

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 22/01/2017.



ISABELLA JUNQUEIRA RODRIGUES FUESS

**ADEQUAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
REUSO AGRÍCOLA: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES
TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO E POTENCIAIS
IMPACTOS AMBIENTAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

Rio Claro – SP
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ISABELLA JUNQUEIRA RODRIGUES

ADEQUAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
REUSO AGRÍCOLA: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES
TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO E POTENCIAIS IMPACTOS
AMBIENTAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Loureiro
Garcia

Rio Claro - SP

2016

628.092 Rodrigues, Isabella Junqueira
R696a Adequação da vinhaça de cana-de-açúcar para reuso agrícola :
avaliação de diferentes tecnologias de tratamento e potenciais impactos
ambientais / Isabella Junqueira Rodrigues. - Rio Claro, 2016
71 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

1. Engenharia ambiental. 2. Reuso de vinhaça. 3. Digestão anaeróbia.
4. Coagulação-floculação. 5. Reuso. I. Título.

ISABELLA JUNQUEIRA RODRIGUES

ADEQUAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA
REUSO AGRÍCOLA: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES
TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO E POTENCIAIS IMPACTOS
AMBIENTAIS

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em

Comissão
Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia
Instituto de Geociências e Ciências Exatas (ICGE/Unesp)

Dra. Adriana Ferreira Maluf Braga
Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP)

Dra. Bruna de Souza Moraes
Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (NIPE/Unicamp)

Rio Claro, 22 de julho de 2016

Resultado: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana e Wilson, e a minha irmã, Juliana, pelo carinho, amor e dedicação e por serem os responsáveis pela minha formação e educação.

À Vó Maria (*In memoriam*) por ser a pessoa que mais desejou a concretização deste momento, pela ajuda espiritual ao longo dos últimos anos.

Ao meu orientador, Marcelo, pelo apoio, paciência e dedicação a este projeto. Também pelo apoio e compreensão das minhas escolhas profissionais

Ao meu marido, Lucas, pelo amor, carinho, paciência (principalmente) e pelo apoio incondicional.

Aos meus dogs Spike e Kiara por me amarem do jeito que eu sou e por fazerem dos meus dias mais felizes.

À equipe do CEA pelo auxílio na realização deste projeto.

À equipe do LATAR por se disponibilizar para me auxiliar na condução dos ensaios.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) processos 2014/04636-0 e 2009/15984-0 pelo apoio financeiro para realização deste projeto.

RESUMO

Os processos de coagulação-floculação surgem como uma alternativa para o pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, normalmente caracterizados pela presença de matéria orgânica e cor residual. O presente trabalho buscou ajustar os melhores parâmetros de coagulação, mistura rápida, floculação e sedimentação para vinhaça anaerobicamente tratada e, dessa forma, verificar se o efluente final admite reuso, com ênfase na aplicação agrícola. Os coagulantes testados foram: solução de amido 2% (m/v) e cloreto férrico 40% sendo que as faixas das dosagens de coagulante testadas foram, respectivamente, 1 a 120 mg.L⁻¹ e 1 a 25 g.L⁻¹. Para as condições testadas, os resultados obtidos mostraram a ineficiência da solução de amido como coagulante para esse efluente. Para os ensaios realizados utilizando-se cloreto férrico como coagulante, os parâmetros otimizados foram: dosagem de solução de cloreto férrico 40% (1,6 g.L⁻¹), gradiente e tempo de mistura rápida (325 rpm; 10 s), gradiente e tempo de floculação (65 rpm; 20min) e tempo de sedimentação (20 min). Dentre os parâmetros, apenas a dosagem de coagulante e o tempo de sedimentação influenciaram significativamente ($\alpha=5\%$) o desempenho do processo. A correção do pH do afluente não se mostrou satisfatória para o desempenho do tratamento. Os resultados indicaram que os processos de coagulação/floculação são mais eficazes quando aplicados à vinhaça metanizada em comparação às vinhaças acidificada e bruta. A partir dos resultados obtidos foi realizada analisada a possibilidade de reuso do efluente tratado na ferti-irrigação, constatando-se que maiores volumes de vinhaça tratada podem ser aplicados ao solo, quando comparados à vinhaça bruta.

