



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente



LUCAS TADEU FUESS

POTENCIAL CONTAMINANTE E ENERGÉTICO DA VINHAÇA: RISCOS DE CONTAMINAÇÃO AO SOLO E RECURSOS HÍDRICOS E RECUPERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

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
2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

LUCAS TADEU FUESS

POTENCIAL CONTAMINANTE E ENERGÉTICO DA VINHAÇA:
RISCOS DE CONTAMINAÇÃO AO SOLO E RECURSOS
HÍDRICOS E RECUPERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA
DIGESTÃO ANAERÓBIA

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

2013

628.092 Fuess, Lucas Tadeu
F955p Potencial contaminante e energético da vinhaça: riscos de
contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de
energia a partir da digestão anaeróbia / Lucas Tadeu Fuess. -
Rio Claro : [s.n.], 2013
161 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

1. Engenharia ambiental. 2. Engenharia sanitária. 3.
Etanol. 4. Efluentes agroindustriais. 5. Ferti-irrigação. 6.
Metano. 7. Produção de energia. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp/Câmpus Rio Claro

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Unesp/Câmpus Rio Claro

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Escola de Engenharia de São Carlos – USP/Câmpus São Carlos

Eng. Ambiental Lucas Tadeu Fuess
Mestrando – Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente

Rio Claro, 19 de fevereiro de 2013

Resultado: Aprovado

Aos meus pais, por todo o apoio dedicado a mim, incentivando meus
sonhos e participando ativamente das minhas conquistas.
A minha noiva Isabella, simplesmente por ser a mulher da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me agraciado com saúde e perseverança, possibilitando minhas conquistas, sobretudo nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Fernando e Sônia, pelo apoio incondicional, pelo carinho, pelo investimento e pela confiança desmedida em meu sucesso como pessoa e como profissional.

A minha noiva Isabella (*Isa*), pelo amor, dedicação, respeito e companheirismo nos inúmeros momentos pelos quais passamos (e certamente iremos passar) juntos.

Ao Marcelo, pela orientação de mais um trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e principalmente pela amizade construída desde a época de minha graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos 2010/04101-8 e 2009/15984-0, pelo apoio financeiro à realização deste projeto.

Às usinas de açúcar e álcool visitadas, pelo fornecimento das amostras de vinhaça utilizadas no estudo.

À Rosângela (*Ro*), pelo auxílio à resolução dos mais variados “pepinos”, sobretudo os burocráticos.

Ao pessoal do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP, especialmente à bióloga Eleni Nadai Malagutti, pela constante prestatividade e pelo auxílio à execução das análises experimentais, e aos professores Roberto Naves Domingos e Amauri Antonio Menegário, pela disponibilização dos laboratórios.

Ao pessoal da biblioteca, especialmente ao João, Gislaine (*Gi*), Josimeire (*Meire*), Rejane, dentre tantos outros, pela excelência no serviço e pela amizade.

Ao amigo de longa data Richard Clayton Tomasella (*Batman*), pelos inúmeros momentos partilhados nestes sete anos de UNESP.

Ao pessoal da academia *Planeta Água Fitness*, especialmente ao professor Guilherme Rosolem (*Gui*), pela amizade construída e pelas inúmeras horas de descontração.

A todos que de alguma forma me ajudaram a concluir esta etapa de minha vida, mas cujo nome me faltou à memória.

Por fim, indicando o encerramento de um ciclo, à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, por propiciar minha formação como Engenheiro Ambiental e minha titulação como Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

*“Se tivesse acreditado na minha brincadeira de dizer verdades
teria ouvido verdades que teimo em dizer brincando (...)”*

Charles Chaplin

*“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário”.*

Albert Einstein

*“(...) In your heart I see the star
of every night and everyday
In your eyes I get lost, I get washed away
Just as long as I'm here in your arms
I could be in no better place
You're simply the best, better than all the rest
Better than anyone, anyone I've ever met
I'm stuck in your heart,
and hang on every word you say
Tear us apart, no, no,
Baby I'd rather be dead (...)”*

Tina Turner

(Simply the best)

RESUMO

A vinhaça caracteriza-se como a principal água residuária do processo produtivo do etanol, gerada especificamente na etapa de destilação da mistura alcoólica obtida na fermentação. Independentemente do tipo de matéria-prima, a vinhaça apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica, bem como características ácidas e corrosivas. Somam-se a essas características elevadas concentrações de potássio e sulfato, além de teores apreciáveis de fósforo, nitrogênio e outros macro e micronutrientes. Atualmente praticamente todo o volume de vinhaça gerado nas destilarias brasileiras ($\approx 13 \text{ L/L}_{\text{EtOH}}$) é direcionado à ferti-irrigação das lavouras, devido ao seu caráter fertilizante. Contudo, o potencial poluente/contaminante da vinhaça caracteriza sua disposição no solo como problemática, tendo em vista prováveis impactos negativos no solo e nos recursos hídricos no caso da aplicação de dosagens inadequadas. Possíveis casos de contaminação por metais tóxicos também podem estar associados ao descarte da vinhaça. Desta forma, este trabalho teve por objetivo caracterizar o real potencial poluente/contaminante da vinhaça resultante do processamento da cana-de-açúcar, e as implicações de sua disposição inadequada no solo e/ou despejo em corpos d'água. Considerando a elevada concentração de matéria orgânica verificada na vinhaça, neste trabalho também avaliou-se o potencial energético, isto é, a capacidade de recuperação de energia da digestão anaeróbia aplicada ao seu tratamento. As análises foram baseadas em procedimentos experimentais e em dados obtidos na literatura. Com relação à ferti-irrigação, os principais empecilhos ao reaproveitamento da vinhaça *in natura* englobaram os riscos [i] de salinização do solo, devido aos elevados valores de condutividade elétrica ($>6,0 \text{ dS/m}$) e sólidos dissolvidos totais ($>4.000 \text{ mg/L}$) determinados nas amostras analisadas; [ii] da obstrução dos poros e redução da atividade microbiana no meio, além do consumo de oxigênio dissolvido em corpos d'água, devido à elevada demanda bioquímica de oxigênio ($>14.000 \text{ mg/L}$); [iii] da contaminação por nitratos e eutrofização; [iv] da possível desestabilização da estrutura do solo devido às elevadas concentrações de potássio ($>1.000 \text{ mg/L}$); e, [v] da possível alteração permanente do pH do meio, considerando a elevada acidez dos efluentes analisados ($\text{pH} \approx 4,5$). Quanto à presença de metais tóxicos, foram observados teores acima dos limites recomendados nas instruções normativas para cádmio, chumbo, cobre, cromo e níquel (poluentes prioritários), potencializando riscos à saúde humana (p.ex. potencial carcinogênico) e às culturas agrícolas (p.ex. perda de produtividade). Considerando alguns aspectos energéticos, embora o incremento estimado no balanço de energia do etanol a partir da inserção do potencial energético do metano não tenha resultado em valores tão altos como os reportados na literatura (4-11% vs. 35-40%), pode-se obter cadeias produtivas autossuficientes apenas com o reaproveitamento energético dos resíduos. Os melhores cenários foram verificados para a associação entre a digestão anaeróbia da vinhaça e a combustão do bagaço. Neste caso, o consumo de combustíveis fósseis nas destilarias poderia ser completamente cessado e a capacidade de recuperação de energia do metano poderia atingir valores na faixa de 145 a 890%. Baseando-se em aspectos financeiros, a energia produzida a partir do metano poderia resultar em uma economia superior a R\$ 20 milhões ao ano às destilarias, permitindo associar aspectos ambientais, energéticos e também econômicos para caracterizar a viabilidade da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça.

Palavras-chave: Etanol, vinhaça, ferti-irrigação, potencial poluente/contaminante, digestão anaeróbia, recuperação de energia.

ABSTRACT

Stillage is characterized as the main wastewater from ethanol production, generated specifically in the step of distillation of the alcoholic media resulting from fermentation. Regardless of the feedstock, stillage contains high concentrations of organic matter, as well as acidic and corrosive characteristics. Added to these characteristics high concentrations of potassium and sulfate are present on stillage, as well as substantial levels of phosphorus, nitrogen and other macro and micronutrients. Currently almost the entire volume of stillage generated in Brazilian distilleries (13 L/L_{EtOH}) is directed to the fertigation of the fields, due to its fertilizer character. However, the polluting/contaminant potential of stillage characterizes its land disposal as problematic, considering probable negative impacts over the soil and water resources in case of excessive dosages. Possible cases of contamination by toxic metals may also be associated to the disposal of stillage. Thus, this study aimed to characterize the real polluting/contaminant potential of sugarcane stillage, and the implications of its improper land disposal and/or discharge into water bodies. Considering the high concentration of organic matter found in stillage, in this study the energetic potential, i.e., the energy recovery capacity of anaerobic digestion applied to its treatment was also assessed. Analyses were based on experimental procedures and on data from the literature. With respect to fertigation, the main obstacles to reuse stillage *in natura* included risks of [i] soil salinization, due to the high electrical conductivity values (>6,0 dS/m) and high total dissolved solids content (>4000 mg/L) observed in the analyzed samples; [ii] clogging of pores and reduction in the microbial activity, in addition to the consumption of the dissolved oxygen in water bodies, due to the high biochemical oxygen demand (>14000 mg/L); [iii] contamination per nitrates and eutrophication; [iv] possible soil structure destabilization due to the high levels of potassium (> 1000 mg/L); and, [v] possible permanent change in the soil pH, considering the high acidity of the analyzed effluents (pH \approx 4,5). Regarding to the presence of toxic metals, levels above the recommended limits in normative instructions were observed for cadmium, lead, copper, chromium and nickel (priority pollutants), increasing risks to human health (e.g. carcinogenic potential) and to crops (e.g. productivity loss). Considering some energetic aspects, though the increase estimated in the energy balance of ethanol by inserting the energetic potential of methane could not reach values as high as the ones reported in literature (4-11% vs. 35-40%), it is possible to obtain self-sustaining production chains only with the energetic recovery of the residues. The best sceneries were verified for the association between anaerobic digestion of stillage and combustion of bagasse. In this case, the fossil fuels consumption in distilleries could be fully ceased and the energy recovery capacity of methane could reach values ranging from 145.22 to 892.34%. Based on financial aspects, the energy produced from methane could result in savings of more than R\$ 20 million per year to distilleries, allowing to associate environmental, energetic and also economical aspects to characterize the feasibility of the application of anaerobic digestion to the treatment of stillage.

Keywords: Ethanol, stillage, fertigation, polluting/contaminant potential, anaerobic digestion, energy recovery.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Rotas tecnológicas para a produção de etanol	27
Figura 2. Fluxograma do processo produtivo de etanol a partir da cana-de-açúcar.....	28
Figura 3. Fluxograma simplificado do processo produtivo da cerveja	35
Figura 4. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.....	40
Figura 5. Representação esquemática de alguns reatores anaeróbios de alta taxa	44
Figura 6. Etapas do ciclo operacional de um ASBR	46
Figura 7. Conversão da matéria orgânica em reatores anaeróbios e aeróbios.....	53
Figura 8. Fluxograma das etapas de trabalho	63
Figura 9. Coleta e armazenamento das amostras de vinhaça	65
Figura 10. Diagrama para classificação de águas de irrigação.....	91
Figura 11. Produtividade de etanol associada a diferentes matérias-primas	115
Figura 12. Cenários energéticos para produção de etanol a partir da cana-de-açúcar	131
Figura 13. Cenário energético para produção de etanol a partir da cana-de-açúcar considerando apenas o consumo de combustíveis fósseis e tratamento anaeróbio da vinhaça.....	132

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Comparação entre algumas características das águas residuárias de interesse	25
Tabela 2. População equivalente com mesmo potencial poluente da vinhaça	27
Tabela 3. Características físico-químicas de vinhaças de diferentes matérias-primas ...	29
Tabela 4. Características físico-químicas de águas residuárias de cervejarias.....	35
Tabela 5. Características físico-químicas de águas residuárias de suinocultura	38
Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura	49
Tabela 7. Eficiência de tratamento associada à aplicação da digestão aeróbia e dos processos de coagulação e floculação à vinhaça bruta ou biologicamente tratada	56
Tabela 8. Poder calorífico inferior de alguns combustíveis	58
Tabela 9. Eficiência de conversão energética do biogás em algumas tecnologias.....	61
Tabela 10. Parâmetros físico-químicos e métodos de análise utilizados.....	67
Tabela 11. Caracterização dos reatores anaeróbios analisados no estudo do potencial energético.....	73
Tabela 12. Caracterização físico-química das amostras de vinhaça coletadas.....	78
Tabela 13. Características físico-químicas de vinhaças de caldo de cana, melão e mosto misto (caldo+melaço)	79
Tabela 14. Relação DQO/DBO para águas residuárias e perspectiva de aplicação de processos biológicos ao seu tratamento.....	80
Tabela 15. Teores de metais determinados nas amostras de vinhaça.....	83
Tabela 16. Concentrações de metais determinadas em vinhaças de diferentes matérias-primas	84
Tabela 17. Risco associado ao reuso agrícola (irrigação) de águas residuárias	89
Tabela 18. Relação de adsorção de sódio calculada para vinhaças de diferentes matérias-primas	90

Tabela 19. Valores de referência para concentrações de metais em águas residuárias considerando o descarte em corpos d'água e o reuso agrícola (água de irrigação).....	103
Tabela 20. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Agler <i>et al.</i> (2008)	106
Tabela 21. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Agler <i>et al.</i> (2010)	106
Tabela 22. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Garcia e Angenent (2009).....	107
Tabela 23. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Bories <i>et al.</i> (1988).....	108
Tabela 24. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Leal <i>et al.</i> (1998)	109
Tabela 25. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Nikolaeva <i>et al.</i> (2002).....	109
Tabela 26. Potencial energético associado a vinhaças de diferentes matérias-primas	112
Tabela 27. Consumo de energia relativo ao processo produtivo de etanol a partir de diferentes matérias-primas.....	113
Tabela 28. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de caldo de cana	116
Tabela 29. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de melaço de cana	117
Tabela 30. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mosto misto	118
Tabela 31. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada às vinhaças oriundas das usinas São João, Santa Lúcia e Ferrari (matéria-prima: caldo e/ou mosto misto)	118
Tabela 32. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de milho.....	120
Tabela 33. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mandioca.....	120

Tabela 34. Incremento esperado no balanço de energia do processo produtivo do etanol a partir da digestão anaeróbia da vinhaça	123
Tabela 35. Potencial energético da digestão anaeróbia na cadeia produtiva brasileira do etanol	125
Tabela 36. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça resultante do processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar	128
Tabela 37. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça resultante do processo produtivo do etanol a partir do milho	129

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Al: Alumínio

Al(OH)₃: Hidróxido de alumínio

AME: Atividade Metanogênica Específica.

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica.

APHA: *American Public Health Association.*

ASBR: *Anaerobic sequencing batch reactor* ou reator anaeróbio em batelada sequencial.

AWWA: *American Water Works Association.*

B: Boro.

Ba: Bário.

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.

Ca: Cálcio.

Cd: Cádmio.

CE: Condutividade elétrica.

CEA: Centro de Estudos Ambientais.

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

CH₄: Gás metano.

Co: Cobalto.

CO₂: Gás carbônico.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

COPERSUCAR: Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo

COV: Carga orgânica volumétrica.

Cr: Cromo.

CRE_{CH₄}: Capacidade de recuperação de energia associada ao gás metano.

CTC: Capacidade de troca catiônica.

Cu: Cobre.

CV: Coeficiente de variação.

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio.

DDGS: *Distillers dried grains with solubles.*

DPM: Departamento de Petrologia e Metalogenia.

DQO: Demanda química de oxigênio.

E: Eficiência de conversão energética.

EPE: Empresa de Pesquisa Energética.

ER_{CH4}: Eficiência de rendimento de metano.

ER_{DQO}: Eficiência de conversão de matéria orgânica.

EtOH: Etanol.

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Fe: Ferro.

FUNEP: Fundação de Apoio à Pesquisa, Ensino e Extensão da Unesp.

GEEs: Gases de efeito estufa.

H₂: Gás hidrogênio.

H₂S: Gás sulfídrico; sulfeto de hidrogênio.

ICP OES: *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado).

IGCE: Instituto de Geociências e Ciências Exatas.

K: Potássio.

LATARE: Laboratório de Tratamento e Reuso de Água e Resíduos.

MINTER: Ministério do Interior.

Mn: Manganês.

Mo: Molibdênio.

MS: Ministério da Saúde.

N; N_{total}: Nitrogênio; nitrogênio total.

N₂: Gás nitrogênio.

NH₃: Nitrogênio amoniacal.

NH₄⁺: Íon amônio.

Ni: Níquel.

N_{Kjeldahl}: Nitrogênio total Kjeldahl.

NO₂⁻: Nitrito.

NO₃⁻: Nitrato.

NO_{org}: Nitrogênio orgânico.

O₂: Gás oxigênio.

OD: Oxigênio dissolvido.

P; P_{total}: Fósforo; fósforo total.

Pb: Chumbo.

PCI: Poder calorífico inferior.

PO₄³⁻: Fosfato

PRO-ÁLCOOL: Programa Nacional do Alcool.

PST: Porcentagem de sódio trocável.

PVC: Policloreto de vinila.

RAS: Razão de adsorção de sódio.

R_{DBO/DQO}: Relação DBO/DQO.

R_{DQO/DBO}: Relação DQO/DBO.

SDT: Sólidos dissolvidos totais.

SiO₂: Sílica.

SO₄²⁻: Sulfato.

Sr: Estrôncio.

SSF: Sólidos suspensos fixos.

SST: Sólidos suspensos totais.

SSV: Sólidos suspensos voláteis.

SV: Sólidos voláteis.

TDH: Tempo de detenção hidráulica.

TRC: Tempo de retenção celular.

UASB: *Upflow anaerobic blanket reactor* ou reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo.

UNICA: União da Indústria de Cana-de-Açúcar.

USDA: United States Department of Agriculture.

USEPA: *United States Environmental Protection Agency.*

US-A: Usina de açúcar e álcool A.

US-B: Usina de açúcar e álcool B.

US-C: Usina de açúcar e álcool C.

V: Vanádio.

WEF: *Water Environment Federation.*

WHO: *World Health Organization.*

Zn: Zinco.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Estrutura da Dissertação	20
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1 Águas Residuárias de Interesse	22
3.1.1 Vinhaça	26
3.1.2 Águas Residuárias de Cervejaria	34
3.1.3 Águas Residuárias de Suinocultura.....	36
3.2 Fundamentos da Digestão Anaeróbia	38
3.2.1 Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias com Alta Concentração Orgânica	41
3.2.1.1 <i>Processos Alternativos para o Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios</i>	53
3.2.2 Potencial Energético do Biogás	57
3.2.2.1 <i>Tecnologias de Conversão Energética</i>	60
4. MÉTODOS E ETAPAS DA PESQUISA	62
4.1 Pesquisa Bibliográfica	64
4.2 Coleta e Caracterização Físico-Química de Amostras de Vinhaça	64
4.2.1 Determinação dos Teores de Metais nas Amostras de Vinhaça	66
4.3 Caracterização do Potencial Poluente/ Contaminante da Vinhaça	68
4.4 Potencial Energético da Digestão Anaeróbia	68
4.4.1 Cálculo do Balanço de Energia em Reatores Anaeróbios.....	69
4.4.1.1 <i>Caracterização dos Trabalhos Analisados</i>	70
4.4.2 Recuperação de Energia associada à Produção do Etanol	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Caracterização Físico-Química das Amostras de Vinhaça	76

5.1.1 Análise dos Teores de Metais nas Amostras de Vinhaça.....	82
5.2 Caracterização do Potencial Poluente/ Contaminante da Vinhaça.....	86
5.2.1 Potencial Contaminante da Vinhaça associado aos Teores de Metais	101
5.3 Análise Energética da Digestão Anaeróbia	105
5.3.1 Recuperação de Energia associada à Produção do Etanol	111
5.3.1.1 <i>Balanco de Energia da Produção de Etanol no Brasil</i>	124
5.3.1.2 <i>Análise Específica para Produções a partir da Cana-de-Açúcar e do Milho</i>	127
5.3.1.3 <i>Análise dos Cenários Energéticos para Cana-de-Açúcar</i>	130
6. CONCLUSÕES.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139

1. INTRODUÇÃO

A presente dissertação, intitulada “**Potencial contaminante e energético da vinhaça: riscos de contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia**” é apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente (Linha de Pesquisa: Recursos Hídricos e Energéticos), do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), Unesp Rio Claro (SP), pelo mestrando Lucas Tadeu Fuess, sob orientação do Professor Doutor Marcelo Loureiro Garcia, docente e pesquisador vinculado ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), da mesma instituição. A pesquisa em questão esteve vinculada ao projeto de mestrado intitulado “**Avaliação da capacidade de recuperação de energia em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de resíduos com alta concentração orgânica**”, processo 2010/04101-8, financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

O tema da pesquisa aborda aspectos referentes à caracterização e ao reaproveitamento de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, resultantes de atividades agroindustriais específicas, principalmente aquelas relacionadas à produção de etanol. Anualmente tais atividades geram volumes significativos de efluentes (em geral, superiores a 100 bilhões de litros), de modo que as elevadas concentrações de impurezas presentes nestes, associadas aos riscos ao meio ambiente oriundos de seu descarte inadequado e às previsões de expansão para o setor agroindustrial no Brasil, demandam o estabelecimento de práticas adequadas de gerenciamento, visando sobretudo ao seu reaproveitamento. A vinhaça corresponde à principal água residuária estudada neste trabalho, sendo caracterizada como o principal efluente resultante do processo produtivo do etanol, especificamente na etapa de destilação da mistura alcoólica formada durante a fermentação.

O interesse no estudo da vinhaça se deve basicamente à expressividade do setor sucroalcooleiro na oferta da matriz energética brasileira e até mesmo em escala global, tendo em vista os esforços verificados nas últimas décadas em relação ao desenvolvimento de novas fontes alternativas de energia, principalmente de biocombustíveis. Inicialmente destaca-se que, embora a produção de etanol seja classificada como autossustentável, devido ao caráter renovável associado aos biocombustíveis em geral, à redução na emissão de gases de efeito estufa em comparação aos combustíveis fósseis e à competitividade econômica do processo produtivo, o correto gerenciamento e disposição final da vinhaça representam fatores decisivos na caracterização da autossustentabilidade deste processo.

A vinhaça, também denominada restilo ou vinhoto, apresenta significativo potencial fertilizante devido à presença de concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes em

sua composição. Estudos demonstram que a aplicação da vinhaça na lavoura, em doses adequadas, resulta em inúmeros benefícios, tanto ao solo como às plantas. Por exemplo, considerando o solo, verifica-se o aumento da disponibilidade de alguns nutrientes, a elevação do pH, a melhora da estrutura física, o aumento da atividade microbiana, dentre outros fatores, enquanto que nas plantas tende-se a obter maiores produtividades agrícolas. Contudo, sua disposição inadequada nas lavouras, devido a super-dosagens, tende a comprometer tanto a capacidade produtiva dos solos, como a qualidade dos corpos d'água do entorno. Tais impactos negativos decorrem das elevadas concentrações de matéria orgânica e de compostos que conferem à vinhaça características ácidas e corrosivas, além da possível presença de metais tóxicos em sua composição, sendo este último tema ainda escasso na literatura de referência.

Ressalta-se que no Brasil, já ao final da década de 1970, a legislação ambiental nos âmbitos federal e estadual – neste caso, particularmente no Estado de São Paulo, a partir de instruções normativas publicadas pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), passou a regular os procedimentos relacionados ao correto gerenciamento da vinhaça, proibindo, por exemplo, seu descarte direto ou indireto em corpos d'água. Contudo, embora não reportado diretamente na literatura, é de comum conhecimento a adoção de práticas ambientalmente inadequadas com relação à destinação final da vinhaça, as quais englobam sua disposição de maneira pouco criteriosa nos solos, a construção de estruturas para seu armazenamento desconsiderando-se os procedimentos técnicos necessários e até mesmo seu lançamento indiscriminado em corpos d'água.

Considerando as tecnologias atualmente disponíveis, passíveis de aplicação ao tratamento da vinhaça e de outras correntes de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, destaca-se a digestão anaeróbia, processo a partir do qual pode-se conciliar diversas vantagens, tanto em relação a aspectos ambientais, como em relação a aspectos energéticos. Tendo em vista os aspectos ambientais, a digestão anaeróbia representa uma eficiente alternativa para a redução do poder poluente de águas residuárias, sobretudo quanto à degradação das frações orgânicas presentes nestas. Em relação à geração de energia, o principal produto resultante da aplicação deste processo de tratamento compreende o biogás, mistura gasosa que apresenta significativas concentrações de metano, cujo elevado poder calorífico o caracteriza como uma atrativa fonte de energia alternativa. Além disso, outro aspecto ambientalmente vantajoso refere-se à conservação de praticamente todos os nutrientes inicialmente presentes na vinhaça bruta no efluente anaerobiamente tratado, fato que ainda torna possível seu aproveitamento como fertilizante nas lavouras, com a vantagem de um potencial poluidor significativamente reduzido.

A partir da sucinta contextualização apresentada nos parágrafos anteriores, bem como do referencial teórico obtido por meio da pesquisa bibliográfica, apresentado a partir do item 3 (p. 22), a presente pesquisa apoia-se nas seguintes hipóteses de trabalho:

- i. A vinhaça gerada a partir do processamento da cana-de-açúcar caracteriza-se como uma potencial fonte de contaminação aos recursos hídricos e ao solo devido à presença de metais, incluindo metais tóxicos, em teores elevados¹, na sua composição; e,
- ii. A aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça na indústria sucroalcooleira a partir da cana-de-açúcar possibilita a obtenção de um incremento significativo no balanço de energia do processo produtivo do etanol, superior a pelo menos 20%² do consumo total, capaz de suprir parcelas significativas da demanda de energia associada aos processos e operações desenvolvidos nas usinas.

Desta forma, no presente trabalho foram abordados dois aspectos do gerenciamento da vinhaça, baseados no estudo de seu potencial poluente/contaminante e na estimativa do potencial energético da digestão anaeróbia aplicada ao seu tratamento. Em linhas gerais, o estudo do potencial poluente/contaminante compreendeu a determinação da presença de alguns elementos metálicos na vinhaça, bem como a análise dos riscos decorrentes da presença destes metais no meio ambiente. Também aplicou-se a análise para parâmetros relacionados à presença de matéria orgânica, sais, dentre outros constituintes comuns à vinhaça. Em relação à estimativa do potencial energético, avaliou-se o incremento no balanço líquido de energia do processo produtivo do etanol devido à inserção do potencial energético do gás metano gerado no tratamento anaeróbio da vinhaça. Foram considerados diversos cenários nas análises, relacionados, por exemplo, a diferenças nas eficiências de remoção de matéria orgânica, de produção de metano e de conversão energética, procurando-se, entretanto, estabelecer uma investigação próxima das condições reais dos sistemas. Também procurou-se estimar o potencial energético associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias de cervejaria e de suinocultura, a partir da análise de reatores anaeróbios operados em diferentes escalas.

¹ Os teores de metais determinados experimentalmente foram comparados a alguns valores de referência apresentados em instruções normativas relacionadas, por exemplo, ao reuso agrícola de águas residuárias. Entende-se por *teores elevados* as concentrações de elementos metálicos superiores aos limites de referência.

² Valor de referência baseado em dados consultados na literatura, conforme apresentado posteriormente.

1.1 Estrutura da Dissertação

Os capítulos introdutórios da dissertação abordam aspectos relacionados à contextualização do tema da pesquisa, incluindo a definição dos objetivos (capítulo 2) e a apresentação de informações visando ao embasamento teórico para o entendimento do tema (capítulo 3). São introduzidos conceitos referentes ao setor agroindustrial brasileiro, considerando a caracterização [i] dos processos produtivos do etanol e da cerveja, bem como da criação de suínos; [ii] da geração de águas residuárias nestes processos; e, [iii] dos fundamentos básicos da digestão anaeróbia.

No capítulo 4 apresenta-se a metodologia empregada nas etapas desenvolvidas no trabalho, tendo em vista o cumprimento dos objetivos propostos. Os resultados obtidos são posteriormente descritos a partir do capítulo 5, de modo a incluir [i] a caracterização físico-química de amostras de vinhaça geradas em destilarias típicas do setor sucroalcooleiro brasileiro; [ii] a análise do potencial poluente/contaminante da vinhaça, considerando os dados obtidos experimentalmente e na consulta à literatura; e, [iii] a investigação do potencial energético do gás metano produzido a partir da digestão anaeróbia de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, sobretudo da vinhaça.

Nos capítulos finais são reportadas as principais conclusões observadas (capítulo 6) a partir dos resultados obtidos, bem como são apresentadas as referências bibliográficas consultadas e citadas no texto.

2. OBJETIVOS

Considerando os riscos de contaminação associados à utilização inadequada da vinhaça na ferti-irrigação das lavouras, bem como a importância deste tema no campo da Geociências e Meio Ambiente, o objetivo geral desta pesquisa compreendeu **“caracterizar o potencial poluente/contaminante da vinhaça resultante do processamento da cana-de-açúcar, principalmente com relação à presença de metais, e as implicações de sua disposição inadequada no solo e/ou despejo em corpos d’água”**.

Esta pesquisa também apresentou como objetivos [i] **“avaliar o potencial energético da digestão anaeróbia aplicada ao tratamento da vinhaça e a capacidade de recuperação de energia do gás metano gerado em relação ao consumo energético total da cadeia produtiva do etanol”**, tendo em vista a possibilidade da ampliação de uma fonte alternativa de energia a partir do gás metano; e, [ii] **“avaliar o potencial energético do gás metano gerado a partir da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura, baseando-se em dados referentes à operação de reatores anaeróbios apresentados na literatura científica”**.

3. REVISÃO DE LITERATURA

Considerando a importância e abrangência do tema escolhido para a execução do presente trabalho, inicialmente pesquisou-se informações na literatura referentes a determinados assuntos, os quais foram julgados de extrema relevância para a contextualização da pesquisa, servindo de base para a posterior discussão dos resultados e formulação das conclusões. Nesta seção serão abordados, basicamente, aspectos relacionados à:

- i. Caracterização do setor agroindustrial brasileiro, especialmente no que se refere aos processos produtivos do etanol e da cerveja e à criação de suínos, à geração e caracterização da vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura e ao potencial poluente/contaminante destas, sobretudo da vinhaça; e,
- ii. Descrição de fundamentos da digestão anaeróbia, processo pelo qual pode-se aliar vantagens ambientais, a partir da redução do potencial poluente de resíduos, e energéticas, a partir da geração do biogás decorrente da atividade microbiana. Também pretende-se descrever as principais vantagens associadas ao potencial da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, especialmente do ponto de vista energético.

3.1 Águas Residuárias de Interesse

As atividades agroindustriais, em geral, caracterizam-se pela geração de volumes significativos de águas residuárias, as quais normalmente contêm elevadas concentrações de impurezas. Por consequência, demandam um correto gerenciamento, tendo em vista os potenciais riscos de poluição e contaminação do meio oriundos de sua disposição inadequada, especialmente no que se refere à degradação dos recursos hídricos e do solo. Comparativamente aos esgotos domésticos, as águas residuárias agroindustriais tendem a apresentar maiores concentrações de impurezas. Contudo, tendo em vista o caráter pontual normalmente associado ao despejo das mesmas, os esgotos domésticos normalmente são caracterizados como as principais fontes de poluição dos recursos hídricos, dada a elevada quantidade de despejos deste tipo de efluente passível de ocorrer em uma única bacia hidrográfica.

Considerando o crescimento do setor agroindustrial brasileiro nas últimas décadas, bem como o crescimento previsto para os próximos anos, os potenciais poluente e contaminante de determinadas correntes de águas residuárias merecem atenção, especialmente

em relação àquelas caracterizadas pela presença de elevadas concentrações de matéria orgânica em sua composição. Neste trabalho, conforme explicitado anteriormente, as águas residuárias com elevada concentração orgânica consideradas compreendem a vinhaça (efluente resultante do processo produtivo do etanol), águas residuárias de cervejarias e de suinocultura.

O volume de etanol produzido atualmente no Brasil atinge valores superiores a 20 bilhões de litros – precisamente 25 bilhões de litros no ano de 2010, segundo Oliveira (2011). A partir de uma estimativa elaborada com dados apresentados por BNDES e CGEE (2008), calculou-se um aumento na produção de etanol da ordem de 100% para o ano de 2020 (isto é, o volume produzido poderá chegar a aproximadamente 50 bilhões de litros), tendo em vista a implementação de melhorias que visam à otimização do processo produtivo. Levando-se em consideração que a taxa de geração média de vinhaça corresponde, em geral, a 13L por litro de etanol produzido (BNDES; CGEE, 2008), o volume gerado de vinhaça atingirá níveis descomunais (aproximadamente 650 bilhões de litros ao ano), demandando um correto gerenciamento, baseado não apenas no emprego desta água residuária na fertilização das lavouras, conforme abordado nos tópicos seguintes.

Em relação aos demais setores agroindustriais considerados neste trabalho, a produção de cerveja no Brasil em 2010 atingiu o volume de 12,4 bilhões de litros (terceira maior produção no mundo), representando um aumento de 18% em relação a 2009 (REIS, 2011). Neste caso, considerando uma taxa média de geração de águas residuárias de aproximadamente 8L por litro de cerveja produzida (DRIESSEN; VEREIJKEN, 2003), o volume total gerado tende a superar os 100 bilhões de litros ao ano. No caso do setor suinícola, atualmente o Brasil possui aproximadamente 40 milhões de cabeças, com destaque para a produção oriunda dos estados da região sul. Embora a geração de efluentes neste setor apresente significativa variabilidade, tendo em vista inúmeros fatores de interferência, o volume de águas residuárias associado à suinocultura também tende a superar os 100 bilhões de litros ao ano no Brasil (PRIOR, 2008). Em suma, os números associados à geração de águas residuárias nos três setores considerados indicam a necessidade da implantação de um correto gerenciamento destas nas unidades produtivas, especialmente ao se considerar os riscos ao meio ambiente decorrentes do descarte inadequado dos resíduos, conforme apresentado a seguir.

Segundo von Sperling (2005), a matéria orgânica caracteriza-se como um dos principais fatores associados à degradação dos corpos d'água, considerando as alterações nos ecossistemas decorrentes da degradação aeróbia dos compostos. Quando presente em excesso, a matéria orgânica é rapidamente consumida por micro-organismos decompositores aeróbios,

fato que acarreta na depleção parcial ou total do oxigênio dissolvido na água. Em casos críticos, verifica-se a ocorrência de ambientes completamente anóxicos, resultando em significativas perdas da biodiversidade local, bem como na geração de maus odores a partir da ação das bactérias redutoras de sulfato, cujo principal produto metabólico corresponde ao gás sulfídrico (H_2S).

A presença de nutrientes nos efluentes, particularmente no caso da vinhaça e das águas residuárias de suinocultura (bem como da criação de outros animais), também é caracterizada como um fator de extrema importância em relação à degradação dos corpos d'água. A presença de nutrientes em excesso no meio, especialmente fósforo (P) e nitrogênio (N), caracteriza o processo de eutrofização, a partir da qual se verifica intensa proliferação de organismos fotossintetizantes aquáticos. A proliferação excessiva de algas e microalgas decorre do fato de o nitrogênio e o fósforo serem os principais nutrientes limitantes ao crescimento dos vegetais, devido à baixa taxa de reposição natural destes elementos nos ecossistemas, baseando-se em seus ciclos biogeoquímicos. Em casos críticos, corpos d'água eutrofizados também podem tornar-se ambientes completamente anóxicos, devido ao consumo do oxigênio dissolvido por micro-organismos na degradação da matéria orgânica morta acumulada. Além disso, verifica-se uma significativa perda da capacidade de transporte do corpo d'água, bem como o comprometimento do uso da água para consumo tanto humano como industrial (von SPERLING, 2005; BRAGA *et al.*, 2005).

Utilizando-se as características dos esgotos domésticos como referência, na Tabela 1 compara-se alguns parâmetros que caracterizam o elevado potencial poluente das águas residuárias de interesse, sendo a concentração de matéria orgânica o principal fator a ser considerado. Embora as águas residuárias agroindustriais apresentem uma significativa variabilidade em sua composição, tendo em vista fatores relacionados às características intrínsecas de cada processo produtivo, em todos os casos comparados são verificadas significativas discrepâncias em relação ao esgoto sanitário. Comparando-se os valores da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), parâmetros que quantificam indiretamente a concentração de matéria orgânica presente nos efluentes, verifica-se que esta pode ser mais de cem vezes maior na vinhaça e nas águas residuárias de suinocultura. Em relação aos nutrientes (N e P), novamente os valores são extremamente elevados na vinhaça e águas residuárias de suinocultura, em comparação com o esgoto sanitário. Destaca-se também que, em comparação com as águas residuárias de cervejaria e de suinocultura, a vinhaça tende a apresentar o maior potencial poluente, baseando-se nos valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre algumas características das águas residuárias de interesse.

Água residuária	Parâmetro				
	DBO (g/L)	DQO (g/L)	N _{total} (mg/L)	P _{total} (mg/L)	pH
Esgoto sanitário	0,25-0,40	0,45-0,80	35,00-60,00	4,00-15,00	6,70-8,00
Vinhaça	16,70-46,00	30,40-91,10	546,00-3.569,00	28,00-1.170,00	3,50-5,35
Água residuária de cervejaria	0,89-3,60	1,29-90,00	25,00-80,00	Nd	3,00-12,00
Água residuária de suinocultura	0,72-17,54	0,98-66,03	2,20-1.942,05	0,05-1.520,00	5,00-8,49

nd = Dado não disponível.

Fonte: Valores compilados de Menezes (1980); Summers e Bousfield (1980); Wun-Jern (1989); Sánchez *et al.* (1995); Seghezzo *et al.* (1998); Wilkie *et al.* (2000); Ahn *et al.* (2001); Ince *et al.*, (2001); Driessen e Vereijken (2003); von Sperling (2005); Baumgartner *et al.* (2005); Suszek *et al.* (2005); Rao *et al.* (2007); Xiangwen *et al.* (2008).

Considerando a necessidade da adequação ambiental dos despejos de efluentes em geral, na última década verificou-se um significativo reforço da legislação ambiental brasileira, especialmente com relação ao estabelecimento de padrões de lançamento que englobam inúmeros parâmetros físicos, químicos e biológicos. Entretanto, tendo em vista complicações relacionadas tanto à escassez de água potável como ao esgotamento de fontes energéticas de origem fóssil, a importância dos processos e operações de tratamento de resíduos tornou-se ainda mais relevante, tendo em vista a possibilidade do reaproveitamento das águas residuárias, e não apenas a redução de seu potencial poluente/contaminante visando ao simples descarte.

Em relação às águas residuárias com alta concentração de matéria orgânica consideradas neste trabalho, com exceção daquelas oriundas da produção de cerveja, a aplicação de processos de tratamento, particularmente os biológicos (digestão anaeróbia e aeróbia), as torna matérias-primas extremamente adequadas para o reuso na agricultura, devido ao seu potencial fertilizante. Além disso, na aplicação de processos anaeróbios, verifica-se a possibilidade de incremento de uma fonte de energia alternativa a partir do biogás gerado, ao se considerar que teoricamente elevadas concentrações de matéria orgânica tendem a resultar em produções significativas de biogás. Esta vantagem, além de outros aspectos do processo anaeróbio será abordada a partir do item 3.2 (p. 38), de modo a se caracterizá-la como uma das justificativas do interesse pelo estudo da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura.

3.1.1 Vinhaça

A produção de etanol, independentemente do tipo de matéria-prima utilizada, ocorre em duas etapas principais: fermentação da fonte de açúcares e destilação da solução alcoólica produzida durante o processo fermentativo (DRIESSEN *et al.*, 1994) (Figura 1), ressaltando-se que o emprego de cada tipo de matéria-prima envolve alguma etapa específica de processamento. A vinhaça, também denominada restilo ou vinhoto, caracteriza-se como a principal água residuária resultante deste processo produtivo, gerada especificamente durante a etapa de destilação da mistura alcoólica resultante da fermentação (Figura 2). Este efluente apresenta uma elevada concentração de matéria orgânica, concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes, bem como características ácidas e corrosivas, resultantes de processos relacionados ao preparo da matéria-prima para a fermentação (p.ex. adição de ácido sulfúrico para controle do pH, ajuste de temperatura, dentre outros fatores).

