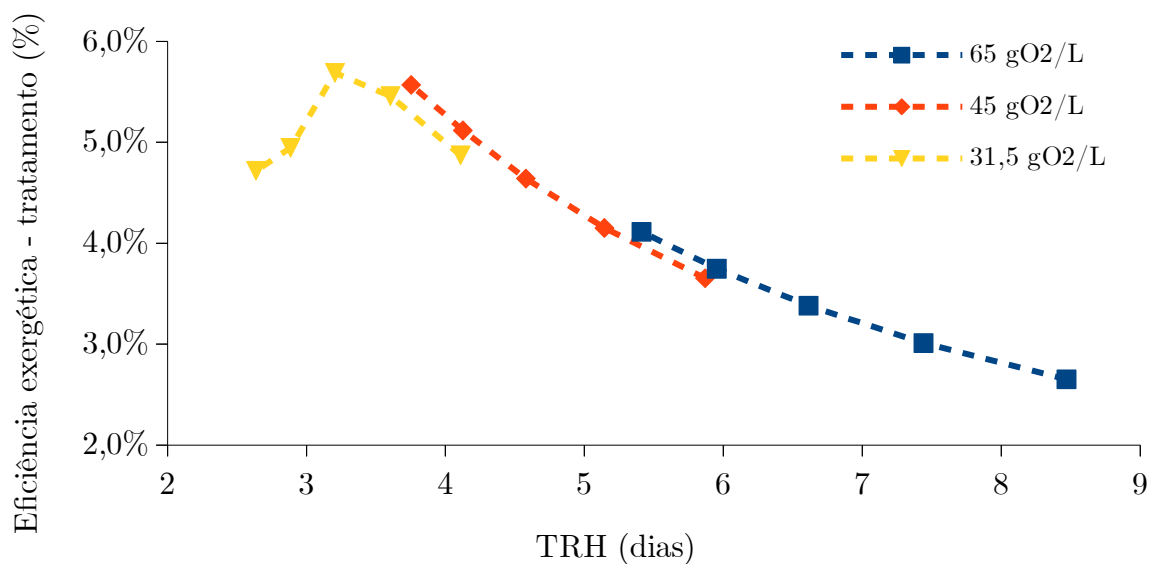
Figura 43: Diagrama do fluxo exérgico para o caso 31,5 gO<sub>2</sub>/L e COV = 7,7 kgO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.d



Fonte: Própria

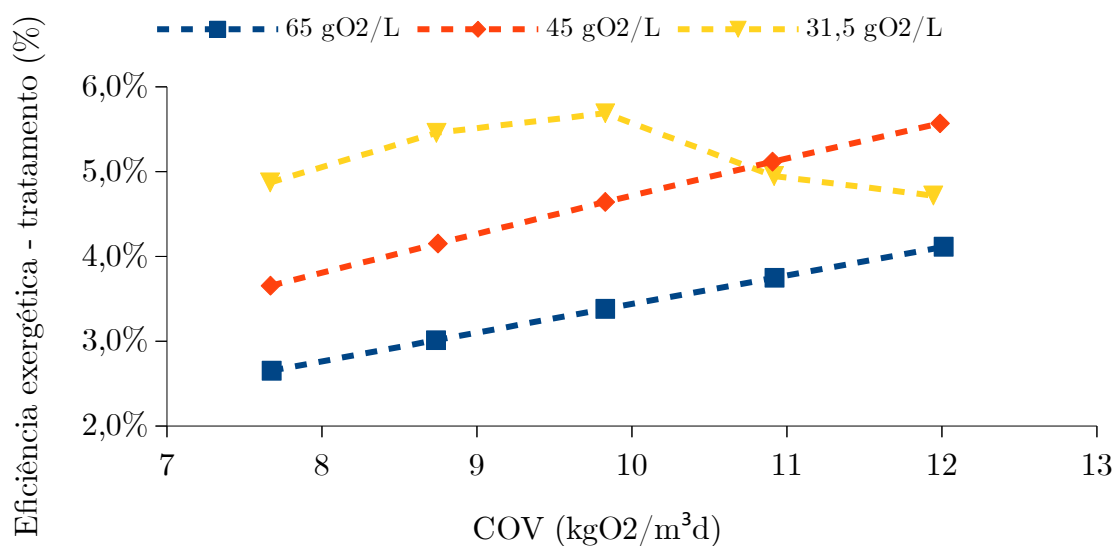


Figura 44: Eficiência exergética da unidade de tratamento por TRH



Fonte: Própria

Figura 45: Eficiência exergética da unidade de tratamento por COV



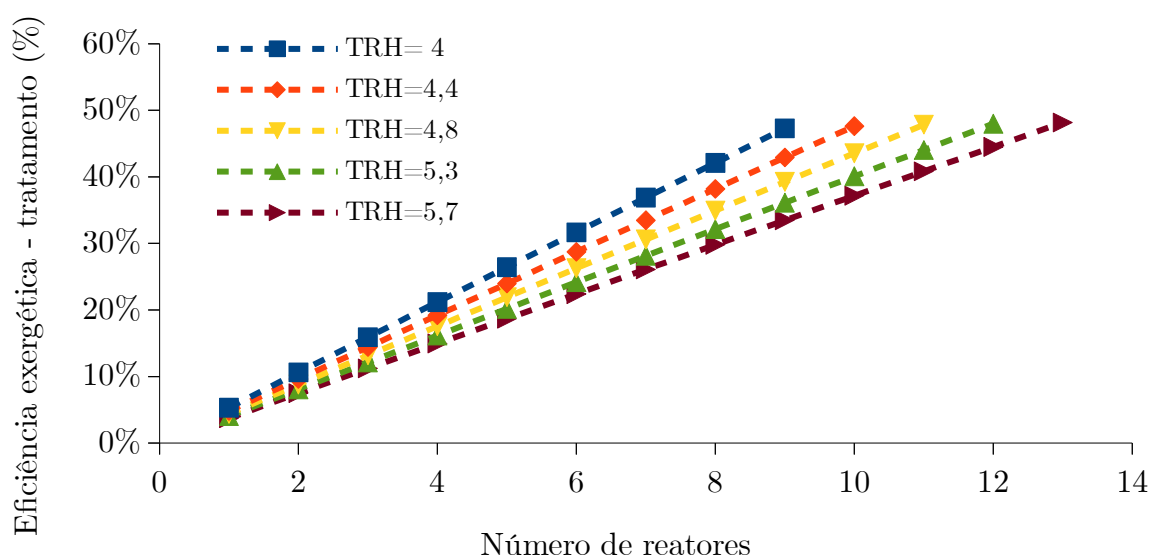
Fonte: Própria

Em resumo, nota-se que o tempo de retenção hidráulico é um importante parâmetro de influência sob a produção de biogás. Sua redução aumenta o impacto do reator anaeróbico no tratamento da vinhaça até certo limite biológico, diminui a eficiência da digestão anaeróbica e aumenta as demandas da unidade de tratamento. Além disso, o tempo de retenção hidráulico

utilizado nos reatores influencia no tamanho da unidade de tratamento, como mostrado na Figura 46. Nota-se que a redução do tempo de retenção hidráulico diminui a quantidade necessária de reatores para tratar toda vinhaça, oferecendo mais biogás por reator para uma mesma disponibilidade de vinhaça. No entanto, a eficiência máxima é ligeiramente penalizada (como mostrado na Figura 40), podendo até causar a falha do reator em casos extremos (como no caso de 31,5 gO<sub>2</sub>/L apresentado anteriormente).

Assim, comportamentos semelhantes da Figura 46 podem ser observados para diferentes TRH e quantidade de reatores. Relações ótimas desses parâmetros podem ser analisadas tendo suficientes informações sobre as características da vinhaça e dos limites biológicos da tecnologia empregada. Do ponto de vista operacional, menores tempos de retenção possibilitam o tratamento de maiores volumes de vinhaça em detrimento do desempenho unitário de cada digestor.

Figura 46: Eficiência exergética da unidade de tratamento por número de reatores e TRH



Fonte: Própria

No entanto, o TRH possui um valor mínimo necessário para o funcionamento do digestor, o que pode variar dependendo da tecnologia empregada e das características da vinhaça. Tendo em vista que esse fator pode ser especialmente danoso para menores concentrações de DQO, é possível que a eficiência da produção de biogás seja melhorada (ou o tamanho da instalação reduzido) evitando processos que envolvem a diluição de vinhaça, tais como a mistura com outros efluentes (flegmaça e águas residuais) e uso de vapor direto

na destilação, e investindo em tecnologias que aumentem a concentração da vinhaça.

#### 4.2.2. Eficiência exergética ao longo da safra de cana-de-açúcar

Tendo em vista os comportamentos apresentados nos gráficos da seção anterior (Figuras 40 e 42, p. 102 e 104), pode-se descrever o comportamento exergético da digestão anaeróbia como uma função do tempo de retenção hidráulico, para um pH, temperatura e concentração de sulfatos constantes. As equações 47-49 exemplificam essa relação para uma concentração de 45 gO<sub>2</sub>/L; 0,05 gSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/gDQO e pH 7,5. Com base nessa equação é possível descrever a eficiência da unidade de tratamento como apresentado na Equação 48. Utilizando essa última relação, pode-se estimar a variação da eficiência exergética da unidade de tratamento ao longo de uma safra de cana-de-açúcar, tendo como base o perfil de produção médio apresentado na Figura 3 (p.29). Além disso, assumiu-se que cada reator trabalharia com o mínimo tempo de retenção possível com um período de partida de 3 meses, no qual a carga orgânica volumétrica seria variada linearmente (FNR, 2010). O perfil de operação descrito é apresentado em detalhe na Figura 47. Assim, a Figura 48 mostra a variação de eficiência para sistemas de tratamento com diferentes números de reatores (V=5000 m<sup>3</sup>) para uma produção máxima de 474 m<sup>3</sup>/h de vinhaça.

$$\eta_{DA} = -0,25 TRH^2 + 2,88 TRH + 39,91 \quad R=0,99 \quad \text{se } 3,8 \leq TRH \leq 5,9$$

$$\eta_{DA} = 48,2 \quad \text{se } TRH > 5,9$$
(47)

$$\eta_{tratamento} = n_{reatores} \frac{\eta_{DA} (\dot{B}_{vinhaça} + W)_{DA}}{(\dot{B}_{vinhaça} + W)_{total}}$$
(48)

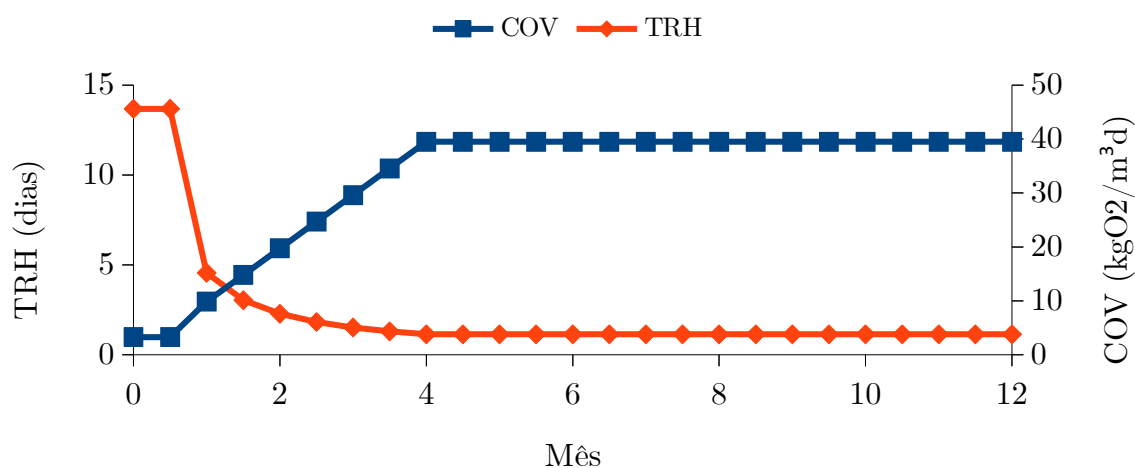
Sendo:

$$W [kW] = 2,99 \dot{V} [m^3/h] + 3,68 \quad R=0,99$$
(49)