Palavras-chave: digestão anaeróbia, coagulação-floculação, reuso.

ABSTRACT

Coagulation-flocculation processes emerge as an alternative to the post-treatment of effluent streams from anaerobic reactors, usually characterized by residual organic matter and color. This study aimed to adjust the best coagulation, rapid mixing, flocculation and sedimentation parameters applied to anaerobically treated vinasse and thus check whether the final effluent allows reuse, with emphasis on agricultural application. Solutions of starch 2% (m/v) and ferric chloride 40% were tested as coagulants, with dosages ranging from 1 to 120 mg.L⁻¹ and 1 to 25 g.L⁻¹, respectively. For the conditions tested, the results indicated the ineffectiveness of the starch solution as a coagulant for this effluent. For the tests performed with ferric chloride as coagulant, the optimal parameters were: ferric chloride solution dosage 40% (1.6 g.L⁻¹), rapid mixing gradient and time (325 rpm, 10 s), flocculation gradient and time (65 rpm; 20 min) and settling time (20 min). Among the parameters, only coagulant dosage and settling time significantly ($\alpha=5\%$) impacted the performance of the process. The correction of the influent pH was not satisfactory for the performance of treatment. The results indicated that the coagulation/flocculation processes are most effective when applied to methanized compared to acidified and raw vinasses. From the results obtained, analyses were performed to verify the possibility of reuse of treated effluent in fertigation, observing that higher volumes of treated vinasse can be applied to the soil, as compared to raw vinasse.