Menezes (1980) e BNDES e CGEE (2008) descrevem que a partir de 1 tonelada de cana-de-açúcar são produzidos de 70 a 90L de etanol, acarretando na geração de 800 a 1.000L de vinhaça. Diversos autores, incluindo COPERSUCAR (1979), Willington e Marten (1982) e BNDES e CGEE (2008), descrevem que para cada litro de etanol produzido são gerados em média 13L de vinhaça. Este valor, entretanto, pode chegar a 20L dependendo do tipo de matéria-prima e do nível de tecnologia utilizados na fermentação (HUTNAN *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2007; WILKIE, 2008).

Destaca-se, entretanto que o problema da vinhaça não se refere especificamente à quantidade na qual a mesma é gerada, tendo em vista que este volume não é excessivo³ se comparado a volumes típicos de efluentes gerados em outros processos industriais (WILLINGTON; MARTEN, 1982). O principal problema da vinhaça refere-se ao seu elevado potencial poluente, associado às características previamente mencionadas. Por exemplo, conforme apresentado anteriormente, sua DQO pode chegar a valores próximos de 100 g/L, ou seja, um valor muito superior àquele verificado nos esgotos domésticos (WILLINGTON; MARTEN, 1982; BORZACCONI *et al.*, 1995; SETH *et al.*, 1995; GOYAL *et al.*, 1996; WILKIE *et al.*, 2000; HUTNAN *et al.*, 2003; KAPARAJU *et al.*, 2010). Para fins de comparação, o potencial poluente da vinhaça pode ser expresso em termos de população equivalente (Tabela 2), considerando a relação entre a produção de etanol (e consequente geração de vinhaça) de uma destilaria e a população equivalente que teoricamente produziria a mesma carga poluidora a partir da geração de esgoto.

³ Considerando a geração em uma única planta produtiva de etanol.

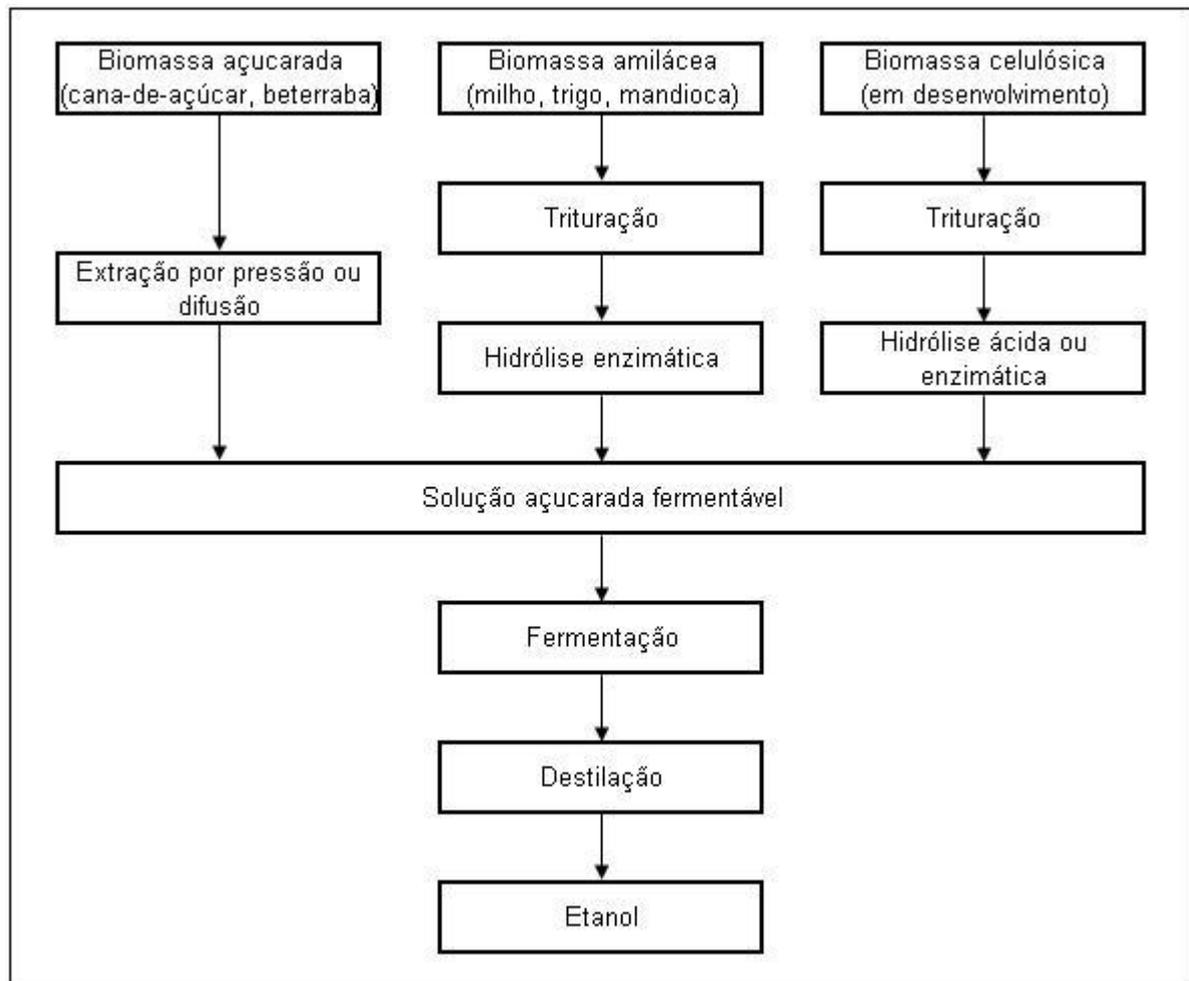


Figura 1. Rotas tecnológicas para produção de etanol.

Fonte: Adaptado de BNDES e CGEE (2008).

Tabela 2. População equivalente com mesmo potencial poluente da vinhaça⁴.

Produção de etanol (m ³ /d)	População equivalente (hab)
30,00	250.000
60,00	500.000
120,00	1.000.000
150,00	1.200.000
200,00	1.600.000
250,00	2.000.000

Fonte: Willington e Marten (1982).

A Tabela 3 apresenta uma compilação de dados referentes à composição de vinhaças resultantes do processamento de diversos tipos de matérias-primas. Menezes (1980), Wilkie *et*

⁴ Para este estudo, foi considerada uma DBO per capita de 75g/hab.d. Em relação à vinhaça, a taxa de geração considerada correspondeu a 13,3L por litro de etanol produzido a partir do melaço da cana-de-açúcar.

al. (2000), Hutnan *et al.* (2003) e Pant e Adholeya (2007) enfatizam que cada um dos processos e operações unitárias empregadas na fabricação do etanol exerce significativa influência na quantidade e na qualidade da vinhaça. Outro fator importante a ser considerado é o tipo de matéria-prima utilizada. Por exemplo, em vinhaças geradas a partir do processamento de grãos de cereais verifica-se um maior conteúdo protéico, fato que acarreta em maiores concentrações de nitrogênio. Já no caso do emprego de matérias-primas açucaradas, tais como a cana-de-açúcar e a beterraba, é comum a presença de elevadas concentrações do íon sulfato na vinhaça devido à correção do pH do mosto (solução de açúcares) com ácido sulfúrico (principalmente nos casos em que se utiliza como matéria-prima o melão resultante da fabricação de açúcar).

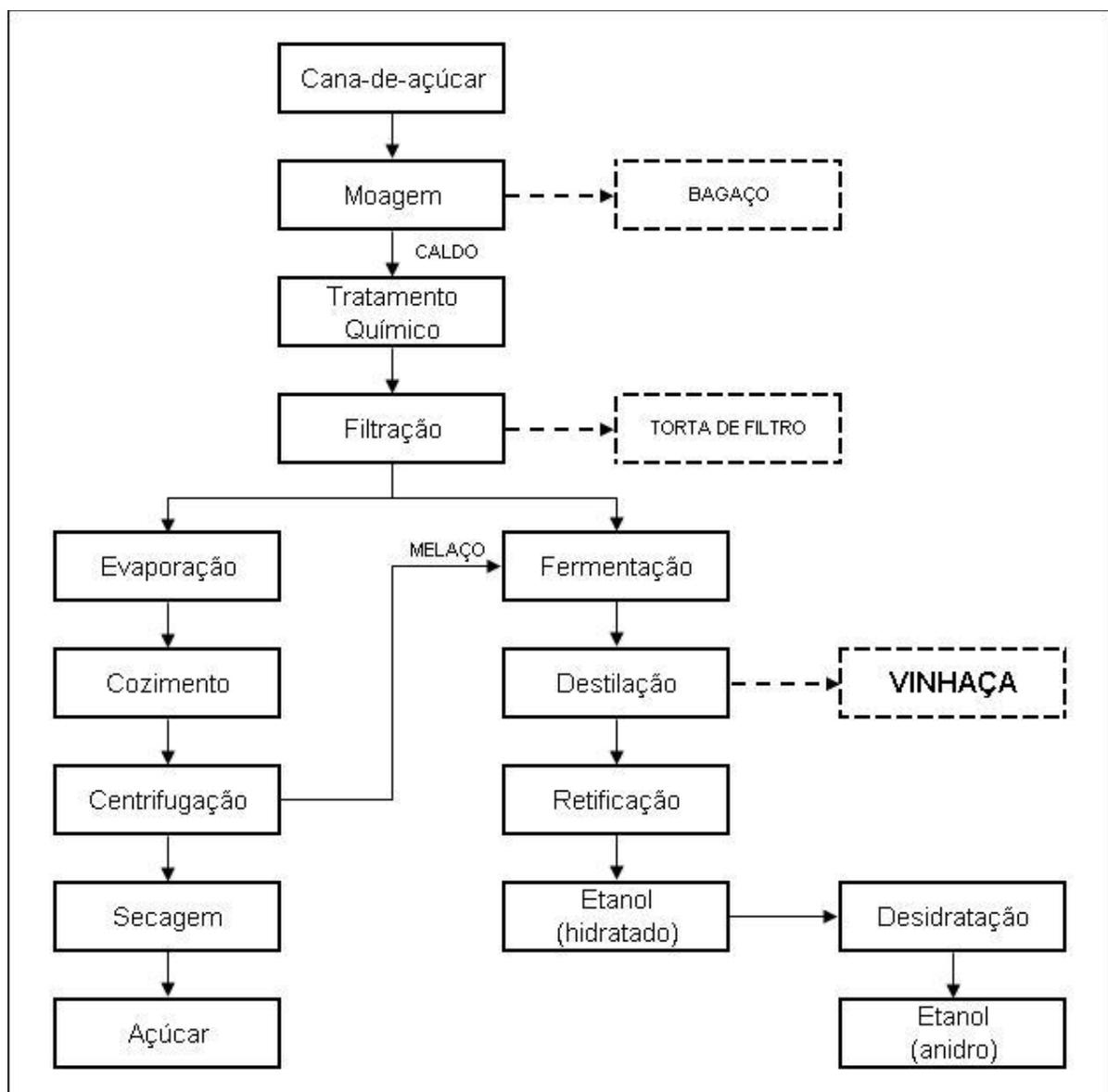


Figura 2. Fluxograma do processo produtivo de etanol a partir da cana-de-açúcar (setas e bordas tracejadas indicam águas residuárias e demais resíduos gerados na planta industrial).

Fonte: Adaptado de Seabra (2008).

Tabela 3. Características físico-químicas de vinhaças de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Produção (L/L _{EtOH})	DBO (g/L)	DQO (g/L)	N _{total} (mg/L)	P _{total} (mg/L)	K (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH
Melaço (beterraba) ^a	11,60	44,90	91,10	3.569,00	163,00	10.030,00	3.716,00	5,35
Caldo de cana ^a	16,30	16,70	30,40	628,00	130,00	1.952,00	1.356,00	4,04
Melaço (cana) ^a	14,00	39,00	84,90	1.229,00	187,00	5.124,00	3.478,00	4,46
Melaço (cana) ^b	nd	25,80	48,00	820,00	480,00	nd	nd	4,40
Material celulósico ^a	11,10	27,60	61,30	2.787,00	28,00	39,00	651,00	5,35
Mandioca ^a	16,00	31,40	81,10	650,00	124,00	nd	nd	3,50
Milho ^a	nd	26,90	64,50	755,00	1.170,00	nd	nd	3,65
Milho ^a	nd	43,10	59,40	546,00	228,00	nd	299,00	Nd
Sorgo sacarino ^b	nd	46,00	79,90	800,00	100,00	nd	nd	4,50

^a**Fonte:** Compilado a partir de Wilkie *et al.* (2000) – inclui dados referentes à produção de etanol combustível e bebidas destiladas, tais como rum.

^b**Fonte:** Menezes (1980).

nd = Dado não disponível.

A elevada concentração de matéria orgânica presente na vinhaça, já destacada anteriormente, pode ser verificada em todos os exemplos apresentados na Tabela 3, tanto em termos de DBO como em termos de DQO. Ela corresponde basicamente à matéria orgânica que não foi consumida durante a fermentação. Com relação aos nutrientes, em geral são verificadas elevadas concentrações de potássio na vinhaça, bem como teores apreciáveis de cálcio e magnésio (COPERSUCAR, 1979; SILVA *et al.*, 2007). Nitrogênio e fósforo também são encontrados na vinhaça, porém em menores concentrações (COPERSUCAR, 1979; BNDES; CGEE, 2008). Tais características, especialmente as elevadas concentrações de potássio, conferem à vinhaça um significativo potencial fertilizante.

Segundo Pinto (1999), BNDES e CGEE (2008) e Oliveira (2011), no Brasil, no início do Programa Nacional do Álcool (PRÓ-ÁLCOOL), na década de 1970, as destilarias lançavam a vinhaça diretamente nos rios e lagos. No entanto, conforme descrevem Menezes (1980), Driessen *et al.* (1994), Hati *et al.* (2007), Biswas *et al.* (2009) e Mohana *et al.* (2009), o lançamento direto da vinhaça em corpos d'água promove o rápido consumo do oxigênio dissolvido (OD) no meio (devido à degradação microbiana da matéria orgânica presente no efluente), comprometendo seriamente a biota aquática. Outro impacto negativo oriundo do lançamento direto da vinhaça em corpos d'água está associado à poluição/contaminação do lençol freático, tendo em vista a infiltração das impurezas da vinhaça na recarga dos aquíferos (OLIVEIRA, 2011). Ressalta-se, contudo, que ao final da década de 1970 diversas normas e legislações específicas passaram a regular a destinação final da vinhaça no Brasil, com

destaque para a Portaria/GM n. 323, de 29 de novembro de 1978 do extinto Ministério do Interior (MINTER) (BRASIL, 1978), que proibiu o lançamento direto ou indireto de vinhaça nos corpos d'água, baseando-se não apenas nos riscos ao meio ambiente decorrentes do despejo inadequado, mas também na previsão do incremento na produção de etanol e consequente geração de vinhaça nas décadas seguintes. Destaca-se também a Portaria MINTER n. 158, de 03 de novembro de 1980 (BRASIL, 1980), que complementou a portaria de 1978 ao permitir o lançamento de vinhaças, desde que submetidas a algum sistema de tratamento, em corpos d'água em casos específicos.

Baseando-se nas tecnologias disponíveis para o reaproveitamento e/ou descarte da vinhaça, Sheehan e Greenfield (1980) e Willington e Marten (1982) enumeram diversas alternativas, cuja seleção depende de um balanço que engloba aspectos energéticos, econômicos e ambientais. Dentre as alternativas, pode-se citar, além [i] do despejo em corpos d'água, [ii] o despejo marinho, [iii] o retorno às lavouras, [iv] a destinação para plantas de tratamento convencional de esgotos sanitários, [v] o tratamento em lagoas, [vi] a aplicação da digestão anaeróbia visando à produção de metano, [vii] a incineração visando à reutilização das cinzas na agricultura e [viii] a evaporação para produção de ração animal (WILLINGTON; MARTEN, 1982). A evaporação caracteriza-se como um processo altamente dispendioso do ponto de vista energético – o processo consome o equivalente a 10% da quantidade total de energia obtida com a produção do etanol (WILKIE *et al.*, 2000), fato que se caracteriza como o principal fator limitante desta prática. Com relação à destinação da vinhaça para sistemas convencionais de tratamento de esgoto, é possível a obtenção de um efluente mais limpo, contudo tal alternativa é muito dispendiosa, considerando a necessidade de uma significativa ampliação das plantas de tratamento já instaladas (SHEEHAN; GREENFIELD, 1980; WILLINGTON; MARTEN, 1982).

Oliveira (2011) também apresenta duas possíveis alternativas para o gerenciamento da vinhaça, estando a primeira relacionada ao cultivo de microalgas visando à produção de biodiesel. Esta tecnologia está sendo desenvolvida pela empresa *Algae Tecnologia*, de modo que a vinhaça caracteriza-se como meio de cultivo às algas, a partir do fornecimento de nutrientes ao seu crescimento. Estudos em escala de laboratório se mostraram extremamente promissores, possibilitando a obtenção de produtividades superiores às da soja e do pinhão, matérias-primas normalmente empregadas na produção do biodiesel. A segunda alternativa citada por Oliveira (2011) refere-se à redução da taxa de geração de vinhaça para aproximadamente 50% dos valores atuais, a partir do aumento do teor alcoólico (de 8 para 16%) ao final da fase de fermentação. Esta tecnologia está sendo desenvolvida pela empresa *Fermentec*.

Baseando-se nas características da indústria sucroalcooleira brasileira, a principal (e praticamente única) tecnologia empregada para o reaproveitamento da vinhaça baseia-se no seu retorno às lavouras, por meio do processo denominado ferti-irrigação (COPERSUCAR, 1979; PINTO, 1999; GRANATO, 2003; MARIANO, 2006; BNDES; CGEE, 2008). A ferti-irrigação compreende uma técnica de adubação a partir da qual os nutrientes são disponibilizados na água utilizada na irrigação da lavoura. O uso da vinhaça neste caso deve-se, além do potencial fertilizante discutido anteriormente, à elevada porcentagem de água presente em sua composição – aproximadamente 90% (MURPHY; POWER, 2008). De fato, resultados de trabalhos consultados na literatura demonstram que tal prática tende a resultar em melhorias nas características do solo e no aumento da produtividade da lavoura, devido ao potencial fertilizante da vinhaça e desde que sejam empregadas dosagens adequadas (COPERSUCAR, 1979; GUNKEL *et al.*, 2007; BNDES; CGEE, 2008; CGEE, 2009). Dentre os benefícios decorrentes da ferti-irrigação com vinhaça, pode-se citar a elevação do pH do solo⁵, o aumento da disponibilidade de alguns nutrientes (principalmente potássio, cálcio e magnésio), do poder de retenção de água e da capacidade de troca catiônica (CTC)⁶, a melhora da estrutura física dos agregados, o aumento da população microbiana e a imobilização de certos nutrientes (COPERSUCAR, 1979; SILVA *et al.*, 2007; BNDES; CGEE, 2008).

A aplicação da vinhaça nas lavouras também contribui para uma significativa redução do consumo de adubos minerais, representando um benefício econômico extremamente atrativo às usinas. Considerando o aporte de fósforo (P_2O_5) no solo a partir da ferti-irrigação, CGEE (2009) indica uma redução de aproximadamente 80% na demanda por fertilizantes sintéticos (de 220 para 50 kgP_2O_5 por hectare). No caso do potássio (K_2O), a redução na demanda atinge valores próximos de 50% (de 170 para 80 kgK_2O por hectare). Quanto ao nitrogênio, não são verificadas alterações expressivas sobre a demanda.

Embora a ferti-irrigação caracterize-se como um processo atrativo tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental (considerando os benefícios quanto à

⁵ Anteriormente acreditava-se que a adição de vinhaça ao solo, devido ao baixo pH desta, acarretaria no aumento da acidez do meio. Contudo, a decomposição aeróbia da matéria orgânica presente na própria vinhaça acarreta no consumo dos íons H^+ , geradores de acidez. Desta forma, embora imediatamente após a aplicação da vinhaça seja verificada uma redução do pH do solo, a intensa atividade microbiana tende a resultar em uma abrupta elevação do mesmo. A decomposição da matéria orgânica, especialmente por fungos, também resulta na geração de húmus, contribuindo para o melhor desenvolvimento da cana-de-açúcar (SILVA *et al.*, 2007).

⁶ A capacidade de troca catiônica corresponde à capacidade que tem um solo de reter ou liberar nutrientes (cálcio, magnésio, potássio, dentre outros) para serem absorvidos e aproveitados pelas plantas. O aumento da CTC a partir da aplicação da vinhaça se deve ao aumento do número de cargas negativas no solo, devido à adição da matéria orgânica. Por consequência, verifica-se uma menor lixiviação de cátions no meio, bem como uma maior capacidade de retenção de água pelas partículas.

reciclagem de água e nutrientes), a aplicação da vinhaça no solo precisa seguir diversos critérios técnicos, tendo em vista o potencial poluente/contaminante deste efluente. O correto reaproveitamento da vinhaça demanda estudos diversificados relacionados à característica de cada solo e da composição da vinhaça, à proximidade às áreas de recarga de aquíferos, dentre outros fatores. Baseando-se nas concentrações apreciáveis de nutrientes (cátions) verificadas na vinhaça, a capacidade de retenção de íons do solo, especificamente de potássio, caracteriza-se como o principal fator a ser analisado para a correta aplicação da mesma, de modo que o desconhecimento das dosagens adequadas tende a causar o desequilíbrio de nutrientes no meio, tanto pelo excesso como pela escassez, comprometendo a produtividade da cultura (COPERSUCAR, 1979; SILVA *et al.*, 2007).

No Estado de São Paulo, por meio da Norma P4.231 de dezembro de 2006 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2006), são definidos inúmeros critérios para a correta aplicação da vinhaça nos solos agrícolas. O cálculo da dosagem adequada engloba a profundidade e a fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse nutriente na cultura, de acordo com a Equação (1).

$$V = \frac{[(0,05.CTC - K_s).3744 + 185]}{K_{Vi}} \quad (1)$$

onde: V corresponde ao volume de vinhaça a ser aplicado, em m³/ha; CTC corresponde à capacidade de troca catiônica do solo, em cmolc/dm³; K_s corresponde à concentração de potássio no solo à profundidade de 0 a 0,80 m, em cmolc/dm³; 3744 corresponde à constante para transformar os resultados da análise de fertilidade, expressos em cmolc/dm³ ou meq/100cm³, para kg de potássio em um volume de um hectare por 0,80 m de profundidade; 185 corresponde à massa de K₂O extraída pela cultura por corte, em m³/ha e K_{Vi} corresponde à concentração de potássio na vinhaça, em kgK₂O/m³.

Desde que os critérios sejam adequadamente cumpridos, casos de poluição/contaminação devido à ferti-irrigação podem tornar-se desprezíveis (COPERSUCAR, 1979; CGEE, 2009). Contudo, muitas vezes tais critérios não são considerados de maneira rigorosa, e a aplicação da vinhaça ocorre de maneira inadequada, resultando na degradação da qualidade do solo e dos corpos d'água do entorno. Os principais problemas associados à aplicação inadequada de vinhaça no solo, sobretudo de forma excessiva, compreendem a salinização (acúmulo de sais solúveis) do meio e a contaminação do lençol freático, principalmente em áreas de recarga de aquífero (WILLINGTON; MARTEN, 1982; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO, 2001; BNDES; CGEE, 2008; CGEE, 2009). O acúmulo excessivo de sais acarreta em deficiências na disponibilização dos

nutrientes às plantas devido à lixiviação destes, resultando em quedas na qualidade e na produtividade da lavoura. Além disso, os nutrientes lixiviados tendem a comprometer a qualidade das águas subterrâneas, devendo-se destacar possíveis problemas de contaminação decorrentes da presença de sais de potássio, bem como de nitrato devido à oxidação do nitrogênio orgânico e da amônia (JENKINS *et al.*, 1987; CRUZ *et al.*, 2008). Outros impactos compreendem a acidificação dos corpos d'água, tendo em vista o baixo pH da vinhaça, o aumento da turbidez nos mesmos, decorrente das elevadas concentrações de sólidos suspensos no efluente e o aumento expressivo da concentração de matéria orgânica no meio aquático. No estudo apresentado por Gunkel *et al.* (2007), foi verificado um aumento superior a 1.000% (< 2 mg/L para 20,8 mg/L) na DBO do Rio Ipojuca (PE) devido ao emprego contínuo da vinhaça na lavoura de cana-de-açúcar. Como reflexo, os níveis de oxigênio dissolvido apresentaram uma significativa queda, atingindo aproximadamente 30% da saturação apenas.

Além dos problemas relacionados à salinização e contaminação dos recursos hídricos por excesso de nutrientes, a ferti-irrigação pode estar associada à contaminação do meio por metais, incluindo metais pesados⁷. Embora a literatura apresente poucos estudos relacionados à detecção de metais pesados na vinhaça, alguns casos específicos demonstram concentrações elevadas destes metais em amostras. Por exemplo, USEPA (1986) reportou teores significativos de cromo, cobre, níquel e zinco nas vinhaças oriundas de algumas destilarias norte-americanas, em níveis muito superiores àqueles verificados nos efluentes de outras plantas produtivas. No estudo apresentado por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001), foram verificados valores anômalos associados principalmente às concentrações de zinco, bem como às de manganês e cobalto. Wilkie *et al.* (2000) associam a ocorrência de metais tóxicos na vinhaça tanto às características da matéria-prima e dos produtos químicos utilizados no processo produtivo de etanol, como à corrosão de tubulações e equipamentos metálicos utilizados neste. Particularmente, a corrosão representa uma fonte mais provável de metais tóxicos devido à utilização de ácidos e temperaturas elevadas em algumas das etapas da produção e, embora os tanques, tubos e trocadores de calor sejam fabricados em ligas anti-corrosivas, nos materiais de baixa qualidade é comum a lixiviação de metais para a solução de açúcares e conseqüentemente para a vinhaça (WILKIE *et al.*, 2000; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO, 2001).

Por fim, destaca-se que a análise preliminar das características da vinhaça (basicamente devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e concentrações

⁷ Metais pesados correspondem a elementos altamente reativos, sendo a denominação pesados associada à densidade dos mesmos (>4g/cm³). Tais metais em geral são bioacumuláveis, ou seja, os organismos não conseguem eliminá-los, afetando seriamente inúmeras funções vitais, principalmente em reações enzimáticas. Os metais classificados como pesados situam-se entre os elementos cobre e chumbo na tabela periódica.

apreciáveis de macro e micronutrientes) e dos tipos de tratamento disponíveis permite indicar que a digestão anaeróbia representa um processo tanto econômica quanto ambientalmente viável para o reaproveitamento deste efluente, conforme apresentado a partir do item 3.2 (p. 38).

3.1.2 Águas Residuárias de Cervejaria

A cerveja caracteriza-se como uma bebida resultante da fermentação alcoólica do malte (extrato de cereal, p.ex. de cevada, trigo, etc.), após este sofrer diversas etapas de beneficiamento (Figura 3). Nessas etapas são gerados diversos tipos de resíduos (frações tanto sólidas como líquidas) que, por apresentarem elevadas concentrações orgânicas (LEAL *et al.*, 1998; XIANGWEN *et al.*, 2008), normalmente não atendem aos padrões de lançamento determinados pela legislação ambiental. Em geral, para cada litro de cerveja produzido, são consumidos de 4 a 11L de água potável e gerados de 2 a 8L de águas residuárias. (DRIESSEN; VEREIJKEN, 2003; FILLADEAU *et al.*, 2006). Este valor representa um significativo avanço no controle de perdas no processo produtivo da cerveja, tendo em vista que na aplicação de tecnologias antigas o volume de águas residuárias poderia chegar a 30L para cada litro produzido de cerveja (YU; GU, 1996; REED, 2006).

Diferentemente da vinhaça, que é gerada em uma etapa específica da cadeia produtiva do etanol, as águas residuárias da indústria cervejeira englobam compostos gerados em diversas etapas do processo produtivo (Figura 3), incluindo perdas do processo (mosto, cerveja e espuma), rejeitos (resíduos de malte, leveduras, meios filtrantes e do envase do produto) e águas de lavagem da planta industrial (SANTOS; RIBEIRO, 2005). Tal fato, somado aos diferentes processos de fabricação e às diversas matérias-primas neles empregadas, acarreta em uma significativa variabilidade na composição destas águas residuárias (CRONIN; LO, 1998; INCE *et al.*, 2001).

Na Tabela 4 são apresentadas algumas características de águas residuárias de cervejaria reportadas na literatura. Em comparação com os esgotos domésticos, os valores de DQO e DBO também indicam um maior potencial poluente destas águas residuárias – muito embora em relação à vinhaça, tais valores possam ser considerados baixos. Destaca-se a significativa variação do pH, bem como as baixas concentrações de nitrogênio e fosfato. Segundo Cronin e Lo (1998), as águas residuárias de cervejarias apresentam concentrações pouco significativas de nutrientes.

Considerando as características das águas residuárias cervejeiras, também verifica-se um grande potencial do emprego da digestão anaeróbia como tecnologia de tratamento

(ZUPANČIČ *et al.*, 2007; XIANGWEN *et al.*, 2008; TABATABAEI *et al.*, 2010), uma vez que os compostos orgânicos presentes nas mesmas (p.ex. açúcares, ácidos graxos voláteis e amido) tendem a ser facilmente biodegradados (BORZACCONI *et al.*, 1995; DRIESSEN; VEREIJKEN, 2003; ANGENENT *et al.*, 2004; HUIGE, 2006).

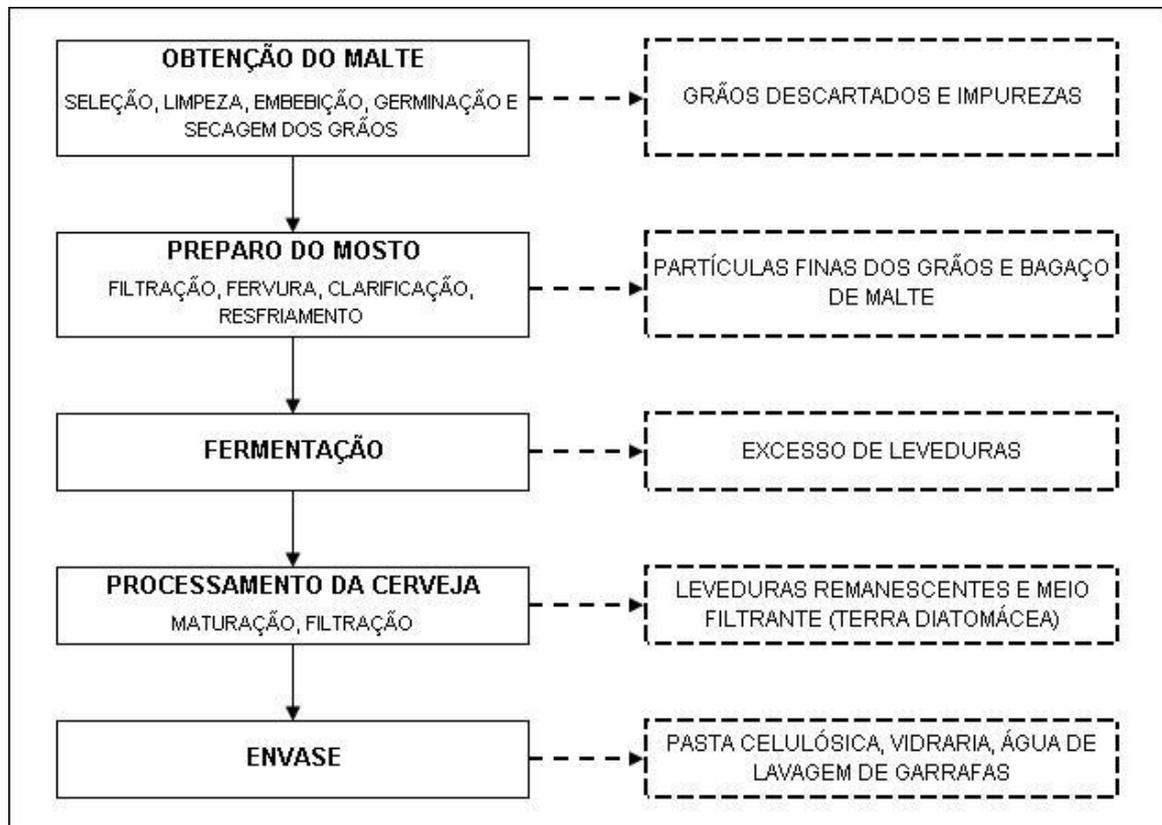


Figura 3. Fluxograma simplificado do processo produtivo da cerveja (setas e bordas tracejadas indicam águas residuárias e resíduos gerados na planta industrial).

Fonte: Adaptado de Santos e Ribeiro (2005).

Tabela 4. Características físico-químicas de águas residuárias de cervejarias.

Referência	Parâmetros				
	DBO (g/L)	DQO (g/L)	N _{total} (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	pH
Yu e Gu (1996)	1,12-1,93	1,98-2,85	30,00-57,00	8,00-18,00	nd
Leal <i>et al.</i> (1998)	nd	2,83	20,00	9,00	6,70
Ahn <i>et al.</i> (2001)	0,89	1,29	23,00	nd	6,70
Driessen e Vereijken (2003)	1,20-3,60	2,00-6,00	25,00-80,00	10,00-50,00	4,50-12,00
Rao <i>et al.</i> (2007)	1,20-3,60	2,00-6,00	nd	10,00-50,00	3,00-12,00
Alvarado-Lassman <i>et al.</i> (2008)	1,36	2,08	13,30	4,80	10,00

nd = Dado não disponível.

Contudo, uma das principais dificuldades relacionadas à aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias de cervejarias refere-se às elevadas concentrações de sólidos suspensos presentes nas mesmas, normalmente superiores a 500 mg/L – Parawira *et al.* (2005), Rao *et al.* (2007) e Simate *et al.* (2011) reportam concentrações de sólidos suspensos variando na faixa de 2.901 a 3.000 mg/L, isto é, valores extremamente superiores ao valor de referência (500 mg/L). Dependendo do tipo de reator utilizado no tratamento, podem ser verificados problemas associados ao entupimento do meio suporte ao crescimento dos micro-organismos e à formação de agregados de lodo, acarretando em baixos valores de eficiência da remoção da carga poluidora do efluente. Desta forma, recomenda-se a aplicação de pré ou pós-tratamentos às águas residuárias, procurando-se manter somente sua fração solúvel (ZUPANČIČ *et al.*, 2007; BOCHER *et al.*, 2008; AGLER *et al.*, 2010).

3.1.3 Águas Residuárias de Suinocultura

A suinocultura caracteriza-se como uma atividade desenvolvida predominantemente em pequenas propriedades rurais (OLIVEIRA, 1993; PEREIRA, 2005; DUDA; OLIVEIRA, 2011). Embora inicialmente caracterizada como uma atividade causadora de impactos ambientais pouco significativos, em meados da década de 1970, considerando o expressivo aumento na demanda por alimentos, a preocupação em relação à degradação ambiental decorrente da criação de suínos passou a ser considerada de uma maneira mais criteriosa. Tal fato decorreu da substituição da pecuária extensiva pela intensiva na criação dos rebanhos, a partir da qual a produção concentrou grandes quantidades de animais em pequenos espaços, visando ao aumento da produtividade no setor (SUMMERS; BOUSFIELD, 1980; SÁNCHEZ *et al.*, 1995; LOMAS *et al.*, 1999; CERVI *et al.*, 2010).

Na grande maioria das propriedades rurais, os resíduos gerados na suinocultura são aplicados na fertilização dos campos agrícolas, tendo em vista as concentrações apreciáveis de nitrogênio e fósforo presentes principalmente nos dejetos (PEREIRA, 2005). Contudo, o significativo incremento no volume de resíduos gerados decorrente da pecuária intensiva tende a tornar os teores de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos presentes nos resíduos excessivos se comparados à capacidade de absorção dos ecossistemas locais, resultando na poluição dos solos e dos corpos d'água, especialmente no que se refere ao processo de eutrofização (SUMMERS; BOUSFIELD, 1980; SÁNCHEZ *et al.*, 1995; LOMAS *et al.*, 1999; PEREIRA, 2005; PRIOR, 2008).

Os resíduos gerados na suinocultura compreendem basicamente as excreções animais (fezes e urina), restos de alimentos e eventualmente outras fontes de matéria orgânica presentes nos chiqueiros (NIKOLAEVA *et al.*, 2002; SÁNCHEZ *et al.*, 2005; GARCIA; ANGENENT, 2009). Emprega-se o termo águas residuárias de suinocultura na designação do efluente gerado a partir da lavagem dos chiqueiros visando à remoção dos resíduos citados anteriormente. Tendo em vista a ausência de controle em relação ao volume de água utilizado na lavagem, em geral são verificadas variações significativas tanto no volume como na concentração de impurezas no efluente final (NIKOLAEVA *et al.*, 2002). O próprio tipo de alimento utilizado, bem como a idade dos animais e as diferentes formas de manejo empregadas exercem influência significativa na composição das águas residuárias de suinocultura (OLIVEIRA, 1993; PEREIRA, 2005; PRIOR, 2008). Segundo Prior (2008), no Brasil, o consumo de água associado à criação de suínos, bem como a taxa de geração de águas residuárias decorrente da mesma, superam, respectivamente, os volumes de 192 e de 100 milhões de metros cúbicos ao ano.

A Tabela 5 apresenta algumas características físico-químicas de águas residuárias de suinocultura obtidas na consulta à literatura. Destaca-se a elevada variabilidade nas concentrações de matéria orgânica, tendo em vista os fatores de interferência discutidos anteriormente. Em relação aos nutrientes considerados, nitrogênio e fósforo aparecem em concentrações mais significativas do que o potássio.

Embora não apresentado na Tabela 5, também são verificadas concentrações significativas de micro-organismos patogênicos nas águas residuárias de suinocultura, devido à presença de fezes e urina no efluente. Desta forma, além dos casos de poluição, o descarte inadequado das águas residuárias de suinocultura, bem como da criação de outros animais, acarreta em casos epidemiológicos devido à ação de agentes infecciosos, tais como bactérias, fungos, protozoários e vermes (TOBIAS, 2002).

Devido à incorporação de resíduos sólidos, as águas residuárias de suinocultura, assim como as de cervejarias, caracterizam-se por apresentar elevadas concentrações de sólidos, de modo que a aplicação da digestão anaeróbia ao seu tratamento obrigatoriamente deve ser precedida de uma etapa de separação da fração sólida grosseira, normalmente por meio do peneiramento (NG; CHIN, 1988; SÁNCHEZ *et al.*, 1995; LOMAS *et al.*, 1999; DUDA; OLIVEIRA, 2011). Sánchez *et al.* (1995), Lomas *et al.* (1999) e Brandão *et al.* (2000) reportam concentrações de sólidos totais nas águas residuárias de suinocultura variando na faixa de 5.500 a 58.000 mg/L, valores consideravelmente superiores se comparados àqueles encontrados nos esgotos sanitários, cujas concentrações atingem, em média, 1.100 mg/L (von SPERLING, 2005).

Tabela 5. Características físico-químicas de águas residuárias de suinocultura.

Referência	Parâmetros					
	DBO (g/L)	DQO (g/L)	N _{TOTAL} (mg/L)	P _{TOTAL} (mg/L)	K (mg/L)	pH
Summers e Bousfield (1980)	17,54	66,03	nd	nd	nd	Nd
Wun-Jern (1989)	0,72-8,49	3,06-18,47	nd	nd	nd	6,99-8,11
Sánchez <i>et al.</i> (1995)	nd	4,80-12,60	nd	195,00-1.520,00	nd	5,00-5,90
Brandão <i>et al.</i> (2000)	nd	Nd	936,00	88,00	504,90	Nd
Baumgartner <i>et al.</i> (2005)	0,01-0,99	0,05-3,21	2,20-1.942,05	0,05-22,50	0,20-565,00	5,44-8,13
Sánchez <i>et al.</i> (2005)	7,79	12,74	340,00	670,00	nd	6,00
Suszek <i>et al.</i> (2005)	nd	0,98	220,00	74,00	100,00	8,49
Anami <i>et al.</i> (2008)	0,59	2,06	147,95	30,80	450,00	7,77

nd = Dado não disponível.