Pode-se observar que nos primeiros 3 meses, devido à necessidade de operar com menores vazões, a eficiência da unidade de tratamento é significativamente prejudicada. Além disso, quando os reatores já funcionam de maneira estável, flutuações na produção de etanol influenciam no desempenho de sistemas subdimensionados, que não tratam o volume máximo produzido. Nesses cenários, aumentos no volume de vinhaça diminuem a eficiência para números de reatores abaixo do necessário para tratar toda a vinhaça e vice-versa. Ressalta-se que mudanças bruscas na alimentação dos biodigestores podem alterar o equilíbrio biológico do processo, o que não foi considerado nessa análise. A possível presença de antibióticos, que

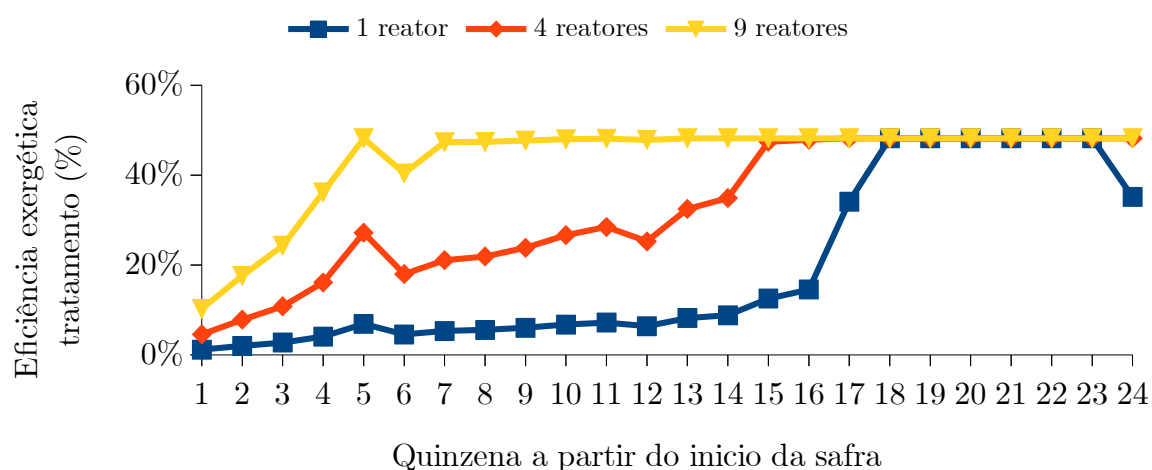
pode afetar na disponibilidade da vinhaça, também não foi considerada. O armazenamento de vinhaça em tanques pode auxiliar no amortecimento das variações de alimentação dos reatores. Além disso, melhorias no tempo de partida dos reatores por meio do uso de biomassa inoculada ou técnicas de retenção de bactérias podem diminuir o tempo de operação com baixa eficiência.

Figura 47: Perfil de operação assumido para os reatores anaeróbios



Fonte: Própria

Figura 48: Variação da eficiência exergética da produção de biogás ao longo do ano

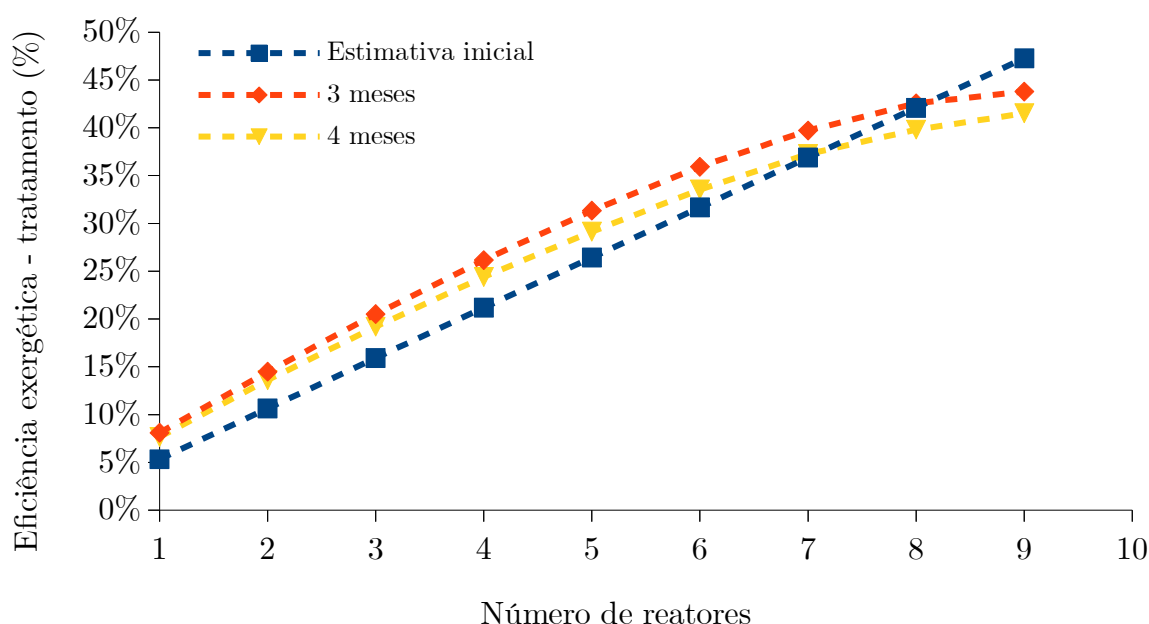


Fonte: Própria

É interessante observar que a eficiência média do período analisado na Figura 48, é

próxima à eficiência ideal estimada na secção anterior (Figura 46) A Figura 49 mostra a comparação entre a eficiência na safra com a máxima estimada para dois tempos de partida. Nota-se que o comportamento difere do linear e a máxima eficiência é ligeiramente reduzida (7-12%). Essas diferenças são devidas à reduzida eficiência durante a partida e às flutuações da produção do etanol e, conseqüentemente, vinhaça. Além disso, os sistemas com menos reatores são ligeiramente favorecidos em períodos de baixas na produção de etanol (2-5 pontos percentuais).

Figura 49: Comparação entre a eficiência exergética em regime permanente e anual



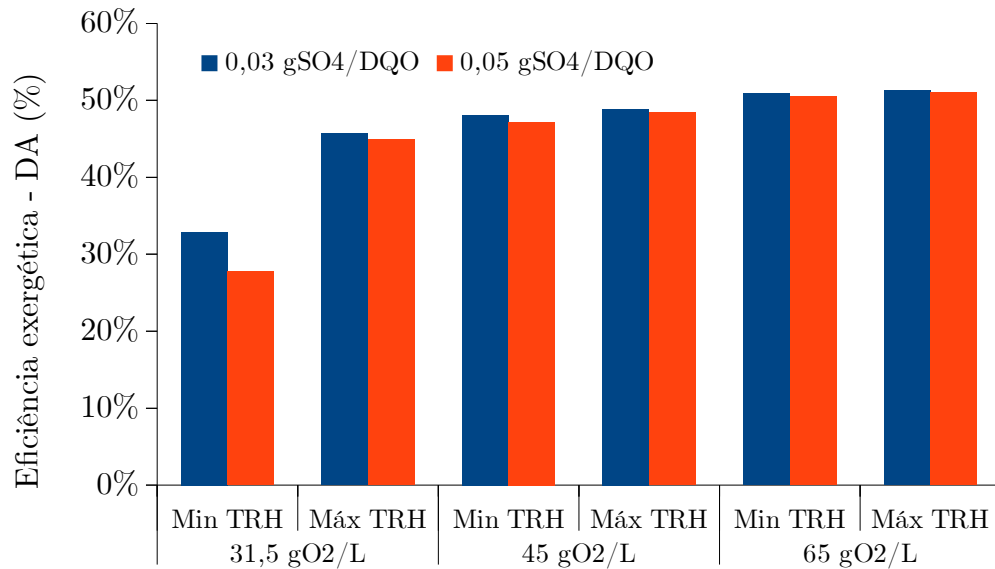
Fonte: Própria

#### 4.2.3. Relação entre eficiência exergética e concentração de sulfetos

Na Figura 50 é mostrado o comportamento da eficiência exergética para diferentes concentrações relativas de sulfatos, DQO e limites de TRH. Como esperado, o aumento da presença de sulfatos diminui a eficiência exergética do processo (1-16%) e aumenta a concentração de H<sub>2</sub>S no biogás, como pode ser observado na Figura 51. Os efeitos inibitórios podem variar com o tempo de retenção hidráulico e concentração de DQO, como discutido na Seção 3.3.3 (p. 84), e são mais significativos para menores TRHs e concentrações. Além disso, o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S é significativo e impactará no consumo de soda

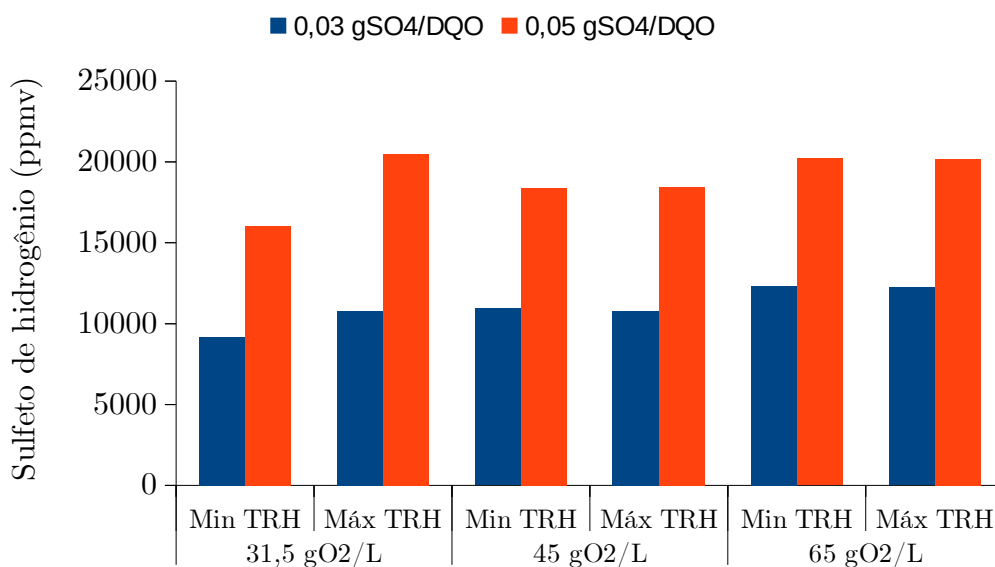
cáustica da dessulfurização, aumentando custos e destruindo mais exergia.