Keywords: anaerobic digestion, coagulation-flocculation, reuse

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Etapas da produção de etanol de cana-de-açúcar..... | 17 |
| Figura 2 – Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido (DI BERNARDO; DANTAS, 2005)..... | 24 |
| Figura 3 – Configuração esquemática da dupla camada elétrica (DI BERNARDO; DANTAS, 2005)..... | 25 |
| Figura 4 – Ilustração esquemática dos dois tipos de floculação: (a) microfloculação e (b) macrofloculação devido a (i) indução de gradientes de velocidade e (ii) sedimentação diferencial (Modificado de METCALF & EDDY, 2003). | 27 |
| Figura 5 – Formação de flocos devido a pontes formadas pela ação de polímeros (METCALF & EDDY, 2003)..... | 28 |
| Figura 6 – Esquema do equipamento Jarteste utilizado nos ensaios de laboratório. (a: Jarros em acrílico; b: haste rotativa; c: paletas giratórias; d: trava) | 32 |
| Figura 7 – Resultados finais obtidos nos EA 1 (I), 2 (II) e 3 (III)..... | 39 |
| Figura 8 – Eficiências de remoção de DQO [◆], cor [■] e turbidez [▲] nos ensaios de otimização dos parâmetros de: (A) dosagem de coagulante(ECF ₃), (B) tempo de sedimentação (ECF ₄), (C) tempo de floculação (ECF ₅), (D) gradiente de floculação (ECF ₆), (E) tempo de mistura rápida (ECF ₇) e (F) gradiente de mistura rápida (ECF ₈)... | 40 |
| Figura 9 – Resultados visuais obtidos no ECF 6..... | 42 |
| Figura 10 – Resultados visuais obtidos no ECF 10 | 45 |
| Figura 11 – Eficiências de remoção de DQO [◆], cor [■] e turbidez [▲] nos ensaios ECF ₁₁ (A: vinhaça acidificada), ECF ₁₂ (B: vinhaça metanizada) e ECF ₁₃ (C: vinhaça bruta)..... | 47 |
| Figura 12 – Resultados visuais obtidos no ECF ₁₂ (A:vinhaça metanizada como afluente; B: efluente final)..... | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – População equivalente com mesmo potencial poluidor da vinhaça (WILLINGTON; MARTEN, 1982) ¹ | 18 |
| Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios (LETTINGA et al., 1984; MOHANA et al., 2009) | 20 |
| Tabela 3 – Resultados obtidos em diversos trabalhos utilizando sistemas de tratamento aeróbio, anaeróbio e físico-químico para o tratamento de vinhaça de diferentes matérias-primas | 21 |
| Tabela 4 – Eficiências de tratamento obtida a partir do emprego de diferentes coagulantes ao tratamento físico-químico da vinhaça. | 29 |
| Tabela 5 – Métodos de análise utilizados para a determinação dos parâmetros. | 33 |
| Tabela 6 – Parâmetros utilizados nos ensaios utilizando-se solução de amido | 34 |
| Tabela 7 – Parâmetros da amostra de cloreto férrico utilizada..... | 34 |
| Tabela 8 – Parâmetros utilizados nos ensaios utilizando-se cloreto férrico 40 % | 35 |
| Tabela 9 – Características dos solos utilizados para o cálculo de dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada conforme orientações da CETESB | 37 |
| Tabela 10 – Comparação entre os resultados obtidos no EA ₁ e EA ₂ | 38 |
| Tabela 11 – Faixas de eficiências de remoção dos parâmetros de cor, turbidez e DQO obtidas nos ensaios ECF ₁ – ECF ₉ | 41 |
| Tabela 12 – Caracterização físico-química das amostras de vinhaça afluyente (amostra inicial) e efluente após aplicação dos processos de coagulação e floculação (amostra final) e eficiência de remoção associada ao tratamento – referência: ECF ₉ | 43 |
| Tabela 13 – Resultados obtidos no ECF ₁₀ e Eficiência de Remoção dos parâmetros. . | 45 |
| Tabela 14 – Faixas de eficiência de remoção obtidas nos ECF ₁₁₋₁₃ | 46 |
| Tabela 15 – Dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada nos solos referenciados nos trabalhos de Pires e Ferreira(2008), Zolin et al., 2011 e Rolin et al., 2013..... | 51 |

ANEXOS

| | |
|--|----|
| ANEXO 1– Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 1 ^a (Referência: Pires e Ferreira, 2008) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 62 |
| ANEXO 2 - Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 2 ^a (Referência: Pires e Ferreira, 2008) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 63 |
| ANEXO 3 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 3 ^a (Referência: Pires e Ferreira, 2008) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 64 |
| ANEXO 4 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 4 Horizonte AP (Referência: Rolim et al., 2013) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB..... | 65 |
| ANEXO 5 - Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 4 Horizonte A2 (Referência: Rolim et al., 2013) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB..... | 66 |
| ANEXO 6 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 4 Horizonte E (Referência: Rolim et al., 2013) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB..... | 67 |

| | |
|--|----|
| ANEXO 7 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 4 Horizonte Bh (Referência: Rolim et al., 2013) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 68 |
| ANEXO 8 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 4 Horizonte Bsh (Referência: Rolim et al., 2013) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 69 |
| ANEXO 9 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 5 testemunho (Referência: Zolin et al., 2011) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 70 |
| ANEXO 10 – Concentrações das substâncias no solo após aplicação de dosagem máxima de vinhaça segundo orientações da CETESB em solo do tipo 5 após 20 aplicações de vinhaça (Referência: Zolin et al., 2011) para vinhaça bruta e vinhaça bruta diluída (composição média) e efluentes inicial e final estudados neste trabalho e sua relação com os valores máximos permitidos pela CETESB | 71 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

Al – Alumínio

Ba – Bário

B – Boro

Ca – Cálcio

Cd – Cádmi

CH₄ – Gás Metano

Cl – Cloro

CO₂ – Gás Carbônico

Cu – Cobre

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COV – Carga Orgânica Volumétrica