3.2 Fundamentos da Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia caracteriza-se como um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio livre, no qual a matéria orgânica é convertida em uma mistura gasosa a partir da atividade de diversas populações de micro-organismos. Esta mistura gasosa, conhecida como biogás, é formada principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), além de pequenas quantidades de hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), apresentando grande potencial energético devido à presença do gás metano. O biogás formado no processo anaeróbio geralmente apresenta de 60 a 80% de metano em sua composição (GALBIATTI *et al.*, 2010).

O emprego do processo anaeróbio no tratamento de resíduos é reportado a várias décadas, contudo, somente a partir da crise energética ocorrida na década de 1970 e do consequente avanço tecnológico observado no setor passou-se a verificar a implantação de inúmeras plantas de tratamento por todo o mundo, visando à adequação dos mais variados tipos de resíduos. O interesse pelo processo de tratamento anaeróbio se deve, basicamente, ao potencial de aplicação do gás metano gerado no processo associado à adequação ambiental dos efluentes tratados (KENNEDY; DROSTE, 1986; NI *et al.*, 1993; BORZACCONI *et al.*,

1995; SEGHEZZO *et al.*, 1998; RAJESHWARI *et al.*, 2000; NISHIO; NAKASHIMADA, 2007; KHANAL, 2008).

A digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro etapas principais, de acordo com as transformações bioquímicas às quais os compostos orgânicos são submetidos (GUJER; ZEHNDER, 1983; McCARTY; SMITH, 1986; ANGENENT *et al.*, 2004; SIQUEIRA, 2008): hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, de modo que pelo menos cinco grupos de micro-organismos participam do processo⁸ (Figura 4). Nas etapas de hidrólise e acidogênese, bactérias hidrolíticas e fermentativas convertem compostos de cadeia longa (carboidratos, lipídeos e proteínas) em compostos de cadeia curta facilmente absorvidos através da parede celular, tais como ácidos graxos voláteis, alcoóis, gás carbônico, hidrogênio, e acetato. Na etapa seguinte (acetogênese), bactérias acetogênicas transformam os ácidos graxos e alcoóis em ácido acético, hidrogênio e gás carbônico. Tais compostos correspondem aos substratos utilizados pelas arqueias metanogênicas na produção de metano (metanogênese). As arqueias metanogênicas hidrogenotróficas convertem hidrogênio e gás carbônico em metano, enquanto as metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato.

Convencionalmente, a maior parte da produção de metano (cerca de 70% do conteúdo de metano presente no biogás) provém das reações de transformação realizadas pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas (ANDREOLI *et al.*, 2001; METCALF & EDDY, 2003; ANGENENT *et al.*, 2004). No entanto, este grupo tende a ser inibido quando os sistemas são submetidos a condições de estresse, como por exemplo, altas concentrações de amônia (KOSTER; LETTINGA, 1984; KOSTER; KOOMEN, 1988; KOSTER; LETTINGA, 1988; ANGELIDAKI; AHRING, 1993; ANGENENT *et al.*, 2002; HUTNAN *et al.*, 2003). Como consequência, os sistemas anaeróbios podem ficar sujeitos a dois cenários distintos. No primeiro, ocorreria a acidificação do sistema, uma vez que cessaria o consumo de ácido acético (LEITÃO *et al.*, 2006). Já no segundo cenário, o ácido acético poder ser convertido em hidrogênio e gás carbônico pelas bactérias oxidadoras de acetato e, posteriormente, em metano pelas metanogênicas hidrogenotróficas (SHIGEMATSU *et al.*, 2004).

É importante ressaltar que a reação de conversão de acetato em hidrogênio e gás carbônico não é termodinamicamente favorável em equilíbrio, uma vez que $\Delta G^{\circ} = +104$ kJ por mol de acetato (THAUER *et al.*, 1977; AMEND; SHOCK, 2001). Desta forma, a presença das metanogênicas hidrogênótóricas é fundamental para ocorrência das reações, uma vez que estes micro-organismos mantêm a pressão parcial de hidrogênio a níveis extremamente baixos, o que favorece o deslocamento do sentido da reação para a produção de

⁸ Deve-se destacar que, embora a digestão anaeróbia seja descrita como um processo que ocorre em etapas, os micro-organismos atuam simultânea e sinergicamente na degradação dos compostos orgânicos e na produção do biogás (DAVIS; CORNWELL, 1998).

hidrogênio e gás carbônico. Esta relação sintrófica particular descrita entre organismos oxidadores de acetato e consumidores de hidrogênio também se aplica a outras reações do processo anaeróbico que envolvem organismos produtores e consumidores de hidrogênio.

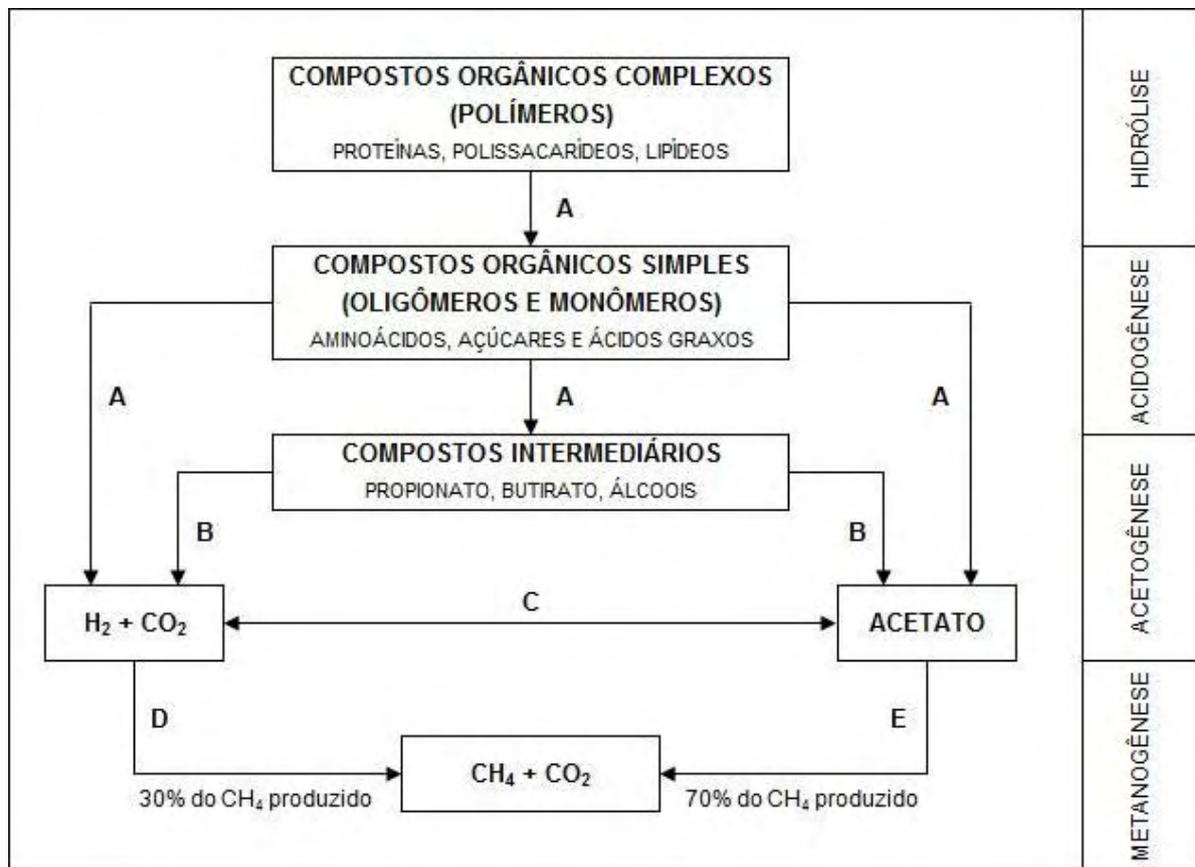


Figura 4. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (Legenda: **A-** Bactérias hidrolíticas e fermentativas; **B-** Bactérias acetogênicas; **C-** Bactérias homoacetogênicas; **D-** Arquéias metanogênicas hidrogenotróficas; **E-** Arquéias metanogênicas acetoclásticas).

Fonte: Elaborado a partir de McCarty e Smith (1986), Andreoli *et al.* (2001) e Chernicharo (2007).

Ainda em relação aos grupos microbianos atuantes na conversão da matéria orgânica, destaca-se que a mediação das etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese engloba tanto bactérias anaeróbias obrigatórias (ou estritas) como facultativas, ou seja, cujo metabolismo funciona na ausência de oxigênio (O_2), mas caso este gás esteja presente, não há inibição (ANNACHHATRE, 1996; DAVIS; CORNWELL, 1998; SCHINK, 2008; ROSA, 2009). Micro-organismos não-metanogênicos isolados em reatores anaeróbios englobam *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Micrococcus spp.*, *Bacillus spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus spp.*, *Escherichia coli*, dentre outros (METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007). Quanto às arquéias metanogênicas, são micro-organismos estritamente anaeróbios, isto é, a

presença de O₂ inibe seu crescimento. Segundo Metcalf & Eddy (2003), muitos dos micro-organismos metanogênicos identificados em reatores anaeróbios assimilam-se àqueles encontrados no estômago de ruminantes e em sedimentos depositados em corpos d'água. Os principais grupos de arqueias metanogênicas incluem *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanospirillum*, *Methanosaeta*, *Methanothrix* e *Methanosarcina*, sendo os três últimos formados por micro-organismos acetoclásticos (ANDREOLI *et al.*, 2001; METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007).

Outro grupo de micro-organismos de interesse na digestão anaeróbia (neste caso, por comprometer a produção de metano) engloba as bactérias redutoras de sulfato, especialmente no tratamento de águas residuárias (p.ex. vinhaça) ricas no íon em questão. Tais bactérias convertem, além do sulfato, outros compostos a base de enxofre em sulfetos. Atribui-se a denominação de sulfetogênese ao processo de formação de sulfetos, de modo que diversos autores o consideram uma etapa adicional da digestão anaeróbia. As bactérias redutoras de sulfato competem pelos produtos da acidogênese e da acetogênese com as arqueias metanogênicas, tendendo a prejudicar a eficiência dos sistemas de tratamento em relação à produção de metano, levando inclusive ao seu colapso (PRADA *et al.*, 1998; ANDREOLI *et al.*, 2001; CHERNICHARO, 2007; SIQUEIRA, 2008). Os principais grupos metabólicos de bactérias redutoras de sulfato compreendem os gêneros *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfovibrio* e a maioria das espécies do gênero *Desulfotomaculum*, que oxidam seus substratos de forma incompleta, e os gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*, capazes de oxidar completamente os substratos orgânicos (CHERNICHARO, 2007). Wilkie *et al.* (2000) indicam que a presença de sulfetos no efluente tratado acarreta na geração de maus odores, bem como conferem ao mesmo características corrosivas. Da mesma forma, a presença de sulfeto de hidrogênio no biogás está associada a maus odores e à corrosão de estruturas metálicas, comprometendo, por exemplo, o funcionamento de motores e de caldeiras.

3.2.1 Tratamento Anaeróbio de Águas Residuárias com Alta Concentração Orgânica

Embora a digestão anaeróbia seja considerada passível de aplicação ao tratamento de todos os tipos de compostos orgânicos (METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007), seu emprego no tratamento de águas residuárias industriais, sobretudo daquelas com elevada concentração de matéria orgânica, está intimamente relacionado ao aperfeiçoamento deste processo nas últimas décadas, considerando o desenvolvimento de tecnologias que

permitiram o aumento do tempo de retenção de sólidos (biomassa) nos reatores (BORIES *et al.*, 1988; KHANAL, 2008; ROSA, 2009).

Um dos principais fatores limitantes dos sistemas de tratamento anaeróbio corresponde à baixa taxa de crescimento dos micro-organismos metanogênicos⁹, fato que demanda um maior tempo de retenção celular (TRC) para o estabelecimento de uma elevada atividade metanogênica e conseqüentemente de uma boa eficiência de tratamento nos sistemas (SEGHEZZO *et al.* 1998; METCALF & EDDY, 2003; PANT; ADHOLEYA, 2007; CHERNICHARO, 2007; KHANAL, 2008). Inicialmente, a solução encontrada para garantir o fornecimento de tempo suficiente para o crescimento dos micro-organismos, visando ao adequado contato entre biomassa e substrato, resumia-se exclusivamente à permanência das águas residuárias por períodos extremamente longos nos reatores, ou seja, o TRC estava acoplado ao tempo de detenção hidráulica do efluente (TDH). Por conseqüência, eram necessários volumes de reação extremamente grandes, de modo que para efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica a aplicação da digestão anaeróbia caracterizava-se como inviável.

Esta limitação de aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de resíduos industriais se deu até o desenvolvimento dos processos de alta taxa, especialmente a partir da década de 1950 (BARBER; STUCKEY, 1999; CHERNICHARO, 2007; KHANAL, 2008). A partir da aplicação dos processos anaeróbios de alta taxa conseguiu-se desvincular o TRC do TDH, por meio de mecanismos de imobilização da biomassa (principalmente as arqueias metanogênicas) nos reatores. Desta forma, consegue-se manter elevados TRCs nos digestores, permitindo o desenvolvimento de grandes quantidades de biomassa, bem como a manutenção de elevadas atividades metanogênicas, mesmo para baixos TDHs (KENNEDY; DROSTE, 1986; REBAC *et al.*, 1995; ANNACHHATRE, 1996; LEAL *et al.*, 1998; BARBER; STUCKEY, 1999; RAJESHWARI *et al.*, 2000).

Segundo Rajeshwari *et al.* (2000), Chernicharo (2007) e Khanal (2008), os principais mecanismos de imobilização de biomassa utilizados nos sistemas anaeróbios de alta taxa, e os respectivos reatores que utilizam tais tecnologias compreendem [i] a formação de agregados de lodo altamente sedimentáveis, combinada com estruturas que possibilitem a separação do

⁹ Embora tal característica curiosamente resulte em um dos principais aspectos vantajosos da digestão anaeróbia, devido ao pequeno volume de lodo produzido, o sistema torna-se extremamente sensível a oscilações na concentração de substrato (matéria orgânica), considerando as maiores taxas de crescimento dos demais micro-organismos atuantes no processo (bactérias hidrolíticas, fermentativas e acetogênicas). Ou seja, as etapas iniciais da digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese e acetogênese) ocorrem a uma maior taxa se comparadas à metanogênese, de modo que, sem o devido controle, as taxas de produção de acetato e demais substratos utilizados pelas arqueias tendem a superar a capacidade de degradação destas.

biogás e a sedimentação do lodo (utilizada nos reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo – reatores UASB, da sigla em inglês – e reatores anaeróbios compartimentados); [ii] a adesão de micro-organismos a materiais carreadores de alta densidade (verificada em reatores de leito fluidificado – ou fluidizado – e reatores de leito expandido); e, [iii] o trapeamento de agregados de lodo em meio suporte fixado ao corpo do reator (verificado nos reatores anaeróbios de leito fixo, representados pelos filtros anaeróbios de fluxo ascendente e descendente). Outro mecanismo utilizado em processos anaeróbios de alta taxa engloba a recirculação da biomassa no sistema, a partir da utilização de um mecanismo de separação dos sólidos (p.ex. decantador) acoplado ao reator e da posterior reintrodução destes no sistema, resultando também em elevados TRCs (KHANAL, 2008).

Considerando a operação dos reatores UASB (Figura 5A), o fluxo de água residuária segue por uma trajetória ascendente, atravessando inicialmente uma camada¹⁰ de lodo no fundo do reator – formada pelo acúmulo de sólidos suspensos e pela biomassa (SEGHEZZO *et al.*, 1998; CHERNICHARO, 2007). Nesta camada ocorrem todos os processos biológicos, resultando na produção do biogás e no crescimento dos micro-organismos. O biogás gerado e a parte líquida seguem em trajetória ascendente até atingir o separador de fases. Na parte externa do separador há a deposição dos sólidos carreados pela corrente líquida – nesta região, ocorre uma diminuição da velocidade de ascensão do líquido tratado, de tal forma que a velocidade de sedimentação das partículas (essencialmente grânulos de biomassa) a supera. Posteriormente os sólidos acumulados retornam à camada de lodo na base do reator e o líquido sobrenadante é removido (SEGHEZZO *et al.*, 1998). O biogás é coletado na parte interna do separador de fases. Dentre as principais vantagens do reator UASB, verifica-se [i] a alta eficiência de tratamento (normalmente superior a 90%) para elevadas cargas orgânicas, [ii] a eliminação de equipamentos de mistura e de meios suporte para a retenção de biomassa e [iii] a presença de um lodo denso no reator, fato que diminui significativamente as perdas de biomassa durante a descarga do efluente (SINGH; VIRARAGHAVAN, 1998; SEGHEZZO *et al.*, 1998; CASTRO-GONZÁLEZ *et al.*, 2001; LAPA, 2003; CHERNICHARO, 2007). Quanto às desvantagens, pode-se citar [i] a possibilidade de ocorrências de curtos-circuitos e [ii] a limitação de aplicação para águas residuárias com elevadas concentrações de sólidos suspensos, cujo acúmulo excessivo pode resultar na obstrução do fluxo, além de afetar severamente a formação dos grânulos de lodo (ANNACHHATRE, 1996).

¹⁰ A concentração de sólidos no perfil do reator UASB permite distinguir duas zonas, sendo a primeira localizada próxima ao fundo do tanque e formada por grânulos de elevada capacidade de sedimentação (leito de lodo), e a segunda localizada próxima ao topo do reator, sendo formada por um lodo mais disperso e leve (manta de lodo) (CHERNICHARO, 2007).

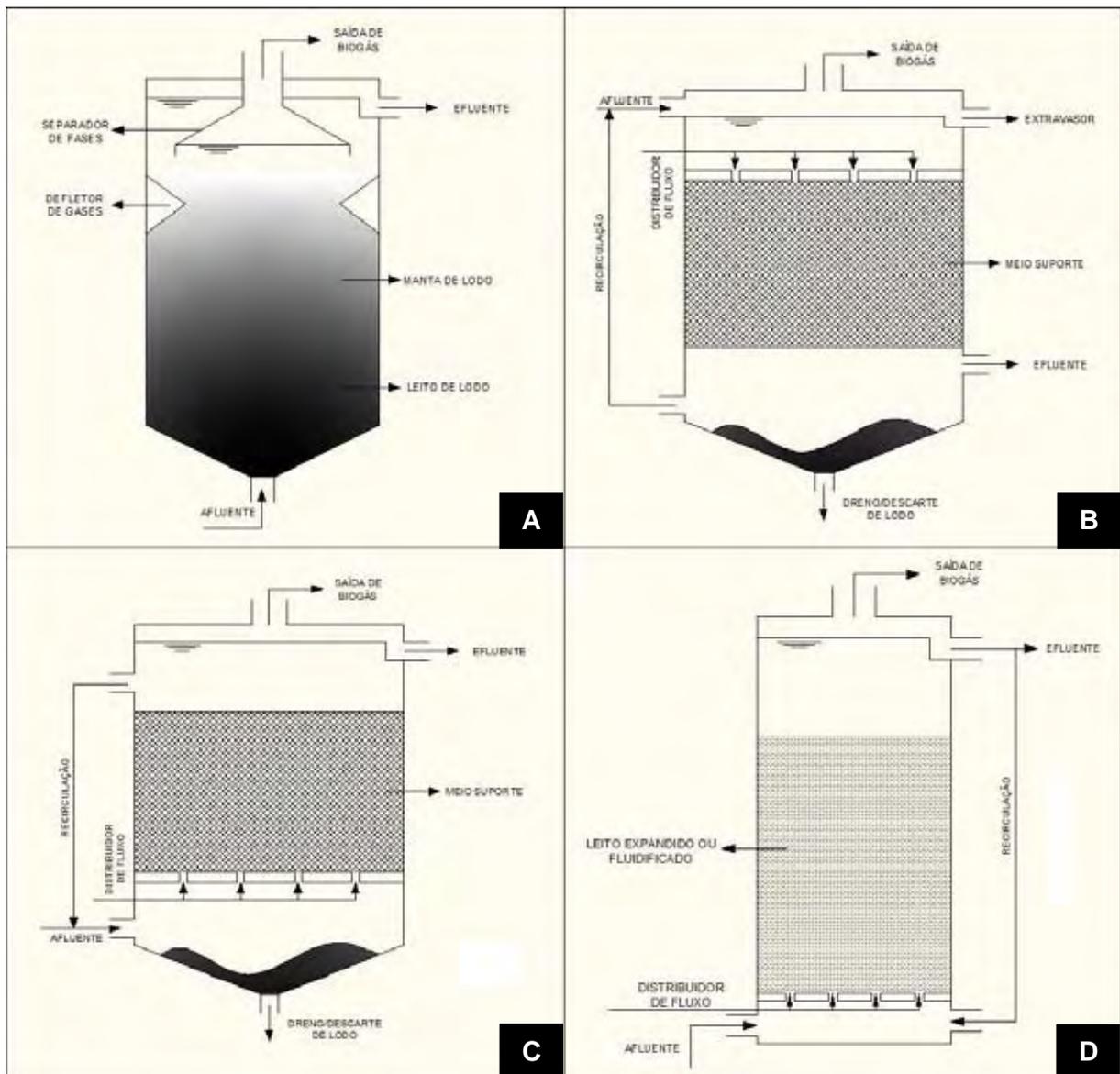


Figura 5. Representação esquemática de alguns reatores anaeróbios de alta taxa (**A-** Reator UASB; **B-** Filtro anaeróbio de fluxo descendente; **C-** Filtro anaeróbio de fluxo ascendente; **D-** Reator anaeróbio de leito expandido ou fluidificado).

Fonte: Elaborado a partir de Athanasopoulos (1987); Jung e Choi (1995); Seghezzeo *et al.* (1998); Lomas *et al.* (1999); Rajeshwari *et al.* (2000); USEPA (2002); Chernicharo (2007); Alvarado-Lassman *et al.* (2008).

Os reatores anaeróbios de leito fixo possuem um material de empacotamento ou meio suporte estacionário que permite a imobilização da biomassa a partir da adesão dos micro-organismos e da retenção do lodo nos interstícios (KENNEDY; DROSTE, 1986; RAJESHWARI *et al.*, 2000; CHERNICHARO, 2007). Os materiais mais comuns utilizados no meio suporte compreendem o carbono ativado, partículas de rochas, espumas, anéis de PCV e de cerâmica. O funcionamento deste tipo de reator é extremamente simples, englobando a entrada da água residuária na parte superior (Figura 5B) ou inferior (Figura 5C)

do tanque (respectivamente, fluxo descendente e fluxo ascendente), a passagem da mesma pelo meio suporte, no qual ocorrerão as reações de degradação e formação do biogás, e a posterior recuperação deste na parte superior do reator. Nos filtros de fluxo ascendente o efluente é recolhido na parte superior do tanque, enquanto nos filtros de fluxo descendente o descarte ocorre na parte inferior. Dentre as principais vantagens da aplicação dos reatores de leito fixo verifica-se [i] o simples design de construção, [ii] a eliminação da agitação mecânica (economia de energia), [iii] a melhor estabilidade na aplicação de elevadas cargas orgânica e [iv] a rápida recuperação da atividade metanogênica mesmo após longos períodos de escassez de substrato. Quanto às desvantagens, pode-se citar [i] o grande volume ocupado pelo reator se comparado a outras tecnologias de alta taxa, devido ao espaço ocupado pelo meio suporte e a grande suscetibilidade ao entupimento do meio suporte devido ao espessamento do biofilme e/ou à presença de elevadas concentrações de sólidos suspensos nas águas residuárias (JHUNG; CHOI, 1995; RAJESHWARI *et al.*, 2000)

Nos reatores anaeróbios de leito fluidificado e leito expandido (Figura 5D) a biomassa se desenvolve em filmes de espessura muito pequena, aderidos a partículas de tamanho reduzido, tais como areias finas, carbono ativado, dentre outros (RAJESHWARI *et al.*, 2000; CHERNICHARO, 2007). O princípio de operação destes reatores é basicamente o mesmo, sendo o meio suporte para os micro-organismos mantido no estado fluidificado ou expandido por forças de arraste resultantes do fluxo ascendente da água residuária. A diferença dos sistemas reside no tamanho das partículas empregadas como meio, de modo que nos reatores de leito expandido estas normalmente possuem diâmetro variando na faixa de 0,3 a 3,0mm. Nos reatores de leito fluidificado são empregadas partículas muito finas, com diâmetros variando de 0,3 a 0,7mm, propiciando uma grande área superficial para a formação e crescimento do biofilme e, por consequência, garantindo a retenção de grandes quantidades de biomassa e a obtenção de sistemas extremamente eficientes e estáveis. Como vantagens destes sistemas, pode-se citar [i] a eliminação de problemas relacionados ao entupimento do reator, [ii] o melhor contato entre micro-organismo e substrato e a consequente redução do TDH devido ao favorecimento do transporte da biomassa pelo reator e [iii] a redução de investimentos devido ao menor volume dos reatores (GARCIA-CALDERON *et al.*, 1998; RAJESHWARI *et al.*, 2000; CHERNICHARO, 2007; ALVARADO-LASSMAN *et al.*, 2008). A literatura consultada não reportou desvantagens significativas relacionadas à operação deste tipo de reator.

No caso dos reatores anaeróbios compartimentados (ou reatores anaeróbios de chicanas), o sistema caracteriza-se como um tanque séptico com múltiplas câmaras em série, de modo que a água residuária fica submetida a sucessivos movimentos ascendentes e

descendentes, favorecendo o contato biomassa-substrato. As principais vantagens desta tecnologia englobam, além do design simples, [i] a eliminação de equipamentos de mistura e de separadores de gases, [ii] a elevada estabilidade a choques de carga e [iii] a baixa suscetibilidade ao entupimento. Dentre as desvantagens, destaca-se a possível ocorrência de perda excessiva de sólidos, caso sejam verificadas grandes variações e picos excessivos da vazão afluyente (BARBER; STUCKEY, 1999; CHERNICHARO, 2007).

A consulta à literatura também permite verificar o crescente emprego de reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais (ASBRs, da sigla em inglês) no estudo da digestão anaeróbia aplicada a águas residuárias com elevada concentração de matéria orgânica. A operação de um ASBR (Figura 6) é bastante simplificada, ocorrendo em quatro etapas (LAPA, 2003; SARTI *et al.*, 2007): alimentação, reação, sedimentação e descarga. Na primeira etapa o reator é alimentado com um volume pré-determinado de água residuária. Ainda na alimentação tem início a etapa de reação, na qual é feita a mistura do conteúdo do reator buscando-se propiciar um adequado contato biomassa-substrato. Em seguida, quando a taxa de produção de biogás e a quantidade de substrato são baixas, a agitação é interrompida, permitindo que os sólidos se sedimentem. A sedimentação reduz a perda de biomassa na última etapa do ciclo, quando o líquido sobrenadante (tratado) é descartado. A descarga resulta no acúmulo e adensamento de biomassa no reator, sendo que em seguida, o reator é alimentado novamente, e tem início outro ciclo completo.

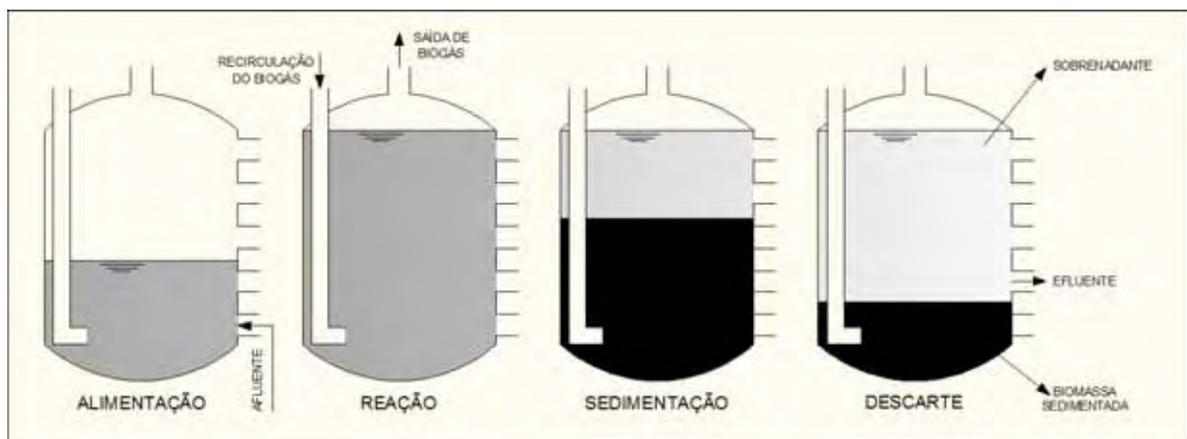


Figura 6. Etapas do ciclo operacional de um ASBR.

Fonte: Elaborado a partir de Ndon e Dague (1997) e Sarti *et al.* (2007).

Dentre as principais vantagens dos ASBRs, pode-se citar [i] a não ocorrência de curtos-circuitos no processo, [ii] a eliminação de equipamentos internos ou externos para a separação de sólidos, [iii] a simplicidade e estabilidade do processo de operação, [iv] a alta eficiência na remoção de matéria orgânica e [v] a alta capacidade de retenção de sólidos

(LAPA, 2003; SARTI *et al.*, 2007; CASSIDY *et al.*, 2008). Em relação às desvantagens, verifica-se [i] a ocorrência de zonas mortas, [ii] o alto tempo de sedimentação e [iii] a inibição do processo devido à suscetibilidade a sobrecargas orgânicas (LAPA, 2003).

A partir de uma análise geral, estima-se que a aplicação dos processos anaeróbios de alta taxa ao tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica possibilite a obtenção de eficiências de remoção de DQO superiores a 70% (LEAL *et al.*, 1998). Considerando especificamente o caso da vinhaça, os valores da eficiência de remoção de DQO e DBO podem chegar, respectivamente a 90% e 95%, tendo em vista as elevadas concentrações de compostos facilmente biodegradáveis em sua composição (WILLINGTON; MARTEN, 1982; WOLMARANS; de VILLIERS, 2002).

A Tabela 6 apresenta uma compilação de dados obtidos experimentalmente em diversos trabalhos científicos, referentes à eficiência de remoção de DQO resultante da aplicação de processos anaeróbios, principalmente os de alta taxa, ao tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura. Dos 61 trabalhos listados, em apenas cinco (8%) foram reportadas eficiências inferiores a 50% (SUMMERS; BOUSFIELD, 1980; OLESZKIEWICZ, 1983; SÁNCHEZ *et al.*, 1995; LOMAS *et al.*, 1999).

A análise da Tabela 6 permite verificar que os reatores do tipo UASB, os filtros anaeróbios e os ASBRs caracterizam-se como os modelos mais empregados no tratamento das águas residuárias consideradas (aproximadamente 70% dos casos), principalmente pelo seu simples design construtivo e facilidade de operação. Segundo Wilkie *et al.* (2000), das 149 plantas industriais de tratamento anaeróbio de vinhaça existentes em escala mundial no ano de 2000, 78 (52,35%) usavam reatores do tipo UASB. No mesmo período, ao considerar-se todos os tipos de correntes de águas residuárias industriais, o emprego dos reatores UASB se dava em mais de 60% das plantas de tratamento de escala plena (ANGENENT *et al.*, 2004).

A eficiência média de remoção de DQO associada aos processos apresentados na Tabela 6 corresponde a $74,09 \pm 16,12\%$, ou seja, um valor condizente com aquele reportado por Leal *et al.*, (1998) ($>70\%$). Nos reatores aplicados à vinhaça, a eficiência média atingiu $76,93 \pm 11,04\%$, valor sensivelmente inferior ao caso das águas residuárias de cervejaria ($79,80 \pm 13,84\%$) e significativamente superior às águas residuárias de suinocultura ($67,37 \pm 21,03\%$).

Com relação à eficiência de remoção de DBO, e tendo em vista a elevada biodegradabilidade das águas residuárias de interesse, em geral são verificados valores ainda mais expressivos. No caso da vinhaça, o valor médio obtido a partir de dados reportados em alguns dos trabalhos citados na Tabela 6 (CHO, 1983; CALLANDER *et al.*, 1987; BORIES *et al.*, 1988; RINTALA, 1991; VLISSIDIS; ZOUBOULIS, 1993; DRIESSEN *et al.*, 1994;

YEOH, 1997; SOWMEYAN; SWAMINATHAN, 2008a e 2008b; ACHARYA *et al.*, 2008) correspondeu a $89,87 \pm 4,10\%$. A eficiência de remoção de DBO associada às águas residuárias de cervejaria e de suinocultura atingiu, respectivamente, $93,75 \pm 5,19\%$ (YU; GU, 1996; AHN *et al.*, 2001; INCE *et al.*, 2001) e $72,41 \pm 23,09\%$ (SUMMERS; BOUSFIELD, 1980; OLESZKIEWICZ, 1983; WUN-JERN, 1989; NIKOLAEVA *et al.*, 2002; SÁNCHEZ *et al.*, 2005).

Além da elevada eficiência de remoção de matéria orgânica associada à digestão anaeróbia, o processo apresenta outras vantagens significativas, tais como (VLISSIDIS; ZOUBOULIS, 1993; NI *et al.*, 1993; YU; GU, 1996; CRONIN; LO, 1998; SEGHEZZO *et al.*, 1998; WILKIE *et al.*, 2000; METCALF & EDDY, 2003; LEITÃO *et al.*, 2006; CHERNICHARO, 2007; MOHANA *et al.*, 2009):

- Baixa produção de lodo: As menores taxas de crescimento dos micro-organismos anaeróbios, em comparação com os aeróbios, resultam em menores volumes de lodo produzido nos reatores. A Figura 7 apresenta uma comparação entre processos anaeróbios e aeróbios, considerando as transformações às quais a matéria orgânica está submetida. Como consequência, na digestão anaeróbia pode-se verificar produções de lodo até oito vezes menores do que aquelas da digestão aeróbia, fato que representa um menor custo associado à disposição final do lodo;
- Baixo consumo de energia: Em comparação com os tratamentos aeróbios, nos quais são verificados elevados consumos de energia devido à necessidade de aeração do sistema, a digestão anaeróbia tende a apresentar requerimentos energéticos pouco significativos, exceto nos casos em que o aquecimento dos reatores se faz necessário;
- Potencial energético do biogás: O biogás gerado a partir do processo anaeróbio caracteriza-se como uma significativa fonte de energia alternativa, considerando o poder calorífico do metano, conforme verificado a partir do item 3.2.2 (p. 57);
- Baixo consumo de nutrientes: As menores taxas de crescimento dos micro-organismos anaeróbios implicam em um consumo relativamente baixo de nutrientes. Entretanto, embora sejam necessárias concentrações extremamente baixas destes para a manutenção do processo, sua falta acarreta no comprometimento do crescimento microbiano e conseqüentemente do desempenho dos reatores; e,
- Possibilidade de preservação da biomassa: A taxa de decaimento de micro-organismos anaeróbios é consideravelmente baixa para temperaturas inferiores a 15°C. Desta forma, lodos anaeróbios podem ser preservados por longos períodos sem danos significativos a sua atividade (p.ex. operação de reatores em indústrias sazonais).

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura.

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
Vinhaça	10,00	55,40	Fluxo ascendente e manta de lodo	Pipyn <i>et al.</i> (1979)
	22,50	84,40	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Good <i>et al.</i> (1982)
	22,50	85,50	Mistura completa	Good <i>et al.</i> (1982)
	22,50	86,60	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Good <i>et al.</i> (1982)
	22,50	63,00	Mistura completa de dois estágios	Cho (1983)
	88,00	61,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Morris e Burgess (1984)
	46,00	71,30	Fluxo ascendente e manta de lodo	Sánchez Riera <i>et al.</i> (1985)
	15,40	59,60	Fluxo ascendente e manta de lodo	Wiegant <i>et al.</i> (1985)
	25,50	92,00	Mistura completa	Callander <i>et al.</i> (1986)
	15,20	76,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Costa <i>et al.</i> (1986)
	73,00	70,00	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Athanasopoulos (1987)
	25,50	86,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Callander <i>et al.</i> (1987)
	57,60	73,78	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Bories <i>et al.</i> (1988)
	50,00	78,10	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Shrihari e Tare (1989)
	80,00	80,00	Dois estágios	Karhadkar <i>et al.</i> (1990)
	130,00	65,20	Mistura completa de dois estágios	Rintala (1991)
116,00	70,00	Compartimentado híbrido ^a	Boopathy e Tilche (1991)	
67,70	66,30	Leito fluidificado	de Bazúa <i>et al.</i> (1991)	
31,50	71,70	Fluxo ascendente e manta de lodo	Souza <i>et al.</i> (1992)	
43,20	86,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Vlissidis e Zouboulis (1993)	

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura (cont.).

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
Vinhaça	109,00	67,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Driessen <i>et al.</i> (1994)
	68,90	58,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Espinosa <i>et al.</i> (1995)
	66,10	71,80	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Seth <i>et al.</i> (1995)
	70,00	81,00	Dois estágios (reator metanogênico = filtro anaeróbio de fluxo ascendente)	Goyal <i>et al.</i> (1996)
	3,80	66,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Harada <i>et al.</i> (1996)
	132,00	63,20	Mistura completa de dois estágios	Yeoh (1997)
	103,00	80,00	Fluxo ascendente e manta de lodo híbrido ^a	Shivayogimath e Ramanujan (1999)
	98,87	90,00	Dois estágios	Hutnan <i>et al.</i> (2003)
	70,00-120,00	80,20-95,70 ^b	Fluxo ascendente e manta de lodo	Hashemian <i>et al.</i> (2005)
	90,00-130,00	79,00	Fluxo ascendente e manta de lodo híbrido ^a	Kumar <i>et al.</i> (2007)
	nd	80,00-92,00	Leito fluidificado com fluxo descendente	Sowmeyan e Swaminathan (2008a) e (2008b)
	110,00-190,00	80,00	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Acharya <i>et al.</i> (2008)
	85,50	90,00	Bateladas sequenciais	Agler <i>et al.</i> (2008)
19,20	88,00	Bateladas sequenciais	Cassidy <i>et al.</i> (2008)	
40,00-70,00	85,10-90,80	Bateladas sequenciais	Luo <i>et al.</i> (2009)	

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura (cont.).

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
Vinhaça	23,91	85,25	Fluxo contínuo	Eskicioglu <i>et al.</i> (2011)
	23,81	83,25	Fluxo contínuo	Eskicioglu <i>et al.</i> (2011)
	105,00-131,00	57,00-86,00	Mistura completa	Lee <i>et al.</i> (2011)
Águas residuárias de cervejaria	1,98-2,85	56,00-82,00	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Yu e Gu (1996)
	1,95	91,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Cronin e Lo (1998)
	2,83	62,50-96,20	Filtro anaeróbio (sentido do fluxo não descrito)	Leal <i>et al.</i> (1998)
	1,29	90,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Ahn <i>et al.</i> (2001)
	80,00-90,00	80,00	Dois estágios	Ince <i>et al.</i> (2001)
	12,53	57,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Parawira <i>et al.</i> (2005)
	20,00-78,00	82,95	Bateladas sequenciais	Zupanič <i>et al.</i> (2007)
	2,08	80,00-90,00	Leito fluidificado com fluxo descendente	Alvarado-Lassman <i>et al.</i> (2008)
	22,50-32,50	> 90,00	Bateladas sequenciais	Xiangwen <i>et al.</i> (2008)
	46,92-79,98	23,70-53,20	Mistura completa	Summers e Bousfield (1980)
Águas residuárias de suinocultura	9,40-10,60	70,00-94,00	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Oleszkiewicz (1983)
	14,20-14,60	35,00-87,00	Dois estágios	Oleszkiewicz (1983)
	12,60-14,40	20,00-79,00	Mistura completa	Oleszkiewicz (1983)
	10,25	74,87	Leito expandido	Ng e Chin (1988)

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura (cont.).