Figura 50: Eficiência da planta de produção de biogás por carregamento de sulfatos



Fonte: Própria

Figura 51: Concentração de sulfeto de hidrogênio (ppmv)



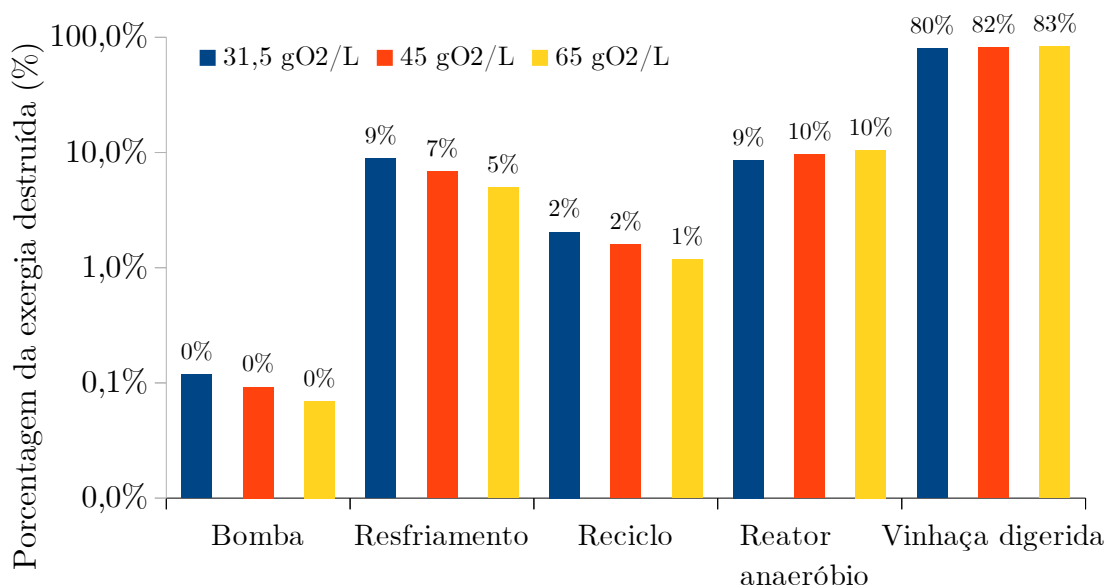
Fonte: Própria

Tendo em vista o comportamento da eficiência exergetica, pode-se inferir que a diminuição do uso de ácido sulfúrico durante a produção de açúcar e álcool pode aumentar eficiência das instalações de digestão anaeróbia e uso do biogás.

#### 4.2.4. Exergia destruída

A distribuição da exergia destruída no processo de digestão anaeróbia para os casos de maior eficiência é mostrado na Figura 52 para diferentes concentrações de DQO. Nota-se que a vinhaça digerida descartada no ambiente representa a maior parcela da exergia destruída (80-83%), tendo em vista seu alto potencial exergético (como já exemplificado na Figura 43 p.104). Em sequência estão o reator anaeróbio (9-10%), o resfriamento da vinhaça (5-9%) e os bombeamentos (2-1%). As irreversibilidades do reator são devidas às reações biológicas e a perda de calor do equipamento, enquanto a exergia destruída no resfriamento é devido ao consumo de potência e o descarte de exergia física da vinhaça. Nota-se que para menores concentrações o impacto do resfriamento da vinhaça é maior, enquanto o comportamento é contrário para o digestor. Isso se deve à diferença entre a representatividade da exergia física da vinhaça para diferentes concentrações, como mostrado anteriormente nas Figuras 37 e 39 (p.99 e 101).

Figura 52: Distribuição média da exergia destruída (%)

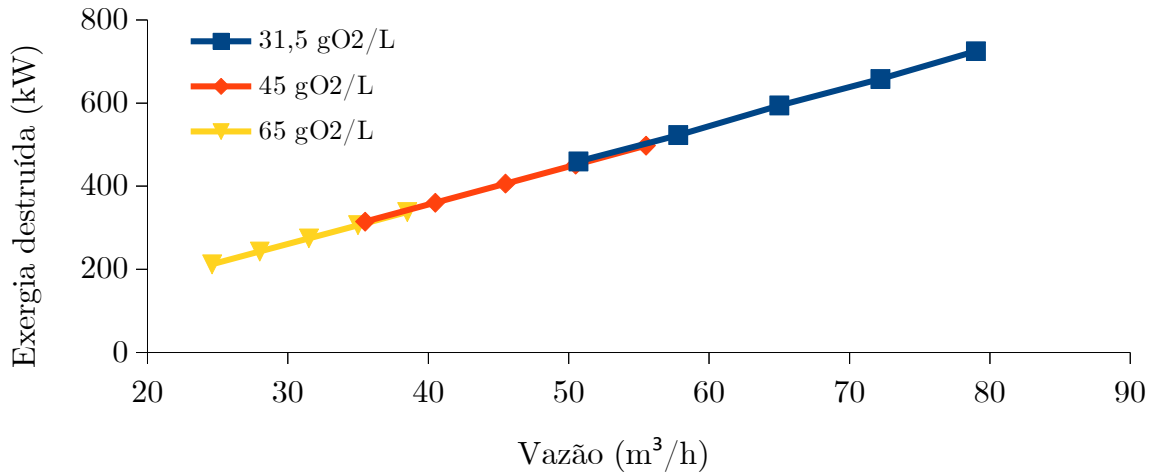


Fonte: Própria

Uma possível melhoria seria o aumento da temperatura de operação para a região termofílica (55 °C), que diminuiria a exergia destruída no resfriamento. Além disso, o aumento da temperatura pode diminuir o tempo de retenção mínimo e diminuir o tempo de partida, no entanto o processo pode ser mais instável. Novos estudos de viabilidade econômica e operacional serão necessários para determinar a viabilidade de tal alternativa. As

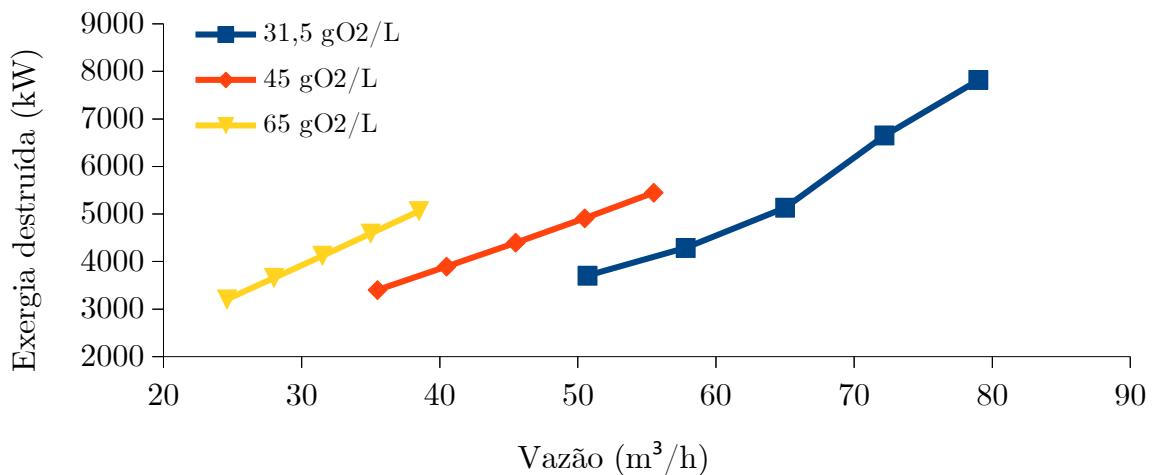
destruições de exergia na bomba, reciclo e refrigeração são linearmente proporcionais a vazão de vinhaça, como mostrado na Figura 53. Assim, para uma unidade tratando toda vinhaça esse valor total deve ser idêntico para diferentes concentrações e tempos de retenção. Por outro lado, a destruição de exergia no reator e a perda de exergia na vinhaça digerida também dependem da concentração de DQO, como mostrado na Figura 54.

Figura 53: Variação da exergia destruída dependente da vazão de vinhaça



Fonte: Própria

Figura 54: Variação da exergia destruída do reator anaeróbico e vinhaça digerida



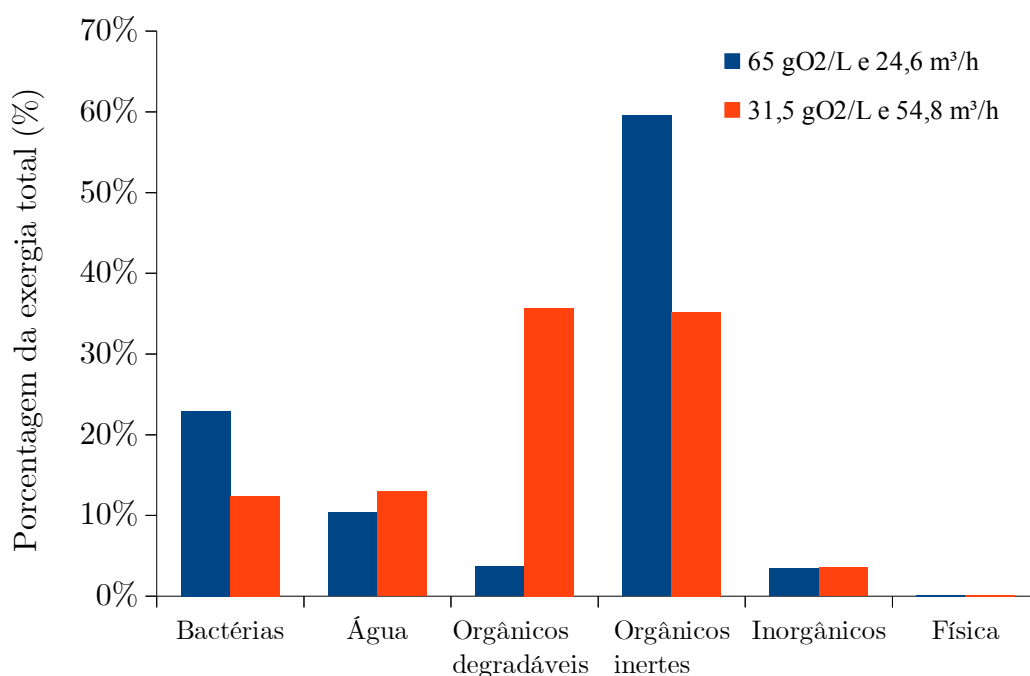
Fonte: Própria

Na Figura 55 são mostradas a distribuição da exergia presente na vinhaça digerida



para dois casos: (a) baixa eficiência exergética e (b) alta eficiência exergética do reator anaeróbio. Nota-se que a maior diferença entre as duas configurações ocorre em relação à exergia dos orgânicos degradáveis, que é muito inferior no regime de alta eficiência. Essa diferença impacta na representatividade da exergia das substâncias orgânicas inertes (35-60%) as quais são de difícil conversão para as bactérias anaeróbias. Além disso, uma considerável parcela da exergia da vinhaça digerida é devido à concentração de bactérias (12-23%). Assim, a retenção de bactérias no reator pode melhorar o desempenho do processo diminuindo a exergia da vinhaça descartada e aumentando a velocidade das reações anaeróbicas (Eq. 10 p. 47). Para se aproveitar o potencial das substâncias orgânicas inertes seria necessário a inclusão de processos como pré-tratamentos ou diferentes tecnologias de conversão (e.g. concentração e combustão).