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

Dc – Dosagem da solução de cloreto férrico a 40%

DCE – Dupla Camada Elétrica

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EA₁ – Ensaio utilizando-se Amido como coagulante 1

EA₂ – Ensaio utilizando-se Amido como coagulante 2

EA₃ – Ensaio utilizando-se Amido como coagulante 3

ECF₁ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 1

ECF₂ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 2

ECF₃ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 3

ECF₄ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 4

ECF₅ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 5

ECF₆ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 6

ECF₇ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 7

ECF₈ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 8

ECF₉ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 9

ECF₁₀ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 10

ECF₁₁ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 11

ECF₁₂ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 12

ECF₁₃ – Ensaio utilizando-se Cloreto Férrico como coagulante 13

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

Fe – Ferro

G_f – Gradiente de Floculação

G_{mr} – Gradiente de Mistura Rápida

K – Potássio

LPB – Laboratório de Processos Biológicos

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Mo – Molibidênio

N - Nitrogênio

NH₃ – Nitrogênio Amoniacal

Na – Sódio

Ni – Níquel

NO₂⁻ - Nitrito

NO₃⁻ - Nitrato

OD – Oxigênio Dissolvido

Pb - Chumbo

P_{total} – Fósforo Total

PZ – Potencial Zeta

RAFA - Reator anaeróbio de fluxo ascendente

S - Enxofre

SO₄²⁻ - Sulfato

Sr - Estrôncio

SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

T_f – Tempo de Floculação

T_{mr} – Tempo de Mistura Rápida

UASB - Upflow anaerobic sludge blanket

V – Vanádio

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 3. REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 3.1 Produção de Etanol e geração de Vinhaça..... | 16 |
| 3.2 Opções de tratamento e manejo da vinhaça..... | 18 |
| 3.3 Fundamentos de coagulação-floculação | 23 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS..... | 31 |
| 4.1 Coleta do efluente | 31 |
| 4.2 Análises experimentais | 31 |
| 4.3 Ensaios | 33 |
| 4.3.1 Solução de Amido como Coagulante | 33 |
| 4.3.2 Cloreto Férrico como Coagulante | 34 |
| 4.4 Metodologia para análise de reuso da vinhaça na agricultura | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1 Ensaios utilizando-se solução de amido como coagulante | 38 |
| 5.2 Ensaios utilizando-se cloreto férrico como coagulante | 39 |
| 5.3 Análise do efluente tratado para reuso na agricultura..... | 48 |
| 5.4 Análise da adequabilidade da aplicação das normativas brasileiras ao reuso de vinhaça na ferti-irrigação..... | 49 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 53 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 54 |

1. INTRODUÇÃO

A presente pesquisa está inserida no contexto da indústria do etanol. A produção deste combustível possui diversas vantagens ambientais, entre elas, o seu caráter renovável, a redução da emissão de gases de efeito estufa e a redução da pressão sobre combustíveis fósseis. Porém, a sustentabilidade ainda não pode ser considerada como uma realidade da indústria sucroalcooleira. Um dos aspectos que limitam a classificação do etanol como um biocombustível sustentável compreende o gerenciamento da vinhaça, principal efluente gerado em sua produção.

A taxa de geração da vinhaça atinge uma média de 10 a 15 litros por litro de etanol produzido (BNDES; CGEE, 2008). Além do alto volume de efluente gerado, o elevado potencial poluidor desta água residuária torna-se o alvo central na busca de alternativas para o seu tratamento e disposição. A concentração de matéria orgânica da vinhaça, em termos de demanda química de oxigênio (DQO), pode atingir valores superiores a 100 vezes a DQO do esgoto sanitário, que varia entre 250 e 1000 mg.L⁻¹ (AISSE *et al.*, 2001; METCALF & EDDY, 2003). Por ser um efluente rico em macro e micronutrientes, em especial potássio, cálcio e magnésio, o reuso da vinhaça na fertirrigação torna-se uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental e econômico, pois possui elevada quantidade de água em sua composição e disponibiliza nutrientes necessários à recomposição dos solos agrícolas.