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
	10,61	73,00	Leito expandido	Ng e Chin (1988)
	5,98-13,98	53,00-85,00	Bateladas sequenciais	Wun-Jern (1989)
	4,80-12,60	60,00	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Sánchez <i>et al.</i> (1995)
	4,80-12,60	40,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Sánchez <i>et al.</i> (1995)
	11,00-21,00	40,00-63,00	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Lomas <i>et al.</i> (1999)
	4,90-20,00	71,30	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Nikolaeva <i>et al.</i> (2002)
Água residuária de suinocultura	48,77	82,30-89,50	Bateladas sequenciais	Massé <i>et al.</i> (2003)
	4,82	90,00	Bateladas sequenciais	Ndegwa <i>et al.</i> (2005)
	12,74	77,57	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Sánchez <i>et al.</i> (2005)
	17,73-19,46	52,00-86,00	Bateladas sequenciais	Duda e Oliveira (2009)
	15,83-18,85	56,00-84,00	Bateladas sequenciais	Oliveira e Duda (2009)
	11,60-15,57	80,00-91,00	Fluxo ascendente e manta de lodo	Duda e Oliveira (2011)
	26,34	76,00	Horizontal com manta de lodo	Santos e Oliveira (2011)

^aReatores híbridos combinam diferentes mecanismos para imobilização de biomassa, sendo um deles geralmente a presença de algum tipo de meio suporte estacionário para adesão dos micro-organismos. Nos reatores UASB híbridos, por exemplo, aproveita-se os aspectos vantajosos tanto da imobilização por crescimento suspenso da biomassa, como pelo crescimento aderido (LO *et al.*, 1994).

^bValores referentes à eficiência de remoção de DQO solúvel.

nd = Dado não disponível.

Valores médios da eficiência de remoção de DQO: vinhaça = $76,93 \pm 11,04\%$; águas residuárias de cervejaria = $79,80 \pm 13,84\%$; águas residuárias de suinocultura = $67,37 \pm 21,03\%$; média geral = $74,09 \pm 16,12\%$ - O volume dos reatores não foi considerado na elaboração da compilação e posterior comparação dos dados.

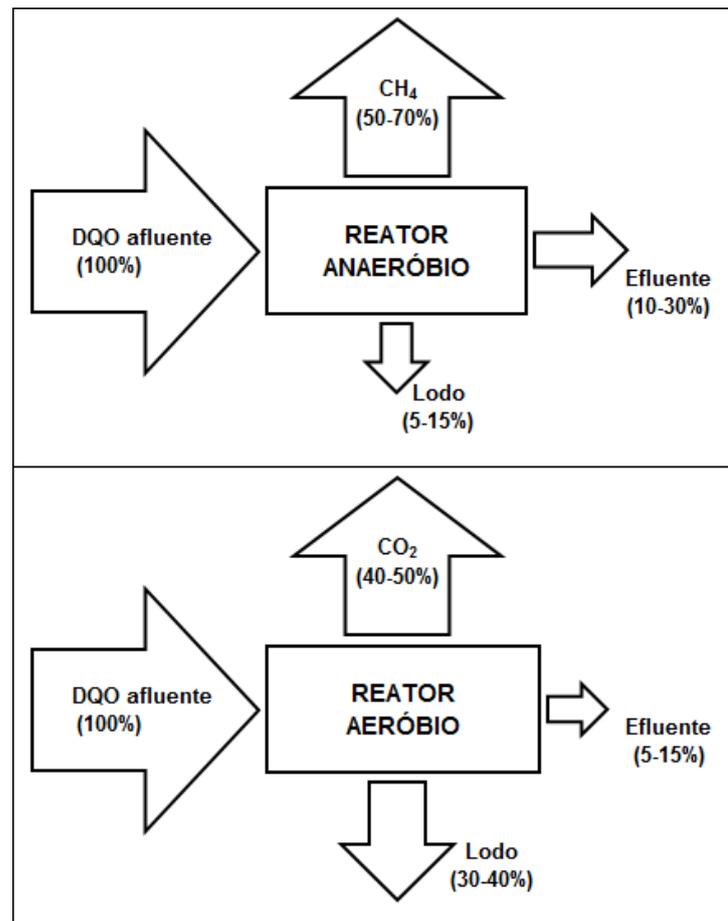


Figura 7. Conversão da matéria orgânica em reatores anaeróbios e aeróbios.

Fonte: Modificado de Ni *et al.* (1993) e Chernicharo (2007).

Com relação às desvantagens do processo anaeróbio, destaca-se o requerimento de maiores períodos para a obtenção de quantidades significativas de biomassa e, conseqüentemente, de uma elevada atividade metanogênica, a obtenção de efluentes tratados com aspecto desagradável e usualmente com qualidade insuficiente para atender aos padrões ambientais e a remoção insatisfatória de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo (METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007). Particularmente, esta última desvantagem mostra-se atrativa para o reaproveitamento dos efluentes de reatores anaeróbios na agricultura, sobretudo ao considerar-se a vinhaça e as águas residuárias de suinocultura, caracterizadas por significativas concentrações de nutrientes em sua composição.

3.2.1.1 Processos Alternativos para o Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios

Conforme abordado anteriormente, embora os valores da eficiência de remoção de matéria orgânica indiquem a significativa capacidade de atenuação da carga poluente dos efluentes considerados, em muitos casos torna-se necessária a aplicação de algum tipo de pós-

tratamento aos mesmos, tendo em vista o tipo de reuso pretendido para as águas residuárias, ou seja, o grau de pureza requerido. Dentre os possíveis tratamentos adicionais, destaca-se o emprego da digestão aeróbia, de processos físico-químicos convencionais, tais como a coagulação e a floculação¹¹ e até mesmo de processos oxidativos avançados, que visam, além da remoção da matéria orgânica remanescente, a redução de parâmetros como cor e turbidez, normalmente ainda elevados nos efluentes dos reatores anaeróbios.

Os processos aeróbios podem envolver diversos tipos de micro-organismos – bactérias (culturas isoladas ou mistas), fungos, dentre outros (MOHANA *et al.*, 2009), de modo a se verificar a conversão dos substratos orgânicos a gás carbônico e água, normalmente a elevadas taxas. Conforme apresentado anteriormente, a digestão aeróbia apresenta algumas limitações em comparação com os processos anaeróbios, especificamente pelo elevado consumo energético requerido pela aeração dos reatores e pelo excesso de lodo gerado nestes. Entretanto, considerando a prévia redução da carga orgânica nos reatores anaeróbios, é possível acoplar aspectos vantajosos dos dois processos de tratamento (CHAN *et al.*, 2009), principalmente quanto ao [i] aumento da eficiência global do sistema de tratamento, de modo a amenizar as variações nos efluentes dos reatores anaeróbios; e, à [ii] redução no volume de lodo gerado no processo aeróbio e consequente redução nos custos relativos a sua disposição final. São esperados menores volumes de lodo no acoplamento de reatores anaeróbios e aeróbios devido à menor quantidade de matéria orgânica fornecida à biomassa aeróbia, considerando a prévia conversão a biogás de parte significativa da fração orgânica na etapa anaeróbia. Além disso, no caso de geração excessiva de lodo, este pode ser digerido nos reatores anaeróbios, resultando em um incremento na produção de biogás.

A literatura apresenta alguns trabalhos baseados na aplicação da digestão aeróbia ao tratamento de águas residuárias com elevada concentração de matéria orgânica. Baseando-se no tratamento da vinhaça, de Bazúa *et al.* (1991) obtiveram eficiências de remoção de DQO variando na faixa de 65 a 70% e de 40 a 50% associadas respectivamente à operação de reatores aeróbios em escala de bancada e escala piloto. Em relação à DBO, no sistema de bancada a eficiência atingiu valores de até 95%, enquanto que na escala piloto os valores variaram na faixa de 60 a 70%. Valores elevados de remoção de DQO também podem ser

¹¹ Em termos simples, o processo de coagulação corresponde à desestabilização das partículas coloidais presentes nas águas residuárias (que conferem a estas cor, por exemplo) através da neutralização das forças elétricas que as separam (METCALF & EDDY, 2003; MOHANA *et al.*, 2009; AGARWAL *et al.*, 2010). O processo ocorre por meio da adição de coagulantes catiônicos – normalmente sais de ferro e alumínio – ao meio, os quais sofrem dissociação e produzem cargas elétricas positivas para reduzir a repulsão eletrostática entre os colóides. A partir da agitação do meio são fornecidas condições para que as partículas colidam umas com as outras, de modo a se verificar a formação de agregados maiores – o aumento do tamanho das partículas devido às colisões compreende o processo de floculação. Posteriormente os aglomerados são removidos através da sedimentação ou filtração do efluente.

verificados nos trabalhos de Nudel *et al.* (1987) (89%), Ryznar-Luty *et al.* (2008) (faixa de 76,48-85,37%) e Krzywonos *et al.* (2010) (71,38% e 84,63%, respectivamente para vinhaça não-filtrada e filtrada). A Tabela 7 apresenta uma compilação de dados referentes ao tratamento aeróbio da vinhaça, incluindo os exemplos citados. No caso das demais águas residuárias, Bloor *et al.* (1995) obtiveram uma remoção de 98% da DQO de águas residuárias de cervejaria, enquanto que no sistema operado por Santos e Oliveira (2011) a remoção atingiu valores de até 99% – neste estudo, foi analisado o desempenho de um sistema de tratamento anaeróbio-aeróbio aplicado ao tratamento de águas residuárias de suinocultura.

Considerando o emprego dos processos de coagulação e floculação, embora a literatura não apresente muitos estudos relacionados ao emprego específico destes ao tratamento da vinhaça anaerobiamente tratada, estudos recentes têm apresentado resultados significativos em relação à eficiência do tratamento, sobretudo quanto à remoção de cor e turbidez. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Zayas *et al.* (2007), a partir do qual a eficiência de remoção de DQO atingiu valores superiores a 80% (exatamente 84%). Para os parâmetros cor e turbidez, a remoção atingiu valores ainda mais expressivos (aproximadamente 99% nos dois casos). Valores significativos também podem ser verificados nos estudos de Chandra e Singh (1999) e Pandey *et al.* (2003), nos quais foram obtidas eficiências de remoção de DQO, DBO e cor respectivamente iguais a 87, 92 e 99% e 97, 97 e 96%. Na Tabela 7 também são listados dados referentes à aplicação dos processos de coagulação e floculação ao tratamento de vinhaça. Destaca-se que tais processos são relativamente simples, apresentam tecnologia consolidada e são aplicáveis a diversos tipos de águas residuárias. Contudo, apresentam limitações relacionadas aos custos dos produtos químicos empregados no tratamento, bem como à disposição do lodo gerado a partir da sedimentação das partículas agregadas.

A comparação entre os valores médios das eficiências de tratamento associadas à digestão aeróbia e aos processos de coagulação e floculação indica uma maior capacidade destes para a remoção de cor da vinhaça ($77,58 \pm 15,66\%$ vs. $59,08 \pm 25,09\%$), embora em alguns dos exemplos de processos aeróbios listados também sejam verificadas significativas eficiências de remoção de cor - por exemplo, 60,00 e 99,20% respectivamente para os trabalhos de Tondee *et al.* (2008) e Ferreira *et al.* (2011). Em contrapartida, a remoção de matéria orgânica, especificamente de DQO, tende a ser mais significativa a partir da aplicação da digestão aeróbia ($74,51 \pm 13,83\%$ vs. $67,97 \pm 25,12\%$), de modo a se apontar, contudo, valores significativos também associados ao processo de coagulação e floculação, especialmente nos casos de Chandra e Singh (1999), Pandey *et al.* (2003) e Zayas *et al.* (2007) (eficiências de remoção de DQO respectivamente iguais a 97,00, 87,00 e 84,00%). A

comparação entre os valores da eficiência de remoção de DBO para os processos físico-químicos fica prejudicada devido à pequena disponibilidade de dados referentes à remoção do parâmetro em questão nos trabalhos analisados.

Tabela 7. Eficiência de tratamento associada à aplicação da digestão aeróbia e dos processos de coagulação e floculação à vinhaça bruta ou biologicamente tratada.

Processo de tratamento	Eficiência de remoção (%)			Referência
	DQO	DBO	Cor	
Digestão aeróbia	89,00	nd	Nd	Nudel <i>et al.</i> (1987) ^a
	67,00	nd	Nd	Shrihari e Tare (1989) ^b
	65,00-70,00	95,00	Nd	de Bazúa <i>et al.</i> (1991) ^a
	40,00-50,00	60,00-70,00	Nd	de Bazúa <i>et al.</i> (1991) ^a
	76,70	nd	Nd	Cibis <i>et al.</i> (2002) ^a
	66,00	nd	60,00	Ghosh <i>et al.</i> (2002) ^b
	52,10	nd	41,00	Jiménez <i>et al.</i> (2003) ^a
	80,40-88,70	nd	Nd	Cibis <i>et al.</i> (2006) ^a
	76,48-85,37	nd	Nd	Ryznar-Luty <i>et al.</i> (2008) ^a
	80,00	77,40	Nd	Tondee <i>et al.</i> (2008) ^b
	nd	nd	60,20	Tondee <i>et al.</i> (2008) ^a
	77,57-89,14	nd	Nd	Krzywonos <i>et al.</i> (2009) ^a
	71,38	nd	Nd	Krzywonos <i>et al.</i> (2010) ^a
	84,63	nd	Nd	Krzywonos <i>et al.</i> (2010) ^a
	82,80	75,30	99,20	Ferreira <i>et al.</i> (2011) ^a
83,70-88,70	95,80-99,50	Nd	Lutoslawski <i>et al.</i> (2011) ^a	
nd	nd	35,00	Krzywonos (2012) ^a	
Coagulação e floculação	nd	nd	87,00	Migo <i>et al.</i> (1993) ^b
	41,00	nd	82,00	Arturo <i>et al.</i> (1996) ^b
	37,00	nd	70,00	Arturo <i>et al.</i> (1996) ^b
	82,50	nd	67,60	Inanc <i>et al.</i> (1999) ^b
	97,00	97,00	96,00	Chandra e Singh (1999) ^b
	87,00	92,00	99,00	Pandey <i>et al.</i> (2003) ^b
	nd	nd	53,00-64,00	Prasad (2009) ^a
	84,00	nd	99,00	Zayas <i>et al.</i> (2007) ^b
47,30	nd	58,20	Singh e Dikshit (2010) ^b	

^aProcessos aplicados ao tratamento de vinhaça bruta.

^bProcessos aplicados ao tratamento de vinhaça tratada previamente em reatores anaeróbios.

nd = Dado não disponível.

Valores médios - digestão aeróbia: remoção de DQO = $74,51 \pm 13,83\%$; remoção de DBO = $81,86 \pm 15,05\%$; remoção de cor = $59,08 \pm 25,09\%$.

Valores médios - coagulação/floculação: remoção de DQO = $67,97 \pm 25,12\%$; remoção de DBO = $94,50 \pm 3,54\%$; remoção de cor = $77,58 \pm 15,66\%$.

3.2.2 Potencial Energético do Biogás

O potencial energético de um combustível pode ser entendido como a quantidade de energia passível de ser obtida a partir de sua combustão. A determinação do potencial energético baseia-se no calor inferior de combustão ou poder calorífico inferior (PCI) do combustível, definido como o calor liberado na queima deste considerando que a água presente em sua composição permaneça sob a forma de vapor (MASTERS, 1996; DAVIS; CORNWELL, 1998). Desta forma, a energia que seria obtida com a condensação da água liberada na reação de oxidação não é incluída.

Em relação ao biogás, o cálculo de seu potencial energético depende da quantidade de metano presente no mesmo (MAGALHÃES *et al.*, 2004; SALOMON; LORA, 2005), de modo a se verificar uma relação direta entre a quantidade de metano e o PCI do biogás¹². Maiores quantidades de metano implicam em menores quantidades de substâncias não combustíveis, tais como a água, o H₂S e o CO₂, cuja remoção é recomendada dependendo do tipo de aplicação desejada para o biogás (MAGALHÃES *et al.*, 2004; SALOMON, 2007).

A Tabela 8 apresenta o PCI de alguns combustíveis, incluindo o do metano e de outras fontes alternativas de energia. Em comparação com os outros combustíveis considerados, o PCI do metano apresenta um elevado valor, superando inclusive o do etanol e de combustíveis fósseis. Além disso, devido à baixa solubilidade do metano, sua separação da fase líquida nos reatores é mais simples e menos dispendiosa se comparada ao processo de separação de combustíveis líquidos (WILKIE, 2008; LU *et al.*, 2009), tendo como referência novamente o etanol.

Pesquisas recentes também procuram otimizar a produção de hidrogênio a partir de reatores anaeróbios acidogênicos, tendo em vista a geração deste gás nas etapas anteriores à metanogênese. Conforme verificado na Tabela 8, dentre os combustíveis considerados, o hidrogênio apresenta o maior PCI, superando inclusive o do metano (em aproximadamente 1,5 vez). Considerando a possibilidade de se acoplar as produções de hidrogênio e de metano a partir da digestão anaeróbia (reatores acidogênicos seguidos de reatores metanogênicos), a capacidade de recuperação de energia dos sistemas de tratamento, em tese, tende a apresentar significativos incrementos, utilizando-se como referência aquelas baseadas apenas no aproveitamento do metano.

As elevadas concentrações de matéria orgânica presentes na vinhaça, nas águas residuárias de cervejaria e de suinocultura permitem estimar a geração de volumes

¹² O PCI do biogás, considerando uma concentração de metano variando entre 50 e 80%, atinge valores na faixa de 5.437,70 a 8.678,35 kcal/kg (0°C, 1atm) (MAGALHÃES *et al.*, 2004).

significativos de biogás a partir do emprego da digestão anaeróbia em plantas de tratamento de escala plena. Segundo Borzacconi *et al.* (1995), a recuperação mínima de energia nas plantas industriais a partir da queima do biogás gerado via processos anaeróbios varia na faixa de 35 a 50%, fato que representa uma significativa redução no consumo de fontes de energia não-renovável. Atualmente estima-se que o volume de metano produzido diariamente nas plantas de tratamento anaeróbio de águas residuárias seja energeticamente equivalente a 5 mil barris de petróleo, correspondendo a um potencial energético de $8,40 \cdot 10^6$ kWh/d ($3,19 \cdot 10^7$ MJ) (ROSA, 2009).

Tabela 8. Poder calorífico inferior de alguns combustíveis.

Combustível	Poder calorífico inferior ^a		Referência
	MJ/kg	kcal/kg	
Gasolina	44,00	10.526,32	Heywood (1988)
Óleo diesel leve	43,20	10.334,93	Heywood (1988)
Óleo diesel pesado	42,80	10.239,23	Heywood (1988)
Gás natural	45,00	10.765,55	Heywood (1988)
Carvão mineral	16,30	3.900,00	EPE (2010)
Carvão vegetal	12,96	3.100,00	EPE (2010)
Bagaço de cana (teor de umidade de 50%)	8,90	2.130,00	EPE (2010)
Metanol	20,00	4.784,69	Heywood (1988)
Etanol	26,90	6.435,41	Heywood (1988)
Propano	46,40	11.100,48	Heywood (1988)
Metano	50,00	11.961,72	Heywood (1988)
Hidrogênio	120,00	28.708,13	Heywood (1988)

^a Condições: T=25°C; P=1 atm.

Baseando-se especificamente no caso da vinhaça, estudos realizados em outros países, principalmente nos Estados Unidos, destacam um expressivo potencial de recuperação de energia a partir do gás metano gerado no tratamento anaeróbio deste resíduo, mesmo para plantas produtivas de etanol baseadas no emprego de matérias-primas cujo beneficiamento, em tese, demanda maiores consumos de energia, em comparação ao emprego da cana-de-açúcar. Considerando a produção norte-americana de etanol, baseada no processamento de grãos de milho¹³, Agler *et al.* (2008) e Cassidy *et al.* (2008) estimaram, respectivamente, reduções no consumo de gás natural de 51% e 60% a partir do gás metano gerado no tratamento anaeróbio da vinhaça. Murphy e Power (2008) também estimaram uma redução de

¹³ De maneira diferente da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, o emprego do milho, assim como de mandioca e cereais exige uma etapa prévia de conversão do amido em açúcares fermentáveis, denominada sacarificação (MENEZES, 1980; WILKIE *et al.*, 2000; BNDES; CGEE, 2008). Nesta etapa ocorre a hidrólise enzimática das cadeias de amido a altas temperaturas (LIU *et al.*, 2008; NICHOLS *et al.*, 2008), de modo a se verificar um elevado consumo de energia devido ao fornecimento de calor para que as reações ocorram.

aproximadamente 50% no consumo de gás natural a partir do emprego do metano obtido na conversão anaeróbia, considerando a produção de etanol na Irlanda, a partir de grãos de trigo. Em outro estudo, apresentado detalhadamente por Khanal (2008), estimou-se uma recuperação de energia de aproximadamente 65% a partir do gás metano, baseando-se no consumo energético de uma usina norte-americana com capacidade produtiva aproximada de 190.000 m³ de etanol ao ano. Neste caso, a produção anual de energia a partir do metano poderia chegar a 3,04.10⁸ kWh (1,10.10⁹ MJ), valor expressivo quando comparado ao consumo total da planta produtiva de etanol 4,74.10⁸ kWh (1,70.10⁹ MJ).

Tendo em vista as características da indústria sucroalcooleira brasileira, Granato (2003), em estudo semelhante ao de Khanal (2008), determinou uma produção de energia de 9,71.10⁵ kWh (3,50.10⁶ MJ) por safra a partir da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça gerada em uma usina com capacidade produtiva de 600 m³ de etanol ao dia. O potencial energético calculado supriria apenas 5,75% do total de energia consumida na usina, equivalente, porém, a uma redução de 62,7% na aquisição de energia elétrica da concessionária. Neste caso, a baixa capacidade de recuperação de energia a partir do metano reflete uma significativa redução na aquisição de energia devido à expressiva quantidade de energia produzida a partir da queima do bagaço da cana-de-açúcar na usina (15,35.10⁶ kWh ou aproximadamente 90% do consumo total na safra). Desta forma, em relação à parcela de energia adquirida da concessionária (1,55.10⁶ kWh), a quantidade de energia produzida a partir da digestão anaeróbia torna-se expressiva, suprimindo aproximadamente 63% do total.

Conforme verificado a partir do estudo de Granato (2003), enfatiza-se que a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, em comparação ao uso de outras matérias-primas, tende a apresentar uma situação confortável do ponto de vista energético, tendo em vista o potencial de geração de energia a partir de outros resíduos gerados no processo produtivo. Atualmente a maior parte do bagaço e da palha de cana gerada durante a extração da solução de açúcares fermentáveis é queimada em caldeiras, visando à geração de calor e/ou energia termoelétrica. Por consequência, muitas usinas brasileiras já apresentam produções autossustentáveis do ponto de vista energético, de modo que a adição de outra fonte alternativa de energia (no caso, o gás metano gerado anaerobiamente) resultaria em uma melhora no balanço líquido de energia do processo produtivo. Além disso, considerando o menor gasto energético associado ao emprego da cana-de-açúcar na produção de etanol, espera-se que o incremento no balanço de energia decorrente do gás metano seja superior à capacidade de recuperação de energia estimada nas plantas produtivas do exterior.

Com relação ao potencial energético das demais águas residuárias consideradas neste trabalho, a literatura apresenta poucos trabalhos nos quais se efetuou algum tipo de estimativa

critérioria referente à capacidade de recuperação de energia do gás metano gerado a partir do tratamento anaeróbico. Segundo Bocher *et al.* (2008), a cervejaria norte-americana *Anheuser-Busch, Inc.* opera nove reatores anaeróbios de alta taxa em algumas de suas plantas produtivas, sendo o metano produzido capaz compensar aproximadamente 10% do combustível utilizado em etapas que demandam aquecimento. Em estudo apresentado por Yu e Gu (1996), estimou-se uma produção anual de energia variando na faixa de $8,76.10^4$ a $1,16.10^5$ kWh ($3,15.10^5$ a $4,20.10^5$ MJ) para uma planta produtiva de cerveja com uma vazão de águas residuárias de 50.000 m^3 ao dia. Comparativamente ao estudo apresentado por Khanal (2008), o potencial energético das águas residuárias de cervejaria mostrou-se significativamente inferior ao da vinhaça, em aproximadamente 2.600 vezes.

Por fim, considerando o potencial das águas residuárias de suinocultura, destaca-se apenas o trabalho de Bortone (2009), no qual calculou-se uma redução nos custos com aquisição de energia de aproximadamente 60%, considerando a utilização do metano produzido a partir da digestão anaeróbia.

3.2.2.1 Tecnologias de Conversão Energética

Considerando as tecnologias de conversão energética atualmente disponíveis para o biogás, destaca-se os motores de combustão interna, cuja utilização é bastante expressiva pelo fato de poderem operar com diferentes tipos de combustíveis (líquidos ou gasosos). Os motores caracterizam-se como máquinas térmicas simples e robustas, de modo que a energia química do combustível é convertida em trabalho mecânico a partir de sua combustão (PECORA, 2006, SALOMON, 2007).

A produção de energia a partir do biogás também pode ocorrer por meio de sua combustão direta em caldeiras ou pelo emprego de turbinas a gás. No entanto, independente do tipo de tecnologia utilizada e do tipo de combustível empregado, a eficiência (ou rendimento) da conversão de energia normalmente atinge valores que dificilmente ultrapassam 30%. BNDES e CGEE (2008) descrevem a possibilidade de se obter rendimentos próximos dos 50% em sistemas operando sob condições-limite, mas tais cenários dificilmente são verificados. A Tabela 9 exemplifica a eficiência de conversão do biogás em diferentes tipos de tecnologias.

Deve-se destacar que o emprego do biogás, assim como de outros combustíveis gasosos, em motores adaptados, ou seja, projetados para outros tipos de combustíveis, resulta em perdas na eficiência de conversão energética, bem como em maiores emissões de GEEs. Com relação aos GEEs, por exemplo, Power e Murphy (2009) apontam que o uso de motores

projetados especificamente para o emprego do biogás (metano) permite a obtenção de menores taxas de emissão de CO₂, em comparação com motores movidos a etanol – dados apresentados pelos autores indicam que a quantidade de CO₂ não emitida à atmosfera por unidade de energia obtida a partir da queima do combustível é aproximadamente duas vezes maior para o gás metano (0,048 vs. 0,027 kgCO₂/MJ).

Tabela 9. Eficiência de conversão energética do biogás em algumas tecnologias.

Tecnologia de conversão	Potência energética (MW)	Eficiência de conversão (%)
Motores a gás	0,03 – 20	30 - 34
Motores diesel: diesel + biogás	Nd	30 - 35
Turbinas a gás (pequeno e médio porte)	0,5 – 150	20 - 30
Microturbinas	0,03 - 0,1	24 - 28

nd = Dado não disponível.

Fonte: Adaptado de Pecora (2006).

4. MÉTODOS E ETAPAS DA PESQUISA

A elaboração deste trabalho pode ser dividida em duas etapas básicas, sendo a primeira conceitual, baseada no levantamento de informações pertinentes aos temas de interesse e em análises teóricas, e a segunda estruturada principalmente em procedimentos experimentais, além de englobar a complementação das informações previamente obtidas, visando principalmente à comparação e à discussão de resultados.

A Figura 8 apresenta o fluxograma dos procedimentos metodológicos e etapas de trabalho referentes à execução da pesquisa. A etapa denominada “**Caracterização do potencial contaminante da vinhaça, especialmente quanto à presença de metais**” não constava no projeto de pesquisa inicialmente submetido à FAPESP na etapa de solicitação da bolsa. Entretanto, considerando as características mencionadas a partir do item 3.1.1 (p.26), especialmente [i] a possível presença de metais tóxicos na composição da vinhaça em teores acima dos valores recomendados em manuais e instruções normativas e [ii] a falta de critérios técnicos comum ao seu reuso agrícola, procurou-se estudar o potencial contaminante de vinhaças típicas do setor sucroalcooleiro brasileiro.

Conforme apresentado no item 4.3 (p.68), a etapa de caracterização do potencial poluente/contaminante da vinhaça consistiu basicamente na determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de vinhaça, a comparação dos valores obtidos com dados de referência reportados em instruções normativas e a descrição dos possíveis impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado da vinhaça no meio. Ressalta-se que a literatura também pode ser considerada escassa com relação à existência de documentos técnicos que comprovem os reais riscos ao meio ambiente devido à prática da ferti-irrigação com vinhaça *in natura*, justificando o interesse pela inserção deste tema à execução da presente pesquisa.

Nas próximas seções apresenta-se a descrição da metodologia referente às etapas de trabalho desenvolvidas nesta pesquisa, as quais incluem:

- Pesquisa bibliográfica;
- Coleta e caracterização físico-química de amostras de vinhaça;
- Caracterização do potencial contaminante da vinhaça, especialmente quanto à presença de metais; e,
- Determinação do potencial energético da digestão anaeróbia aplicada às águas residuárias de interesse, especialmente em relação ao tratamento da vinhaça.

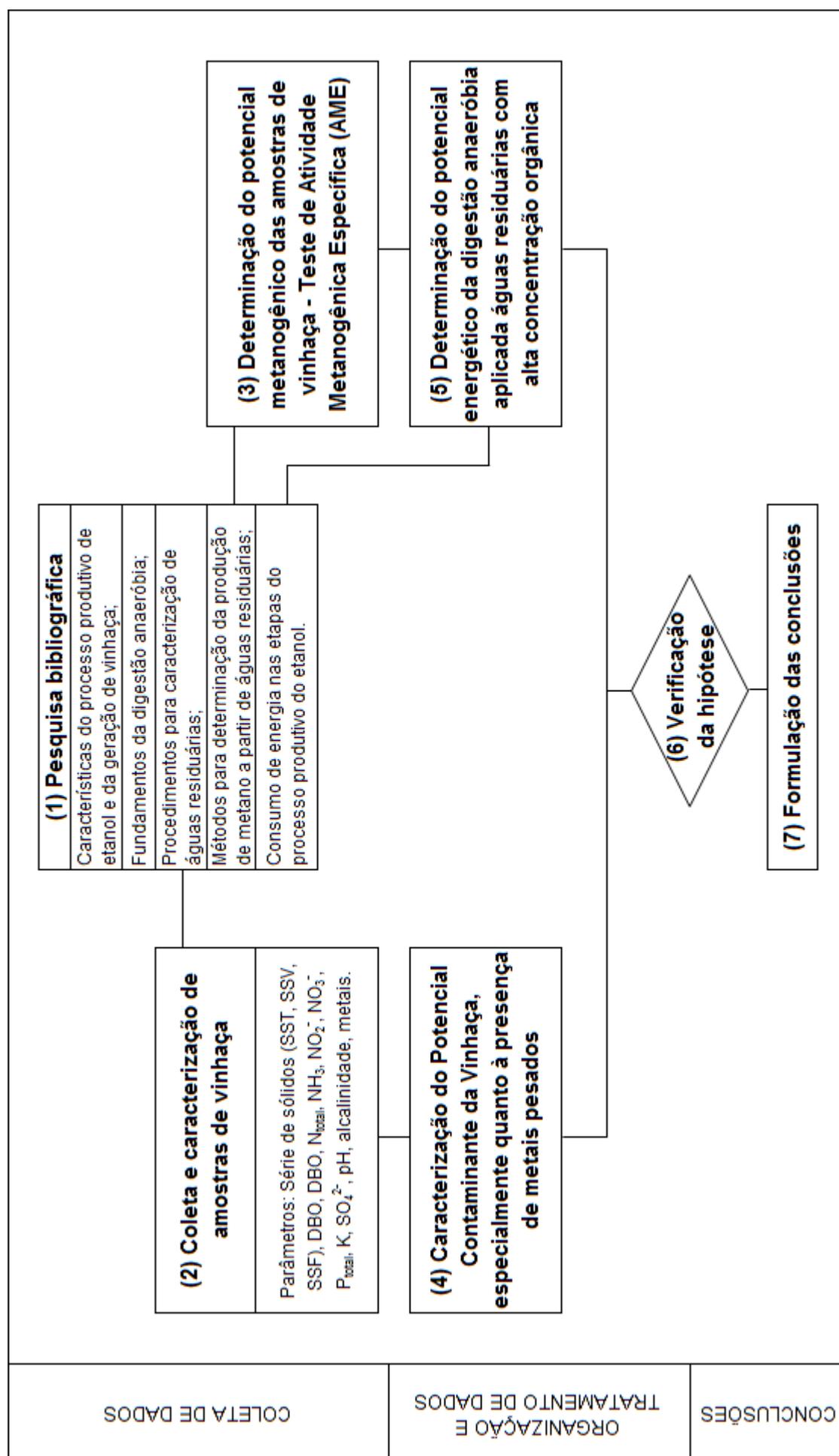


Figura 8. Fluxograma das etapas de trabalho.

4.1 Pesquisa Bibliográfica

A pesquisa bibliográfica compreendeu basicamente o levantamento de informações referentes aos seguintes temas: [i] contextualização do setor agroindustrial brasileiro, englobando a descrição dos processos produtivos do etanol e da cerveja, e da criação de suínos; [ii] caracterização da vinhaça, das águas residuárias de cervejaria e de suinocultura, considerando aspectos de sua geração e do seu potencial poluente/contaminante; [iii] descrição dos fundamentos básicos da digestão anaeróbia; e [iv] caracterização da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, especialmente quanto à geração de metano/energia.

Ainda em relação ao levantamento de dados, nesta etapa também selecionou-se os procedimentos utilizados na caracterização físico-química das amostras de vinhaça. A pesquisa foi baseada na consulta a livros e estudos publicados em periódicos de relevância no meio científico, bem como na utilização de outras fontes, tais como revistas, jornais e boletins técnicos. A pesquisa bibliográfica compreendeu uma etapa desenvolvida durante todo o período de execução do projeto.

4.2 Coleta e Caracterização Físico-Química de Amostras de Vinhaça

As amostras de vinhaça foram coletadas em três usinas de açúcar e álcool do interior do Estado de São Paulo, identificadas como usinas A (US-A), B (US-B) e C (US-C) ao longo do trabalho. A coleta foi feita em recipientes plásticos de volume igual a 1L, em programa de amostragem simples, nos dias 06 e 07 de outubro de 2010, isto é, ao final da safra da cana-de-açúcar. Para cada usina foi coletado um volume aproximado de 10L de vinhaça, buscando-se obter quantias suficientes para que novas coletas não fossem necessárias. Nos casos da Us-A e Us-B, as amostras foram obtidas em tanques de resfriamento/equalização de vinhaça (temperatura aproximadamente igual a 30°C), enquanto na Us-C a coleta foi realizada na saída das colunas de destilação (em pontos específicos de amostragem), estando a vinhaça a aproximadamente 100°C. A partir da Figura 9 são apresentadas imagens dos pontos de coleta de vinhaça nas usinas visitadas.

Posteriormente as amostras foram congeladas e armazenadas até a realização dos ensaios no Laboratório de Tratamento e Reuso de Água e Resíduos (LATARE), localizado no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da Unesp – *Campus* de Rio Claro. Na Figura 9 também verifica-se imagens referentes ao armazenamento das amostras.



Figura 9. Coleta e armazenamento das amostras de vinhaça.

Com relação à caracterização das amostras, as análises foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2005). As amostras utilizadas foram obtidas a partir da mistura (composição) de volumes de vinhaça oriundos de diferentes frascos, visando à homogeneização do conteúdo. Considerando as elevadas concentrações de matéria orgânica e de sólidos suspensos normalmente verificadas na vinhaça, nos ensaios referentes à determinação da série de sólidos, DQO e DBO foram utilizadas diluições 1:100. As demais

análises também foram baseadas em diluições 1:100, com exceção nos casos da determinação de potássio e sulfato, nos quais a diluição utilizada foi de 1:1.000. A caracterização das amostras também foi realizada no LATARE, de modo que a seguir são apresentados os parâmetros analisados:

- Série de Sólidos: Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Suspensos Fixos (SSF);
- Sólidos Dissolvidos Totais (SDT);
- DQO;
- DBO;
- Nitrogênio Amoniacal (NH_3); Nitrito (NO_2^-); Nitrato (NO_3^-); Nitrogênio Total (N_{total}) e Nitrogênio Orgânico (N_{org});
- Fósforo Total (P_{total});
- Potássio (K);
- Sulfato (SO_4^{2-});
- Turbidez;
- Cor Aparente;
- Condutividade Elétrica (CE);
- Alcalinidade Total; e,
- pH.

4.2.1 Determinação dos Teores de Metais nas Amostras de Vinhaça

Considerando a inserção da análise do potencial contaminante da vinhaça na execução do presente projeto, procurou-se determinar a concentração de determinados metais nas amostras coletadas nas usinas visitadas. A seleção dos elementos a serem analisados (também denominados *macro e micronutrientes* neste texto) foi baseada na consulta à literatura, a partir da qual obteve-se concentrações de referência em trabalhos científicos – Mariano (2006); Tejada e Gonzalez (2006); Tejada *et al.* (2007); Bianchi (2008); Agler *et al.* (2008); Wilkinson (2011) e Alkan-Ozkaynaka e Karthikeyan (2011) –; bem como em instruções normativas e legislações – USEPA (2004); WHO (2006) e Brasil (2011). Os valores foram comparados quantitativa e qualitativamente, de modo a se analisar a composição de vinhaças de diferentes matérias-primas. Os elementos analisados compreenderam: Alumínio (Al), Bário (Ba), Boro (B), Cádmi (Cd), Cálcio (Ca), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu),

Cromo (Cr), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Sódio (Na), Vanádio (V) e Zinco (Zn).

A determinação dos teores de metais também foi realizada nos laboratórios do CEA/Unesp, entretanto, neste caso contratou-se o serviço “**Análise de Metais em ICP OES**” junto à Fundação de Apoio a Pesquisa, Ensino e Extensão (FUNEP), da Unesp, sob coordenação local do Professor Doutor Amauri Antonio Menegário. Conforme indicado na designação do serviço, as análises foram realizadas por meio de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES, da sigla em inglês), sendo as metodologias baseadas nos protocolos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*). A Tabela 10 resume os métodos utilizados nas análises físico-químicas das amostras de vinhaça.

Tabela 10. Parâmetros físico-químicos e métodos de análise utilizados.

Parâmetro	Método
Alcalinidade Total	Titulometria potenciométrica
Condutividade Elétrica	Potenciometria
Cor Aparente	Espectrofotometria
DBO	Inoculação/Diferença de pressão
DQO	Digestão/Espectrofotometria
Fósforo Total	Espectrofotometria
Nitrogênio Amoniacal	Nessler/Espectrofotometria
Nitrito	Diazotação/Espectrofotometria
Nitrato	Redução de cádmio/Espectrofotometria
Nitrogênio Total	Kjeldahl ^a + Nitrito + Nitrato
Nitrogênio Orgânico	Kjeldahl - Nitrogênio amoniacal
Potássio	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
Sulfato	Espectrofotometria
pH	Potenciometria
Sólidos Dissolvidos Totais	Potenciometria
Sólidos Suspensos Totais	Gravimetria
Sólidos Suspensos Voláteis	Gravimetria/Calcinação
Sólidos Suspensos Fixos	Gravimetria/Calcinação
Metais (Al, Ba, B, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, V e Zn)	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
Turbidez	Nefelometria

^aNitrogênio Kjeldahl corresponde à soma das concentrações de nitrogênio nas formas orgânica (N_{org}) e amoniacal (NH_3) (ABNT, 1997).

4.3 Caracterização do Potencial Poluente/Contaminante da Vinhaça

Nesta etapa comparou-se os resultados obtidos a partir da determinação das concentrações de metais nas amostras de vinhaça aos valores de referência presentes nas legislações que regulamentam tanto o uso da vinhaça como fertilizante como o despejo de efluentes em corpos d'água. A partir dos elementos detectados e das respectivas concentrações aferidas, discutiu-se o potencial de contaminação das amostras de vinhaça analisadas, principalmente com relação às potenciais implicações/impactos decorrentes da presença dos metais no meio – considerou-se impactos sobre os recursos hídricos, solo e culturas agrícolas. A análise do potencial poluente/contaminante também incluiu aspectos relacionados aos demais parâmetros físico-químicos determinados, tendo em vista, por exemplo, impactos associados ao descarte de efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica e baixos valores de pH no meio.