Figura 55: Comparação da exergia da vinhaça tratada para regimes limites de eficiência



Fonte: Própria

### 4.3. Análise exergética dos casos de aproveitamento da vinhaça

A Tabela 32 apresenta os principais resultados para cada configuração descrita na

Figura 32 da Seção 3.4.1 (p. 87). Pode-se observar que as maiores eficiências exergéticas foram obtidas para o caso 4 (23,7%) e 5 (27,9%), os quais combinam concentração, geração de potência a biogás e fertirrigação. Além disso, apenas o uso de concentração (caso 2) ou geração de potência a biogás (caso 3) obtiveram eficiências de 16,5% e 20,3%, respectivamente, o que representou uma grande melhoria se comparado com o caso 1 usando apenas fertirrigação (10,0 %). A exergia destruída foi superior para os casos utilizando a concentração de vinhaça, variando entre 81,4 MJ e 68,1 MJ, e decresceu com a inclusão da digestão anaeróbia e geração de potência. A concentração de vinhaça e digestão anaeróbia reduziram o consumo de diesel em 26% e 5%, respectivamente, devido a reduções no volume de vinhaça. O máximo consumo de bagaço estimado (13,3 t/h) é menor que o excedente de destilarias indicadas em estudos anteriores (FLÓREZ-ORREGO et al., 2015; PALACIOS-BERECHE et al., 2013), e pode ser reduzido em 37-26% usando a energia dos gases de emissão da planta de biogás. A planta de biogás pode exportar 7,6-7,8 MW quando toda a vinhaça é tratada, o que representa 36% da eletricidade excedente em média, baseado nos dados publicados por Palacios-Bereche et al. (2013).

*Tabela 32: Principais resultados para os casos estudados*

Parâmetros	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
Eficiência global	10,0%	16,5%	20,3%	23,7%	27,9%
Exergia destruída (MJ)	62,9	81,4	54,6	68,6	68,1
Eletricidade (kW)	0,0	-20,1	7634,6	5324,1	7772,0
Bagaço (t/h)	0,0	13,3	0,0	8,3	9,9
Vapor (kg/s)	0,0	15	0,0	11,5	13,4
Diesel (l/h)	90,1	66,7	85,5	62,1	62,2
NaOH (kg/h)	0,0	0,0	458,4	320,9	461,0

*Fonte: Própria*

A baixa eficiência da fertirrigação deve-se a alta exergia química associada as substâncias orgânicas remanescentes na vinhaça (entre 95-98% do consumo exergético) que é descartada nas lavouras de cana-de-açúcar (perda de exergia). Por exemplo, mesmo considerando um caso limite no qual não é consumido diesel, a eficiência do processo apenas aumentaria 0,1 ponto percentual. No entanto, por meio da redução da quantidade de substâncias orgânicas na vinhaça pela digestão anaeróbia, tal como apresentado no caso 3, a eficiência pode ser significativamente aumentada, como pode ser observado na Tabela 33.

Tabela 33: Eficiência por unidade e consumo relativo de exergia ( $r$ )

Caso	Concentração		Planta de biogás		Fertirrigação	
	$\eta$	$r$	$\eta$	$r$	$\eta$	$r$
1	-	-	-	-	10%	100%
2	35%	34%	-	-	7%	66%
3	-	-	22%	51%	19%	49%
4	42%	30%	24%	25%	12%	45%
5	43%	34%	24%	34%	15%	32%

Fonte: Própria

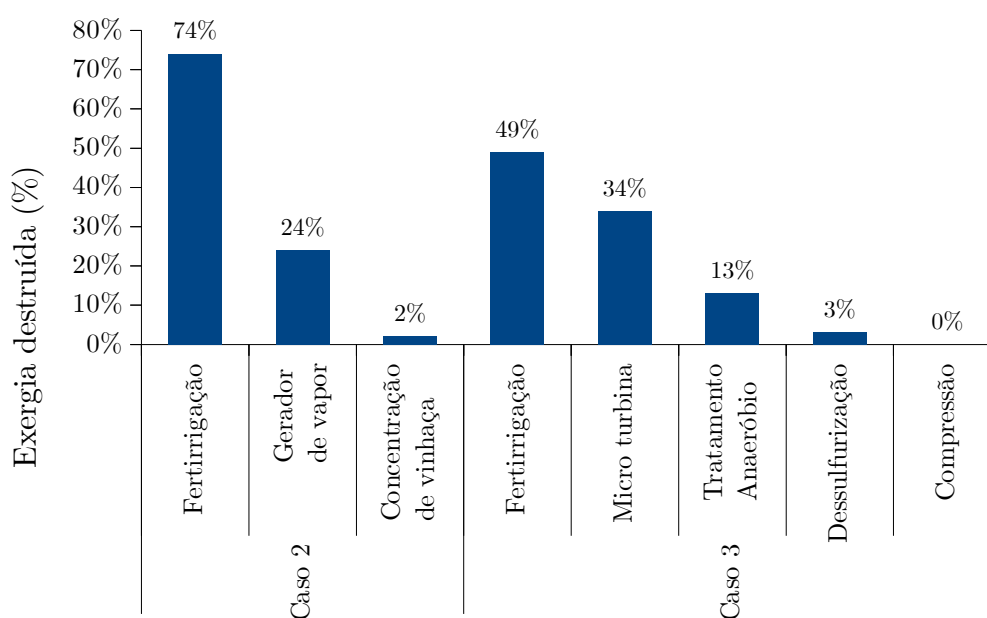
Tendo em vista que a quantidade de água e outras substâncias inorgânicas nos casos 1 e 3 são praticamente idênticas, uma redução na exergia nos insumos do processo (que não são aproveitados) aumenta a eficiência do sistema (vide a Tabela 30, p. 97). No caso da concentração de vinhaça (caso 2), apesar do consumo de diesel ser menor, a remoção de água da vinhaça reduz a exergia dos produtos atribuídos a fertirrigação e causa um decréscimo na eficiência (menos água para irrigação). Nesse sentido, um processo ideal de fertirrigação seria o transporte apenas de água e nutrientes com o menor consumo possível de exergia.

A eficiência do caso 3 (20,3%) é maior que o caso utilizando apenas concentração (16,5%), apresenta um saldo positivo de eletricidade (+7,6 MW) e a menor destruição total de exergia (54,6 MW). No entanto, a digestão anaeróbia de toda vinhaça produzida pela destilaria requereria um grande volume de reatores, estimado em 39500 m<sup>3</sup>. Além disso, a análise considera o caso de maior estabilidade não incluindo a partida dos reatores e a variabilidade de produção do etanol (como considerado na Seção 4.2.2 p.107). Assim, é esperado que a eficiência média da digestão anaeróbia seja menor que a apresentada na Tabela 33. A distribuição da exergia destruída para cada subunidade do caso 3 é mostrado na Figura 56. Observa-se que os sistemas com maior geração de irreversibilidades são o processo de fertirrigação (49%) e o sistema de geração de potência (34%). Essas ineficiências são principalmente devidas à exergia descartada na vinhaça digerida, porque algumas substâncias orgânicas são inertes à digestão anaeróbia, ou devido à combustão e exaustão de gases, tendo em vista que a cogeração não foi considerada nesse caso. Além disso, a digestão anaeróbia inclui reações irreversíveis e perda de exergia física devido ao resfriamento; enquanto a geração de potência é limitada pela eficiência do ciclo Brayton regenerativo.

No caso 2, 4 e 5 apesar da concentração de vinhaça ser a unidade com maior eficiência

exergética (35-43%), essa conversão é apenas aplicada a uma porção de toda exergia consumida (30-34%), o que limita o impacto no desempenho global do sistema. O consumo relativo de exergia pode ser aumentado com a concentração de mais vinhaça, no entanto isso requereria mais recursos (e. g. vapor e trocadores de calor) e poderia dificultar o transporte por meio de canais ou bombas (alta viscosidade). Além disso, foi considerado que toda exergia da água recuperada poderia ser utilizada pela usina de açúcar e álcool, mas a integração dos processos pode ter limitações e ineficiências; de modo que a eficiência apresentada representa um valor otimista. A exergia total destruída no caso 2 é principalmente devida às perdas na fertirrigação (74%) e à geração de vapor (24%), como mostrado na Figura 56, e pode ser reduzida consumindo menos vapor ou aproveitando a vinhaça de forma mais eficiente que apenas a fertirrigação.

Figura 56: Distribuição da exergia destruída para os casos 2 e 3

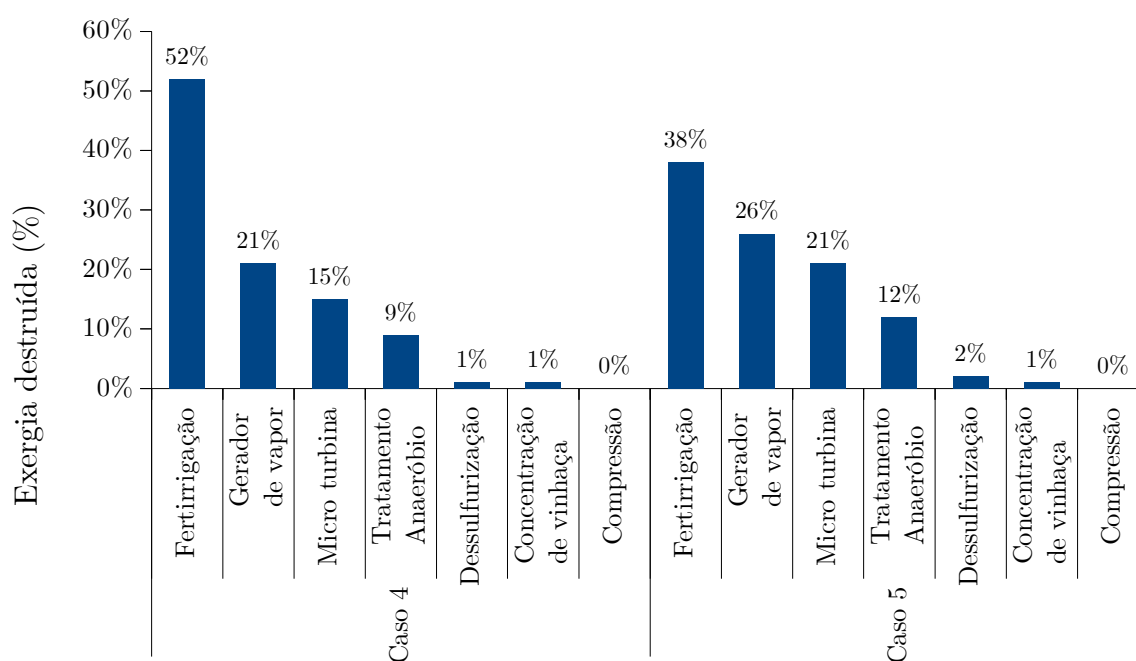


Fonte: Própria

Os casos 4 e 5 tem eficiências superiores às outras alternativas analisadas, respectivamente 23,7% e 27,9%, e as suas distribuições de exergia destruída são mostradas na Figura 57. Em ambos os casos, concentração e a planta de biogás tem maiores eficiências exergéticas (aumentos de 9-23%), comparados com os casos 2 e 3, devido ao uso dos gases de exaustão no preaquecimento de vinhaça, como pode ser observado na Tabela 33. A diferença

entre as configurações em série e paralelo surge da diferença entre a quantidade tratada de vinhaça, o que impacta na eletricidade produzida, soda cáustica consumida e eficiência da fertirrigação. Além disso, no caso 5 a demanda de resfriamento da vinhaça é reduzida pela troca de calor com a vinhaça digerida. Nota-se na Figura 57, que a exergia destruída é transferida da fertirrigação para a planta de biogás e concentração devido ao aumento da vinhaça digerida. Outras melhorias podem ser obtidas reduzindo a exergia da vinhaça digerida com outros tratamentos ou pela produção conjunta de potência e vapor (para a concentração), tendo em vista que esses processos podem reduzir a exergia destruída nos principais processos irreversíveis dos casos 4 e 5. Outra possibilidade incluem mudar a tecnologia de uso do biogás, aumentar a temperatura da digestão anaeróbia ou recuperar a solução cáustica da dessulfurização.