Apesar das características favoráveis da vinhaça para disposição nas lavouras, sua aplicação inadequada e a falta de controle desta prática podem acarretar a obstrução e super-fertilização dos solos, comprometendo sua capacidade produtiva, além de prejudicar os corpos d'água que eventualmente possam ser atingidos. Os potenciais impactos ocasionados pela aplicação inadequada de vinhaça no solo consistem em: salinização do solo, obstrução dos poros, redução da atividade microbiana no meio, consumo de oxigênio dissolvido em corpos d'água, desestabilização da estrutura do solo, alteração permanente do pH no meio, além de eventuais riscos à saúde humana e culturas agrícolas (FUESS E GARCIA, 2014).

Devido à elevada quantidade de matéria orgânica presente em sua composição, a vinhaça apresenta forte potencial para produção de biogás, mistura gasosa rica em metano, a partir da aplicação de processos anaeróbios. Embora estes processos sejam

eficientes para o controle da poluição e, sobretudo para a recuperação de energia, ainda geram efluentes com aspecto e odor desagradável. Diante desse cenário, considerando as diversas opções de tratamento disponíveis, é possível adequar o efluente de reatores anaeróbios por meio de processos físico-químicos convencionais, especialmente a coagulação-floculação, de modo a promover o reuso da vinhaça de forma ambientalmente segura, especialmente no que se diz respeito à ferti-irrigação.

Nesta pesquisa, buscou-se avaliar o pós-tratamento de vinhaça digerida anaerobicamente por meio de coagulação-floculação como uma alternativa viável para o tratamento desta água residuária, visando a melhora no padrão de ferti-irrigação da vinhaça, ou mesmo a utilização deste efluente para fins não potáveis.

6. CONCLUSÕES

Considerando-se o aumento previsto para a produção de etanol e consequente geração de vinhaça, aliado ao elevado consumo de água para irrigação na agricultura, o tratamento deste efluente mostra-se como uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental, dado que sua adequação permite a redução do potencial poluidor e o reaproveitamento dos nutrientes presentes.

A análise dos resultados obtidos neste trabalho permite concluir que:

(i) Nas condições em que os ensaios foram realizados, a utilização da solução de amido como coagulante não se mostrou adequada para o tratamento, em específico, da vinhaça.

(ii) Os melhores resultados de remoção dos parâmetros observados (cor, turbidez e DQO) foram obtidos com a aplicação de cloreto férrico como coagulante na dosagem (Dc) de 1,6 g.L⁻¹. Concentrações muito baixas não são suficientes para a desestabilização das partículas, e consequente coagulação. Bem como, concentrações muito elevadas promovem o aumento nos parâmetros de cor e turbidez principalmente.

(iii) Os parâmetros otimizados obtidos para os demais processos físico-químicos foram: Gradiente e Tempo de Mistura Rápida (325 rpm; 10 s), Gradiente e Tempo de Floculação (65 rpm; 20 min) e Tempo de Sedimentação (20 min).

(iv) O ajuste de pH para a realização do ensaio com cloreto férrico não se mostrou satisfatório, observado que não alcançou melhoras significativas nos padrões de remoção dos parâmetros estudados e consumiu uma quantidade maior de reagentes químicos.

(v) Alguns parâmetros tenderam a limitar o reuso agrícola do efluente final, porém, a vinhaça bruta, quando aplicada in natura ao solo, pode potencializar os impactos negativos apresentados anteriormente. Dessa forma, o reuso do efluente final na ferti-irrigação ocasionaria impactos menos significativos do que aqueles decorrentes da aplicação da vinhaça bruta no solo.