Os principais instrumentos normativos e legislações consultados nesta etapa compreenderam: *Norma P4.331 – Vinhaça: Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola* (CETESB, 2006), que discorre sobre os procedimentos para utilização da vinhaça como fertilizante; *Resolução CONAMA 430/11*, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011); *Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater – Volume II – Wastewater Use in Agriculture* (WHO, 2006), que apresenta uma série de considerações a respeito da utilização de águas residuárias na agricultura, buscando a obtenção de benefícios à saúde humana e ao meio ambiente; e, *Guidelines for Water Reuse* (USEPA, 2004), que também prevê o reuso de águas residuárias visando à obtenção de benefícios à saúde humana e ao meio ambiente.

4.4 Potencial Energético da Digestão Anaeróbia

O cálculo do potencial energético da digestão anaeróbia aplicada ao tratamento das águas residuárias com elevada concentração orgânica consideradas neste trabalho dividiu-se em duas etapas, sendo a primeira baseada na análise do potencial energético do gás metano gerado em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura. A segunda etapa foi baseada na estimativa do potencial energético da digestão anaeróbia da vinhaça considerando sua aplicação em plantas produtivas de etanol em escala plena. Nos dois casos, os cálculos estão estritamente relacionados ao balanço de energia dos sistemas, sendo estes caracterizados ou como reatores anaeróbios ou como a cadeia produtiva completa do etanol.

O conceito de balanço de energia utilizado neste trabalho refere-se diretamente ao processo produtivo de um dado combustível (no caso, metano ou etanol). Em termos simples, o balanço de energia corresponde à diferença entre o conteúdo energético (poder calorífico) do combustível e a quantidade total de energia empregada em seu ciclo produtivo completo. A análise do balanço de energia precisa ser delimitada a partir de um volume de controle, o qual possibilita estabelecer as entradas e saídas do sistema. Considerando a produção de metano, o volume de controle corresponde ao reator anaeróbio, sendo o consumo de energia definido pelos requerimentos energéticos dos equipamentos utilizados na operação do próprio reator. No caso do etanol, considera-se como volume de controle todas as etapas de seu processo produtivo, o qual engloba, genericamente, o cultivo da matéria-prima, a conversão desta a etanol e as operações de transporte.

Baseando-se especificamente no balanço de energia da digestão anaeróbia (produção de metano), pode-se enumerar diversos fatores que exercem considerável influência sobre o valor esperado, dentre os quais destaca-se [i] a quantidade de matéria orgânica aplicada aos reatores (ou seja, a carga orgânica), [ii] a eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema de tratamento, [iii] a eficiência de conversão do substrato a metano e [iv] a eficiência de conversão do metano a energia. Os três primeiros aspectos possuem relação direta com o volume de metano passível de ser gerado a partir das reações de degradação, enquanto o último depende do tipo de equipamento empregado na produção de energia, bem como das condições de operação do mesmo.

No estudo da capacidade de recuperação de energia da digestão anaeróbia em relação aos gastos totais da cadeia produtiva do etanol também se verifica a influência de fatores como a carga orgânica inserida nos reatores e as eficiências de remoção de matéria orgânica, do rendimento de metano e de conversão energética. Outro aspecto que deve ser considerado compreende a taxa de geração de vinhaça, a partir da qual pode-se relacionar os parâmetros calculados com o volume de etanol produzido.

4.4.1 Cálculo do Balanço de Energia em Reatores Anaeróbios

Nesta etapa foram analisados e tratados os dados referentes à operação de reatores anaeróbios, em diferentes escalas, reportados na literatura: Bories *et al.* (1988), Leal *et al.* (1998), Nikolaeva *et al.* (2002), Agler *et al.* (2008), Garcia e Angenent (2009) e Agler *et al.* (2010). A partir destes trabalhos foram obtidas informações referentes à produção volumétrica e/ou ao rendimento de metano resultante do processo de degradação, à quantidade de matéria orgânica aplicada aos reatores e ao consumo de energia associado à operação destes (p.ex.

devido ao emprego de bombas, aquecedores, agitadores, compressores, dentre outros equipamentos).

A determinação do potencial energético dos reatores baseou-se em cálculos referentes ao balanço de massa e de energia dos sistemas de tratamento, a partir dos seguintes procedimentos:

- Cálculo do consumo de energia dos equipamentos empregados no tratamento do resíduo a partir da multiplicação da potência elétrica do equipamento pelo tempo de funcionamento do mesmo durante o período de um dia (resultado obtido em kWh/m³.d);
- Obtenção do valor da carga orgânica volumétrica (COV) utilizada na alimentação do reator (kgDQO/m³.d ou kgSV/m³.d) e do rendimento de metano (m³/kgDQO ou m³/kgSV);
- Multiplicação do valor da COV pelo rendimento de metano, de modo a se obter a produção volumétrica de metano (m³/m³.d);
- Multiplicação do valor da produção volumétrica de metano (m³/m³.d) pelo seu poder calorífico inferior (32,890 kJ/L ou 9,136 kWh/m³ – 25°C, 1 atm), resultando na produção diária de energia a partir do metano gerado no tratamento (kWh/m³.d); e,
- Obtenção da razão entre a quantidade de energia produzida e a consumida (razão P/C), buscando-se verificar a magnitude da produção em relação aos gastos, ou seja, a capacidade de recuperação de energia do metano em relação ao consumo do sistema de tratamento.

Baseando-se nos valores associados às eficiências de conversão usuais dos sistemas energéticos reportadas anteriormente, utilizou-se dois cenários para a estimativa da produção de energia a partir do metano gerado nos reatores. No primeiro, considerou-se uma eficiência de conversão (E) de metano em energia de 30% (sistema real), e no segundo o valor considerado para E foi de 50% (sistema operado sob condições-limite).

4.4.1.1 Caracterização dos Trabalhos Analisados

Agler *et al.* (2008) operaram dois ASBRs em escala de bancada, cada um com volume de 5.10⁻³ m³ (5 L). Os reatores foram alimentados com amostras de vinhaça oriundas do *National Corn-to-Ethanol Research Center, Edwardsville, IL, USA*, caracterizado como uma planta produtiva de etanol em escala reduzida (1/200). Os ASBRs foram operados

individualmente durante 417 dias, em ciclos de 24 h. Cada ciclo pode ser dividido em três períodos: reação com mistura intermitente (23 h), sedimentação da biomassa (58 min) e decantação do efluente (2 min). A mistura foi realizada com o emprego de uma bomba peristáltica (*Cole Parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL, USA*) de potência elétrica igual a 75 W. Nos primeiros 68 dias de operação a taxa de mistura utilizada foi de 1 min/h, sendo posteriormente elevada para 4 min/h, de modo a se evitar problemas operacionais decorrentes do acúmulo de sólidos nos reatores. A temperatura nos reatores foi mantida a $55 \pm 1^\circ\text{C}$ durante todo o período de operação, a partir do emprego de um controlador de temperatura modelo 210 (*PolyScience, Niles, IL, USA*), com potência elétrica de 792 W.

Bories *et al.* (1988) estudaram um filtro anaeróbio de fluxo descendente de volume igual a 10 m^3 (10.000 L) (escala piloto/plena), com meio suporte formado por anéis de PVC e alimentado continuamente com amostras de vinhaça oriundas de uma planta produtiva de etanol baseada no emprego de melaço da cana-de-açúcar. O reator foi operado durante 220 dias com a recirculação do efluente e a agitação interna foi provida a partir da recirculação do biogás com o uso de um compressor. A temperatura foi mantida a 37°C com o uso de um trocador de calor. Não foram fornecidas informações referentes aos tipos de equipamentos utilizados na operação do reator, contudo, para esta pesquisa, o consumo de energia foi estimado a partir do emprego de duas bombas com potência elétrica de 735,5 W cada (alimentação do reator e recirculação do efluente), um compressor de 367,75 W (recirculação do biogás) e um trocador de calor de 1.471 W.

Agler *et al.* (2010) analisaram o desempenho de um ASBR com volume de $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (5 L) (escala de bancada). O reator foi alimentado manualmente com amostras de águas residuárias geradas na etapa de clarificação primária da cerveja na planta produtiva da *Anheuser-Busch Inc., St. Louis, MO, USA*. Este tipo de água residuária contém elevadas concentrações de sólidos de tamanho inferior a 1mm, cuja remoção em sistemas convencionais de alta taxa e TDHs relativamente curtos ($< 24 \text{ h}$) é pouco eficiente. O ASBR foi operado durante 250 dias em ciclos de 24 h de duração, sendo cada ciclo dividido da seguinte maneira: reação com mistura intermitente (23 h), sedimentação da biomassa (1 h) e decantação do efluente (2 min). A mistura foi feita a uma taxa de 2 min/h, com o emprego de um agitador mecânico modelo 5vb (*EMI Inc., Clinton, CT, USA*) de potência elétrica igual a 10 W. A temperatura foi mantida a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durante todo o período de operação do reator, por meio de um controlador de temperatura modelo 210 (*PolyScience, Niles, IL, USA*), de potência elétrica igual a 792 W. Na decantação do efluente utilizou-se uma bomba peristáltica (*Cole Parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL, USA*) de potência elétrica igual a 75 W.

No caso de Leal *et al.* (1998), o estudo foi baseado na avaliação de um filtro anaeróbio (sentido do fluxo não descrito), de volume igual a $5,843 \text{ m}^3$ (5.843 L) (escala piloto/plena), aplicado ao tratamento de águas residuárias de uma cervejaria venezuelana. A alimentação do digestor foi feita em regime contínuo, a uma taxa de 584,3 L/h, por meio de uma bomba dosadora (*Milroyal, Model AMR 1-58A-142SM*), durante 255 dias. Considerou-se uma potência de 735,5 W para a bomba dosadora, baseando-se em potências de bombas que apresentam vazões semelhantes. Não houve o emprego de aquecedores na operação do filtro anaeróbio, entretanto, dadas as condições do ambiente, foi possível a manutenção de temperaturas na faixa de 34 a 39°C durante a operação do mesmo.

Garcia e Angenent (2009) estudaram o desempenho de quatro ASBRs de volume igual a 5.10^{-3} m^3 (5 L) cada (escala de bancada), aplicados ao tratamento de águas residuárias de suinocultura formadas por fezes, urina, sobras de alimento e águas de lavagem das pocilgas, obtidas nas *Premium Standard Farms, Kirksville, MO, USA*. Os reatores foram operados individualmente durante 988 dias, em ciclos de 48 h: reação com mistura intermitente (47 h), sedimentação da biomassa (1 h) e decantação do efluente (2 min). A agitação foi realizada a uma taxa de 1 min/h por meio de uso de uma bomba peristáltica (*Cole Parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL, USA*) de potência elétrica igual a 75 W. A temperatura dos reatores foi mantida inicialmente a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (1-745), e posteriormente elevada para $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Foram utilizados dois controladores de temperatura do modelo 210 (*PolyScience, Niles, IL, USA*), de potência elétrica igual a 792 W, sendo cada um acoplado a dois reatores.

Com relação ao trabalho de Nikolaeva *et al.* (2002), os autores analisaram um sistema de tratamento formado por uma unidade de peneiramento seguida por um filtro anaeróbio de fluxo ascendente e um filtro com manta de zeólitas em diferentes granulometrias. O filtro anaeróbio possuía um volume total de 30 m^3 (30.000 L), sendo o meio suporte formado por anéis de borracha. O sistema foi operado por aproximadamente 630 dias, de modo a se dividir dois períodos distintos, caracterizados por diferentes faixas de cargas orgânicas aplicadas: 1,30-8,00 kgDQO/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ($\approx 1-420$) e 12,00-33,00 kgDQO/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ ($\approx 421-630$). A temperatura do filtro anaeróbio não foi controlada através de aquecedores, estando sujeita às variações do ambiente (18-32°C). Para a estimativa do potencial energético, considerou-se a operação contínua de uma bomba dosadora de 735,5 W.

A Tabela 11 apresenta uma compilação das principais características dos reatores anaeróbios analisados. Destaca-se a seleção de reatores com características operacionais semelhantes, de acordo com a escala de operação, fato que permite estabelecer um critério comum de análise.

Tabela 11. Caracterização dos reatores anaeróbios analisados no estudo do potencial energético.

Água residuária tratada	Características do tratamento							Referência
	Tipo de reator	Volume (m ³)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Temperatura (°C)	Remoção de matéria orgânica (%)	Rendimento de metano (m ³ /kgDQO)		
Vinhaça	Filtro anaeróbio	10,000	9,200-17,400	37,00	73,78	0,234-0,327	Bories <i>et al.</i> (1988)	
Água residuária de cervejaria	Filtro anaeróbio	5,843	5,000-8,000	34,00-39,00	79,35	4,270/6,390 ^b	Leal <i>et al.</i> (1998)	
Água residuária de suinocultura	Filtro anaeróbio	30,000	1,300-33,000	18,00-32,00	71,30	29,267/88,740 ^b	Nikolaeva <i>et al.</i> (2002)	
Vinhaça	ASBR	5.10 ⁻³	2,420-9,370	55,00	90,00	0,305	Agler <i>et al.</i> (2008)	
Água residuária de suinocultura	ASBR	5.10 ⁻³	1,000-4,000 ^a	25,00/35,00	57,25	0,338/0,267/0,380 ^c	Garcia e Angenent (2009)	
Água residuária de cervejaria	ASBR	5.10 ⁻³	0,800-4,000 ^a	37,00	53,36	0,197/0,347 ^c	Agler <i>et al.</i> (2010)	

^aValores em kgSV/m³.d.

^bValores referentes à produção diária de metano, em m³/d.

^cValores em m³/kgSV.

Obs.1. Valores separados por hífen indicam faixas de variação; valores separados por barra indicam valores obtidos em períodos específicos de cada tratamento.

Obs.2. O emprego dos aquecedores de temperatura na operação dos ASBRs se deve às condições climáticas desfavoráveis observadas nos locais em que os estudos foram realizados (clima temperado).

4.4.2 Recuperação de Energia associada à Produção de Etanol

O cálculo do potencial energético do metano gerado a partir do tratamento anaeróbio da vinhaça, utilizando-se como referência o consumo de energia total do processo produtivo do etanol (incluindo as etapas do beneficiamento da matéria-prima) baseou-se nas seguintes etapas:

- Seleção dos parâmetros utilizados no cálculo. Com relação à taxa média de geração de vinhaça, considerou-se o valor de 13 L/L_{EtOH} (BNDES; CGEE, 2008). Quanto à concentração de matéria orgânica na vinhaça, considerou-se os valores de DQO determinados experimentalmente para as amostras coletadas nas usinas US-A, US-B e US-C, bem como em valores reportados em trabalhos científicos;
- Multiplicação da taxa de geração de vinhaça pelo valor da DQO e pela eficiência de remoção de DQO (ER_{DQO}) associada ao tratamento anaeróbio da vinhaça, de modo a se obter a quantidade de matéria orgânica passível de conversão a metano por volume de etanol (kgDQO/L_{EtOH}). Com relação à eficiência de remoção de DQO, neste trabalho apresenta-se o valor médio de 76,93% (Tabela 6, p.49) – para fins de cálculo, assumiu-se uma eficiência média de 75%.;
- Obtenção do volume de metano passível de ser produzido por litro de etanol (m³/L_{EtOH}), a partir da multiplicação da taxa calculada anteriormente (kgDQO/L_{EtOH}) pelo rendimento de metano (m³/kgDQO). Considerou-se uma conversão de 75% da matéria orgânica digerida a metano. Tendo em vista que a análise energética apresentada neste trabalho baseou-se em condições mesofílicas de tratamento (T=25°C), cujo valor do rendimento teórico corresponde a 0,381 m³CH₄/kgDQO, a partir de uma eficiência média do rendimento de metano igual a 75% estima-se uma geração de 0,286 m³ do gás em questão por quilograma de matéria orgânica inserida aos reatores anaeróbios (FUESS, 2010);
- Determinação da quantidade de energia associada ao metano gerado no tratamento anaeróbio (kWh/L_{EtOH}), a partir da multiplicação do valor do volume de metano calculado anteriormente (m³/L_{EtOH}) pelo seu poder calorífico inferior (kWh/m³). Em relação ao PCI, conforme apresentado anteriormente, o valor considerado corresponde a 9,136 kWh/m³, devendo-se atentar para a eficiência de conversão energética normalmente verificada nas tecnologias disponíveis atualmente (motores e turbinas a gás) – E=30%; e,

- Comparação do potencial energético estimado com o consumo energético relativo às diferentes etapas do processo produtivo do etanol. A capacidade de recuperação de energia do metano (CRE_{CH_4}), obtida em termos de porcentagem, foi calculada a partir da razão entre o potencial energético do metano e o consumo de energia associado a cada processo/operação. Os valores do consumo de energia foram obtidos a partir da consulta de trabalhos na literatura: Macedo (1998), Prakash *et al.* (1998), Macedo *et al.* (2008), Nguyen *et al.* (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla *et al.* (2009), baseados na indústria de etanol a partir do emprego da cana-de-açúcar; Shapouri *et al.* (2003), Pimentel e Patzek (2005) e Salla *et al.* (2010), baseados no emprego do milho; e, Dai *et al.* (2006) e Nguyen *et al.* (2007a) e (2007b), baseados no emprego da mandioca.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção referem-se à caracterização físico-química e à análise do potencial poluente/contaminante das amostras de vinhaça coletadas em usinas de açúcar e álcool do Estado de São Paulo, bem como à estimativa do potencial energético associado ao tratamento anaeróbio de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica. Com relação à caracterização das amostras, os valores obtidos nos ensaios inicialmente foram comparados com valores de referência obtidos na literatura, procurando-se avaliar a qualidade das amostras estudadas. Posteriormente foram utilizadas informações obtidas em instruções normativas e legislações visando à identificação de possíveis impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado da vinhaça no meio.

Considerando o estudo do potencial energético da digestão anaeróbia, as análises podem ser divididas em duas etapas, sendo a primeira baseada em comparações de sistemas de tratamento de escala de bancada e de escala piloto/plena. Nesta etapa, a estimativa da capacidade de recuperação de energia foi baseada somente no consumo energético associado aos equipamentos utilizados na operação dos reatores, de modo a incluir-se a comparação do potencial energético de diferentes tipos de águas residuárias. A segunda etapa da análise concentra-se especificamente na estimativa da capacidade de recuperação de energia do tratamento anaeróbio da vinhaça em plantas produtivas de etanol. A referência de comparação engloba o consumo energético nas diversas etapas às quais as matérias-primas são submetidas, incluindo sua produção na lavoura, a produção de etanol e atividades de transporte. Este estudo inclui a análise energética de diferentes processos produtivos (a partir do emprego de diferentes matérias-primas), e procura estimar a capacidade de recuperação de energia associada ao gás metano (CRE_{CH_4}) gerado no processo.

5.1 Caracterização Físico-Química das Amostras de Vinhaça

Os resultados obtidos a partir da caracterização físico-química das amostras de vinhaça são apresentados na Tabela 12. Inicialmente procurou-se comparar os valores determinados nos ensaios com valores encontrados na literatura consultada, tendo-se como base os tipos de matérias-primas empregadas na produção de etanol nas usinas visitadas. Os valores obtidos na literatura e utilizados na comparação estão agrupados na Tabela 13.

Em relação à concentração de matéria orgânica, esperava-se obter maiores valores tanto para a DBO como para a DQO nas amostras obtidas junto às usinas US-B e US-C, uma vez que estas empregam melaço (mosto misto) na produção do etanol – valores de referência

na Tabela 13. Em geral, vinhaças resultantes de processos baseados no emprego de melaço (puro ou misturado ao caldo) apresentam maiores concentrações de matéria orgânica, tendo em vista os elevados teores de açúcares residuais presentes no mesmo. O melaço é uma solução residual da produção de açúcar, resultante da concentração e da precipitação dos açúcares presentes no caldo, apresentando em sua composição significativas concentrações de sacarose (não cristalizada), além de elevados teores de açúcares redutores – basicamente glicose e frutose (MENEZES, 1980; WILKIE *et al.*, 2000; BNDES; CGEE, 2008). Os valores obtidos experimentalmente para a DQO – respectivamente 22,93 e 24,63 g/L para US-B e US-C – representam aproximadamente apenas 50% daqueles verificados nos trabalhos de Costa *et al.* (1986) e Prada *et al.* (1998) – respectivamente 45,00 e 45,80 g/L.

A relação DQO/DBO ($R_{DQO/DBO}$) também foi calculada a fim de se comprovar a aplicabilidade de processos biológicos (neste caso, a digestão anaeróbia) ao tratamento das amostras de vinhaça. Esta relação é um importante parâmetro ao se especular a respeito da aplicação de tratamentos biológicos em águas residuárias, visto que o teste para determinação da DQO superestima o oxigênio a ser consumido pelos micro-organismos – tanto a fração biodegradável como a inerte são quimicamente oxidadas no teste. Para as usinas US-A, US-B e US-C os valores obtidos para a $R_{DQO/DBO}$ foram, respectivamente, 1,47, 1,54 e 1,71, indicando a presença de elevadas concentrações de matéria orgânica passível de degradação por vias biológicas nas vinhaças – a partir destes valores infere-se uma fração média de matéria orgânica biodegradável de aproximadamente 65% nas amostras de vinhaça. Dados de referência são apresentados na Tabela 14.

Em relação ao íon sulfato, foram verificadas elevadas concentrações nas amostras das três usinas, basicamente devido às características do preparo do caldo de cana previamente à aplicação da fermentação. Uma das etapas do ajuste da composição do caldo para a obtenção do mosto compreende a correção do pH da solução açucarada por meio da adição de ácido sulfúrico, buscando-se impedir o desenvolvimento de micro-organismos indesejáveis. Durante o processo de fermentação também é comum a adição de ácido sulfúrico às dornas, prática a partir da qual procura-se impedir a floculação das leveduras¹⁴. Conforme discutido anteriormente, elevadas concentrações de sulfato em águas residuárias submetidas ao tratamento anaeróbio favorecem a ocorrência da sulfetogênese, associada à geração de maus odores, a problemas de corrosão de estruturas metálicas e à perda de eficiência do sistema de tratamento com relação à produção de metano (e conseqüentemente ao declínio do potencial energético da vinhaça).

¹⁴ A floculação resulta na diminuição da superfície de contato entre as células e o meio fermentativo, resultando na perda de eficiência do processo e no aumento do tempo necessário à fermentação.

Tabela 12. Caracterização físico-química das amostras de vinhaça coletadas.

Parâmetro	Usina A - Araras (SP)	Usina B - Araras (SP)	Usina C - Porto Ferreira (SP)
Matéria-prima	caldo de cana	caldo de cana + melação de cana	caldo de cana / caldo de cana + melação
Geração de vinhaça (L/L_{EIOH})	13,00	13,00	13,00 - 13,50
DBO (g/L)	21,87 ± 4,01 n=3	14,87 ± 1,01 n=3	14,40 ± 0,53 n=3
DQO (g/L)	32,13 ± 0,38 n=3	22,93 ± 1,33 n=3	24,63 ± 0,55 n=3
NH₃ (mg/L)	165,00 ± 5,00 n=3	101,50 ± 8,50 n=3	87,50 ± 7,50 n=3
NO₂⁻ (mg/L)	4,25 ± 0,05 n=3	1,60 ± 0,10 n=3	2,25 ± 0,05 n=3
NO₃⁻ (mg/L)	75,00 ± 25,00 n=3	45,00 ± 5,00 n=3	55,00 ± 5,00 n=3
N_{org} (mg/L)^a	1.242,00	738,50	1.130,50
N_{total} (mg/L)^b	1.486,25	886,60	1.275,25
P_{total} (mg/L)	25,59 ± 3,65 n=3	5,19 ± 3,69 n=3	5,58 ± 0,07 n=3
K (mg/L)	2.445,00 ± 0,90 n=3	1.896,30 ± 0,20 n=3	1.330,40 ± 0,10 n=3
SO₄²⁻ (mg/L)	7.000,00 ± 0,00 n=3	2.300,00 ± 577,35 n=3	3.701,00 ± 1.154,70 n=3
SST (mg/L)	3.440,00 ± 118,46 n=3	2.430,00 ± 162,07 n=4	2.757,50 ± 150,64 n=4
SSV (mg/L)	2.983,33 ± 85,05 n=3	2.177,50 ± 153,70 n=4	2.455,00 ± 136,75 n=4
SSF (mg/L)	460,00 ± 36,06 n=3	252,50 ± 9,57 n=4	302,50 ± 18,93 n=4
SDT (mg/L)	5.458,00	4.342,00	5.657,00
Turbidez (NTU)	9.547,50 ± 359,94 n=4	2.062,50 ± 51,23 n=4	3.805,00 ± 70,00 n=4
Cor aparente (uC)	47.075,00 ± 1.452,30 n=4	17.225,00 ± 95,74 n=4	25.300,00 ± 244,95 n=4
Condutividade elétrica (dS/m)	8,406	6,680	8,703
Alcalinidade total (mgCaCO₃/L)	9,00	44,00	137,00
pH	4,37	4,44	4,59

^a N_{org} = N_{Kjeldahl} - NH₃. Calculado a partir dos valores médios.

^b N_{total} = N_{Kjeldahl} + NO₂⁻ + NO₃⁻. Calculado a partir dos valores médios.

SST = Sólidos Suspensos Totais; SSV = Sólidos Suspensos Voláteis; SSF = Sólidos Suspensos Fixos.

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais.

n = Número de ensaios realizados.

Tabela 13. Características físico-químicas de vinhaças de caldo de cana, melação e mosto misto (caldo+melaço).

Parâmetro	Matéria-prima da produção de etanol (Referência: cana-de-açúcar)									
	Caldo		Melaço		Mosto misto					
	Prada <i>et al.</i> (1998)	Wilkie <i>et al.</i> (2000)	Sheehan e Greenfield (1980)	Karhadkar <i>et al.</i> (1990)	Seth <i>et al.</i> (1995); Goyal <i>et al.</i> (1996)	Prada <i>et al.</i> (1998)	Wilkie <i>et al.</i> (2000)	Costa <i>et al.</i> (1986)	Souza <i>et al.</i> (1992)	Prada <i>et al.</i> (1998)
Geração de vinhaça (L/L_{EtOH})	nd	16,30	nd	nd	nd	nd	14,00	nd	12,50	nd
DBO (g/L)	6,00-16,50	16,70	7,00-95,00	55,00-65,00	45,00-60,00	25,00	39,00	19,80	nd	19,80
DQO (g/L)	15,00-33,00	30,40	15,00-176,00	102,00-130,00	70,00-90,00	65,00	84,90	45,00	31,50	45,80
N_{total} (mg/L)	150,00-700,00	628,00	600,00-8.900,00	1.200,00-3.000,00	1.000,00-1.200,00	450,00-1.610,00	1.229,00	710,00	370,00	480,00-710,00
P_{total} (mg/L)	10,00-210,00	130,00	26,00-326,00	43,00-290,00	500,00-1.500,00	100,00-290,00	187,00	87,00	24,00	9,00-200,00
K (mg/L)	1.200,00-2.100,00	1.952,00	4.800,00-22.590,00	9.100,00-10.000,00	5.000,00-12.000,00	3.740,00-7.830,00	5.124,00	3.817,00	1.300,00	3.340,00-4.600,00
SO₄²⁻ (mg/L)	600,00-760,00	1.356,00	1.560,00-6.600,00	1.100,00-3.000,00	2.000,00-5.000,00	6.400,00	3.478,00	3.730,00	420,00	3.700,00-3.730,00
pH	3,70-4,60	4,04	3,50-5,70	4,33-4,55	3,80-4,40	4,20-5,00	4,46	4,40-4,60	3,90	4,40-4,60

nd = Dado não disponível.

Tabela 14. Relação DQO/DBO para águas residuárias e perspectiva de aplicação de processos biológicos ao seu tratamento.

Relação DQO/DBO ($R_{DQO/DBO}$)	Relação DBO/DQO ($R_{DBO/DQO}$) ^a	Características da água residuária
Baixa ($R_{DQO/DBO} < 2,5$)	Elevada ($R_{DBO/DQO} > 0,4$)	<ul style="list-style-type: none"> • Fração biodegradável é elevada; • Indicação para tratamento biológico.
Intermediária ($2,5 < R_{DQO/DBO} < 3,5$)	Intermediária ($0,2 < R_{DBO/DQO} < 0,3$)	<ul style="list-style-type: none"> • Fração biodegradável não é elevada, • Estudos de tratabilidade para verificar viabilidade do tratamento biológico.
Elevada ($R_{DQO/DBO} > 3,5$)	Baixa ($R_{DBO/DQO} < 0,3$)	<ul style="list-style-type: none"> • Fração inerte (não biodegradável) é elevada; • Possível indicação para tratamento físico-químico.

^aExpressa a fração de matéria orgânica biodegradável em relação ao conteúdo orgânico total do efluente.

Fonte: Adaptado de von Sperling (2005).

As amostras da Usina A apresentaram as maiores concentrações de sulfato, entretanto, de maneira semelhante à análise da concentração de matéria orgânica, também se esperava obter maiores concentrações a partir das amostras das usinas US-B e US-C, novamente devido ao emprego do melaço. Na geração do melaço também ocorre a concentração de íons sulfato, a partir da remoção da água durante a evaporação do caldo.

Quanto à concentração de nutrientes, conforme apresentado anteriormente, em geral são esperadas significativas concentrações de potássio na vinhaça, sendo, entretanto, as concentrações de nitrogênio e fósforo pouco expressivas, associadas a uma significativa amplitude de valores (9,00 a 1.500,00 mg/L para P_{total} e 150,00 a 8.900,00 mg/L para N_{total}). Nas amostras analisadas as concentrações de fósforo (5,19 a 25,59 mg/L) atingiram valores próximos dos limites inferiores apresentados na Tabela 13. Considerando o nitrogênio (N_{total}), os valores referentes às amostras da US-A e da US-C assemelharam-se à concentração média calculada a partir dos dados reportados na Tabela 13 (1.434,12 mg/L). No caso da US-B, a concentração obtida apresentou-se sensivelmente inferior à média (886,60 mg/L). Entretanto, nas amostras das três usinas verificou-se um amplo predomínio da forma orgânica, uma vez que aproximadamente 85% do nitrogênio total presente nas amostras corresponderam à fração de N_{org} . Ainda com relação à análise das concentrações de nutrientes, no caso do potássio, foram verificados valores (1.330,40 a 2.445,00 mg/L) significativamente abaixo do teor médio obtido por meio da Tabela 13 (6.155,81 mg/L).

Destaca-se que não foram encontrados nos trabalhos científicos consultados valores de referência suficientes para estabelecer comparações gerais com relação aos parâmetros NH_3 ,

NO_2^- , NO_3^- , N_{org} , SST, SSV, SSF, SDT, turbidez, cor aparente, condutividade e alcalinidade total, basicamente devido à especificidade dos mesmos (sobretudo quanto às formas de nitrogênio, turbidez e cor). Entretanto, baseando-se em alguns valores isolados, pode-se complementar os estudos comparativos apresentados anteriormente. Por exemplo, considerando aspectos referentes à série de sólidos, Goyal *et al.* (1996) e Mohana *et al.* (2009) indicam concentrações de SST variando na faixa de 2.000 a 15.000 mg/L para vinhaças de melaço. Os valores determinados experimentalmente (2.430,00 a 3.440,00 mg/L) encontram-se próximos do limite inferior da faixa apresentada, fato que pode ser explicado pelo emprego do caldo de cana nos processos produtivos. Os teores de sólidos significativamente concentrados no melaço (devido à evaporação do caldo no processo produtivo do açúcar) são diluídos a partir da mistura do caldo, conforme verificado nas amostras das usinas US-B e US-C. Driessen *et al.* (1994) reportam os valores de 1.475,00 e 1.242,00 mg/L respectivamente para as concentrações de SST e SSV em vinhaça de caldo de cana, os quais apresentam-se sensivelmente inferiores àqueles obtido para as amostras da Usina A (3.440,00 mg/L para SST e 2.983,33 mg/L para SSV). No que se refere aos SDT, a literatura também apresenta alguns dados de concentração para vinhaças oriundas de melaço – 25,00-110,00 mg/L (SHEEHAN; GREENFIELD, 1980); 67,00-73,00 g/L (SETH *et al.*, 1995; GOYAL *et al.*, 1996); 70,00-78,00 g/L (KUMAR *et al.*, 2007); e, 90,00-150,00 g/L (MOHANA *et al.*, 2009) – os quais também apresentam-se significativamente superiores aos teores determinados experimentalmente (4.342,00 a 5.657,00 mg/L). Novamente tal discrepância pode ser explicada a partir do emprego do caldo no processo produtivo do etanol, tendo em vista o efeito da diluição. Por exemplo, as concentrações de SDT obtidas por Lyra *et al.* (2003) a partir da análise de vinhaça resultante do beneficiamento de caldo de cana, com valores equivalentes a 7,69 e 7,94 g/L, apresentam significativa correspondência, em ordem de grandeza, aos teores determinados nas amostras analisadas.

Por fim, baseando-se na análise da alcalinidade total, enfatiza-se os baixos valores obtidos, especialmente a partir das amostras das usinas US-A e US-B (respectivamente 9,00 e 44,00 mgCaCO₃/L), utilizando-se como referência o valor apresentado por de Bazúa *et al.* (1991) (5.800,00 mgCaCO₃/L). Considerando que a alcalinidade é definida como a capacidade que as águas possuem de neutralizar ácidos, seu monitoramento é de grande importância na operação de reatores anaeróbios, uma vez que este parâmetro irá influenciar o desempenho do sistema na ocorrência de desequilíbrios relacionados ao acúmulo de ácidos graxos voláteis (ABNT, 1996; von SPERLING, 2005; TOMAZELA, 2006; RIBAS *et al.*, 2007). No caso da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento das vinhaças analisadas,

ressalta-se a necessidade da correção da alcalinidade visando à obtenção de um adequado poder tampão nos sistemas, prática comum à operação de reatores anaeróbios.

Ressalta-se que as concentrações apresentadas a partir da Tabela 12 serão posteriormente utilizadas na caracterização do potencial poluente/contaminante das amostras de vinhaça, a partir do item 5.2, p. 86.

5.1.1 Análise dos Teores de Metais nas Amostras de Vinhaça

Os resultados obtidos a partir da determinação dos teores de metais nas amostras de vinhaça são reportados na Tabela 15. Inicialmente ressalta-se a significativa variabilidade dos teores obtidos, tendo em vista os elevados valores calculados para o coeficiente de variação (CV)¹⁵ (Tabela 15). As concentrações mais homogêneas foram verificadas para o elemento boro, uma vez que $CV = 2,70\%$.

Utilizando-se como limite de referência o valor de 25% para caracterizar um conjunto de dados como homogêneo, a partir da análise da Tabela 15 verifica-se que, além do boro, apenas nos casos dos elementos bário, cádmio e cálcio ($CV = 24,48, 23,57$ e $21,23\%$, respectivamente) as concentrações mostraram-se consistentes, entretanto, com os valores de CV próximos ao limite considerado. Os teores dos elementos estrôncio, ferro, magnésio, níquel e zinco também apresentaram CV próximo de 25%, o qual excedeu sensivelmente o limite de referência ($CV = 31,49, 29,80, 26,06, 29,99$ e $29,40\%$, respectivamente). Para os demais elementos listados na Tabela 15, os valores de CV calculados expressam a significativa variabilidade das concentrações determinadas, com destaque para os casos do alumínio ($CV = 63,36\%$), chumbo ($CV = 91,65\%$), cobre ($CV = 78,49\%$) e sódio ($CV = 79,88\%$).

Embora as vinhaças analisadas sejam resultantes do emprego do mesmo tipo de matéria-prima, a significativa discrepância obtida para a maioria dos teores determinados reforça a expressiva influência de fatores como a concentração de nutrientes no solo e as características dos processos produtivos e dos produtos empregados na produção do etanol sobre a composição da vinhaça. A maioria dos elementos analisados apresentou-se em pequenas concentrações nas amostras, atingindo, em geral, valores abaixo de 1,0 mg/L. Tendo em vista teores de metais em vinhaça obtidos a partir da consulta a literatura, sobretudo aqueles listados na Tabela 16, verificou-se uma correspondência, em termos qualitativos, dos

¹⁵ Em termos simples, o coeficiente de variação pode ser definido como a medida da variabilidade de um determinado grupo de dados em relação à média, sendo seu cálculo baseado na razão entre o desvio padrão e a média. Quanto menor o valor de CV, mais homogêneo o grupo de dados. Em geral, considera-se um conjunto de dados razoavelmente homogêneo se $CV \leq 25\%$, entretanto, este limite de referência varia de acordo com o tipo de aplicação.

elementos para os quais eram esperadas as maiores concentrações (Al, Ca, Fe, Mg e Na). Conforme apresentado na caracterização da vinhaça (item 3.1.1, p.26), em geral são esperadas elevadas concentrações de cálcio e magnésio (além de sódio) no efluente em questão devido à incorporação a partir do solo destes nutrientes no cultivo da cana-de-açúcar. As concentrações obtidas nas amostras analisadas variaram nas faixas de 458,40 a 703,20, 145,10 a 235,39 e 20,15 a 53,28 mg/L (Tabela 15), respectivamente para cálcio, magnésio e sódio. Comparativamente aos teores listados na Tabela 16 – 27,31 a 1.393,00 mg/L (Ca); 17,145 a 674,00 mg/L (Mg) e 1,60 a 24.003,00 mg/L (Na) –, novamente verificam-se significativas discrepâncias entre os valores, sobretudo ao considerar-se vinhaças oriundas do processamento de outras matérias-primas.

Tabela 15. Teores de metais determinados nas amostras de vinhaça.

Elemento	US-A	US-B	US-C	Concentração média	Coefficiente de variação (%)
Al	11,800	2,570	7,500	7,290 ± 4,619	63,36
Ba	0,385	0,233	0,342	0,320 ± 0,078	24,48
B	0,074	0,076	0,072	0,074 ± 0,002	2,70
Cd	0,001	<0,001	0,001	0,001 ± 0,000	23,57
Ca	703,200	570,000	458,400	577,200 ± 122,559	21,23
Pb	0,040	0,004	0,016	0,020 ± 0,018	91,65
Co	0,012	0,021	0,037	0,023 ± 0,013	54,27
Cu	0,668	0,263	0,134	0,355 ± 0,279	78,49
Cr	0,056	0,026	0,026	0,036 ± 0,017	48,11
Sr	2,733	1,419	2,110	2,087 ± 0,657	31,49
Fe	15,370	9,580	9,360	11,437 ± 3,408	29,80
Mg	145,100	165,200	235,390	181,897 ± 47,404	26,06
Mn	1,010	1,928	2,680	1,873 ± 0,836	44,66
Mo	0,008	0,005	0,011	0,008 ± 0,003	37,50
Ni	0,054	0,031	0,036	0,040 ± 0,012	29,99
Na	20,150	53,280	10,640	28,023 ± 22,384	79,88
V	0,125	0,046	0,057	0,076 ± 0,043	56,30
Zn	0,431	0,288	0,251	0,323 ± 0,095	29,40

Valores de concentração em mg/L.

Lyra *et al.* (2003) também apresentam alguns dados referentes ao conteúdo dos metais considerados em amostras de vinhaça (de caldo de cana), sendo os teores semelhantes, em termos de grandeza, aos obtidos experimentalmente (560,00 a 640,00 mg/L para o cálcio e 280,00 a 340,00 mg/L para o magnésio). Já no trabalho de Shivayogimath e Ramanujan (1999) vinhaças de melaço de cana apresentaram concentrações de cálcio e magnésio

significativamente superiores aos demais valores (incluindo aqueles listados nas Tabelas 15 e 16), equivalentes a 2.200,00-2.600 mg/L (Ca) e 1.400,00-1.600,00 mg/L (Mg).

Tabela 16. Concentrações de metais determinadas em vinhaças de diferentes matérias-primas.