Figura 57: Distribuição da exergia destruída para os casos 4 e 5



Fonte: Própria

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho propôs-se um método para a análise termodinâmica dos processos de produção e uso do biogás, relevando-se o contexto sucoenergético. A caracterização da vinhaça e determinação das suas propriedades termodinâmicas representou uma grande dificuldade, tendo em vista a falta de dados precisos na literatura atual. Assim, elaborou-se uma composição representativa capaz de simular as propriedades termodinâmicas da vinhaça, pautando-se na comparação com outros modelos estabelecidos na literatura. A fim de reduzir os erros possíveis da composição escolhida, o cálculo da exergia química foi atrelado à demanda química oxigênio. Além disso, essa relação foi recalculada para o referencial mais utilizado em análises exergéticas, de forma a garantir uma melhor correspondência se comparada com equações de estudos anteriores (aprox. 50% de redução).

O modelo cinético ADM1 foi implementado em Matlab e unido ao software Aspen Plus a fim de detalhadamente calcular os produtos da digestão anaeróbia da vinhaça. Seus resultados foram estudados e comparados com dados experimentais a fim de identificar as limitações das simplificações adotadas durante o estudo. Como esperado, as mudanças propostas possuem divergências, que foram criticamente analisadas durante o trabalho, e suas incertezas foram estimadas em -24% e 12% para a exergia química da matéria orgânica do efluente e do biogás, respectivamente. Apesar desses números serem expressivos, os resultados obtidos condizem com o comportamento real dos digestores anaeróbios e representam o estado da arte em modelagem na área estudada. Diversos esforços foram feitos para reduzir os possíveis erros da modelagem, no entanto tal empenho não condiz com o objetivo desse trabalho nem, infelizmente, com a expertise do autor.

Assim, foi possível investigar o impacto da vinhaça, o comportamento da produção de biogás, determinar os focos de ineficiências e comparar os resultados com outros processos mais usuais na indústria (fertirrigação e concentração evaporativa). Observou-se que a vinhaça possui uma significativa exergia específica (189-1503 kJ/L), majoritariamente de natureza química, principalmente relacionada a sua concentração de demanda química de oxigênio. Isso a torna uma importante fonte de irreversibilidade (estimada em 4,5 % exergia destruída da usina) que pode ser atribuída ao processo de fermentação. Em relação a digestão anaeróbia, uma quantidade significativa de exergia pode ser parcialmente recuperada (51-

32%) pela produção de biogás. Notou-se também que a eficiência da digestão anaeróbia aumenta para maiores tempos de retenção hidráulica, mas que é preferível maximizar o volume de vinhaça tratada mesmo sob o detrimento da qualidade de conversão. Além disso, a influência do consumo de potência elétrica na produção de biogás é pequena se comparada aos fluxos exergéticos da vinhaça e biogás. Melhores eficiências na produção de biogás podem ser obtidas para vinhaças com maiores concentrações de demanda orgânica e menores concentrações de sulfatos.

Também foi investigado a influência da partida dos reatores e das flutuações da produção do etanol. Os resultados indicam que maiores tempos de partida prejudicam a eficiência do sistema de tratamento; no entanto, as variações na produção de vinhaça podem favorecer instalações subdimensionadas (em comparação à vazão máxima). Comparativamente a outras alternativas, a planta de biogás é a unidade que proporciona maiores reduções de exergia destruída, devido à conversão de matéria orgânica em eletricidade. Além disso, a eficiência exergética da planta de biogás (20,3%) é maior que a da concentração evaporativa (16,5%) e da fertirrigação (10,0%). Esses resultados representam estimativas médias, tendo em vista a diversidade do setor sucroenergético. Também foram consideradas 2 configurações unindo a planta de biogás e a concentração evaporativa, as quais obtiveram melhores eficiências (24-28%) e reduzidos consumos de bagaço e diesel. Isso foi possível devido ao aproveitamento dos gases de emissão das micro turbinas para o preaquecimento da vinhaça.

De forma geral, esse estudo demonstra o uso do método exergético para analisar os sistemas de produção e uso de biogás no contexto sucroenergético. Não obstante, os métodos apresentados neste trabalho podem ser adaptados para outros substratos e processos. Assim, espera-se que este trabalho consiga embasar uma união entre produção e tratamento de resíduos orgânicos.

## **5.1. Recomendações para trabalhos futuros**

- a) Analisar conjuntamente a produção de açúcar, etanol e eletricidade com a produção e tratamento da vinhaça. Verificar se mudanças na produção de etanol benéficas à produção de biogás (e.g. aumento do teor alcoólico do vinho, redução do consumo de ácido sulfúrico, uso de vapor indireto na destilação, etc.) geram melhorias no processo

global. Além disso, estudar como mudanças de proporção na produção de etanol/açúcar afetam as características da vinhaça e, conseqüentemente, na planta de biogás. Um estudo detalhado dessas interações pode determinar melhor quando a produção de biogás é mais eficiente e, provavelmente, mais viável no contexto sucroenergético.

- b) Estender a análise exergética para sistemas mais complexos de produção de biogás, tais como os envolvendo a digestão de resíduos sólidos (e.g. torta de filtro, bagaço e palha), o uso de pré-tratamento, faixas termofílicas de temperatura, entre outros. Essas opções podem aumentar a produção de biogás, diminuir as variabilidades na disponibilidade de matéria orgânica, bem com reduzir o tamanho das instalações. Também é possível refinar o modelo de digestão anaeróbia (ADM1), corrigindo principalmente as distorções na DQO do efluente tratado. Por fim, outra possibilidade é o tratamento de vinhaça concentrada, a fim de diminuir o tamanho dos reatores anaeróbios.
- c) Aplicar a análise termoeconômica para os processos de produção e uso do biogás a fim de determinar a relação entre eficiência exergética e custos de diferentes rotas. Tendo em vista a variabilidade da produção do etanol, o dimensionamento de sistemas de produção e uso do biogás terão que ser otimizados para trabalhar com diferentes regimes ou terão que utilizar múltiplas tecnologias e substratos para manter uma produção constante. Ambas soluções não são triviais e são condicionadas à forma de produção da usina de açúcar e etanol, portanto o caso ótimo provavelmente não será o mesmo para diferentes usinas.
- d) Abranger a análise exergética para diferentes fontes de biogás, como os efluentes domésticos e resíduos da agropecuária. Ao contrário da vinhaça, a concentração de matéria orgânica e produção de biogás nesses casos é menor, o que pode influenciar no comportamento da eficiência exergética com parâmetros operacionais. Assim, espera-se que o aquecimento e consumo de eletricidade nos reatores serão mais representativos. Além disso, o uso de tecnologias de produção de potência em pequena escala, tais como ciclos SOFC-GT (*Solid Oxide Fuel Cell – Gas turbine*), podem se tornar mais atrativas sob a perspectiva termoeconômica.
- e) Análise ambiental do impacto da produção e uso do biogás no setor sucroenergético, englobando a produção de eletricidade e/ou biometano. Um especial enfoque deve ser



dado para a possibilidade da substituição do diesel por biometano na cadeia produtiva do etanol.

- f) Interações entre a digestão anaeróbia com outras tecnologias como a gasificação, produção de hidrogênio, etanol de segunda geração, entre outros.

## REFERÊNCIAS

- ALMANÇA, R. A. **Avaliação do use da vinhaça da cana-de-açúcar na geração de energia elétrica (Estudo de caso)**. Dissertação (Mestrado em Energia). Programa Interunidades em Energia: Universidade de São Paulo, 1994.
- ANA AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Manual de conservação e reúso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília: ANA; Federação das Indústrias do Estado de São Paulo; UNICAr; CTC, 2009.
- ANP. **Autorização para produção de etanol**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/etanol/autorizacao-para-producao-de-etanol>>. Acesso em: 19 mar. 2018.
- ASPEN PLUS. **Rate-based model of the CO<sub>2</sub> capture process by NaOH using Aspen Plus**. Bedford, MA: Aspen Technology, Inc., 2013.
- ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Plus, versão 8.8**.
- BAKER, J. R.; MILKE, M. W.; MIHELIC, J. R. Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 327–334, fev. 1999.
- BANKS, C. J.; HEAVEN, S. Optimisation of biogas yields from anaerobic digestion by feedstock type. In: **The Biogas Handbook**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 131–165.
- BARRERA, E. L. et al. Characterization of the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength and sulfate rich vinasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 383–393, 2014.
- BARRERA, E. L. et al. Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: Extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. **Water Research**, v. 71, p. 42–54, 2015.
- BARRERA, E. L. et al. A comparative assessment of anaerobic digestion power plants as alternative to lagoons for vinasse treatment: Life cycle assessment and exergy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 459–471, 2016.
- BARROS, V. G. DE; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Biomethane production from vinasse in upflow anaerobic sludge blanket reactors inoculated with granular sludge. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 3, p. 628–639, 2016.
- BARROS, V. G. **Conversão anaeróbia de vinhaça e melaço em reatores UASB inoculados com lodo granuloso**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agropecuária). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias: Universidade Estadual Paulista, 2013.

BATSTONE, D. J. et al. **Anaerobic digestion model no. 1 (ADM1), IWA task group for mathematical modelling of anaerobic digestion processes**. London, UK: IWA Publishing, 2002a.

BATSTONE, D. J. et al. Anaerobic Digestion Model No. 1. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 65–73, 2002b.

BEIL, M.; BEYRICH, W. Biogas upgrading to biomethane. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. (Eds.). . **The Biogas Handbook**. Woodhead Publishing Series in Energy. [s.l.] Woodhead Publishing, 2013. p. 342–377.

BENKE, M. B.; MERMUT, A. R.; CHATSON, B. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 78, n. 1, p. 227–236, fev. 1998.

BÖSCH, P.; MODARRESI, A.; FRIEDL, A. Comparison of combined ethanol and biogas polygeneration facilities using exergy analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 37, p. 19–29, 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DO INTERIOR. **Portaria n. 323 de 29 de novembro de 1978**. Brasília, DF: Brasil,

CAMARGO, C. A.; USHIMA, A. H. **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool: manual de recomendações**. [s.l.] Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de Sao Paulo, 1990.

CETESB. **Norma técnica P4.231**. São Paulo, SP: CETESB,

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.

CHERIF, H. et al. Experimental and Simulation Results for the Removal of H<sub>2</sub>S from Biogas by Means of Sodium Hydroxide in Structured Packed Columns. **ICBST 2016: 18th International Conference on Biogas Science and Technology**, 2016.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Anaerobic Reactors**. London: IWA Publishing, 2007.

CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

CIBIOGÁS. **BiogasMap**. Disponível em: <<https://cibiogas.org/biogasmapp>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

CITROTEC. **Catálogo de produtos: Sucroenergia**. Araraquara, SP: Citrotec,

CONAB. **Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil - safra 2014/2015**. Brasília, DF: Companhia Nacional de Abastecimento,

CORTES-RODRÍGUEZ, E. F. et al. Vinasse concentration and juice evaporation system

integrated to the conventional ethanol production process from sugarcane – Heat integration and impacts in cogeneration system. **Renewable Energy**, v. 115, p. 474–488, 2018.