(vi) Para trabalhos futuros, sugere-se a utilização de diferentes coagulantes, incluindo os naturais, para o tratamento de vinhaça.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDALIB, M.; HAFEZ, H.; ELBESHISHY, E.; NAKHLA, G.; ZHU, J. Treatment of thin stillage in a high-rate anaerobic fluidized bed reactor (AFBR). **Bioresour. Technol.** 121, 411-418. 2012
- ANNACHHATRE, A.P. Anaerobic treatment of industrial wastewaters, *Resources, Conservation and Recycling*, v.16, p. 161-166. 1996.
- APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, USA (2012).
- ARTURO, M.P.; ROBERTO, B.M; KUPPUSAMY, I. Floculación-coagulación como pos tratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. **In: Proceedings of the XXV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Anais...**Cidade do México, México. 1996.
- ASAITHAMBI, P.; SUSREE, M.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; MATHESWARAN, M. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent. **Desalination** 297, 1-7. 2012
- AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies.** 5 ed. New York, N.Y.: McGraw Hill Co. 1999.
- BANU, J.R.; KALIAPPAN, S.; RAJKUMAR, M.; BECK, D. Treatment of spent wash in anaerobic mesophilic suspended growth reactor. **J. Environ. Biol.** 27, 111-117. 2006.
- BIANCHI, S.R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa.** 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- BNDES - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, 2008. 316 p.

- BOOPATHY, R.; TILCHE, A. Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor. **Water Res.** 25, 785-790. 1991.
- BORIES, A.; RAYNAL, J.; BAZILE, F. Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. **Biol. Waste** 23, 251-267. 1998.
- CARROCI, J.S.; MORI, R.Y.; GUIMARÃES, O.L.C.; SALAZAR, R.F.S.; de OLIVEIRA, M.F.; PEIXOTO, A.L.C.; IZÁRIO FILHO, H.J. Application of heterogenous catalysis with TiO₂ Photo irradiated by sunlight and latter activated aludge system for reduction of vinasse organic load. **Engineering**, 4, 746-760. 2012.
- CETESB - **Decisão da diretoria no. 195-2005-E**, de 23 de novembro de 2005.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; **Norma técnica P4.230** – Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas - critérios para projeto e operação. Agosto de 1999.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; **Norma P4.231** Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. Dezembro de 2006.
- CHANDRA, R.; YADAV, S.; BHARAGAVA, R.N.; MURTHY, R.C. (2008) Bacterial pretreatment enhances removal of heavy metals during treatment of post-methanated distillery effluent by *Typha angustata* L. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 1016-24.
- CHANDRA, R; BRARAGAVA, R.N.; YADAV, S.; MOHAN, D. Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*. v. 162. 1514-1521. 2009
- CHEREMISINOFF, N.P.; **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. Boston: Butterworth Heinemann, 2002. 636p.
- CHERNICHARO C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997, 246 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 5).

- DE BAZÚA, C.D.; CABRERO, M.A.; POGGI, H.M. Vinasses biological treatment by anaerobic and aerobic processes: laboratory and pilot-plant tests. **Bioresour. Technol.** 35, 87-93. 1991.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos : RiMa, 2005. 2 v.
- ELIA NETO, A. Captação e Uso de Água no Processamento da Cana-de-Açúcar, in: MACEDO, I. C. et al. **A Energia da Cana-de-Açúcar: Doze estudos sobre a Agroindústria da Cana-de-Açúcar no Brasil e a sua Sustentabilidade**. UNICA, 2005.
- ESPINOSA, A.; ROSAS, L.; ILANGOVA, K.; NOYOLA, A. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. **Water Sci. Technol.** 32, 121-129. 1995.
- FERRAZ JR., A.D.N; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M.; Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials. **Anaerobe.** 34, 94-105. 2015
- FERREIRA, L.F.R.; AGUIAR, M.M.; MESSIAS, T.G.; POMPEU, G.B.; LOPEZ, A.M.Q.; SILVA, D.P.,R.T. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. **Ecotox. Environ. Safe** 74, 132-137 . 2011.
- FUESS, L.T.; GARCIA, M.L.. Anaerobic digestion of stillage to produce bioenergy in the sugarcane-to-ethanol industry. **Environ. Technol.** 35, 333-339. 2014.
- GARCÍA GARCÍA, I.; BONILLA VENCESLADA, J.L.; JIMÉNES PEÑA, P.R.; RAMOS GÓMEZ, E. Biodegradation of phenol compounds in vinasse using *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. **Wat. Res.** Vol. 31, No. 8, p 2005-2011. 1997.
- GHOSH, M.; GANGULI, A.; TRIPATHI, A.K. Treatment of anaerobically digested distillery spentwash in a two-stage bioreactor using *Pseudomonas putida* and *Aeromonas sp.* **Process Biochem.** 37, 857-862. 2002.
- GONÇALVES, C.A.S.; SILVA, E.L. Tratamento Físico-Químico da Vinhaça. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre. **Anais...**, Ref. I-021. 2000.