Elemento	Concentração (mg/L)					
	Beterraba		Milho	Cana-de-açúcar		
	Tejada e Gonzalez (2006); Tejada <i>et al.</i> (2007) ^a	Agler <i>et al.</i> (2008)	Alkan-Ozkaynaka e Karthikeyan (2011)	Wilkinson (2011)	Mariano (2006)	Bianchi (2008)
Al	nd	nd	<1,000	2,510	72,500	70,630
Ba	nd	nd	nd	0,050	0,540	0,670
B	nd	nd	nd	2,000	5,000	Nd
Cd	<0,114	nd	nd	(-)	1,060	Nd
Ca	44,577	nd	27,310	36,000	740,000	1.393,000
Pb	<0,114	nd	nd	(-)	(-)	0,440
Co	nd	(-)	nd	(-)	(-)	Nd
Cu	2,400	0,195	0,170	0,165	(-)	0,590
Cr	<0,011	nd	nd	0,021	0,150	Nd
Sr	nd	nd	nd	0,024	nd	4,440
Fe	258,318	0,661	8,120	6,490	97,500	60,220
Mg	17,145	370,000	586,420	674,000	210,000	650,500
Mn	3,886	1,170	3,900	0,510	(-)	7,810
Mo	nd	nd	nd	0,017	2,000	Nd
Ni	nd	0,125	nd	0,013	0,260	Nd
Na	24.003,000	nd	402,600	276,000	113,000	1,600
V	nd	nd	nd	(-)	nd	0,120
Zn	13,716	6,240	6,750	1,770	7,500	1,270

^aValores previamente reportados na unidade mg/Kg e posteriormente convertidos para mg/L - Referência: densidade da vinhaça = 1,143 kg/L (CAMARGO *et al.*, 2009).

nd = Valor não determinado.

(-) = Valor abaixo do limite de detecção.

Considerando os casos do alumínio e do ferro, os elevados valores verificados para seus teores – 2,57 a 11,80 mg/L (Al) e 9,36 a 15,37 mg/L (Fe) – se devem provavelmente às características predominantes da composição mineral dos solos do Estado de São Paulo (assim como da maioria dos solos brasileiros, característicos de climas tropicais). Conforme descrito por Alves (2002) e Costa *et al.* (2002), tais solos, caracterizados pelo avançado grau de intemperismo, apresentam sua fração de argila constituída principalmente por caulinita, gibbsita, hematita e óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados. Tendo em vista a contínua ação dos agentes intempéricos, em especial a água, sobre os minerais, a liberação de íons de

alumínio e ferro ao meio acarreta no aumento da fração disponível destes elementos às plantas (no casa, à cana-de-açúcar), de modo a se verificar sua absorção e posterior concentração no caldo extraído na etapa de beneficiamento da matéria-prima e na vinhaça gerada na etapa de destilação. Deve-se ressaltar, contudo, que embora seja verificada uma significativa homogeneidade com relação aos tipos de solo predominantes no Estado de São Paulo, estudos específicos indicam variações com relação ao comportamento dos mesmos em relação à fitodisponibilidade dos elementos considerados, de modo a se evidenciar que a análise apresentada posteriormente baseia-se em um comportamento geral esperado para os solos. Outro fator a ser destacado compreende a diferença de magnitude das concentrações determinadas experimentalmente para alumínio e ferro e aquelas apresentadas na Tabela 16, principalmente para vinhaças de cana-de-açúcar – 70,63 a 74,50 mg/L (Al) e 60,22 a 97,50 mg/L (Fe). Chandra *et al.* (2008) também reportam elevados valores para a concentrações de alguns metais em vinhaça oriunda de melaço de cana, sendo a do ferro correspondente a 84,01 mg/L.

A influência do tipo de solo quanto às concentrações de alumínio e ferro, em tese, pode ser comprovada a partir dos valores referentes às vinhaças de milho, tendo em vista os baixos teores reportados – <1,0 a 2,51 mg/L (Al) e 0,66 a 8,12 mg/L (Fe). Em geral, a utilização de milho como matéria-prima da produção de etanol ocorre em regiões de clima temperado (principalmente nos Estados Unidos), nas quais os solos tendem a ser ricos em silício e pobres no conteúdo de alumínio e ferro (CHAVES; OBA, 2004).

Com relação à presença de boro, cobre, manganês, molibdênio, níquel e zinco nas amostras, também classificados como micronutrientes¹⁶ para o crescimento vegetal, destaca-se que as amostras analisadas apresentaram concentrações sensivelmente inferiores às aquelas reportadas na Tabela 16, sendo as diferenças mais significativas verificadas para os elementos boro e zinco. No caso do boro, os valores determinados experimentalmente variaram na faixa de 0,072 a 0,076 mg/L, estando os valores de referência na faixa de 2,0 a 5,0 mg/L. Tendo em vista as concentrações de zinco, os valores determinados apresentaram-se inferiores a 1,0 mg/L (0,251 a 0,431 mg/L), enquanto que as concentrações de referência variaram de 1,270 a 13,716 mg/L. Nos casos do cobre, manganês, molibdênio e níquel, embora também tenham sido verificadas significativas discrepâncias, os valores determinados nas amostras analisadas

¹⁶ Considerando a nutrição vegetal, são indispensáveis ao seu crescimento os seguintes elementos: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre (macronutrientes); e, boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco (micronutrientes). Tendo em vista os teores apreciáveis de praticamente todos os macronutrientes na vinhaça (sendo nitrogênio e enxofre encontrados predominantemente sob as formas de nitrogênio orgânico e sulfato, respectivamente), bem como de ferro (no caso de vinhaças cujo cultivo da matéria-prima se dá em climas tropicais), justifica-se o massivo emprego da água residuária em questão na fertilização das lavouras de cana-de-açúcar.

apresentaram-se próximos aos limites inferiores dos teores de referência. Ressalta-se que nesta seção os valores foram comparados entre si apenas para verificação da magnitude das concentrações, sem se considerar limites de referência quanto ao desencadeamento de impactos ambientais.

Considerando os demais elementos analisados (Ba, Cd, Co, Cr, Pb, Sr e V), não foram verificados dados suficientes para o estabelecimento de comparações consistentes. Apenas no caso do bário nota-se que os valores determinados experimentalmente (0,233 a 0,385 mg/L) apresentaram-se significativamente inferiores àqueles determinados em vinhaças de cana-de-açúcar (0,54 e 0,67 mg/L), e superiores ao valor reportado por Wilkinson (2011) – 0,05 mg/L para vinhaça de milho.

Enfatiza-se novamente a considerável variabilidade das concentrações de metais na vinhaça, sobretudo ao comparar-se especificamente os valores referentes à Usina B (Tabela 15) e àqueles reportados por Mariano (2006), uma vez que este autor em particular também utilizou amostras da referida usina para o desenvolvimento de suas análises. Evidencia-se a discrepância entre as concentrações de alumínio – 72,50 mg/L (MARIANO, 2006) vs. 2,57 mg/L (US-B) – e ferro – 97,50 mg/L (MARIANO, 2006) vs. 9,58 mg/L (US-B), além dos casos do sódio e do zinco. Estes valores reforçam a influência da composição e da disponibilidade mineral no solo sobre as características da vinhaça, considerando que, em tese, os processos e produtos empregados nas usinas tendam a apresentar poucas variações ao longo do tempo. Erros nas análises experimentais também não podem ser descartados.

5.2 Caracterização do Potencial Poluente/Contaminante da Vinhaça

Conforme brevemente apresentado anteriormente (item 3.1.1, p.26), a aplicação de dosagens adequadas de vinhaça no solo tende a propiciar inúmeros benefícios, tanto a este como à cultura de cana-de-açúcar. Entretanto, a falta de critérios no reaproveitamento da vinhaça acarreta em inúmeros impactos ao meio, com destaque para a salinização e a consequente contaminação das águas subterrâneas.

Baseando-se inicialmente na salinização, este processo pode ser considerado o impacto adverso ao solo (com reflexos significativos sobre as culturas agrícolas) mais importante ao se considerar o reuso de águas residuárias. Os principais problemas decorrentes da salinização dos solos englobam [i] alterações no potencial osmótico do meio; [ii] geração de toxicidade de íons específicos; [iii] interferência na absorção de água e nutrientes pelas plantas; e, [iv] destruição da estrutura do solo por meio da dispersão de partículas e do entupimento de poros (USEPA, 2004; WHO, 2006). Por consequência, são verificadas

interferências na produtividade das lavouras, uma vez que a taxa de crescimento das plantas tende a ser reduzida – a alteração (redução) do potencial osmótico do solo afeta a captação de água pelas plantas, as quais passam a utilizar grandes quantidades de energia para equilibrar as concentrações de sais nos tecidos, verificando-se a queda da parcela de energia disponível para o crescimento (USEPA, 2004).

A determinação da salinidade, parâmetro que baliza a aplicabilidade de determinada água residuária na irrigação, se dá por meio da mediação da condutividade elétrica e/ou da concentração de sólidos dissolvidos totais nesta. Problemas relacionados à salinização já podem ser observados a partir da aplicação de águas residuárias com CE e concentração de SDT respectivamente superiores a 3,00 dS/m e 500,00 mg/L, dependendo do tipo de solo e das condições de drenagem – para concentrações de SDT superiores a 2.000,00 mg/L, a severidade dos impactos eleva-se significativamente (WHO, 2006). Considerando as características das amostras de vinhaça analisadas, com valores de CE e SDT variando na faixa de 6,680 a 8,703 dS/m e 4.342,00 a 5.657,00 mg/L respectivamente, nota-se, em tese, a impossibilidade de seu reuso agrícola, tendo em vista os problemas listados anteriormente.

Em estudo realizado por Mariano (2006), a partir do qual avaliou-se o efeito da adição de vinhaça na biorremediação de solos e águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel, verificou-se um expressivo aumento da CE da água, equivalente a 130 e 250% para solos coletados em dois postos de combustíveis. Os valores de CE antes da aplicação de vinhaça variaram nas faixas de 0,44 a 0,53 dS/m (posto 1) e 0,25 a 0,30 dS/m (posto 2). Após a aplicação da vinhaça, a CE na água atingiu 1,02-1,25 dS/m (posto 1) e 0,87-1,04 dS/m (posto 2)¹⁷. Cruz et al. (2008) também verificaram o aumento da condutividade no meio subterrâneo em áreas próximas a um tanque de armazenamento de vinhaça, a partir do emprego do método geofísico da eletrorresistividade. Os baixos valores de resistividade medidos (10-90 Ohm.m), em comparação à resistividade do meio (aproximadamente 1.800 Ohm.m), indicam um comportamento semelhante àquele verificado em áreas de descarte de resíduos sólidos urbanos (sobretudo as irregulares), devido à presença de chorume no meio, efluente que também se caracteriza pela presença de elevadas concentrações de sais dissolvidos em sua composição. Também se destaca os resultados obtidos nos trabalhos de Jain *et al.* (2005), Kaushik *et al.* (2005) e Hati *et al.* (2007), nos quais foram constatados, respectivamente, aumentos de 25% (0,83 para 1,04 dS/m), 264% (1,10 para 4,00 dS/m) e 223% (0,47 para 1,52 dS/m) na CE da água subterrânea a partir da ferti-irrigação das culturas agrícolas com vinhaça

¹⁷ Destaca-se que a vinhaça utilizada por Mariano (2006) apresentava condutividade elétrica semelhante àquelas determinadas nas amostras analisadas neste trabalho, com valor de 8,52 dS/m. Desta forma, infere-se sobre um comportamento semelhante a partir da aplicação das amostras no solo.

– a CE das amostras de vinhaça nos estudos mencionados correspondeu a 8,50 dS/m (JAIN *et al.*, 2005), 8,50 dS/m (KAUSHIK *et al.*, 2005) e 25,30 dS/m (HATI *et al.*, 2007). No caso de Jain *et al.* (2005) também observou-se um aumento de 40,40% na concentração de SDT da água subterrânea, sendo o teor final (998,40 mg/L) preocupante quanto ao potencial de salinização do meio, baseando-se no valor de referência de 500 mg/L. Destaca-se que nos trabalhos de Jain *et al.* (2005) e Kaushik *et al.* (2005) a vinhaça reaproveitada foi previamente tratada em reator anaeróbio, tendo em vista a recuperação energética a partir do metano produzido.

Ainda com relação à salinização, deve-se evidenciar os impactos relacionados especificamente ao sódio, a partir do fenômeno denominado sodificação. A sodificação compreende um tipo específico de salinização, produzida por uma elevada concentração de sódio em relação aos elementos cálcio e magnésio (USEPA, 2004; WHO, 2006). O sódio caracteriza-se como um agente altamente dispersante, sendo que elevadas concentrações do mesmo promovem o rompimento da estrutura e a dispersão do solo, fazendo as partículas mais finas obstruírem os poros, de modo a selar as camadas e reduzir severamente as taxas de infiltração de água (RICHARDS, 1954; KAUSHINK *et al.*, 2005; TEJADA; GONZALEZ, 2006; TEJADA *et al.*, 2007; LEPSCH, 2011). Tais modificações estruturais decorrem do elevado raio atômico do íon Na^+ (sobretudo na forma hidratada), o qual rompe as forças que unem os grãos de argila, promovendo a expansão dos aglomerados e sua posterior desagregação. De maneira contrária, sais de cálcio e magnésio tendem a estabilizar a estrutura do solo, neutralizando os efeitos adversos do sódio. Por apresentarem menor raio atômico, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} se aglomeram próximo às partículas de argila, mantendo as forças que garantem a coesão das partículas.

Segundo USEPA (2004), concentrações de sódio e cálcio (Na/Ca) maiores ou iguais à proporção 3:1 são suficientes para causar as alterações estruturais no solo descritas anteriormente. Considerando as amostras de vinhaça analisadas, nos três casos os valores calculados para a razão Na/Ca mostraram-se significativamente inferiores ao limite, atingindo os valores de 0,029 (US-A), 0,093 (US-B) e 0,023 (US-C). Baseando-se nas concentrações de sódio e cálcio reportadas na Tabela 16, observa-se que em vinhaças de beterraba e milho os teores de sódio tendem a superar os de cálcio segundo proporções elevadas, em comparação com vinhaças de cana-de-açúcar.

Embora a razão Na/Ca permita generalizar a respeito dos potenciais impactos do sódio sobre as propriedades do solo, o parâmetro normalmente utilizado para esta finalidade

compreende a relação de adsorção de sódio (RAS) da água utilizada na irrigação¹⁸. Segundo Andrade Júnior *et al.* (2006), a RAS da água de irrigação correlaciona-se com a RAS do solo após o estabelecimento do equilíbrio dinâmico neste, fato que torna plausível a análise das características da água residuária para medir o risco da sodicidade no meio físico. Em termos simples, a RAS expressa a concentração de sódio na água em comparação ao cálcio e ao magnésio, segundo a relação apresentada na Equação (2) (RICHARDS, 1954; ROBBINS, 1984).

$$\text{RAS} = \frac{\text{Na}}{[(\text{Ca}+\text{Mg})/2]^{1/2}} \quad (2)$$

onde: Na, Ca e Mg representam, respectivamente, as concentrações de sódio, cálcio e magnésio na água, em mEq/L.

A Tabela 17 relaciona os valores de RAS e de condutividade e os níveis de restrição/riscos associados ao reuso da água (residuária) na irrigação. Esta relação está baseada no *Diagrama para classificação de águas de irrigação* (Figura 10) utilizado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, da sigla em inglês). A partir da combinação entre as classes estabelecidas no diagrama, verifica-se uma relação inversa entre RAS e CE, uma vez que quanto maior a salinidade da água, sobretudo quanto à presença de sais de cálcio e magnésio, menor o efeito dispersante do sódio, tendo em vista o efeito floculante destes, conforme descrito anteriormente.

Tabela 17. Risco associado ao reuso agrícola (irrigação) de águas residuárias.

Classificação do risco	Condutividade elétrica ($\mu\text{mhos/cm}$)^a	RAS
Baixo	CE < 250,00	RAS < 10,00
Médio	250,00 < CE < 750,00	10,00 < RAS < 18,00
Alto	750,00 < CE < 2.250,00	18,00 < RAS < 26,00
Muito alto	CE > 2.250,00	RAS > 26,00

^a1 dS/m = 1 mmhos/cm = 1.000 $\mu\text{mhos/cm}$.

Comparando-se os valores determinados para a RAS da vinhaça (Tabela 18) e aqueles utilizados como referência (Tabela 17), observa-se que as amostras analisadas não apresentam restrição quanto ao uso na irrigação, baseando-se nos efeitos adversos associados ao sódio

¹⁸ Destaca-se que o parâmetro porcentagem de sódio trocável (PST) apresenta melhor correlação com os efeitos do sódio nas propriedades físicas do solo (TEJADA; GONZALEZ, 2006; ANDRADE JÚNIOR *et al.*, 2006; TEJADA *et al.*, 2007). Entretanto, dada a praticidade do cálculo da RAS e sua representatividade com relação aos impactos no solo, é comum seu cálculo para tal finalidade.

(todas as amostras classificadas no grupo S1, ou risco baixo, de acordo com o diagrama, conforme previamente inferido a partir da razão Na/Ca). Novamente evidencia-se possíveis problemas relacionados à salinização, devido aos elevados valores de CE, estando as amostras classificadas no grupo C4 (risco muito alto).

Tabela 18. Relação de adsorção de sódio calculada para vinhaças de diferentes matérias-primas.

Referência	Concentração						RAS	CE (μ hos/cm)
	Sódio		Cálcio		Magnésio			
	(mg/L)	(mEq/L)	(mg/L)	(mEq/L)	(mg/L)	(mEq/L)		
US-A	20,15	0,88	703,20	35,07	145,10	11,94	0,18	8.406,00
US-B	53,28	2,32	570,00	28,43	165,20	13,60	0,51	6.680,00
US-C	10,64	0,46	458,40	22,86	235,39	19,37	0,10	8.703,00
Mariano (2006)	113,00	4,91	740,00	36,91	210,00	17,28	0,94	8.520,00
Bianchi (2008)	1,60	0,07	1.393,00	69,48	650,50	53,54	0,01	Nd
Alkan-Ozkaynaka e Karthikeyan (2011)	402,60	17,50	27,31	1,36	586,42	48,27	3,51	Nd
Wilkinson (2011)	276,00	12,00	36,00	1,80	674,00	55,47	2,24	Nd
Tejada e Gonzalez (2006); Tejada <i>et al.</i> (2007)	24.003,00	1.043,61	44,58	2,22	17,15	1,41	774,17	Nd

nd = Valor não disponível; (-) = Classificação não estabelecida.

Destaca-se o elevado valor da RAS verificado para a vinhaça utilizada nos trabalhos de Tejada e Gonzalez (2006) e Tejada *et al.* (2007) (774,17), a partir do qual pode-se associar inúmeras modificações na estrutura do solo. Nestes dois trabalhos, os autores avaliaram os efeitos da aplicação de vinhaça (resultante da produção de etanol a partir da beterraba) sobre as propriedades do solo em uma região de clima árido. Verificou-se um decréscimo de 25,20% na estabilidade do solo a partir da aplicação da vinhaça a uma taxa de 25 ton/ha, bem como o aumento da densidade aparente do mesmo em 22,90%. A densidade aparente de um solo relaciona a massa de solo seco em forno e o volume total ocupado pela mesma, o qual inclui os vazios (poros). Desta forma, o aumento da densidade aparente indica o acúmulo de massa para um determinado volume, resultante da desestruturação dos agregados e do preenchimento dos poros pelas partículas soltas. Associado às alterações descritas anteriormente, os autores constataram um aumento de 86,90% na porcentagem de sódio trocável no solo, o qual provavelmente ocasionou os efeitos adversos relatados. Destaca-se que uma das consequências da obstrução dos poros pelas partículas finas compreende a formação de ambientes anaeróbios no solo, devido à redução ou ausência de aeração.

Considerando uma menor taxa de crescimento dos micro-organismos anaeróbios em relação aos aeróbios, verifica-se uma queda na atividade microbiana, a qual também contribui para o aumento da instabilidade no meio – nos estudos de Tejada e Gonzalez (2006) e Tejada *et al.* (2007), a queda na atividade microbiana atingiu 44,90%. Alterações físico-químicas decorrentes dos metabólitos liberados a partir da atividade microbiana durante a mineralização dos compostos orgânicos atuam favoravelmente à manutenção da coesão entre as partículas, refletindo a relação direta entre a quantidade de biomassa microbiana no solo e sua estabilidade. Além disso, sob condições aeróbias a degradação dos compostos é mais rápida e completa, abrangendo uma maior variedade de compostos em comparação à degradação por populações anaeróbias (WHO, 2006).

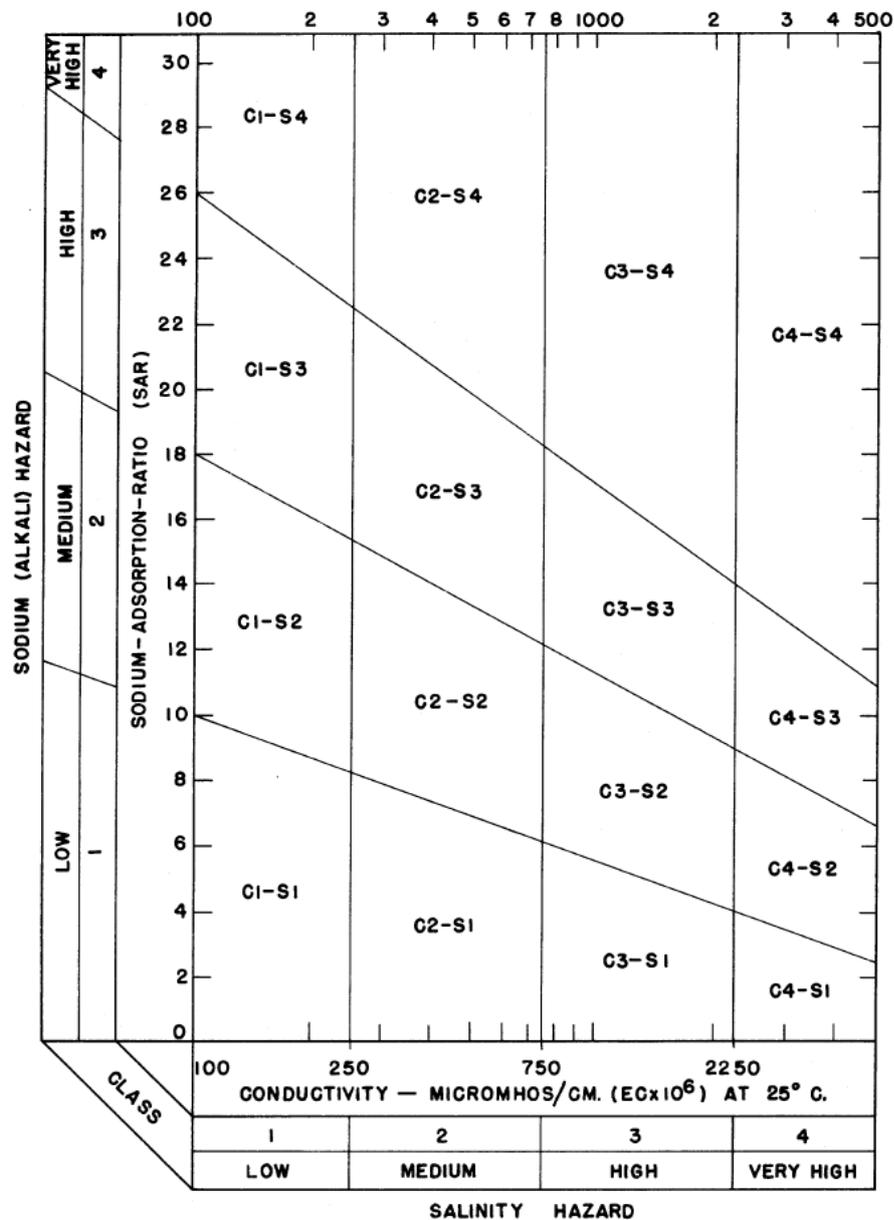


Figura 10. Diagrama para classificação de águas de irrigação.

Fonte: Richards (1954).

Embora a água residuária utilizada represente o principal agente para o desencadeamento dos impactos ambientais no solo, novamente destaca-se a influência do tipo deste e das condições climáticas sobre a severidade dos impactos. Desta forma, as situações mais preocupantes com relação à ocorrência da salinização tendem a ser verificadas em climas áridos e semiáridos, nos quais a drenagem e a precipitação natural não eliminam os sais acumulados na superfície (USEPA, 2004; WHO, 2006).

Outro aspecto a ser considerado na análise do potencial poluente/contaminante da vinhaça compreende a influência da matéria orgânica nas propriedades do solo e das águas subterrâneas. Em geral, a adição de matéria orgânica de maneira controlada ao solo propicia algumas vantagens, tais como o aumento da umidade no meio e o conseqüente aumento da atividade microbiana, tendo em vista o estabelecimento de condições adequadas para a degradação dos compostos (fornecimento de água e substrato). As partículas de matéria orgânica também alteram (elevam) a capacidade de troca catiônica do solo¹⁹, uma vez que na sua presença observa-se o aumento da quantidade de cargas livres no meio. Como resultado, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das partículas, favorecendo, por exemplo, a condução da corrente elétrica (aumento da CE). A condução da corrente elétrica também é favorecida a partir da solubilização dos íons presentes nos minerais constituintes do solo por meio do ataque dos metabólitos ácidos gerados durante a degradação dos compostos orgânicos, sobretudo ao considerar-se a via anaeróbia.

Outro efeito benéfico associado à presença de matéria orgânica no solo relaciona-se ao seu poder de cementação (e à atividade microbiana, conforme descrito previamente), de modo a propiciar a floculação das partículas e a formação de agregados estáveis (TEJADA *et al.*, 2007). Entretanto, segundo (WHO, 2006), a ocorrência dos benefícios descritos depende diretamente do conteúdo de matéria orgânica inicialmente presente no solo, o qual pode variar de <1,2% em solos pobres a >5% em solos ricos.

Considerando as características das águas residuárias a serem reutilizadas, em geral, efluentes com concentrações de matéria orgânica (DBO) e SDT superiores às normalmente verificadas nos esgotos sanitários – respectivamente 250,00-400,00 mg/L e 500,00-900,00 mg/L (von SPERLING, 2005) – tendem a afetar negativamente as propriedades do solo, causando a obstrução dos poros e favorecendo as populações anaeróbias. Comparando-se os valores de DBO (14,40 a 21,87 g/L) e SDT (4.342,00 a 5.657,00 mg/L) determinados para as amostras analisadas e aqueles utilizados como referência, verifica-se uma significativa

¹⁹ O aumento da capacidade de troca catiônica implica em uma maior capacidade do solo em reter metais, conforme apresentado posteriormente. A retenção de metais também é facilitada pela formação de compostos organometálicos, caracterizados por pelo menos uma ligação carbono-metal (WHO, 2006).

discrepância (valores consideravelmente superiores aos limites), fato que novamente, em tese, impossibilitaria a aplicação direta da vinhaça nas lavouras. A aplicação de quantidades elevadas de matéria orgânica no solo também tende a propiciar o surgimento de condições anaeróbias na água subterrânea, a partir da depleção total do oxigênio dissolvido no meio devido à intensa ação da biomassa aeróbia inicialmente presente. Baseando-se no trabalho de Mariano (2006), observou-se um significativo declínio dos níveis de OD na água subterrânea após a aplicação da vinhaça nos estudos de biorremediação – 7,90 para 0,50 mg/L (posto 1) e 8,30 para 0,80 mg/L (posto 2) em aproximadamente 20 dias de testes – comprovando o estabelecimento de condições praticamente anaeróbias devido à grande quantidade de matéria orgânica presente na vinhaça. Neste caso, a redução da concentração de OD (>90%) foi mais severa do que aquela verificada por Gunkel *et al.* (2007) (70%), conforme reportado anteriormente. Provavelmente tal diferença decorra da maior taxa de aeração das águas superficiais – estudo de Gunkel *et al.* (2007) – em comparação às águas subterrâneas. Mariano (2006) também verificou um expressivo aumento na DQO das águas subterrâneas após a aplicação da vinhaça, em aproximadamente 4.000% (posto 1) e 5.200% (posto 2), sendo que tais valores indicam a superação da capacidade do meio em degradar a sobrecarga orgânica aplicada.

Diferentemente do trabalho de Mariano (2006), Lyra *et al.* (2003) não verificaram alterações significativas na água subterrânea em área continuamente ferti-irrigada com vinhaça. Neste caso, os valores determinados para DBO, DQO e CE nas amostras de água, antes e após a aplicação da vinhaça, não apresentaram variações significativas, sendo as concentrações determinadas praticamente idênticas. Destaca-se a elevada capacidade de atenuação da concentração de matéria orgânica a partir da biomassa microbiana do solo, tendo em vista que, mesmo para a aplicação *in natura* da vinhaça (DQO = 21,47 g/L e DBO = 11,00 g/L), as alterações na concentração de matéria orgânica da água subterrânea foram mínimas. Da mesma forma, a variação pouco significativa da CE da água subterrânea indicou a elevada capacidade do solo em reter ânions e cátions contidos na vinhaça. Tais características corroboram com o exposto por WHO (2006), de modo que a aplicação de águas residuárias sob condições controladas ao solo possibilita a degradação de significativas quantidades de matéria orgânica sem se observar impactos ambientais no meio²⁰. Apenas quanto à retenção dos íons deve-se atentar para a salinização do solo, conforme discutido anteriormente. Resultados positivos também foram verificados a partir de Hati *et al.* (2007), baseando-se na

²⁰ Após a aplicação da água residuária, os valores de DBO nas camadas superficiais aproximam-se de zero, atingindo, entretanto, concentrações residuais nas águas subterrâneas devido à presença de ácidos fúlvicos e húmicos gerados na degradação da matéria orgânica.

redução da densidade aparente do solo devido ao maior conteúdo orgânico, à melhor agregação das partículas e ao conseqüente aumento da porosidade propiciado pela aplicação da vinhaça. Neste caso, verificou-se um aumento de 176% da atividade microbiana do solo, associada a uma maior capacidade de retenção de água no meio. Em Pathak *et al.* (1999), o aumento do conteúdo de água no solo a partir da ferti-irrigação com vinhaça (tratada em reator anaeróbio) variou de 38,80 a 44,30% (v/v).

A concentração de nutrientes nas águas residuárias também representa um fator de extrema importância ao se considerar o reaproveitamento destas, sobretudo quanto à aplicação agrícola. Tendo em vista os requerimentos nutricionais das plantas, os principais nutrientes englobam os elementos nitrogênio, fósforo, potássio, zinco, boro e enxofre, sendo os três primeiros os mais importantes. Em geral, as águas residuárias destinadas à irrigação (ou à ferti-irrigação) apresentam teores suficientes destes elementos para suprir grande parte das exigências das plantas (USEPA, 2004), sendo o restante complementado via adubação mineral. Entretanto, baseando-se especificamente no caso da vinhaça, mesmo ao se considerar sua significativa variabilidade composicional, é comum a presença de elevadas quantidades de nutrientes na mesma (Tabela 13, p.79), as quais podem originar diversos impactos adversos ao meio, principalmente nos corpos d'água.

O nitrogênio pode ser classificado como o elemento mais essencial à nutrição das plantas, de modo que a caracterização da aplicabilidade da água residuária à irrigação deve ser baseada não apenas na concentração deste macronutriente, mas também nas suas formas predominantes – nitrogênio orgânico (N_{org} – representado pelos compostos que possuem o grupamento amina, especialmente proteínas e aminoácidos), nitrogênio amoniacal (NH_3), íon amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). A maioria das plantas absorve o nitrogênio sob a forma de nitrato, o qual, em contrapartida, está associado aos principais efeitos adversos da presença de nitrogênio no meio, tendo em vista sua elevada solubilidade em água (USEPA, 2004; WHO, 2006). A elevada solubilidade implica em significativas perdas de nitrato²¹ durante a irrigação da lavoura, promovendo seu acúmulo nos corpos d'água e o conseqüente desencadeamento de impactos ambientais²².

²¹ A quantidade de nitrogênio aplicada, independentemente de sua forma, sem que ocorra perda por lixiviação, depende do conteúdo deste no solo (0,05-2,00%) e da exigência nutricional da planta (50,00-350,00 kg/ha), bem como da taxa de irrigação e das concentrações inicialmente presentes na água residuária (WHO, 2006).

²² Os nitratos apresentam significativa estabilidade nas águas subterrâneas, de modo que seu acúmulo está associado à ocorrência de casos de meta-hemoglobinemia na população abastecida pelo manancial contaminado. Nesta doença, há a oxidação do ferro presente nas moléculas de hemoglobina da forma Fe^{2+} à forma Fe^{3+} a uma elevada taxa (formação de meta-hemoglobina), de modo que o transporte de oxigênio nos tecidos fica severamente prejudicado (BATALHA; PARLATORE, 1993).

Estudos indicam que a aplicação de águas residuárias com concentração de nitrogênio total variando na faixa de 20,00 a 85,00 mg/L (p.ex. esgotos sanitários) propiciam o aumento da produtividade da lavoura em termos de quantidade e qualidade, novamente atentando-se para os problemas associados ao nitrato ($[\text{NO}_3^-] > 30 \text{ mg/L}$). Considerando os efeitos nas plantas, o excesso de nitrogênio total, já para concentrações superiores a 30 mg/L, pode estimular o crescimento vegetal em níveis acima dos desejáveis, reduzindo a qualidade e a quantidade da cultura. Em geral, verifica-se o aumento da suculência (armazenamento de água nos tecidos) nas plantas, fato que pode causar o acamamento²³ em culturas de grãos e a redução do conteúdo de açúcares em matérias-primas açucaradas, tais como a beterraba, a cana-de-açúcar e o sorgo sacarino (USEPA, 2004; WHO, 2006). Tais efeitos sobre as culturas agrícolas são de particular interesse às indústrias de produção de etanol e de açúcar, tendo em vista quedas de produtividade na colheita e conseqüentemente na obtenção dos produtos finais.

A partir da análise das concentrações das formas de nitrogênio determinadas nas amostras de vinhaça, deve-se atentar para os elevados valores de nitrogênio orgânico (738,50 a 1.242,00 mg/L), nitrogênio amoniacal (87,50 a 165,00 mg/L) e nitrato (45,00 a 75,00 mg/L), a partir dos impactos previamente descritos. Baseando-se nos efeitos adversos sobre os recursos hídricos, a presença de elevadas concentrações de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal intensificam o processo de nitrificação no meio (Reações I a III, representando esta o processo global), no qual se observa o consumo de oxigênio dissolvido e a conseqüente geração de condições anaeróbias. Destaca-se também que a amônia é extremamente tóxica aos organismos aquáticos, além da toxicidade associada ao íon nitrato nos seres humanos.



No estudo de Mariano (2006), após a aplicação da vinhaça verificou-se um aumento na concentração de nitrato acima do limite determinado (10 mg/L) pela Portaria n. 518, de 25

²³ O acamamento compreende a perda da posição naturalmente vertical pela planta, a qual se inclina e cai sobre o solo, podendo-se verificar inclusive a quebra dos colmos. Como conseqüência, são verificadas quedas no rendimento da colheita, tanto por dificuldades técnicas como por interferência no aproveitamento de carboidratos nos grãos (CRUZ *et al.*, 2000). Com relação à redução na disponibilidade de carboidratos, novamente verifica-se conseqüências sobre o aproveitamento da matéria-prima para produção de etanol.

de março de 2004, do Ministério da Saúde (MS) (BRASIL, 2004), que aborda, dentre outros temas, o estabelecimento de padrões de potabilidade da água para consumo humano. Os teores verificados nas águas subterrâneas chegaram a 52,80 mg/L (posto 1) e 39,60 mg/L (posto 2). Baseando-se nos valores determinados experimentalmente nas amostras analisadas, infere-se a possibilidade de obtenção de resultados semelhantes após a aplicação da vinhaça, não apenas devido às elevadas concentrações de nitrato, mas também pela conversão do excesso de nitrogênio orgânico e amônia²⁴ a este íon no processo de nitrificação. Em Jain *et al.* (2005), a concentração de nitrato na água subterrânea após a aplicação de vinhaça (previamente tratada em reator anaeróbio) chegou a 71,00 e 83,50 mg/L, respectivamente para áreas empregadas no cultivo de arroz e trigo. Os teores finais obtidos representam um aumento superior a 100% dos teores iniciais de nitrato no meio subterrâneo, também caracterizando a água como imprópria ao consumo humano.

Com relação aos elementos fósforo e potássio, também caracterizados como macronutrientes, em geral, não são verificados impactos adversos significativos nas propriedades do solo a partir da aplicação de águas residuárias. Tendo em vista que tanto fósforo como potássio normalmente são escassos no solo na forma biodisponível para plantas, a aplicação agrícola de águas residuárias caracteriza-se como benéfica, uma vez que estas comumente apresentam baixas concentrações destes elementos em sua composição, principalmente no caso do fósforo (WHO, 2006) – conforme amplamente discutido neste texto, esta regra não se aplica à vinhaça ao se considerar os elevados teores de potássio contidos na mesma.

O fósforo apresenta relativa estabilidade no solo, podendo a aplicação contínua de águas residuárias ocasionar seu acúmulo, principalmente nas camadas superficiais. O excesso de fósforo também não tende a ser danoso às culturas agrícolas, sendo os principais efeitos adversos associados a este elemento verificados nos corpos d'água superficiais a partir do processo de eutrofização (USEPA, 2004; WHO, 2006). Conforme brevemente descrito na seção 3.1, p.24, a eutrofização pode ser definida como o enriquecimento das águas com os nutrientes necessários ao crescimento da vida vegetal aquática (BRAGA *et al.*, 2005). O nitrogênio também contribui para este processo, entretanto, em comparação com o fósforo, sua influência se dá em menor escala – as baixas velocidades com as quais o fósforo é

²⁴ Considerando a intervenção antrópica nos ecossistemas aquáticos, as formas predominantes do nitrogênio podem indicar o estágio da poluição eventualmente ocasionada por despejos (von SPERLING, 2005). Em geral, casos recentes de poluição/contaminação caracterizam-se pelo predomínio de nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal, principalmente nos despejos de esgotos domésticos, excrementos de animais (ou águas de lavagem de estábulos e currais) e efluentes de indústrias de fertilizantes (BATALHA; PARLATORE, 1993; BARBOSA, 2005; MORAIS, 2010). Nos casos de despejos mais antigos, devido à conversão das formas iniciais do nitrogênio, verifica-se principalmente a presença do íon nitrito.

disponibilizado no meio aquático naturalmente, a partir de seu ciclo biogeoquímico, permite classificá-lo como principal nutriente limitante ao crescimento dos organismos fotossintetizantes aquáticos.

O aumento da disponibilidade de nutrientes no ecossistema aquático favorece a proliferação de algas e outros vegetais aquáticos, fato que acarreta em diversos prejuízos à biota local bem como ao consumo e a outros usos previstos para o manancial. A proliferação das algas passa a dificultar a penetração de luz nas camadas imediatamente inferiores à superfície. Desta forma, os vegetais presentes nesta região não conseguem realizar a fotossíntese, o que acarreta em sua morte e favorece a atividade de micro-organismos decompositores (consumidores de oxigênio). A depleção das concentrações de oxigênio dissolvido atinge níveis tão elevados que os peixes passam a competir pelo oxigênio com os próprios micro-organismos e, por estes serem menos exigentes, verifica-se uma elevada mortalidade de peixes e outros animais. Em estágios avançados, a intensa atividade decompositora devido ao excessivo acúmulo de matéria orgânica morta tende a criar condições anaeróbias no corpo d'água, reduzindo drasticamente a diversidade biológica do mesmo. Destaca-se que a eutrofização é um processo característico de ecossistemas lacustres, devido à maior dificuldade dos vegetais em se estabelecerem em sistemas lóticos.

Dentre os principais problemas resultantes da eutrofização, pode-se citar [i] a interferência em aspectos estéticos e recreacionais do corpo d'água, bem como [ii] a elevação dos custos de tratamento da água, [iii] a redução na navegabilidade e na capacidade de transporte do meio, [iv] a geração de maus odores a partir da decomposição anaeróbia da matéria orgânica, dentre outros aspectos (von SPERLING, 2005; BRAGA *et al.*, 2005; WHO, 2006).