CORTEZ, L. A. B. **Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability**. [s.l.] Editora Edgard Blücher, 2014.

COSTA, F. J. C. B. et al. Utilization of Vinasse effluents from an anaerobic reactor. **Water Science and Technology**, v. 18, n. 12, p. 135–141, 1986.

CRAVEIRO, A. M.; SOARES, H. M.; SCHMIDELL, W. Technical Aspects and Cost Systems Treating Vinasse and Wastewaters Brewery / Soft Drink Estimations for Anaerobic. **Water Science and Technology**, v. 18, n. 12, p. 123–134, 1986.

DE CARVALHO, T. C.; LUIZ DA SILVA, C. **Reduction of vinasse volume by the evaporation process**. 21th Brazilian Congress of Mechanical Engineering. **Anais...**Natal, Brazil: 2011

DE OLIVEIRA, B. G. et al. Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v. 200–201, p. 77–84, jun. 2013.

DE OLIVEIRA, S.; VAN HOMBEECK, M. Exergy analysis of petroleum separation processes in offshore platforms. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. 15–17, p. 1577–1584, 1 out. 1997.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

DIAS, M. O. DE S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química: Universidade Estadual de Campinas, 2011.

DMT ENVIROMENTAL TECHNOLOGY. **Sulfurex. Chemical biogas desulphurisation**. Disponível em: <<http://methanesys.com/wp-content/uploads/DMT-Sulfurex.pdf>>. Acesso em: 4 abr. 2018.

DOWD, M. K. et al. Low Molecular Weight Organic Composition of Ethanol Stillage from Sugarcane Molasses, Citrus Waste, and Sweet Whey. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 283–288, fev. 1994.

DRIESSEN, W. J. B. M.; TIELBAARD, M. H.; VEREIJKEN, T. L. F. M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 12, p. 193–201, 1994.

EDDY, M. & et al. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. [s.l.] McGraw Hill, 2003.

ELAIUY, M. L. C. **Biodigestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar: abordagem do**

**modelo ADM1 e eficiência de biodegradação no solo.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo: Universidade Estadual de Campinas, 2016.

ELIA NETO, A. **Estado da arte da vinhaça.** Piracicaba, SP: UNICA,

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica: Universidade Estadual de Campinas, 2008.

ESPANA-GAMBOA, E. et al. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, n. 12, p. 1235–1250, 2011.

ESPINOSA, A. et al. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 121–129, 1 jan. 1995.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N. et al. Thermophilic anaerobic digestion of raw sugarcane vinasse. **Renewable Energy**, v. 89, p. 245–252, 2016.

FERREIRA, G. M. **Concentração de vinhaça a 55 Brix integrada a Usina Sucroenergética.** SIMTEC, DEDINI,

FITZSIMONS, L. et al. Assessing the thermodynamic performance of Irish municipal wastewater treatment plants using exergy analysis: a potential benchmarking approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 387–398, 2016.

FLÓREZ-ORREGO, D. et al. Renewable and non-renewable exergy costs and CO<sub>2</sub> emissions in the production of fuels for Brazilian transportation sector. **Energy**, v. 88, p. 18–36, 2015.

FNR. **Guia Prático do Biogás Geração e Utilização.** Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 2010.

FONTALVO ALZATE, J. Using user models in Matlab® within the Aspen Plus® interface with an Excel® link. **Ingeniería e Investigación**, v. 34, n. 2, p. 39–43, 2014.

FUESS, L. T. et al. Thermophilic two-phase anaerobic digestion using an innovative fixed-bed reactor for enhanced organic matter removal and bioenergy recovery from sugarcane vinasse. **Applied Energy**, v. 189, p. 480–491, 1 mar. 2017.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210–229, dez. 2014.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 102–114, 2015.

GRANATO, E. F. **Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Faculdade de Engenharia: Universidade Estadual Paulista, 2003.

GUTIERREZ, L. E.; SILVA, R. C. M. DA. Fatty acid composition of cane molasses and yeasts. **Scientia Agricola**, v. 50, n. 3, p. 473–477, 1993.

HASSUANI, S. J.; LEAL, M. R. L. V.; MACEDO, I. DE C. **Biomass Power Generation: Sugar Cane Bagasse and Trash**. 1. ed. [s.l.] CTC, 2005.

IEA BIOENERGY TASK 37. **Plant Lists**. Disponível em: <<http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

JANKE, L. et al. Biogas Production from Sugarcane Waste: Assessment on Kinetic Challenges for Process Designing. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 9, p. 20685–20703, 31 ago. 2015.

JORNAL CANA. **Ecovin é utilizado com sucesso nas usinas Cerradinho e Rio Pardo**. Disponível em: <[http://www.inovatronic.com.br/FOLHETOS\\_PDF/Jornal\\_Cana\\_-Setembro\\_2010.pdf](http://www.inovatronic.com.br/FOLHETOS_PDF/Jornal_Cana_-Setembro_2010.pdf)>. Acesso em: 4 abr. 2018a.

JORNAL CANA. **Angélica Agroenergia atesta eficácia de equipamento da Citrotec**. Disponível em: <[http://www.inovatronic.com.br/FOLHETOS\\_PDF/Jornal\\_Cana\\_-Setembro\\_2010.pdf](http://www.inovatronic.com.br/FOLHETOS_PDF/Jornal_Cana_-Setembro_2010.pdf)>. Acesso em: 4 abr. 2018b.

KHOSRAVI, S.; PANJESHAHI, M. H.; ATAELI, A. Application of exergy analysis for quantification and optimisation of the environmental performance in wastewater treatment plants. **International Journal of Exergy**, v. 12, n. 1, p. 119–138, 2013.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. [s.l.] Elsevier Science, 2013.

LARSSON, E.; TENGBERG, T. Evaporation of Vinasse. p. 68, 2014.

LEME, R. M.; SEABRA, J. E. A. Technical-economic assessment of different biogas upgrading routes from vinasse anaerobic digestion in the Brazilian bioethanol industry. **Energy**, v. 119, p. 754–766, jan. 2017.

MACEDO, I. D. C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. **Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. Secretaria do Meio Ambiente, Governo de São Paulo,

MACEDO, I. DE C.; CARVALHO, E. P. DE. **A Energia da cana-de-açúcar - Doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade**. São Paulo, SP: Berlendis & Vertecchia : UNICA, 2005.

MICROSOFT CORPORATION. **Microsoft Excel, versão 14.0.7190.5000**.

MORAES, B. S. et al. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-

substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 227–234, 2015.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, abr. 2015.

NGUYEN, H. H. **Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus**. Tese. Faculty of Engineering and the Environment: University of Southampton, 2014.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

NOGUEIRA, C. E. C. et al. Exploring possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State, Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 300–305, ago. 2015.

O'HARA, I. M.; MUNDREE, S. G. (EDS.). **Sugarcane-based biofuels and bioproducts**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

OLIVEIRA, B. G. et al. Methane emissions from sugarcane vinasse storage and transportation systems: Comparison between open channels and tanks. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 135–146, jun. 2017.

OUCHIDA, K. et al. Integrated Design of Agricultural and Industrial Processes: A Case Study of Combined Sugar and Ethanol Production. **AIChE Journal**, v. 63, n. 2, p. 560–581, 2017.

PALACIOS-BERECHE, R. et al. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. **Energy**, v. 62, p. 46–61, 2013.

PARNAUDEAU, V. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1553–1562, 2008.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

PETERSSON, A.; WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies—developments and innovations. **IEA Bioenergy**, p. 20, 2009.

PINSENT, B. R. W.; ROUGHTON, F. J. W. The kinetics of combination of carbon dioxide with water and hydroxide ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, n. 0, p. 263, 1951.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da Vinhaça e desenvolvimento sustentável**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia

Mecânica: Universidade Estadual de Campinas, 1999.

PORTAL-CANAONLINE. **Vinhaça: Concentrar ou não? Eis a questão**. Disponível em: <<http://www.canaonline.com.br/conteudo/vinhaca-concentrar-ou-nao-eis-a-questao-084128.html>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

POSSIGNOLO, N. V. et al. Caracterização da vinhaça in natura e concentrada para viabilização da mistura de fontes nitrogenadas. **Revista Ciência & Inovação**, v. 2, n. 1, p. 29–38, 2015.

POVEDA, M. M. R. **Análise econômica e ambiental do processamento da vinhaça com aproveitamento energético**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Energia e Ambiente: Universidade de São Paulo, 2014.

RODRIGUES, A. DE P. et al. **Relatório final da safra 2014/2015 - Região Centro-Sul**. UNICA: Departamento de economica e estatística,

RODRIGUES, A. DE P. et al. **Relatório final da safra 2016/2017 - Região Centro-Sul**. UNICA: Departamento de economica e estatística,

ROMANHOLO FERREIRA, L. F. et al. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 1, p. 132–137, 1 jan. 2011.

ROSEN, C.; JEPPSSON, U. **Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework**. Lund, Sweden: Lund University,

ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTMAN, H. **Industrial Uses of Biomass Energy**. [s.l: s.n.].

SANCHEZ RIERA, F.; CÓRDOBA, P.; SIÑERIZ, F. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 12, p. 1710–1716, 1985.

SÃO MARTINHO. **Concentração de vinhaça**. Disponível em: <[http://www.stab.org.br/16sba/palestras/carlos\\_eduardo.pdf](http://www.stab.org.br/16sba/palestras/carlos_eduardo.pdf)>. Acesso em: 28 fev. 2018.

SAWATDEENARUNAT, C. et al. Anaerobic biorefinery: Current status, challenges, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 304–313, 2016.

SEMADE. **Resolução n. 19 de 02 de setembro de 2015**. Campo Grande, MS:

SHELL. **Shell Global Solutions**. Disponível em: <<https://www.shell.com/content/dam/shell-new/global/downloads/pdf/interactive-gas-processing-portfolio-final.pdf>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

SIQUEIRA, L. M.; DAMIANO, E. S. G.; SILVA, E. L. Influence of organic loading rate on the anaerobic treatment of sugarcane vinasse and biogás production in fluidized bed reactor.



**Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 48, p. 1707–1716, 2013.

SOMEHSARAEI, H. N. et al. Performance analysis of a biogas-fueled micro gas turbine using a validated thermodynamic model. **Applied Thermal Engineering**, v. 66, p. 181–190, 2014.

SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant Uasb Reactor. **Water Science and Technology**, v. 25, n. 7, p. 213–222, 1992.

SUN, Q. et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Energy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York, NY: Hemisphere Publishing, 1988.

TAI, S.; MATSUSHIGE, K.; GODA, T. Chemical exergy of organic matter in wastewater. **International Journal of Environmental Studies**, v. 27, n. 3–4, p. 301–315, 1 out. 1986.

THE MATHWORKS INC. **Matlab, versão R2015a**.

TURBEC. **Technical Description: T100 Natural Gas**.

USINA RIO PARDO. **Responsabilidade Social e Ambiental**. Disponível em: <<http://www.urp.ind.br/pt/responsabilidadeSocialAmbiental.php>>. Acesso em: 28 fev. 2018.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H. I. **Avaliação exergética e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. I. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 43, n. 2, p. 131–140, 1993.

VON SPERLING, M. **Basic principles of wastewater treatment**. London and New York: IWA Publishing, 2008.