- GOYAL, S.K.; SETH, R.; HANDA, B.K. Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. **Bioresource Technology**, v. 56, p. 239-244. 1996.
- JAIN, N.; BHATIA, A.; KAUSHIK, R.; KUMAR, S.; JOSHI, H.C.; PATHAK, H. Impact of post-methanation distillery effluent irrigation on groundwater quality. **Environ. Monit. Assess.** 110, 243-255. 2005.
- JUWARKAR, A.; DUTTA, S.A. Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. **Environmental Monitoring and Assessment** 15: 201-210. 1990.
- KANNAN, A.; UPRETI, R.K. Influence of distillery effluent on germination and growth of mung bean (*Vigna radiata*) seeds. **J. Hazard. Mater.** 153, 609-615. 2008.
- KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor, **Applied Energy**, v. 87, p. 3779-3783. 2010.
- LETTINGA, G.; HOBMA, S.W.; HULSHOFF POL, L. W.; DE ZEEUW, W.; DE JONG, P.; GRIN, P. C.; ROERSMA, R.E.; HOBMA, S.W. High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. **Biotechnol. and Gen. Engg. Rev.**, 2, 253-283. 1984.
- LIANG, G.Z.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; WU, Z. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. **Sep. Purif. Technol.** 68, 382-389. 2009.
- LIANG, G.Z.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; WU, Z. Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater. **Desalination** 250, 42-48. 2010.
- MAHIMAIRAJA, S.; BOLAN, N.S. Problems and prospects of agricultural use of distillery spentwash in India. SuperSoil 2004: **3rd Australian New Zealand Soils Conference**, University of Sydney, Australia. 2004.
- METCALF & EDDY, Inc; **Wastewater engineering: treatment and reuse**. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.
- MIGO, V.P.; DEL ROSARIO, E.J.; MATSUMURA, M. Flocculation of melanoidins induced by inorganic ions. **Journal of fermentation and bioengineering**. Vol 83, No. 3, 287-291.

- MOHANA, S.; ACHARYA, B.K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications, **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 12-25. 2009.
- NANDAN, R.; TONDWALKAR, V.; RAY, P.K. Biomethanation of spent wash: heavy metal inhibition of methanogenesis in synthetic medium. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 69, No. 5, 276-281. 1990.
- OLIVEIRA, B.G. **Emissão de metano e microbiota funcional associadas a vinhaça de cana-de-açúcar em sistemas de armazenamento e transporte**. 100p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2015.
- PATHAK, H.; JOSHI, H.C.; CHAUDHARY, A.; CHAUDHARY, R. KAIRA, N.; DWIWEDI, M.K. Soil amendment with distillery effluent for wheat and rice cultivation. **Water, Air and Soil Pollution** 113: 133-140. 1999.
- PIRES, R.A.P; FERREIRA, O.M. **Utilização da vinhaça na bio-fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar: estudo de caso em Goiás**. Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia, Engenharia Ambiental, Goiânia 2008.
- PRADA, S.M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M.E.V. **Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto**. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 249-252. 1998.
- RAMANA, S.; BISWAS, A.K.; KUNDU, S.; SAHA, J.K.; YADAVA, R.B.R. Effect of distillery effluent on seed germination in some vegetable crops. **Bioresour. Technol.** 82, 273-275.
- RIBAS, M. M. F. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada seqüencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas. 175 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- RODRIGUES, I.J.; FUESS, L.T.; BIONDO, L.; SANTESSO, C.A.; GARCIA, M.L. Coagulation-Flocculation of anaerobically treated sugarcane stillage. **Desalination and water treatment**. v.52 p 4111-4121, 2014.