Destaca-se que a literatura, incluindo instruções normativas e legislações, não apresenta valores específicos para concentrações de fósforo em águas residuárias, tendo em vista a aplicação na agricultura, o descarte em corpos d'água, dentre outras possibilidades de reaproveitamento. Utilizando-se como referência a Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011), que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água²⁵, o texto atribui ao órgão ambiental competente a definição de parâmetros específicos para o fósforo apenas “no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias [associadas à ocorrência de eutrofização], em trechos onde ocorra a captação

²⁵ Conforme discutido no item 3.1.1, p.30, a legislação ambiental brasileira proíbe o lançamento direto ou indireto de vinhaça nos corpos d'água desde o final da década de 1970, exceto em casos específicos, tendo em vista portarias publicadas pelo extinto Ministério do Interior (BRASIL, 1978 e 1980).

para abastecimento público” (BRASIL, 2011). Considerando que os teores determinados nas amostras analisadas (5,19 a 25,59 mg/L) apresentam-se semelhantes aos limites inferiores dos valores utilizados como referência (Tabela 13, p.79), pode-se inferir sobre um menor acúmulo de fósforo no solo a partir da aplicação da vinhaça e, conseqüentemente, um menor aporte do mesmo aos corpos d’água devido à erosão e ao escoamento superficial. Contudo, neste caso, verifica-se a necessidade de uma maior taxa de aplicação de adubos minerais.

Assim como o fósforo, o potássio apresenta significativa estabilidade no solo. Este elemento, em geral, está presente em elevadas concentrações no mesmo (perfazendo 3% da composição da litosfera), porém, apresenta pouca suscetibilidade à lixiviação (baixa mobilidade) por estar fortemente ligado a outros elementos na estrutura cristalina dos minerais (RICHARDS, 1954; ROBBINS, 1984; WHO, 2006; ARIENZO *et al.*, 2009). Mesmo sob a ação de agentes intempéricos, o potássio é liberado com grande dificuldade dos minerais, apresentando forte tendência em ser retido nos produtos sólidos do intemperismo (ARIENZO *et al.*, 2009). Por conseqüência, a quantidade de potássio naturalmente fitodisponível em solução é baixa, verificando-se a comum necessidade do emprego de fertilizantes sintéticos às lavouras, normalmente a uma taxa de 185 kg/ha (CETESB, 2006; WHO, 2006).

Tendo em vista as baixas concentrações de potássio usualmente encontradas nas águas residuárias, os estudos dos efeitos do excesso deste nutriente na estrutura do solo devido à aplicação (agrícola) de efluentes são escassos. Tal característica é evidenciada principalmente ao se considerar a elevada quantidade de estudos referentes aos efeitos do nitrogênio e do fósforo disponível na literatura (ROBBINS, 1984; ARIENZO *et al.*, 2009). Por conseqüência, os impactos do acúmulo de potássio sobre a estrutura do solo bem como sobre sua disponibilidade no meio subterrâneo não são muito claros, isto é, não se verifica uma tendência única. No caso de efeitos sobre as culturas agrícolas, a aplicação de águas residuárias com teores de potássio equivalentes àqueles observados nos esgotos sanitários – 10,00 a 30,00 mg/L – tende a aumentar a produtividade da lavoura, uma vez que a disponibilização do mesmo às plantas ocorre a taxas mais rápidas do que as observadas nos fertilizantes inorgânicos convencionais (WHO, 2006; ARIENZO *et al.*, 2009).

Considerando especificamente as propriedades físicas do solo, os poucos estudos apresentados na literatura indicam uma ampla gama de possibilidades com relação aos efeitos decorrentes da presença de potássio no meio (ARIENZO *et al.*, 2009). Baseando-se na estabilidade estrutural, os impactos observados englobam tanto a dispersão das partículas, reduzindo a condutividade hidráulica e a taxa de infiltração do terreno (comportamento semelhante ao sódio), como o estímulo à agregação das partículas e à conseqüente melhora na

estrutura do solo (comportamento semelhante ao cálcio e ao magnésio). Entretanto, o comportamento observado no meio na presença de potássio aparentemente está relacionado à composição mineralógica das argilas²⁶ presentes no solo, sendo os efeitos positivos, isto é, a maior tendência das partículas em flocular, verificados em solos ricos em esmectitas (RICHARDS, 1954; ARIENZO *et al.*, 2009). Baseando-se na estrutura das esmectitas, verifica-se um espaçamento entre as camadas sílica/alumínio/sílica, o qual permite a entrada e a saída de água e, conseqüentemente, de cátions e radicais orgânicos. Desta forma, na presença destes, as camadas de argila tendem a distanciar-se, ou seja, expandir-se, fato que permite classificar tais argilas como expansivas (BOEK *et al.*, 1995; LEPSCH, 2011). Quanto maior a capacidade de hidratação dos cátions presentes/adsorvidos entre as camadas, maior o espaçamento entre estas. Comparativamente ao sódio, o potássio apresenta baixa capacidade de hidratação, de modo que na presença deste íon, verifica-se uma inibição da tendência à expansão das esmectitas, considerando a maior dificuldade imposta à entrada de água no espaço entre as camadas e conseqüentemente ao aumento do raio atômico dos íons. Em estudo apresentado por Boek *et al.* (1995), verificou-se uma maior tendência de moléculas de água em invadir argilas anidras ricas em sódio e lítio do que naquelas ricas em potássio, resultando em uma maior capacidade de expansão nas primeiras.

Arienzo *et al.* (2009) também indicam que o potássio apresenta potencial dispersante quando presente em solos ricos em caulinita e ilita²⁷, caracterizadas como argilas não expansivas. Entretanto, este tipo de associação ainda demanda estudos complementares, uma vez que alguns estudos realizados em solos ílíticos não indicam efeitos negativos sobre a taxa de infiltração destes a partir da aplicação de águas residuárias com elevados teores de potássio (ROBBINS, 1984). Particularmente no trabalho de Robbins (1984), verificou-se uma redução dos efeitos do sódio sobre as propriedades físicas do solo (caracterizado como salino/sódico) a partir da elevação das concentrações de potássio no meio, tendo em vista a preferência dos

²⁶ As argilas caracterizam-se como minerais constituídos principalmente por átomos de silício e alumínio, dispostos em lâminas de espessura muito fina (< 1nm). A estrutura da lâmina é formada basicamente por tetraedros de sílica – SiO₂ – e octaedros de hidróxido de alumínio – Al(OH)₃, de modo que a combinação entre lâminas consecutivas, por meio de ligações covalentes, resulta em camadas ordenadas (LEPSCH, 2011). O arranjo entre as lâminas permite distinguir dois tipos de argilas, denominadas 1:1 e 2:1. No primeiro grupo, o qual engloba a caulinita, a lâmina tetraédrica de silício liga-se apenas a uma lâmina octaédrica de alumínio, formando camadas que se alternam. Quanto às argilas 2:1, (p.ex. ilita e esmectitas), cada lâmina de sílica une-se a duas lâminas de alumínio por meio de oxigênios comuns (IRYODA, 2008; LEPSCH, 2011). Nestas argilas as camadas estão ligadas fracamente.

²⁷ Diferentemente das esmectitas, caulinita e ilita compreendem argilas não expansivas. Considerando a estrutura da caulinita (1:1), as camadas estão fortemente unidas por ligações (pontes) de hidrogênio (grupos hidroxilas dos octaedros com oxigênios dos tetraedros), os quais mantêm uma espessura fixa entre as camadas. No caso da ilita (2:1), embora sua estrutura seja semelhante à das esmectitas, as camadas de sílica/alumínio/sílica estão fortemente unidas por íons de potássio, também fazendo com que esta argila não apresente capacidade de se expandir (LEPSCH, 2011).

sítios de adsorção por este íon em comparação aos demais cátions, sobretudo ao sódio. Estes resultados corroboram com o exposto por Richards (1954). Embora tais estudos indiquem a possibilidade da aplicação de águas residuárias com elevados teores de potássio visando à correção de solos sódicos, a incerteza sobre a ocorrência de interferências sobre a taxa de infiltração e outras propriedades do meio demanda estudos mais apurados, principalmente ao considerar-se solos com composições mineralógicas distintas.

Desta forma, baseando-se na ausência de um padrão único esperado para o comportamento do potássio no solo, além da aparente influência do tipo de argila sobre os possíveis efeitos, não é apropriado estabelecer um panorama geral a partir da aplicação da vinhaça no solo com relação ao potássio. Tejada e Gonzalez (2006) e Arienzo *et al.* (2009) indicam uma tendência de geração de efeitos semelhantes aos do sódio a partir do acúmulo de potássio no solo, contudo, tendo em vista a escassez deste elemento no meio, a aplicação da vinhaça caracteriza-se como uma eficiente maneira de disponibilizá-lo às plantas, sem a necessidade de complementação via adubação mineral. Destaca-se novamente que os teores de potássio obtidos nas amostras de vinhaça analisadas (1.330,40 a 2.445,00 mg/L) foram inferiores aos valores normalmente verificados em efluentes típicos de destilarias brasileiras.

Por fim, apresenta-se algumas considerações com relação aos parâmetros sólidos suspensos, alcalinidade total e pH. No caso das concentrações de sólidos suspensos, estudos indicam que a aplicação de águas residuárias (esgotos sanitários) com valores de SST na faixa de 100,00 a 350,00 mg/L são suficientes para ocasionar riscos quanto à obstrução dos poros do solo, reduzindo a taxa de infiltração de água e tornando a irrigação menos efetiva (WHO, 2006). Nas amostras de vinhaça analisadas, os teores de SST variaram de 2.430,00 a 3.440,00 mg/L, isto é, valores significativamente superiores aos de referência, de modo a se atentar para possíveis efeitos negativos a partir da ferti-irrigação da lavoura, principalmente para os casos de solos com baixa porosidade. Entretanto, nas amostras das três usinas praticamente 90% dos SST correspondem à fração volátil (biodegradável), fato que tende a amenizar os impactos da obstrução a partir da remoção dos sólidos por meio da degradação microbiana – atentando-se apenas para a possibilidade de sobrecarga orgânica.

Considerando a alcalinidade, WHO (2006) indica que efeitos adversos sobre o solo são verificados para valores acima de 500 mgCaCO₃/L, tendo em vista a precipitação do cálcio no meio e novamente a geração de problemas quanto à obstrução dos poros. Entretanto, as amostras das três usinas apresentaram valores de alcalinidade total significativamente inferiores ao limite (9,00 a 137,00 mgCaCO₃/L), permitindo inferir sobre a não ocorrência de efeitos adversos com relação ao parâmetro considerado, a partir do reaproveitamento agrícola das mesmas.

No caso do pH, em geral, a aplicação de águas residuárias com valores na faixa de 6,50 a 8,50 não tende a gerar impactos adversos no solo. Para valores de pH inferiores a 6,50 – característica comum às amostras de vinhaça das três usinas analisadas (4,37-4,59), assim como das vinhaças em geral, caso o poder tampão do solo (alcalinidade) não seja adequado para manter o pH próximo da neutralidade, pode haver a solubilização de metais no meio (WHO, 2006), podendo-se verificar o desencadeamento de efeitos nocivos às plantas e à população do entorno, no caso de contaminação dos mananciais. Adianta-se que o potencial contaminante da vinhaça quanto à presença de metais será discutido a partir do próximo item. A aplicação contínua de efluentes ácidos no solo, na qual se enquadra o processo de ferti-irrigação com vinhaça, também pode alterar permanentemente o pH deste, afetando a produtividade da cultura agrícola e tornando necessário o emprego de corretivos (alcalinizantes), de modo a encarecer o gerenciamento da lavoura. Outro impacto adverso associado à alteração do pH do meio corresponde ao comprometimento da atividade microbiana, baseando-se nos valores ótimos para ocorrência das reações de degradação (também próximos de condições neutras). Entretanto, conforme abordado no item 3.1.1, p.31, a degradação microbiana aeróbia da matéria orgânica auxilia na elevação do pH a partir do consumo dos íons H^+ , responsáveis pela geração de acidez. Neste caso, verifica-se uma das vantagens da aplicação de vinhaças submetidas previamente ao tratamento anaeróbio na ferti-irrigação, uma vez que os efluentes dos reatores apresentam pH próximo à neutralidade – por exemplo, 7,80 (JAIN *et al.*, 2005); 7,50 (KAUSHIK *et al.*, 2005) e 7,40 (BISWAS *et al.*, 2009).

5.2.1 Potencial Contaminante da Vinhaça associado aos Teores de Metais

Quantidades variáveis de elementos metálicos são requeridas diariamente pelos organismos vivos, as quais desempenham funções essenciais ao correto funcionamento das atividades metabólicas, como por exemplo, na cinética enzimática, na absorção de nutrientes, dentre outros aspectos. Contudo, simultaneamente a sua essencialidade, muitos destes elementos (cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco) são classificados como poluentes prioritários (USEPA, 1986; METCALF & EDDY, 2003; FU; WANG, 2011), sendo que quando presentes em concentrações acima das recomendadas, inúmeros efeitos tóxicos aos seres vivos podem ser verificados – daí o interesse em sua quantificação/remoção previamente ao reuso de águas residuárias. A situação torna-se mais problemática no caso de alguns micronutrientes, uma vez que sua toxicidade se manifesta mesmo para concentrações ainda consideradas pequenas.

Em geral, a literatura classifica a vinhaça como uma água residuária com concentrações de metais pouco significativas, com exceção de alguns nutrientes, tais como potássio, magnésio, cálcio, dentre outros, conforme abordado anteriormente. Entretanto, baseando-se em limites de referência consultados na literatura, sobretudo em instruções normativas, pode-se verificar que muitos dos elementos quantificados nas amostras analisadas apresentaram-se acima dos valores recomendados. A Tabela 19 compara as concentrações de referência com aquelas obtidas experimentalmente. Inicialmente destaca-se que a literatura consultada não apresentou valores de referência específicos para os elementos cálcio, estrôncio, magnésio e sódio, fato que impossibilitou o estabelecimento de comparações. Ainda, no caso de cálcio, magnésio e sódio, é possível a utilização de diversas ferramentas para mensurar os benefícios e os riscos associados à presença destes elementos nas águas residuárias. No caso dos elementos bário, boro, cobalto e vanádio os teores determinados experimentalmente foram inferiores aos limites de referência.

Analisando-se criteriosamente os valores reportados a partir da Tabela 19, nota-se que para todas as amostras os elementos cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco superaram os limites de referência. O cromo, em geral, não é reconhecido como um elemento essencial ao crescimento vegetal, sendo o estabelecimento de limites recomendado devido à falta de conhecimento sobre sua toxicidade às plantas. No caso do cobre, estudos indicam o desenvolvimento de efeitos tóxicos aos vegetais para concentrações inferiores a 1,0 mg/L. O cobre apresenta papel fundamental em reações do tipo redox, agindo nos mecanismos de transporte de elétrons no processo de respiração celular. Quanto aos elementos ferro, manganês, níquel e zinco efeitos fitotóxicos são potencializados sob condições ácidas. Tendo em vista o baixo pH característico da vinhaça, deve-se atentar para os teores destes elementos na prática contínua da ferti-irrigação. Por exemplo, o excesso de ferro tende a acarretar em perdas de nutrientes essenciais, tais como fósforo e molibdênio, a partir da formação de complexos químicos não assimiláveis pelas plantas (USEPA, 2004; WHO, 2006).

Alumínio, cádmio, chumbo e molibdênio também apresentaram concentrações acima dos valores-limite, porém em apenas algumas das amostras. O alumínio caracteriza-se como um elemento extremamente tóxico aos vegetais, tendo em vista sua capacidade de afetar a absorção de nutrientes pelas raízes, a partir de modificações estruturais nestas. Novamente verifica-se a potencialização dos efeitos tóxicos deste metal em ambientes ácidos, considerando o aumento de sua solubilidade (e conseqüente maior disponibilidade) para valores de pH inferiores a 5,5. Este comportamento se aplica à maioria dos metais, de modo a se identificar também a influência da concentração de matéria orgânica no meio sobre sua solubilidade (WHO, 2006). Em geral, para condições próximas da neutralidade e até mesmo

ligeiramente alcalinas, os metais estão aderidos às partículas do solo. Entretanto, para valores de pH inferiores a 6,5, associados a elevadas concentrações de matéria orgânica, verifica-se uma maior tendência de mobilidade dos metais. Tal fato decorre da solubilização dos metais no meio a partir do ataque dos ácidos (incluindo aqueles gerados na decomposição da matéria orgânica) aos minerais, e da conseqüente saturação dos sítios ativos destes com os compostos produzidos por meio das reações de degradação. Desta forma, a maior mobilidade dos metais tende a facilitar (aumentar a probabilidade de) sua absorção pelas plantas e/ou seu deslocamento para os corpos d'água.

Tabela 19. Valores de referência para concentrações de metais em águas residuárias considerando o descarte em corpos d'água e o reuso agrícola (água de irrigação).

Elemento	Concentração (mg/L)					
	Metcalf & Eddy (2003) ^a	WHO (2006) ^b	Brasil (2011) ^c	US-A	US-B	US-C
Al	nd	5,000	nd	11,800	2,570	7,500
Ba	nd	nd	5,000	0,385	0,233	0,342
B	nd	nd	5,000	0,074	0,076	0,072
Cd	0,0011	0,010	0,200	0,0014	<0,001	0,001
Ca	nd	nd	nd	703,200	570,000	458,400
Pb	0,0056	5,000	0,500	0,040	0,004	0,016
Co	nd	0,050	nd	0,012	0,021	0,037
Cu	0,0049	0,200	1,000 ^d	0,668	0,263	0,134
Cr	0,0110	0,100	0,100	0,056	0,026	0,026
Sr	nd	nd	nd	2,733	1,419	2,110
Fe	nd	5,000	15,000 ^d	15,370	9,580	9,360
Mg	nd	nd	nd	145,100	165,200	235,390
Mn	nd	0,200	1,000 ^d	1,010	1,928	2,680
Mo	nd	0,010	nd	0,008	0,005	0,011
Ni	0,0071	0,200	2,000	0,054	0,031	0,036
Na	nd	nd	nd	20,150	53,280	10,640
V	nd	0,200	nd	0,125	0,046	0,057
Zn	0,058	2,000	5,000	0,431	0,288	0,251

^aConcentrações típicas requeridas para o descarte de efluentes, segundo instruções normativas norte-americanas.

^bConcentrações-limite de elementos-traço em águas (residuárias) utilizadas na irrigação - valores baseados na toxicidade às plantas.

^cPadrões de lançamento de efluentes em corpos d'água (valores máximos permitidos).

^dValor referente à fração dissolvida.

Valores em negrito indicam concentrações acima dos níveis recomendados em pelo menos uma das normas.

nd = Valor não indicado.

Retomando a discussão dos valores reportados na Tabela 19, cádmio e chumbo resultam em efeitos distintos aos vegetais, tendo em vista que o primeiro desencadeia efeitos tóxicos para concentrações tão baixas quanto 0,1 mg/L, enquanto o segundo pode inibir o crescimento celular apenas em concentrações elevadas na solução (USEPA, 2004; WHO, 2006). Contudo, a preocupação em relação a estes elementos, além do bário, cobre, cromo, níquel, zinco e de outros não determinados nas amostras de vinhaça (arsênio, mercúrio, selênio e prata) refere-se aos seus efeitos adversos sobre a saúde humana. Conforme observado na Tabela 19, dos poluentes prioritários citados acima, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco foram verificados em valores acima dos limites recomendados nas amostras de vinhaça. Cádmio, cromo²⁸ e níquel caracterizam-se como elementos carcinogênicos, além de afetarem os sistemas renal e gastrointestinal, sobretudo a partir da exposição dos organismos em longo prazo (METCALF & EDDY, 2003; FU; WANG, 2011). Chumbo, cobre e zinco também provocam efeitos tóxicos ao sistema gastrointestinal, sendo que no caso do chumbo, destaca-se a ocorrência de danos sobre o sistema nervoso central, além da interferência em processos celulares básicos e em funções cerebrais (FU; WANG, 2011).

Teores elevados dos metais considerados também foram verificados nas amostras de vinhaça analisadas por Chandra *et al.* (2008), atingindo, entretanto, níveis significativamente superiores àqueles obtidos no presente estudo. Por exemplo, os teores de cádmio, níquel, chumbo, zinco e cromo chegaram a 2,281, 1,241, 4,446, 4,631 e 0,440 mg/L, respectivamente. Ressalta-se, entretanto, que as concentrações-limite indicadas nas instruções normativas já retratam valores acima dos quais existem riscos potenciais às lavouras e/ou à saúde humana, ou seja, em muitos casos, pequenas concentrações dos elementos são suficientes para a geração de efeitos adversos.

A principal hipótese relacionada à ocorrência de metais na vinhaça se deve à corrosão das tubulações metálicas devido às condições ácidas e às elevadas temperaturas comuns à indústria do etanol. Desta forma, enfatiza-se a necessidade de manutenção constante dos maquinários utilizados, considerando a possibilidade da inviabilização do reuso da vinhaça devido aos riscos de contaminação por metais.

Por fim, destaca-se que de fato a vinhaça apresenta grande potencial para reuso na agricultura, assim como outros tipos de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, baseando-se em inúmeros benefícios que incluem [i] a reciclagem de

²⁸ Podem ser verificadas duas formas distintas do cromo em solução: cromo trivalente ou Cr(III) e cromo hexavalente ou Cr(VI). Destaca-se que a forma hexavalente apresenta maior toxicidade do que a trivalente, ressaltando-se a necessidade de se distinguir a forma predominante na água residuária a fim de se identificar seu real potencial contaminante com relação à presença do elemento cromo.

nutrientes e de água; [ii] a manutenção de níveis adequados de matéria orgânica no solo; [iii] a recuperação de solos degradados a partir do fornecimento de agentes condicionadores; [iv] o menor consumo energético e a consequente redução dos impactos ambientais devido à menor produção de fertilizantes sintéticos; dentre outros. Porém, tais benefícios não justificam seu descarte indiscriminado nos campos, uma vez que verifica-se a necessidade da adoção de critérios técnicos adequados, abrangendo desde a caracterização e a adequação prévia do efluente ao conhecimento das características do solo e do clima da região. Em comparação a outras formas de gerenciamento da vinhaça, a ferti-irrigação apresenta viabilidade técnica e principalmente econômica. Entretanto, outras opções precisam ser criteriosamente analisadas, sobretudo na agroindústria brasileira, com destaque para as opções de reaproveitamento energético, conforme apresentado nas próximas seções.

5.3 Análise Energética da Digestão Anaeróbia

O estudo do potencial energético da digestão anaeróbia a partir da comparação entre reatores de diferentes escalas foi baseado inicialmente na análise dos sistemas operados em escala de bancada, tendo em vista as semelhanças observadas entre os casos considerados. As Tabelas 20, 21 e 22 apresentam, respectivamente, os dados do balanço de energia calculado para os reatores operados por Agler *et al.* (2008), Agler *et al.* (2010) e Garcia e Angenent (2009). Inicialmente ressalta-se que não são apresentados os valores líquidos do balanço de energia, uma vez que estes não permitem definir exatamente a capacidade de recuperação de energia nos sistemas de tratamento. Desta forma, utiliza-se a razão entre a quantidade de energia produzida e a consumida (razão P/C) nos reatores, buscando-se verificar a magnitude da produção em relação aos gastos, ou seja, a capacidade de recuperação de energia do metano em relação ao consumo do sistema de tratamento.

A partir de uma análise geral das Tabelas 20, 21 e 22 verifica-se um potencial energético extremamente baixo (valores reduzidos da razão P/C) associado aos sistemas operados em escala de bancada. Os valores médios calculados para a capacidade de recuperação de energia foram inferiores a 0,4% do consumo total nos sistemas, sendo os valores máximos iguais a 0,683%, 0,188% e 0,323%, respectivamente para os ASBRs operados por Agler *et al.* (2008), Agler *et al.* (2010) e Garcia e Angenent (2009). Adianta-se que o considerável déficit energético, nos três casos, pode ser explicado principalmente pelo elevado consumo de energia associado ao controlador de temperatura utilizado, tendo em vista a elevada potência elétrica deste equipamento, bem como sua operação em regime contínuo.

Tabela 20. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Agler *et al.* (2008).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-24	2,420	0,738	2,023	3,372	1,063E-03	1,771E-03
25-68	3,233	0,986	2,703	4,504	1,420E-03	2,366E-03
69-118	3,233	0,986	2,703	4,504	1,413E-03	2,355E-03
119-145	3,880	1,183	3,243	5,406	1,696E-03	2,827E-03
146-178	4,362	1,330	3,646	6,077	1,907E-03	3,178E-03
179-268	5,511	1,681	4,607	7,678	2,409E-03	4,015E-03
269-391	7,500	2,288	6,270	10,449	3,279E-03	5,464E-03
394-417	9,370	2,858	7,833	13,055	4,096E-03	6,827E-03

Rendimento de metano: 0,305 m³/kgDQO.

Consumo de energia: 1-68 = 1.903,700 kWh/m³.d; 69-417 = 1.912,300 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,216 ± 0,104 %; E(50%) = 0,360 ± 0,174%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,410%; E(50%) = 0,683%.

Tabela 21. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Agler *et al.* (2010).

Operação (dias)	COV (kgSV/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-51	0,800	0,278	0,761	1,268	3,997E-04	6,661E-04
52-90	1,000	0,347	0,951	1,585	4,996E-04	8,326E-04
91-123	1,300	0,451	1,236	2,061	6,465E-04	1,078E-03
124-148	1,600	0,555	1,522	2,536	7,957E-04	1,326E-03
149-183	2,000	0,694	1,902	3,170	9,947E-04	1,658E-03
184-200	2,000	0,394	1,080	1,800	5,647E-04	9,412E-04
201-218	2,700	0,532	1,458	2,430	7,623E-04	1,271E-03
219-235	3,500	0,690	1,890	3,150	9,882E-04	1,647E-03
236-250	4,000	0,788	2,160	3,600	1,129E-03	1,882E-03

Rendimento de metano: 1-183 = 0,347 m³/kgSV; 184-250 = 0,197 m³/kgSV.

Consumo de energia: 1.902,800 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,075 ± 0,025 %; E(50%) = 0,126 ± 0,041%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,113%; E(50%) = 0,188%.

Por meio do rearranjo da configuração dos sistemas de tratamento, o potencial energético associado aos ASBRs analisados poderia apresentar significativas melhoras, considerando a remoção do controlador de temperatura dos sistemas. A remoção do controlador acarretaria na diminuição da temperatura do processo até que fosse atingido o equilíbrio com o ambiente externo (aproximadamente 25°C, ou seja, condições mesofílicas). Baseando-se nos resultados apresentados por Wilkie *et al.* (2000), esta hipótese poderia

representar uma alternativa vantajosa aos sistemas, uma vez que processos mesofílicos tendem a ser mais eficientes do que os termofílicos, tanto em relação à remoção de DQO (71,20% vs. 60,73%) como em relação ao valor médio do rendimento de metano (0,260 m³/kgDQO vs. 0,170 m³/kgDQO) – valores referentes ao tratamento da vinhaça.

Tabela 22. Balanço de energia calculado para o ASBR operado por Garcia e Angenent (2009).

Operação (dias)	COV (kgSV/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-190	1,000	0,338	0,926	1,544	4,866E-04	8,110E-04
191-234	2,100	0,710	1,945	3,242	1,022E-03	1,703E-03
235-280	3,100	1,048	2,872	4,786	1,502E-03	2,503E-03
281-378	4,000	1,352	3,706	6,176	1,938E-03	3,230E-03
379-583	4,000	1,068	2,927	4,879	1,531E-03	2,551E-03
584-745	2,200	0,587	1,610	2,683	8,419E-04	1,403E-03
746-988	2,200	0,836	2,291	3,819	1,198E-03	1,997E-03

Rendimento de metano: 1-378 = 0,338 m³/kgSV; 379-745 = 0,267 m³/kgSV; 746-988 = 0,380 m³/kgSV.

Consumo de energia: 1.907,050 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,122 ± 0,048 %; E(50%) = 0,203 ± 0,081%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,194%; E(50%) = 0,323%.

A capacidade de recuperação de energia nos sistemas, a partir da hipótese considerada, poderia atingir faixas de 33,70 a 75,10%, 37,50 a 177,00% e 14,80 a 98,80% dos gastos, respectivamente para os trabalhos de Agler *et al.* (2008), Agler *et al.* (2010) e Garcia e Angenent (2009), ou seja, níveis extremamente satisfatórios se comparados ao potencial energético calculado anteriormente.

Deve-se ressaltar, contudo, que a redução na temperatura das águas residuárias acarretaria na alteração de suas propriedades físicas e químicas, sobretudo em sua viscosidade e na solubilidade dos gases gerados no processo (LETTINGA *et al.*, 2001). Para temperaturas mais baixas a viscosidade dos líquidos aumenta, de modo que no reator anaeróbio a mistura ficaria prejudicada, sendo necessária a utilização de uma maior quantidade de energia para promovê-la. A solubilidade dos gases também aumentaria com a queda da temperatura, o que resultaria em maiores concentrações dos mesmos no efluente do reator – por exemplo, maiores concentrações de CO₂ dissolvido contribuiriam para reduzir o pH do reator. Entretanto, tais alterações de propriedades são mais significativas para temperaturas inferiores a 15-20°C (LETTINGA *et al.*, 2001), fato que permite desconsiderá-las na hipótese analisada.

Para os reatores anaeróbios operados em escala piloto/plena, os resultados mostraram-se extremamente satisfatórios, tendo em vista a elevada capacidade de recuperação de energia

dos sistemas. As Tabelas 23, 24 e 25 apresentam, respectivamente, os valores calculados para o balanço de energia nos filtros anaeróbios operados por Bories *et al.* (1988), Leal *et al.* (1998) e Nikolaeva *et al.* (2002). Para uma eficiência de conversão energética de 30%, a capacidade média de recuperação de energia variou na faixa de 77,30 a 919,43%, e para E=50%, a faixa de valores obtidos foi de 128,83 a 1.532,38% - apenas para o trabalho de Leal *et al.* (1998) (E=30%) o sistema não seria autossuficiente do ponto de vista energético, sendo capaz, entretanto, de suprir aproximadamente 80% dos gastos. Com relação à capacidade máxima de recuperação de energia, verificou-se, respectivamente para os trabalhos de Bories *et al.* (1988), Leal *et al.* (1998) e Nikolaeva *et al.* (2002), valores iguais a 287,40%, 165,40% e 2.298,00%, ou seja, ganhos energéticos de 187,40%, 65,40% e 2.198,00%, de modo a se associar ao potencial da energia gerada a partir do gás metano a capacidade suprir os requerimentos elétricos de diversos equipamentos usualmente empregados nas plantas industriais, tais como motores, bombas e aquecedores.

Tabela 23. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Bories *et al.* (1988).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
135-149	9,200	3,008	8,244	13,741	1,038	1,730
150-175	11,400	3,716	10,185	16,975	1,282	2,137
176-195	14,200	3,607	9,886	16,477	1,245	2,074
196-209	20,400	4,998	13,699	22,831	1,725	2,874
210-215	19,400	4,540	12,443	20,739	1,567	2,611
216-220	17,400	4,193	11,492	19,154	1,447	2,411

Rendimento de metano: 135-149 = 0,327 m³/kgDQO; 150-175 = 0,326 m³/kgDQO; 176-195 = 0,254 m³/kgDQO; 196-209 = 0,245 m³/kgDQO; 210-215 = 0,234 m³/kgDQO; 216-220 = 0,241 m³/kgDQO.

Consumo de energia: 7,943 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 138,38 ± 24,61 %; E(50%) = 230,63 ± 41,02%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 172,50%; E(50%) = 287,40%.

Comparando-se o potencial energético dos sistemas operados em diferentes escalas, destaca-se que as diferenças observadas entre as capacidades de recuperação de energia não se devem exclusivamente ao aumento na produção de metano associado à maior capacidade volumétrica dos sistemas operados em escala piloto/plena. Tal fato pode ser explicado a partir da análise dos valores associados à produção volumétrica de metano e ao consumo energético por volume de reator nos sistemas (consumo volumétrico). Nos reatores operados em escala de bancada, a produção volumétrica variou na faixa de 0,278 a 2,858 m³/m³.d, enquanto que para a escala piloto/plena a variação foi de 0,731 a 4,998 m³/m³.d, indicando que mesmo para

diferentes escalas de operação, não são esperadas variações significativas na produção volumétrica de metano e, conseqüentemente, na produção de energia por unidade de volume. Contudo, ao comparar-se os valores associados ao consumo de energia por unidade de reator nos reatores, verifica-se uma significativa discrepância entre as escalas, uma vez que nos ASBRs o consumo atingiu valores na faixa de 1.902,80 a 1.908,00 kWh/m³.d, ou seja, valores muito superiores àqueles associados aos filtros anaeróbios (0,558 a 7,943 kWh/m³.d).

Tabela 24. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Leal *et al.* (1998).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-70	5,000	nr	nc	nc	nc	Nc
71-100	5,000	0,731	2,004	3,339	0,663	1,105
101-180	8,000	0,731	2,004	3,339	0,663	1,105
181-255	8,000	1,094	2,998	4,997	0,993	1,654

Produção de metano: 71-180 = 4,27 m³/d; 181-255 = 6,39 m³/d.

Consumo de energia: 3,021 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 77,30 ± 19,01%; E(50%) = 128,83 ± 31,69%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 99,30%; E(50%) = 165,40%.

nr = Valor não reportado no trabalho consultado.

nc = Valor não calculado.

Tabela 25. Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio operado por Nikolaeva *et al.* (2002).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
nov98-jan00	1,300	0,987	2,705	4,509	4,601	7,668
nov98-jan00	8,000	0,987	2,705	4,509	4,601	7,668
fev00-ago00	12,000	2,958	8,107	13,512	13,788	22,980
fev00-ago00	33,000	2,958	8,107	13,512	13,788	22,980

Produção de metano: nov.98-jan.00 = 29,627 m³/d; fev.00-ago.00 = 88,740 m³/d.

Consumo de energia: 0,588 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 919,43 ± 530,43 %; E(50%) = 1.532,38 ± 884,04%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 1.378,80%; E(50%) = 2.298,00%.

Desta forma, verifica-se que a diferença entre a capacidade de recuperação de energia dos sistemas de tratamento se deve basicamente ao fato de a produção volumétrica de metano e o consumo de energia não seguirem os mesmos padrões na extrapolação das escalas. Enquanto são esperados valores aproximadamente constantes (tendendo inclusive a um sensível aumento) para a produção volumétrica, associados à carga orgânica aplicada aos

reatores, o consumo de energia tende a apresentar significativos decréscimos. Assim, em uma extrapolação direta, baseada apenas nas características dos reatores operados em escala de bancada, e considerando (erroneamente) um crescimento proporcional da produção e do consumo de energia, os cenários energéticos para sistemas operados em escala plena não resultariam em ganhos expressivos, de modo que o potencial energético da digestão anaeróbia estaria sujeito a subestimações.

Baseando-se nos valores da produção de energia por volume de reator e no valor médio da tarifa de energia para classe de consumo industrial no Brasil – equivalente a 254,87 R\$/MWh (ANEEL, 2011), pode-se estimar, para os sistemas de tratamento de escala de bancada, uma economia de aproximadamente 0,66 R\$/m³.d e 1,10 R\$/m³.d, respectivamente para E=30 e 50%. No caso dos reatores operados em escala piloto/plena, a economia chegaria a 1,85 R\$/m³.d (E=30%) e 3,09 R\$/m³.d (E=50%), podendo resultar em uma economia anual superior a R\$ 2 milhões, dependendo da capacidade volumétrica e da carga orgânica aplicada ao sistema de tratamento.

Outra análise realizada a partir do desempenho dos reatores estudados, discriminando-se o tipo de água residuária tratada, revelou um maior potencial metanogênico (e conseqüentemente energético) associado à vinhaça. No caso dos ASBRs, a produção volumétrica média de metano obtida a partir do tratamento da vinhaça foi igual a $1,506 \pm 0,730$ m³/m³.d, valor aproximadamente duas vezes superior à produção associada ao tratamento de águas residuárias de suinocultura ($0,848 \pm 0,339$ m³/m³.d) e três vezes à de águas residuárias de cervejaria ($0,525 \pm 0,174$ m³/m³.d). Para os filtros anaeróbios, as produções volumétricas médias associadas à vinhaça, águas residuárias de suinocultura e de cervejaria atingiram, respectivamente, valores iguais a $4,010 \pm 0,713$, $1,973 \pm 1,138$ e $0,852 \pm 0,210$ m³/m³.d, seguindo os mesmos padrões encontrados para os reatores operados em escala de bancada. Ressalta-se, entretanto, que os melhores valores relacionados à razão P/C, ou seja, à capacidade de recuperação de energia dos sistemas, foram verificados para o reator operado por Nikolaeva *et al.* (2002), baseado no tratamento de águas residuárias de suinocultura. Esta contradição verificada entre a água residuária com maior potencial energético e o reator com maior capacidade de recuperação de energia se deve às diferenças em relação à configuração dos sistemas de tratamento. Deste modo, a seleção dos equipamentos empregados na operação dos reatores, bem como a seleção dos regimes de operação, caracterizam-se como fatores que contribuem significativamente para a obtenção de balanços de energia positivos, de modo a se fazer referência novamente às limitações do emprego de controladores de temperatura, sobretudo em escalas de tratamento reduzidas. Ressalta-se que apenas a análise de parâmetros estritamente operacionais, tais como eficiência

de remoção de matéria orgânica, estabilidade do sistema, simplicidade construtiva e operacional, dentre outros, na seleção do tipo de reator a ser aplicado ao tratamento de determinada água residuária é insuficiente para o aproveitamento das vantagens da digestão anaeróbia em sua totalidade, tendo em vista possíveis limitações relacionadas ao potencial energético do gás metano.

5.3.1 Recuperação de Energia associada à Produção do Etanol

Conforme explicitado anteriormente, para o cálculo do potencial energético da digestão anaeróbia associado ao tratamento da vinhaça em plantas produtivas de etanol foram consideradas eficiências de conversão de matéria orgânica (ER_{DQO}), de rendimento de metano (ER_{CH_4}) e de conversão energética (E) respectivamente iguais a 75, 75 e 30%, baseando-se em valores obtidos a partir da consulta à literatura e/ou estimados neste trabalho. A Tabela 26 apresenta a estimativa do potencial energético associado às amostras de vinhaça das três usinas visitadas, bem como para vinhaças oriundas do processamento de diferentes matérias-primas. Comparando-se os valores estimados com aqueles reportados e/ou calculados a partir dos trabalhos de Prakash *et al.* (1998), Nguyen *et al.* (2007b) e Khanal (2008), respectivamente iguais a 6,762, 6,700 e 5,789 MJ/L_{EtOH}, verifica-se uma significativa correspondência, pelo menos ao se considerar uma eficiência de conversão energética igual a 100%. Embora tal cenário ($E=100\%$) expresse um potencial energético que teoricamente pode ser alcançado a partir da conversão do metano, a estimativa da capacidade de recuperação de energia apresenta-se consideravelmente superestimada, de modo a não refletir a parcela real de energia que pode ser recuperada por meio dos processos anaeróbios.

Em relação ao consumo de energia associado à produção do etanol, em geral, as análises dividem-se basicamente em duas etapas principais, referentes à produção da matéria-prima nas lavouras e à posterior conversão desta nas usinas. Alguns estudos também englobam gastos referentes às operações de transporte (p.ex. transporte da matéria-prima às usinas, distribuição do etanol, dentre outras operações), porém adianta-se a pouca expressividade destes em relação ao consumo energético das outras etapas consideradas. A Tabela 27 apresenta uma compilação dos dados (referentes ao consumo de energia) empregados na estimativa do potencial energético da digestão anaeróbia, utilizando-se a cadeia produtiva do etanol como referência. Nesta etapa, não se faz referência aos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo *et al.* (2008), tendo em vista que os mesmos apresentam particularidades da indústria sucroalcooleira brasileira, as quais pretende-se abordar na próxima seção.