WALISZEWSKI, K. N.; ROMERO, A.; PARDIO, V. T. Use of cane condensed molasses solubles in feeding broilers. **Animal Feed Science Technology**, v. 67, n. 97, p. 253–258, 1997.

WEILAND, P. Biogas production: Current state and perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 4, p. 849–860, 2010.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 2, p. 63–102, 2000.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. **Development of an Aspen Plus Physical Property**

**Database for Biofuels Components.** Golden, United States of America: National Renewable Energy Laboratory,

XAVIER, T. F. **Vinhaça in natura e biodigerida concentrada: efeitos nas características químicas e bioquímicas do solo e no crescimento inicial da cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias: Universidade Estadual Paulista, 2012.

## APÊNDICE A – CORRELAÇÃO EXERGIA QUÍMICA E DEMANDA ORGÂNICA

Tabela 34: Valores de ThOD e  $b_c$  utilizados na correlação<sup>6</sup>

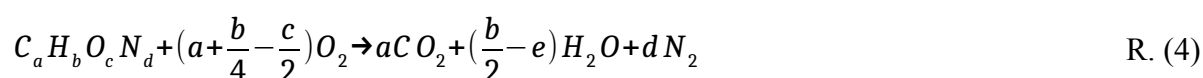
Categoria	Substância	ThOD (gO <sub>2</sub> /mol)	Exergia química	
			Valor (J/mol)	Fonte
Açúcares	Glicose	192	2971,8	Calculado
	Alfa-D-Galactose	192	2928,8	A
	L-Sorbose	192	2939,0	A
	Sacarose	384	6007,8	A
	Lactose	384	5970,0	Calculado
Ácidos orgânicos	Ácido acético	64	908,0	A
	Ácido butírico	160	2215,8	A
	Ácido propiônico	112	1557,3	Calculado
	Ácido valérico	208	2861,8	Calculado
	Ácido succínico	112	1609,4	A
	Ácido maleico	96	1495,7	A
Alcoóis	Ácido fumárico	96	1471,5	A
	Glicerol	112	1701,5	Calculado
	Etanol	96	1357,7	A
Aminoácidos	Ácido aspártico	96	1743,8	A
	Serina	80	1517,9	Calculado
	Ácido glutâmico	144	2393,2	A
	Prolina	176	1055,3	Calculado
	Glicina	48	1049,5	A
	Alanina	96	1689,4	A
	Cisteína	144	2285,8	A
	Valina	192	2956,5	Calculado
	Isoleucina	240	3619,6	Calculado
	Leucina	240	3612,2	Calculado
Aminoácido	Fenilalanina	320	4751	Calculado
	Tirosina	304	4565,3	Calculado

6 - Continua na outra página

	Arginina	176	3761,5	Calculado
	Triptófano	368	5752,7	Calculado
Inerte	Fenol	224	3128,5	A
Ácidos graxos	Ácido palmítico	736	10052,3	A
	Ácido esteárico	832	11356,9	Calculado
Outro	Etil cianoacetato	160	2673,6	Calculado

Fonte: (A) Szargut, Morris e Steward (1988)

Como várias substâncias orgânicas não possuem sua exergia química tabelada, foi necessário calcular esse valor por meio da Equação 24 (p. 62). Assim, utilizamos as propriedades da Tabela 35 para calcular a exergia química das substâncias orgânicas denotadas na Tabela 34 anterior.



Sendo:

- Os subscritos ‘j’, ‘k’ e ‘i’ referentes aos produtos, reagentes e co-reagentes da substância orgânica em relação a Reação 4.
- v e g são, respectivamente, o coeficiente estequiométrico e a energia livre de Gibbs em base molar.
- x e b<sub>c</sub> são a fração molar e exergia química molar de uma substância específica.

Dependendo dos possíveis componentes no efluente outras relações lineares podem ser traçadas para melhor representar o efluente a ser estudado. No entanto, sugere-se que essas relações não possuam um termo independente, a fim de evitar erros no cálculo da exergia química da mistura. Por exemplo, a exergia química de uma mistura de substâncias orgânicas pode ser calculada pela Equação 23 (p.62).

Considerando que a parcela  $RT_o \sum x_i \ln x_i$  é muito inferior que o outro termo, se substituída uma relação linear para exergia química específica da forma geral

$$b_i = a(ThOD_i) + b, \text{ teremos}$$

$$B_{mistura} = a(\sum n_i ThOD_i) + b \sum n_i \Rightarrow a(ThOD) + b \sum n_i \quad (50)$$

Tabela 35: Propriedades utilizadas para calcular a exergia química molar

Substância	$\Delta H^\circ_c$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol-K)	$\Delta G^\circ_f$ (kJ/mol)*	Fonte
Glicose	-	-	-915,90	Alberty (1998)
Lactose	-	-	-1567,33	Alberty (1998)
Ácido propiônico	-1527,3	191,00	-384,56	NIST
Ácido valérico	-2837,8	259,83	-371,97	NIST
Glicerol	-1654,3	206,30	-478,42	NIST
Serina	-1448,2	149,16	-544,03	NIST
Prolina	-2746,2	164,06	-311,58	NIST
Valina	-2910,7	168,50	-395,28	NIST
Isoleucina	-3578,3	207,99	-378,15	NIST
Leucina	-3572,0	211,79	-385,58	NIST
Fenilalanina	-4646,3	213,64	-240,40	NIST
Tirosina	-4428,1	214,01	-428,13	NIST
Arginina	-3738,3	250,60	-354,29	NIST
Triptófano	-5628,32	251,04	-176,60	NIST
Ácido esteárico	-11290,8	435,6	-274,40	NIST
Etil cianoacetato	-2638,0	275,33	-206,07	NIST

\*Valor determinado pelos valores de  $\Delta H^\circ_c$  e  $S^\circ$ , exceto para glicose e lactose

Assim, se a relação utilizada para a determinação da exergia química específica tiver o termo “b”, será necessário saber o número de mols presentes na mistura para cada componente, o que é de difícil determinação. Por isso é preferível utilizar relações com menores graus de correspondência, mas sem o termo independente “b”, a fim de evitar essa fonte de incerteza.

# APÊNDICE B – MATRIZ E CONSTANTES:

## ADM1

*Tabela 36: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (1/3)*

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$Y_{su}$	0,100	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$f_{li,xc}$	0,200	-
$Y_{aa}$	0,080	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$f_{xi,xc}$	0,200	-
$Y_{c4}$	0,060	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$f_{pr,xc}$	0,300	-
$Y_{fa}$	0,060	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{su}$	0,0313	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{pro}$	0,040	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{bu}$	0,0250	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{ac}$	0,050	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{pro}$	0,0268	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{h2}$	0,070	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{ac}$	0,0313	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{psrb}$	0,035	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{va}$	0,0240	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{asrb}$	0,041	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{bac}$	0,0313	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$Y_{hsrb}$	0,051	DQO <sub>p</sub> /DQO <sub>s</sub>	$C_{aa}$	0,0300	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{fa,li}$	0,950	-	$C_{ch4}$	0,0156	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{va,aa}$	0,230	-	$C_{si}$	0,0300	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{bu,su}$	0,130	-	$C_{ch}$	0,0313	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{bu,aa}$	0,260	-	$C_{pr}$	0,0300	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{pro,su}$	0,270	-	$C_{li}$	0,0220	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{pro,aa}$	0,050	-	$C_{xi}$	0,0300	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{ac,su}$	0,410	-	$C_{fa}$	0,0217	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{ac,aa}$	0,400	-	$C_{xc}$	0,0217	kmolC/kgO <sub>2</sub>
$f_{h2,su}$	0,190	-	$N_{aa}$	0,0070	kmolN/kgO <sub>2</sub>
$f_{h2,aa}$	0,060	-	$N_{bac}$	0,0800/14	kmolN/kgO <sub>2</sub>
$f_{si,xc}$	0,100	-	$N_{xc}$	0,0376/14	kmolN/kgO <sub>2</sub>
$f_{ch,xc}$	0,200	-	$N_i$	0,0600/14	kmolN/kgO <sub>2</sub>

Tabela 37: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (2/3)

Parâmetro	Valor	Unidade	Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{dis}$	0,50	$d^{-1}$	$k_{su}$	0,50	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{h,ch}$	10,00	$d^{-1}$	$k_{aa}$	0,30	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{h,pr}$	10,00	$d^{-1}$	$k_{fa}$	0,40	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{h,li}$	10,00	$d^{-1}$	$k_{c4}$	0,20	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,su}$	30,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{pr}$	0,10	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,aa}$	50,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{ac}$	0,15	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,fa}$	6,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{h2}$	7,00e-6	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,pr}$	16,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{so4p}$	2,00e-3	$kmol\ m^{-3}$
$k_{m,c4}$	20,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{so4a}$	1,00e-3	$kmol\ m^{-3}$
$k_{m,ac}$	12,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{so4h}$	1,05e-3	$kmol\ m^{-3}$
$k_{m,h2}$	40,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{psrb}$	0,11	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,su}$	0,02	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{asrb}$	0,12	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,aa}$	0,02	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{hsrb}$	6,00e-6	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,fa}$	0,02	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{sin}$	1,00e-4	$kmol\ m^{-3}$
$k_{d,c4}$	0,02	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{ih2fa}$	5,00e-6	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,pr}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{ih2c4}$	1,00e-5	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,ac}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{ih2pr}$	3,50e-6	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{d,h2}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{inh3}$	1,80e-3	$kmol\ m^{-3}$
$k_{m,psrb}$	23,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{ihc4}$	4,40e-3	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,asrb}$	18,50	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{ihpro}$	2,80e-3	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{m,hsrb}$	63,00	$kgDQO_s/kgDQO_p\cdot d$	$k_{ihac}$	4,40e-3	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{dec,xp}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{ihh2}$	4,40e-3	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{dec,xa}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{ihpsrb}$	4,8e-3	$kgDQO\ m^{-3}$
$k_{dec,xh}$	0,02	$d^{-1}$	$k_{ihasrb}$	4,7e-3	$kgDQO\ m^{-3}$

Tabela 38: Constantes utilizadas no modelo ADM1 (3/3)

Parâmetro	Valor	Unidades
$k_{ihhsrb}$	0,0047	kgDQO m <sup>-3</sup>
R	0,083145	bar M <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$k_{La}$	200	d <sup>-1</sup>
$k_{hh2}$	$0,0010 \times \exp\left[\frac{-19410}{100 R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
$k_{hch4}$	$0,0014 \times \exp\left[\frac{-14240}{100 R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
$k_{hco2}$	$0,027 \times \exp\left[\frac{-19410}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
$k_{h2s}$	$0,087 \times \exp\left[\frac{-2100}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
$p_{h2o}$	$0,0313 \times \exp\left[\frac{-5290}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	bar
$k_p$	5e4	m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup>
$k_{ab}$	10 <sup>10</sup>	M <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
$k_{aso4}$	$10^{-1,987} \times \exp\left[\frac{-22400}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M
$k_{ain}$	$10^{-9,25} \times \exp\left[\frac{-51965}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M
$k_{ah2s}$	$10^{-6,95} \times \exp\left[\frac{-21670}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M
$k_{aco2}$	$10^{-6,35} \times \exp\left[\frac{-7646}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M
$k_w$	$10^{-14} \times \exp\left[\frac{-55900}{100 \times R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_{op}}\right)\right]$	M