- ROLIM, M.M.; LYRA, M.R.C.C.; DUARTE, A.S.; MEDEIROS, P.R.F.; SILVA, E.F.F.; PEDROSA, E.M.R. Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da água freática. **Revista Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v.8, n.1, 2013.
- RYAN, D.; GADD, A.; KAVANAGH, J.; ZHOU, M.; BARTON, G. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. **Sep. Purif. Technol.** 58, 347-352. 2008.
- RYZNAR-LUTY, A.; KRZYWONOS, M.; CIBIS, E.; MISKIEWICZ, T. Aerobic biodegradation of vinasse by a mixed culture of bacteria of the genus *Bacillus*: optimization of temperature, pH and oxygenation state. **Polish J. of Environ. Stud.** Vol 17, No. 1. 101-112. 2008.
- SANGAVE, P.C.; PANDIT, A.B. Ultrasound pre-treatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater. **Ultrason. Sonochem.** 11, 197-203. 2004.
- SANGAVE, P.C.; PANDIT, A.B. Ultrasound and enzyme assisted biodegradation of distillery wastewater. **J. Environ. Manage.** 80, 36-46. 2006.
- SANGAVE, P.C.; GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. **Chemosphere** 68, 32-41. 2007.
- SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. **J. Environ. Manage.** 86, 481-497. 2008.
- SHEEHAN, G.J.; GREENFIELD, P.F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. **Water Res.** 14, 257-277. 1980.
- SOUZA, R.P. **Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil. 2010.
- TBW - Naturgerechte Technologien, Bau- und Wirtschaftsberatung. Anaerobic methods of distillery waste and wastewater treatment. **Technical Information W4e**. 2000.

- U. S. Environmental Protection agency. Guidelines for water reuse. Washington, DC: 2012.
- 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, p. 63-102. 2000.
- WILKIE, A.C. Biomethane from biomass, biowaste and biofuels. In: WALL, J.D.; HARWOOD, C.S.; DEMAIN, A. (eds). **Bioenergy**. Washington D.C.: ASM Press, 2008. p. 195-205.
- WILLINGTON, I.P.; MARTEN, G.G. Options for handling stillage waste from sugar-based fuel ethanol production, **Resources and Conservation**, v. 8, p. 111-129. 1982.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNEP; FAO. WHO **Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater**. Geneva: WHO Press, 2006. Volume II – Wastewater use in agriculture.
- XING, G.X. ; ZHANG, S.F.; JU, B.Z.; YANG, J.Z. Recent advances in modified starch as flocculant, **in: The Proceedings of the Third International Conference on Functional Molecules**, Dalian University of Technology, Dalian, 2005, pp. 13–18.
- YAVUZ, Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. **Separation Purification Technology** 53. 135-140. 2007.
- ZAYAS, T., ROMERO, V., SALGADO, L., MERAZ, M., MORALES, U. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. **Sep. Purif. Technol.** 57, 270-276. 2007.
- ZOLIN, C.A; PAULINO, J.; BERTONHA, A.; FREITAS, P.S.L.; FOLEGATTI, M.V. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo. I. Características do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.15, n.1, p.22-28, 2011.