Tabela 39: Condição inicial do modelo ADM1

Concentração	Valor	Unidade	Concentração	Valor	Unidade
$Z_{su}$	19,66	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{c4}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{aa}$	3,39	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{pro}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{fa}$	0,05	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{ac}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{va}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{h2}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{bu}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_i$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{pro}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{so4}$	0,02	kmol m <sup>-3</sup>
$Z_{ac}$	0,79	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{h2sfree}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$Z_{h2}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{psrb}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{ch4}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$X_{asrb}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{ic}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>	$X_{hsrb}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_{in}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>	$Z_{h2gas}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>
$Z_i$	9,89	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{ch4gas}$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>
$X_c$	1,00e-5	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{co2gas}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{ch}$	4,03	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{h2sgas}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{pr}$	0,05	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{nh3}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{li}$	0,08	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{hco3}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{su}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{hs}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{aa}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>	$Z_{so4}$	1,00e-5	kmol m <sup>-3</sup>
$X_{fa}$	0,10	kgDQO m <sup>-3</sup>			

Componente →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Processo ↓	Z <sub>su</sub>	Z <sub>aa</sub>	Z <sub>fa</sub>	Z <sub>va</sub>	Z <sub>bu</sub>	Z <sub>pro</sub>	Z <sub>ac</sub>	Z <sub>tz</sub>	Z <sub>oh</sub>	Z <sub>c</sub>	Z <sub>m</sub>	Z <sub>i</sub>
												Taxa (g kgO <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
1. Degradação												$f_{s,i,c}$
2. Hidrólise X <sub>ch</sub>	1											$k_{hyd,chl} X_{ch}$
3. Hidrólise X <sub>pr</sub>												$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4. Hidrólise X <sub>li</sub>	1-f <sub>li,li</sub>		f <sub>li,li</sub>									$k_{hyd,li} X_{li}$
5. Absorção Z <sub>su</sub>	-1				$(1-Y_{su})f_{bu,li}$	$(1-Y_{su})f_{pro,li}$	$(1-Y_{su})f_{ac,li}$	$(1-Y_{su})f_{tz,li}$				$k_{m,li} Z_{su} / (k_{s,li} + Z_{su}) X_{su,1}$
6. Absorção Z <sub>aa</sub>		-1			$(1-Y_{su})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{su})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{su})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{su})f_{tz,aa}$				$k_{m,aa} Z_{aa} / (k_{s,aa} + Z_{aa}) X_{aa,1}$
7. Absorção Z <sub>fa</sub>			-1			$(1-Y_{fa})0,7$	$(1-Y_{fa})0,3$					$k_{m,fa} Z_{fa} / (k_{s,fa} + Z_{fa}) X_{fa,2}$
8. Absorção Z <sub>va</sub>				-1		$(1-Y_{ca})0,54$	$(1-Y_{ca})0,15$					$k_{m,ca} Z_{va} / (k_{s,ca} + Z_{va}) X_{ca} / (S_{va} + S_{bu})$
9. Absorção Z <sub>bu</sub>					-1		$(1-Y_{ca})0,8$	$(1-Y_{ca})0,2$				$k_{m,ca} Z_{bu} / (k_{s,ca} + Z_{bu}) X_{ca} / (S_{va} + S_{bu})$
10. Absorção Z <sub>pro</sub>						-1	$(1-Y_{pro})0,57$	$(1-Y_{pro})0,43$				$k_{m,pro} Z_{pro} / (k_{s,pro} + Z_{pro}) X_{pro,2}$
11. Absorção Z <sub>ac</sub>							-1		$(1-Y_{ac})$			$k_{m,ac} Z_{ac} / (k_{s,ac} + Z_{ac}) X_{ac,3}$
12. Absorção Z <sub>tz</sub>								-1	$(1-Y_{tz})$			$k_{m,tz} Z_{tz} / (k_{s,tz} + Z_{tz}) X_{tz,1}$
13. Decomposição X <sub>su</sub>												$k_{dec,ksu} X_{su}$
14. Decomposição X <sub>aa</sub>												$k_{dec,kaa} X_{aa}$
15. Decomposição X <sub>fa</sub>												$k_{dec,kfa} X_{fa}$
16. Decomposição X <sub>ca</sub>												$k_{dec,kca} X_{ca}$
17. Decomposição X <sub>pro</sub>												$k_{dec,kpro} X_{pro}$
18. Decomposição X <sub>ac</sub>												$k_{dec,kac} X_{ac}$
19. Decomposição X <sub>tz</sub>												$k_{dec,ktz} X_{tz}$

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \frac{gh}{N_{lim}} \\
 I_2 &= \frac{gh}{N_{lim}} \frac{H_2}{H_2S} \\
 I_3 &= \frac{gh}{N_{lim}} \frac{NH_3}{NH_3} \frac{H_2S}{H_2S} \\
 I_4 &= \frac{gh}{N_{lim}} \frac{H_2S}{H_2S}
 \end{aligned}$$

Componente →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Taxa (q) kgO <sub>2</sub> m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>
Processo ↓	X <sub>c</sub>	X <sub>ch</sub>	X <sub>pr</sub>	X <sub>li</sub>	X <sub>su</sub>	X <sub>ba</sub>	X <sub>ba</sub>	X <sub>c4</sub>	X <sub>pro</sub>	X <sub>ac</sub>	X <sub>ae</sub>	X <sub>i</sub>	
1. Degradação	-1	f <sub>ch,xc</sub>	f <sub>pr,xc</sub>	f <sub>li,xc</sub>								f <sub>li,xc</sub>	$k_{df} X_c$
2. Hidrólise X <sub>ch</sub>		-1											$k_{hyd,chl} X_{ch}$
3. Hidrólise X <sub>pr</sub>			-1										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4. Hidrólise X <sub>li</sub>				-1									$k_{hyd,li} X_{li}$
5. Absorção Z <sub>su</sub>					Y <sub>su</sub>								$k_{m,li} Z_{su} / (k_{s,ba} + Z_{su}) X_{ba} I_1$
6. Absorção Z <sub>ba</sub>						Y <sub>ba</sub>							$k_{m,ba} Z_{ba} / (k_{s,ba} + Z_{ba}) X_{ba} I_1$
7. Absorção Z <sub>ba</sub>							Y <sub>ba</sub>						$k_{m,ba} Z_{ba} / (k_{s,ba} + Z_{ba}) X_{ba} I_2$
8. Absorção Z <sub>va</sub>								Y <sub>c4</sub>					$k_{m,c4} Z_{va} / (k_{s,c4} + Z_{va}) X_{c4} S_{va} / (S_{va} + S_{bu}) I_2$
9. Absorção Z <sub>bu</sub>								Y <sub>c4</sub>					$k_{m,c4} Z_{bu} / (k_{s,c4} + Z_{bu}) X_{c4} S_{bu} / (S_{va} + S_{bu}) I_2$
10. Absorção Z <sub>pro</sub>									Y <sub>pro</sub>				$k_{m,pro} Z_{pro} / (k_{s,pro} + Z_{pro}) X_{pro} I_2$
11. Absorção Z <sub>ac</sub>										Y <sub>ac</sub>			$k_{m,ac} Z_{ac} / (k_{s,ac} + Z_{ac}) X_{ac} I_3$
12. Absorção Z <sub>h2</sub>											Y <sub>h2</sub>		$k_{m,h2} Z_{h2} / (k_{s,h2} + Z_{h2}) X_{h2} I_1$
13. Decomposição X <sub>su</sub>	1				-1								$k_{dec,chl} X_{su}$
14. Decomposição X <sub>ba</sub>	1					-1							$k_{dec,ba} X_{ba}$
15. Decomposição X <sub>ba</sub>	1						-1						$k_{dec,pr} X_{ba}$
16. Decomposição X <sub>c4</sub>	1							-1					$k_{dec,c4} X_{c4}$
17. Decomposição X <sub>pro</sub>	1								-1				$k_{dec,pro} X_{pro}$
18. Decomposição X <sub>ac</sub>	1									-1			$k_{dec,ac} X_{ac}$
19. Decomposição X <sub>h2</sub>	1										-1		$k_{dec,h2} X_{h2}$
													$I_1 = \frac{1}{1 + pH} N_{u,lm}$
													$I_2 = \frac{1}{1 + pH} N_{u,lm} I_2 H_{2S}$
													$I_3 = \frac{1}{1 + pH} N_{u,lm} NH_3 H_{2S}$
													$I_4 = \frac{1}{1 + pH} H_{2S}$

Componente →	6	7	8	9a	10	11	13	21a	22a	23a	Taxa (φ <sub>l</sub> kgO <sub>2</sub> m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
Processo ↓	Z <sub>pro</sub>	Z <sub>nc</sub>	Z <sub>nz</sub>	Z <sub>sot</sub>	Z <sub>ic</sub>	Z <sub>in</sub>	X <sub>c</sub>	X <sub>psab</sub>	X <sub>resb</sub>	X <sub>resb</sub>	
10a. Absorção Z <sub>pro</sub> por X <sub>psab</sub>	-1	(1-Y <sub>psab</sub> )/0.57		(1-Y <sub>psab</sub> )/0.43/64	-ΣC <sub>v</sub> <sub>1,10a</sub>	-Y <sub>psab</sub> N <sub>bac</sub>	X <sub>c</sub>	Y <sub>psab</sub>		X <sub>resb</sub>	$k_{m,psab} Z_{pro} / (K_{s,psab} + Z_{pro}) Z_{sot} / (K_{s,psot} + Z_{psab}) X_{psab} I_4$
11a. Absorção Z <sub>nc</sub> por X <sub>psab</sub>		-1		(1-Y <sub>psab</sub> )/64	-ΣC <sub>v</sub> <sub>1,11a</sub>	-Y <sub>psab</sub> N <sub>bac</sub>			Y <sub>psab</sub>		$k_{m,psab} Z_{nc} / (K_{s,psab} + Z_{nc}) Z_{sot} / (K_{s,psot} + Z_{psab}) X_{psab} I_4$
12a. Absorção Z <sub>nz</sub> por X <sub>psab</sub>			-1	(1-Y <sub>psab</sub> )/64	-ΣC <sub>v</sub> <sub>1,12a</sub>	-Y <sub>psab</sub> N <sub>bac</sub>				Y <sub>psab</sub>	$k_{m,psab} Z_{nz} / (K_{s,psab} + Z_{nz}) Z_{sot} / (K_{s,psot} + Z_{psab}) X_{psab} I_4$
17a. Decomposição X <sub>psab</sub>					-C <sub>bac</sub> +C <sub>nc</sub>	-N <sub>bac</sub> +N <sub>nc</sub>	1	-1			$k_{dec,psab} X_{psab}$
18a. Decomposição X <sub>resb</sub>					-C <sub>bac</sub> +C <sub>nc</sub>	-N <sub>bac</sub> +N <sub>nc</sub>	1		-1		$k_{dec,psab} X_{resb}$
19a. Decomposição X <sub>psab</sub>					-C <sub>bac</sub> +C <sub>nc</sub>	-N <sub>bac</sub> +N <sub>nc</sub>	1			-1	$k_{dec,psab} X_{resb}$

$$I_1 = \frac{pH_{in,lim}}{pH}$$

$$I_2 = \frac{pH_{in,lim}}{pH} \frac{NH_3}{NH_3 + H_2S}$$

$$I_3 = \frac{pH_{in,lim}}{pH} \frac{NH_3}{NH_3 + H_2S}$$

$$I_4 = \frac{pH_{in,lim}}{pH} \frac{H_2S}{NH_3 + H_2S}$$