Tabela 26. Potencial energético associado a vinhaças de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	DQO (g/L)	Potencial energético (MJ/L _{EiOH})		
		E=100%	E=50%	E=30%
Usina A - Cana-de-açúcar (caldo)	32,13	2,94	1,47	0,882
Usina B - Cana-de-açúcar (caldo+melaço)	22,93	2,095	1,048	0,629
Usina C - Cana-de-açúcar (caldo/caldo+melaço)	24,63	2,257	1,129	0,677
Cana-de-açúcar (caldo)	30,40 ^a	2,783	1,391	0,835
Cana-de-açúcar (melaço)	84,90 ^a	7,762	3,881	2,329
Cana-de-açúcar (caldo+melaço)	45,80 ^b	4,176	2,088	1,253
Beterraba (melaço)	91,10 ^a	8,352	4,176	2,506
Milho (<i>thin stillage</i>)	60,25 ^c	5,526	2,763	1,658
Mandioca	62,20 ^d	5,688	2,844	1,706
Materiais celulósicos	61,30 ^a	5,623	2,811	1,687

Fonte: ^aWilkie *et al.* (2000); ^bPrada *et al.* (1998); ^cWilkie (2008); ^dMédia obtida a partir de valores apresentados em Wilkie *et al.* (2000), Luo *et al.* (2009), (2010) e (2011).

Valores considerados: Taxa de geração de vinhaça = 13L/L_{EiOH}; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Poder calorífico inferior do metano = 9,136 kWh/m³.

Thin stillage: obtida a partir da centrifugação da vinhaça bruta visando à remoção de sólidos.

A partir da Tabela 27 pode-se verificar uma considerável variabilidade do consumo energético de cada etapa específica do processo produtivo do etanol, a qual pode ser explicada segundo a influência de alguns fatores. O primeiro aspecto a ser considerado compreende o próprio tipo de matéria-prima da produção do etanol, tendo em vista os diferentes processos utilizados de acordo com a fonte de carboidratos empregada. Normalmente espera-se que para matérias-primas amiláceas sejam verificados maiores consumos de energia, devido à etapa de sacarificação – neste processo, as cadeias de amido são convertidas em glicose a partir de reações de hidrólise ácida ou enzimática, as quais requerem elevadas temperaturas para ocorrer. Entretanto, a partir dos dados listados verifica-se uma situação inversa, ou seja, a etapa de conversão da matéria-prima a etanol (a qual inclui o processo de sacarificação) apresenta menor consumo energético no caso dos materiais amiláceos (11,461 ± 2,792 MJ/L_{EiOH}), em comparação com a cana-de-açúcar (21,094 ± 5,224 MJ/L_{EiOH}) – o gasto no processamento dos materiais amiláceos corresponde a apenas 54% daquele associado ao beneficiamento da cana. Ressalta-se que a extração do caldo de cana nas moendas à elevada pressão também corresponde a uma operação altamente dispendiosa do ponto de vista energético, fato que pode resultar na diferença significativa entre os valores analisados.

Tabela 27. Consumo de energia relativo ao processo produtivo de etanol a partir de diferentes matérias-primas.

Processos e operações	Matéria-prima da produção de etanol									
	Cana-de-açúcar	Milho	Mandioca							
Prakash <i>et al.</i> (1998)	Nguyen <i>et al.</i> (2008)	Khatriwada e Silveira (2009)	Salla <i>et al.</i> (2009)	Shapouri <i>et al.</i> (2003)	Pimentel e Patzek (2005)	Salla <i>et al.</i> (2010)	Dai <i>et al.</i> (2006)	Nguyen <i>et al.</i> (2007a)	Nguyen <i>et al.</i> (2007b)	
Produção da matéria-prima	nd	8,010	4,202 ^a	1,800	6,025	10,340	7,800	4,336	3,910	4,240
Produção de etanol	17,830	18,280	28,867	19,400	14,355	13,870	11,802	11,898	6,690	10,150
Operações de transporte	nd	2,300	nd	0,200	1,075	1,570	0,100	0,457	1,460	1,460
Consumo total	17,830	28,590	33,069	21,400	21,455	25,780	19,702	16,691	12,060	15,850

^aInclui o consumo energético associado às operações de transporte.

nd = Dado não disponível.

Esta situação discrepante pode decorrer devido a outros fatores, como por exemplo, o nível de tecnologia empregada no processo produtivo. Neste caso, a análise dos gastos para o emprego de um mesmo tipo de matéria-prima permite a verificação de variações significativas, como no caso da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. No estudo de Khatiwada e Silveira (2009), o consumo de energia relativo especificamente à etapa de produção do etanol é aproximadamente 50% maior do que o reportado nos demais trabalhos (PRAKASH, *et al.*, 1998; NGUYEN *et al.*, 2008; SALLA *et al.*, 2009). Em relação ao milho e à mandioca não são verificadas diferenças significativas.

Com relação à etapa de cultivo da matéria-prima, dois fatores também exercem considerável influência no consumo energético total do processo produtivo do etanol. O primeiro está relacionado à produtividade da lavoura, de modo que elevados valores deste parâmetro implicam em menores consumos de energia, considerando uma maior quantidade de matéria-prima produzida (e passível de conversão) para uma mesma área cultivada – a influência da produtividade no balanço de energia é evidenciada nas análises baseadas na unidade MJ/ha. A partir da Figura 11 verifica-se a produtividade associado à cadeia produtiva do etanol para diferentes matérias-primas. Comparativamente, nota-se que a produtividade da cana-de-açúcar na agroindústria brasileira apresenta-se significativamente superior à das demais matérias-primas, contudo, tendo em vista a discrepância entre os dados de consumo energético apresentados na Tabela 27, infere-se que o nível tecnológico utilizado no processo produtivo, sobretudo nas destilarias, representa um dos principais fatores limitantes à capacidade de recuperação de energia do gás metano gerado a partir da digestão anaeróbia da vinhaça.

O aporte de insumos necessários ao crescimento da matéria-prima também exerce influência significativa na análise energética da produção de etanol, tendo em vista o consumo de energia associado à própria cadeia produtiva dos agroquímicos. Neste ponto é pertinente comparar o consumo de insumos nas culturas de cana-de-açúcar e de milho, uma vez que no caso deste, o esgotamento do solo ocorre de maneira mais significativa. Khatiwada e Silveira (2009) e Salla *et al.* (2009) indicam gastos energéticos respectivamente iguais a 1,296 e 0,900 MJ/L_{EtOH} relacionados ao consumo de insumos no cultivo da cana-de-açúcar, enquanto o valor associado à cultura do milho chega a 6,100 MJ/L_{EtOH} (SALLA *et al.*, 2010), ou seja, um valor aproximadamente 5,5 vezes superior àquele verificado para a cana. Como consequência, esta discrepância reflete significativamente no consumo energético total da etapa de produção da matéria-prima, sendo os valores médios calculados a partir dos dados reportados na Tabela 27 iguais a $4,671 \pm 3,131$ MJ/L_{EtOH} (cana-de-açúcar) e $8,055 \pm 2,169$ MJ/L_{EtOH} (milho).

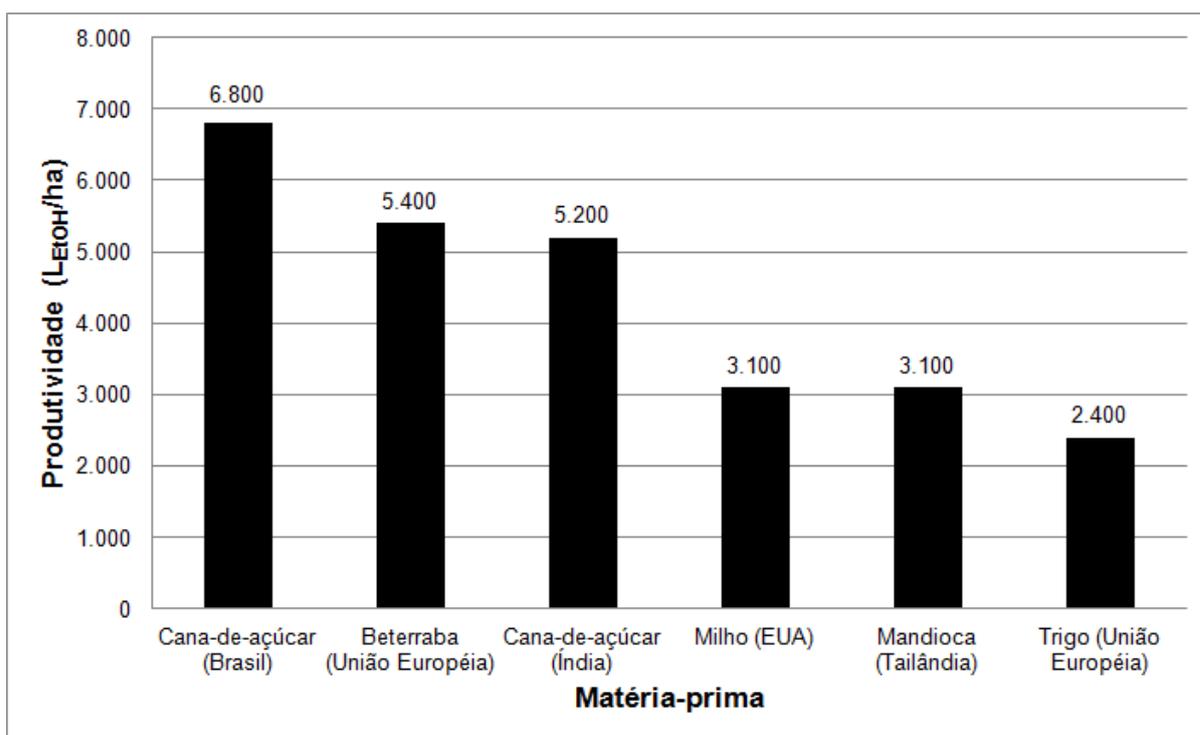


Figura 11. Produtividade de etanol associada a diferentes matérias-primas.

Fonte: Modificado de Marques (2012). Gráfico elaborado a partir de dados da União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA).

A partir dos dados do potencial energético associado à digestão anaeróbia da vinhaça e do consumo energético na produção de etanol, procurou-se apresentar a capacidade de recuperação de energia do gás metano para processos produtivos específicos, tendo em vista o emprego de diferentes matérias-primas. Inicialmente apresenta-se dados referentes à produção de álcool a partir da cana-de-açúcar (caldo, melação e mistura caldo+melaço ou mosto misto). As produções a partir do milho e da mandioca também são estudadas, atentando-se para a obtenção de cenários semelhantes, considerando as semelhanças no processo produtivo do etanol para essas duas matérias-primas.

As Tabelas 28, 29, 30 e 31 apresentam os resultados calculados para a CRE_{CH_4} em relação ao processo produtivo do etanol a partir do caldo, do melaço e da mistura caldo+melaço de cana-de-açúcar (mosto misto). Particularmente, na Tabela 31 é reportada a capacidade de recuperação de energia (faixa de valores) das vinhaças amostradas e caracterizadas neste trabalho. Uma análise geral dos valores reportados nas quatro tabelas indica a significativa influência da quantidade de matéria orgânica presente na vinhaça sobre a capacidade de recuperação de energia do gás metano, respectivamente igual a $3,51 \pm 0,97$, $9,78 \pm 2,72$ e $5,26 \pm 1,46\%$ para o emprego de caldo de cana, melaço e mosto misto nos processos produtivos (Tabelas 28 a 30), utilizando-se como referência o consumo energético total verificado nestes. Considerando o caso das usinas analisadas, a CRE_{CH_4} média ($3,17 \pm$

1,00%) encontra-se próxima do valor estimado para vinhaças resultantes do processamento do caldo de cana (Tabela 28). Tendo em vista o emprego de mosto misto nas usinas US-B e US-C, eram esperados valores sensivelmente maiores, conforme verificado a partir dos cenários apresentados na Tabela 30.

Tabela 28. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de caldo de cana.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EIOH})			
	Prakash <i>et al.</i> (1998)	Nguyen <i>et al.</i> (2008)	Khawiwada e Silveira (2009)	Salla <i>et al.</i> (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,010	4,202 ^a	1,800
CRE _{CH4} (%)	nc	10,42	19,87	46,39
Produção de etanol	17,830	18,280	28,867	19,400
CRE _{CH4} (%)	4,68	4,57	2,89	4,30
Operações de transporte^b	nd	2,300	nd	0,200
CRE _{CH4} (%)	nc	36,30	nc	417,50
Consumo total	17,830	28,590	33,069	21,400
CRE _{CH4} (%)	4,68	2,92	2,53	3,90

^aInclui o consumo energético associado às operações de transporte.

^bEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 0,835 MJ/L_{EIOH} - Referência: DQO da vinhaça = 30,40 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Considerando as três etapas específicas da cadeia produtiva do etanol analisadas, as operações de transporte permitem a obtenção dos melhores valores para a CRE_{CH4}, muito embora sejam verificadas significativas variações nos valores, devido aos diferentes aspectos considerados por cada autor na estimativa do consumo energético para estas operações. Com relação à etapa de beneficiamento da cana-de-açúcar, também são verificados valores expressivos para a CRE_{CH4}, variando de 25,26 ± 18,65% (caldo) a 71,30 ± 52,01% (melaço). Conforme discutido anteriormente, o baixo aporte de insumos necessário ao crescimento da cana-de-açúcar representa um aspecto positivo do ponto de vista do consumo energético.

No caso dos gastos associados aos processos desenvolvidos nas destilarias, que incluem, por exemplo, as etapas de fermentação e destilação, os valores associados à capacidade de recuperação de energia mostraram-se pouco expressivos, variando de 4,11 ± 0,83% (caldo) a 11,47 ± 2,31% (melaço). O consumo de energia verificado na destilação e

nos processos de adequação da matéria-prima à fermentação caracteriza esta etapa da cadeia produtiva do etanol como o principal fator limitante ao potencial energético do gás metano. Os melhores valores estão associados ao processo produtivo do etanol a partir do melaço, de modo a se apontar diversas vantagens, a partir de aspectos ambientais, econômicos e energéticos, para este caso. Do ponto de vista econômico, destaca-se a associação entre as produções de açúcar e etanol, fato que representa ganhos significativos ao setor sucroalcooleiro, devido ao elevado valor do açúcar no mercado externo. A economia decorrente da não aquisição da energia gerada a partir do metano também representa uma das vantagens econômicas. Com relação às vantagens ambientais e energéticas, faz-se referência àquelas inerentes à aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias, também discutidas massivamente neste trabalho. Destaca-se, entretanto, que o melaço caracteriza-se por apresentar concentrações significativas de compostos fenólicos em sua composição, tais como ácidos tânico e húmicos, os quais possuem baixa biodegradabilidade (WILKIE *et al.*, 2000). Desta forma, embora sejam verificados elevados valores de DQO para vinhaças de melaço, em alguns casos a fração orgânica biodegradável pode ser significativamente inferior à fração orgânica inerte, o que pode resultar na superestimação do potencial energético real do efluente.

Tabela 29. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de melaço de cana.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
	Prakash <i>et al.</i> (1998)	Nguyen <i>et al.</i> (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla <i>et al.</i> (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,010	4,202 ^a	1,800
CRE _{CH4} (%)	nc	29,08	55,43	129,39
Produção de etanol	17,830	18,280	28,867	19,400
CRE _{CH4} (%)	13,06	12,74	8,07	12,01
Operações de transporte^b	nd	2,300	nd	0,200
CRE _{CH4} (%)	nc	101,26	nc	1.164,50
Consumo total	17,830	28,590	33,069	21,400
CRE _{CH4} (%)	13,06	8,15	7,04	10,88

^aInclui o consumo energético associado às operações de transporte.

^bEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 2,329 MJ/L_{EtOH} - Referência: DQO da vinhaça = 84,90 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 30. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mosto misto.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EIOH})			
	Prakash <i>et al.</i> (1998)	Nguyen <i>et al.</i> (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla <i>et al.</i> (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,010	4,202 ^a	1,800
CRE _{CH₄} (%)	nc	15,64	29,82	69,61
Produção de etanol	17,830	18,280	28,867	19,400
CRE _{CH₄} (%)	7,03	6,85	4,34	6,46
Operações de transporte^b	nd	2,300	nd	0,200
CRE _{CH₄} (%)	nc	54,48	nc	626,50
Consumo total	17,830	28,590	33,069	21,400
CRE _{CH₄} (%)	7,03	4,38	3,79	5,86

^aInclui o consumo energético associado às operações de transporte.

^bEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 1,253 MJ/L_{EIOH} - Referência: DQO da vinhaça = 45,80 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 31. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada às vinhaças oriundas das usinas US-A, US-B e US-C (matéria-prima: caldo e/ou mosto misto).

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EIOH})			
	Prakash <i>et al.</i> (1998)	Nguyen <i>et al.</i> (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla <i>et al.</i> (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,010	4,202 ^a	1,800
CRE _{CH₄} (%)	(-)	7,85-11,01	14,97-21,00	34,94-49,00
Produção de etanol	17,830	18,280	28,867	19,400
CRE _{CH₄} (%)	3,53-4,95	3,44-4,82	2,18-3,06	3,24-4,55
Operações de transporte^b	nd	2,300	nd	0,200
CRE _{CH₄} (%)	(-)	27,35-38,35	(-)	314,50-441,00
Consumo total	17,830	28,590	33,069	21,400
CRE _{CH₄} (%)	3,53-4,95	2,20-3,08	1,90-2,67	2,94-4,12

^aInclui o consumo energético associado às operações de transporte.

^bEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

nd = Dado não disponível.

(-) = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 0,629 (US-B) - 0,882 (US-A) MJ/L_{EIOH} - Referência: DQO da vinhaça = 22,93 g/L (US-B) - 32,13 g/L (US-A); Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Em termos financeiros, tendo em vista a tarifa de energia para a classe de consumo industrial apresentada anteriormente (254,87 R\$/MWh), os potenciais energéticos calculados para as vinhaças de caldo de cana, melaço e mosto misto representariam, respectivamente, economias de R\$ 0,06, R\$ 0,16 e R\$ 0,09 por litro de etanol produzido. Considerando uma destilaria de escala relativamente grande, com capacidade produtiva de 365.000 m³ de etanol ao ano (DIAS *et al.*, 2011), a economia anual apresentaria valores na faixa de R\$ 21,9 a 58,4 milhões, caracterizando a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça como uma alternativa extremamente atrativa ao setor sucroalcooleiro, tendo em vista as vantagens discutidas no parágrafo anterior. Aplicando-se a mesma análise para as usinas estudadas, a economia (em relação à safra) seria de R\$ 7,8 milhões para a Usina US-A (produção de etanol equivalente a 130.000 m³/safra, a partir do caldo de cana), R\$ 4,95 milhões para a Usina US-B (produção de etanol equivalente a 55.000 m³/safra, a partir de mosto misto) e R\$ 7,6 milhões para Usina US-C (produção de etanol equivalente a 84.200 m³/safra, referente à safra 2011/2012, a partir de mosto misto). No caso da Usina US-C, prevê-se um aumento na produção de etanol para a safra 2014/2015 de aproximadamente 90% (157.983 m³), resultando em uma economia de R\$ 14,2 milhões a partir do emprego do gás metano gerado na digestão anaeróbia da vinhaça.

Destaca-se que no caso dos processos produtivos baseados no emprego da cana-de-açúcar, o potencial energético da digestão anaeróbia tende a complementar o potencial energético decorrente da queima do bagaço, cujo valor corresponde aproximadamente a 21,799 MJ/L_{EtOH} (NGUYEN *et al.*, 2008). Desta forma, considerando os valores de consumo total reportados nos trabalhos de Prakash *et al.* (1998), Nguyen *et al.* (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla *et al.* (2009), a associação da queima do bagaço à aplicação da digestão anaeróbia à vinhaça, mesmo para o menor potencial energético calculado (0,835 MJ/L_{EtOH}, caldo de cana), resultaria em uma capacidade de recuperação média de energia de aproximadamente 95,08%, caracterizando uma cadeia produtiva praticamente autossuficiente do ponto de vista energético. Ressalta-se que neste caso não se incluiu o conteúdo energético do etanol na análise, indicando que o potencial energético dos resíduos gerados no processo produtivo compensa praticamente todo o consumo de energia investido neste. Posteriormente apresentar-se-á um estudo específico a partir da associação dos potenciais energéticos do gás metano e do bagaço na indústria sucroalcooleira brasileira, considerando dados obtidos nos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo *et al.* (2008).

Com relação à CRE_{CH₄} relacionada à produção de etanol a partir do milho e da mandioca, a análise dos dados apresentados nas Tabelas 32 e 33 indica situações semelhantes àquela verificada no caso do emprego do melaço de cana-de-açúcar, ainda com uma ligeira

vantagem para esta, tendo em vista as maiores concentrações de matéria orgânica presentes no melaço. Baseando-se no consumo total da produção, a CRE_{CH_4} nos casos do milho e da mandioca corresponde a $7,52 \pm 1,01\%$ e $11,71 \pm 2,13\%$, respectivamente. Para estas matérias-primas, destaca-se a maior capacidade de recuperação de energia em relação à etapa de produção de etanol das destilarias.

Tabela 32. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de milho.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})		
	Shapouri <i>et al.</i> (2003)	Pimentel e Patzek (2005)	Salla <i>et al.</i> (2010)
Processamento da matéria-prima	6,025	10,340	7,800
CRE_{CH_4} (%)	27,52	16,03	21,26
Produção de etanol	14,355	13,870	11,802
CRE_{CH_4} (%)	11,55	11,95	14,05
Operações de transporte^a	1,075	1,570	0,100
CRE_{CH_4} (%)	154,23	105,61	1.658,00
Consumo total	21,455	25,780	19,702
CRE_{CH_4} (%)	7,73	6,43	8,42

^aEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

Potencial energético do metano: 1,658 MJ/L_{EtOH} - Referência: DQO da vinhaça = 60,25 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 33. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mandioca.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})		
	Dai <i>et al.</i> (2006)	Nguyen <i>et al.</i> (2007a)	Nguyen <i>et al.</i> (2007b)
Processamento da matéria-prima	4,336	3,910	4,240
CRE_{CH_4} (%)	39,35	43,63	40,24
Produção de etanol	11,898	6,690	10,150
CRE_{CH_4} (%)	14,34	25,50	16,81
Operações de transporte^a	0,457	1,460	1,460
CRE_{CH_4} (%)	373,30	116,85	116,85
Consumo total	16,691	12,060	15,850
CRE_{CH_4} (%)	10,22	14,15	10,76

^aEnvolve o transporte da matéria-prima até a usina e/ou a distribuição do etanol.

Potencial energético do metano: 1,706 MJ/L_{EtOH} - Referência: DQO da vinhaça = 62,20 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

A CRE_{CH_4} da vinhaça de milho, em relação ao consumo energético nas destilarias, corresponde a $12,52 \pm 1,34\%$, chegando ao valor de $18,88 \pm 5,86\%$ para a mandioca. Embora tais valores sejam maiores do que aqueles calculados para a indústria de etanol a partir da cana-de-açúcar (superando inclusive os verificados para a vinhaça de melaço), nestes casos não se verifica a possibilidade do incremento na capacidade de recuperação de energia devido à inserção de outros resíduos, como ocorre ao se considerar o potencial energético do bagaço. Deve-se destacar que os valores calculados neste trabalho são significativamente discrepantes se comparados à capacidade de recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia estimada por Khanal (2008), Agler *et al.* (2008) e Cassidy *et al.* (2008), respectivamente iguais a 65, 51 e 60%. Baseando-se nos valores de potencial energético obtidos a partir de Prakash *et al.* (1998) (6,762 MJ/L_{EtOH}), Nguyen *et al.* (2007) (6,700 MJ/L_{EtOH}) e Khanal (2008) (5,789 MJ/L_{EtOH}), provavelmente os valores da capacidade de recuperação de energia estão superestimados devido à eficiência de conversão energética considerada nas estimativas. Conforme apresentado na Tabela 26, p.112, os valores calculados para o potencial energético do metano, considerando uma eficiência de conversão energética de 100%, são semelhantes aos reportados nos trabalhos citados.

As diferenças observadas em relação à capacidade de recuperação de energia também podem decorrer do tipo de volume de controle (isto é, dos processos e operações inerentes à produção de etanol) utilizado ao comparar-se o potencial energético estimado para o gás metano. Além disso, no caso da produção de etanol a partir do milho, destaca-se a possível influência da produção de ração animal, por meio da centrifugação da vinhaça, no balanço de energia. Nas plantas produtoras baseadas na moagem a seco dos grãos de milho (*dry grind process*), a vinhaça resultante da destilação (*whole stillage*) é centrifugada para remoção de sólidos, os quais são posteriormente submetidos à secagem visando à produção do suplemente proteico para alimentação animal conhecido como *distillers dried grains with solubles* (DDGS). Hill *et al.* (2006) sinalizam um incremento de aproximadamente 25% no balanço de energia do etanol a partir da produção de DDGS, considerando a economia de energia devido à menor quantidade de ração animal produzida nos processos tradicionais. Entretanto, a remoção de água da vinhaça para produção dos DDGS requer elevadas quantidades de energia, podendo chegar a um consumo de 2,88 GJ (800 kWh) para cada tonelada de água evaporada (MURPHY; POWER, 2008). Desta forma, do ponto de vista energético, a produção de metano a partir da digestão anaeróbia caracteriza-se como uma alternativa mais atrativa (viável) às usinas, em comparação à produção de DDGS.

A partir dos valores obtidos para o potencial energético do gás metano também pode-se inferir sobre o incremento no balanço de energia²⁹ esperado para o processo produtivo do etanol, a partir da implantação de plantas de tratamento anaeróbio nas usinas (Tabela 34). Considerando o valor de 21,22 MJ/L para o poder calorífico inferior do etanol, estimou-se acréscimos variando na faixa de 3,93 a 10,97% no balanço de energia da cadeia produtiva deste a partir do gás metano gerado na via anaeróbia. Ao comparar-se estes valores com dados reportados na literatura, verifica-se uma considerável diferença na magnitude do incremento no balanço de energia. Na análise energética descrita por Agler *et al.* (2008), o incremento estimado atingiu aproximadamente 35% (de 1,26 para 1,70). No caso de Lee *et al.* (2011), o valor reportado foi ainda mais significativo, com um incremento de 1,26 para 1,80, ou seja, superior a 40% - ambos estudos foram baseados na produção de etanol a partir do milho.

Destaca-se também o incremento no balanço de energia calculado a partir de dados apresentados por Murphy e Power (2008): considerando a substituição da secagem (evaporação) da vinhaça pela aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento desta, o balanço de energia se elevaria de 1,61 para 2,84, ou seja, um aumento de aproximadamente 77%. Neste caso, os estudos foram baseados na produção de etanol a partir do trigo. Novamente explica-se a diferença verificada a partir da comparação dos valores devido à eficiência de conversão energética considerada nas estimativas, lembrando-se que neste trabalho procura-se estabelecer uma abordagem próxima da capacidade real dos sistemas de produção de energia.

Ainda em relação aos dados da Tabela 34, destaca-se que em 50% dos casos apresentados o balanço de energia associado à produção de etanol (desconsiderando-se o tratamento anaeróbio da vinhaça) caracteriza-se como negativo, tendo em vista a obtenção de valores inferiores a 1,00. Tal fato representa um dos principais pontos discutidos em relação à seleção do etanol como fonte alternativa de energia substituta dos combustíveis fósseis, considerando os aspectos necessários para caracterizar a viabilidade da cadeia produtiva de um biocombustível. Nos estudos de Shapouri *et al.* (2003) e Salla *et al.* (2009), entretanto, a inserção do potencial energético do gás metano já seria suficiente para tornar o processo produtivo autossuficiente do ponto de vista energético. Considerando os estudos de Pimentel e Patzek (2005), Nguyen *et al.* (2008) e Khatiwada e Silveira (2009), nem mesmo o potencial energético do gás metano permitiria a obtenção de processos energeticamente autossuficientes, com a ressalva de que nos casos de Nguyen *et al.* (2008) e Khatiwada e Silveira (2009) verifica-se a possibilidade do emprego do bagaço na geração de energia, fato que resulta em ganhos energéticos extremamente significativos.

²⁹ Neste caso, o balanço de energia corresponde à razão entre o conteúdo energético do combustível (acrescido ou não do potencial energético dos resíduos) e o consumo energético decorrente de sua produção.

Tabela 34. Incremento esperado no balanço de energia do processo produtivo do etanol a partir da digestão anaeróbia da vinhaça.

Referência	Consumo energético total (MJ/L _{EIOH})	Balanço de energia ^a	Balanço de energia ^b				
			Cana-de-açúcar			Milho	Mandioca
			Caldo	Melaço	Mosto misto		
Prakash <i>et al.</i> (1998)	17,830	1,190	1,237	1,321	1,260	nc	nc
Nguyen <i>et al.</i> (2008)	28,590	0,742	0,771	0,824	0,786	nc	nc
Khatiwada e Silveira (2009)	33,069	0,642	0,667	0,712	0,680	nc	nc
Salla <i>et al.</i> (2009)	21,400	0,992	1,031	1,100	1,050	nc	nc
Shapouri <i>et al.</i> (2003)	21,455	0,989	nc	nc	nc	1,066	nc
Pimentel e Patzek (2005)	25,780	0,823	nc	nc	nc	0,887	nc
Salla <i>et al.</i> (2010)	19,702	1,077	nc	nc	nc	1,161	nc
Dai <i>et al.</i> (2006)	16,691	1,271	nc	nc	nc	nc	1,374
Nguyen <i>et al.</i> (2007a)	12,060	1,760	nc	nc	nc	nc	1,901
Nguyen <i>et al.</i> (2007b)	15,850	1,339	nc	nc	nc	nc	1,446

Poder calorífico inferior do etanol (PCI_{EIOH}): 21,22 MJ/L.

Incremento médio no balanço de energia: Cana-de-açúcar (caldo) = 3,93%; Cana-de-açúcar (Melaço) = 10,97%; Cana-de-açúcar (Mosto misto) = 5,90%; Milho = 7,81%; Mandioca = 8,04%.

^aBalanço de energia: PCI_{EIOH}/Consumo energético total.

^bBalanço de energia: (PCI_{EIOH} + Potencial energético do metano)/Consumo energético total.

nc Valor não calculado.

Em suma, independentemente da verificação ou não da autossuficiência energética do processo produtivo do etanol, as vantagens do ponto de vista ambiental e econômico aliadas ao incremento (mesmo que pouco expressivo) no balanço de energia associado ao potencial energético do gás metano devem servir de incentivo à instalação de plantas de tratamento anaeróbio nas usinas. Esta conclusão deve balizar, em especial, a produção de etanol no Brasil, uma vez que a quantidade de energia renovável empregada atualmente em grande parte das etapas da cadeia produtiva permite a utilização de pequenas quantidades de combustíveis fósseis, conforme apresentado a seguir.

Por fim, destaca-se que na análise do balanço de energia não foram incluídos gastos referentes à operação das plantas de tratamento anaeróbio, o que tende a resultar em menores valores para a razão entre produção e consumo de energia. Entretanto, conforme observado a partir do estudo dos reatores anaeróbios na seção anterior, nos sistemas operados em escalas maiores verifica-se a geração de energia excedente a partir do gás metano, inclusive em níveis superiores àqueles descritos neste trabalho, tendo em vista o comportamento esperado para a produção volumétrica de metano e para o consumo de energia por volume de reator nos sistemas anaeróbios. Desta forma, o consumo de energia nos sistemas de tratamento operados em escala plena certamente representará uma parcela pouco significativa da quantidade de energia passível de obtenção a partir do gás metano.

5.3.1.1 Balanço de Energia da Produção de Etanol no Brasil

Considerando as limitações associadas ao potencial energético da digestão anaeróbia aplicada a vinhaças de matérias-primas amiláceas, cujo processo produtivo, em geral, não possibilita a associação do conteúdo energético de outros resíduos gerados durante o beneficiamento da matéria-prima, nesta etapa pretende-se evidenciar o caso da produção brasileira de etanol, marcada pelo reaproveitamento do bagaço como fonte alternativa de energia. Para tanto, faz-se uso dos dados reportados nos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo *et al.* (2008), os quais incorporam a energia proveniente de fontes renováveis, tais como a gerada a partir da queima do bagaço, à análise e reportam apenas o consumo de combustíveis fósseis (fontes externas de energia) na etapa de conversão da cana-de-açúcar a etanol, utilizando-se como referência as características do setor sucroenergético brasileiro.

A análise da capacidade de recuperação de energia associada ao gás metano para o caso em questão é apresentada a partir da Tabela 35, de modo a se destacar valores extremamente favoráveis, se comparados àqueles apresentados anteriormente. Novamente considerou-se o potencial energético de vinhaças oriundas do processamento de caldo de

cana, melão e mosto misto, baseando-se na possibilidade de associação das produções de açúcar e etanol.

Tabela 35. Potencial energético da digestão anaeróbia na cadeia produtiva brasileira do etanol.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EiOH})				
	Macedo (1998)		Macedo <i>et al.</i> (2008)		
	Safra (1996/1997)	Safra (2002)	Safra (2005/2006)	Safra (2020)	
Produção da cana-de-açúcar	2,223	2,452	2,437	2,578	
	Vinhaça de caldo	37,56	34,05	34,26	32,39
CRE _{CH4} (%)	Vinhaça de melão	104,77	94,98	95,57	90,34
	Vinhaça de mosto misto	56,37	51,10	51,42	48,60
Produção de etanol	0,540	0,575	0,273	0,261	
	Vinhaça de caldo	154,63	145,22	305,86	319,92
CRE _{CH4} (%)	Vinhaça de melão	431,30	405,04	853,11	892,34
	Vinhaça de mosto misto	232,04	217,91	458,97	480,08
Consumo total	2,763	3,027	2,710	2,839	
	Vinhaça de caldo	30,22	27,59	30,81	29,41
CRE _{CH4} (%)	Vinhaça de melão	84,29	76,94	85,94	82,04
	Vinhaça de mosto misto	45,35	41,39	46,24	44,14

Potencial energético do metano: Caldo de cana = 0,835 MJ/L_{EiOH}; Melão de cana = 2,329 MJ/L_{EiOH}; Mosto misto = 1,253 MJ/L_{EiOH} - Referência: Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Inicialmente verifica-se uma considerável diferença no consumo de energia ao se comparar os valores reportados nos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo *et al.* (2008) e nos trabalhos de Prakash *et al.* (1998), Nguyen *et al.* (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla *et al.* (2009), indicando que grande parte da energia consumida na produção de etanol provém de fontes renováveis. Comparando-se os valores médios do consumo total nos processos, observa-se que apenas 11,24% deste correspondem ao emprego de combustíveis fósseis, o que reforça a ideia de que mesmo para balanços de energia (ligeiramente) desfavoráveis, a

parcela de energia renovável utilizada na produção de etanol a partir da cana, somada ao próprio conteúdo energético deste, torna viável sua produção do ponto de vista energético.

Concentrando a análise nos dados apresentados na Tabela 35, nota-se que o consumo relacionado à etapa de produção da cana-de-açúcar (média de $2,423 \pm 0,15$ MJ/L_{EtOH}) apresenta magnitude semelhante aos valores apresentados por Khatiwada e Silveira (2009) ($4,202$ MJ/L_{EtOH}) e Salla *et al.* (2009) ($1,800$ MJ/L_{EtOH}). Desta forma, para este caso, são verificados valores para a CRE_{CH4} semelhantes aos obtidos anteriormente, variando na faixa de $34,57 \pm 2,17\%$ (média para o caldo de cana) a $96,41 \pm 6,04\%$ (média para o melaço de cana). Considerando que esta etapa inclui gastos referentes à produção e ao transporte de insumos, bem como à operação de máquinas no cultivo da lavoura (baseadas na utilização de derivados do petróleo), a semelhança entre os valores pode ser criteriosamente justificada. Ainda em relação à etapa de produção de cana-de-açúcar, observa-se uma tendência de aumento no consumo de energia ao longo do tempo, estritamente relacionada à previsão de expansão da área de cultivo de cana-de-açúcar nos próximos anos.

Em relação à etapa de produção do etanol nas destilarias, para todos os tipos de matérias-primas estudadas, ou seja, caldo, melaço e mosto misto, o potencial energético da digestão anaeróbia seria capaz de suprir completamente o consumo energético. Comparando-se as safras de 1996/1997-2002 e de 2005/2006-2020, prevê-se uma redução no consumo de energia fóssil de aproximadamente 50% para esta etapa da cadeia produtiva, associada basicamente a melhorias no nível de tecnologia empregada e ao conseqüente aumento na produtividade do processo. Como resultado, pode-se obter capacidades de recuperação de energia variando de 853,11 a 892,34% para o melaço de cana, resultando em uma significativa quantia de energia excedente disponível para comercialização. A situação extremamente favorável do ponto de vista energético neste caso é explicada pela utilização da eletricidade gerada ou a partir da queima de bagaço ou a partir de energia hidrelétrica nos equipamentos instalados nas destilarias, fato que reduz sensivelmente o consumo de combustíveis fósseis.

Em uma última análise, a CRE_{CH4} média referente ao consumo total de combustíveis de origem fóssil na produção de etanol atingiu respectivamente $29,51 \pm 1,40$, $82,30 \pm 3,92$ e $44,28 \pm 2,11\%$ para o emprego de caldo de cana, melaço e mosto misto nos processos produtivos. Comparativamente à CRE_{CH4} associada ao consumo total de energia na produção do etanol ($3,51 \pm 0,97$, $9,78 \pm 2,72$ e $5,26 \pm 1,46\%$, respectivamente para o caldo de cana, melaço e mosto misto), independentemente da origem da fonte energética, ressalta-se a significativa melhora do balanço de energia. Os valores obtidos apresentam magnitude semelhante ao obtido por Granato (2003), cujo estudo indicou a capacidade da energia

produzida a partir da digestão anaeróbia em suprir aproximadamente 63% do total da parcela de energia adquirida da concessionária na usina estudada. Novamente os melhores cenários associados ao uso do melaço como matéria-prima favorecem sua escolha como opção ao reaproveitamento energético da vinhaça.

Ressalta-se novamente que a estimativa da capacidade de recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça depende de inúmeros fatores, os quais tendem a apontar uma larga vantagem do emprego da cana-de-açúcar na produção de etanol, não apenas em relação à produtividade da matéria-prima, mas principalmente quanto à possibilidade do reaproveitamento energético dos resíduos e águas residuárias geradas ao longo da cadeia produtiva. Evidencia-se também a necessidade de estudos adicionais no que se refere ao real potencial energético da digestão anaeróbia na agroindústria brasileira, não somente em relação à produção do etanol, mas também no caso das demais águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, tais como aquelas relacionadas à criação de animais, à indústria alimentícia, dentre outras. Embora a situação energética favorável do Brasil, devido à ampla disponibilidade de energia hidráulica, bem como à ocorrência de experiências malsucedidas na aplicação da digestão anaeróbia (sobretudo no setor sucroalcooleiro) tenda a dificultar os estudos relacionados à aplicação deste processo, a associação de aspectos positivos do ponto de vista ambiental e principalmente econômico ao potencial energético do gás metano devem encorajar novos estudos sobre o tema.

5.3.1.2 Análise Específica para Produções a partir da Cana-de-Açúcar e do Milho

Considerando os estudos detalhados em relação ao consumo energético do processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar e do milho, apresentados respectivamente por Salla *et al.* (2009) e (2010), procurou-se analisar a CRE_{CH_4} baseando-se nos gastos de cada processo e/ou operação específica das etapas do beneficiamento da matéria-prima (p.ex. preparo da área, plantio, aquisição de insumos, etc.) e da produção do etanol (p.ex. tratamento do caldo, fermentação, etc.). Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 36 (produção a partir da cana-de-açúcar) e 37 (produção a partir do milho). Para o caso da cana-de-açúcar, novamente considerou-se os cenários relacionados às vinhaças resultantes do processamento de caldo, melaço e mosto misto.

Baseando-se inicialmente nas etapas relacionadas ao beneficiamento das matérias-primas, verifica-se que os gastos associados à produção/utilização de insumos correspondem ao principal fator limitante do potencial energético da digestão anaeróbia da vinhaça. Particularmente no caso do milho, o cenário energético caracteriza-se como o mais

desfavorável ($CRE_{CH_4} = 27,18\%$), uma vez que para a produção de etanol a partir da cana a CRE_{CH_4} mínima associada à produção de insumos equivale a 92,78% (vinhaça de caldo de cana). Conforme exposto anteriormente, a cultura de milho tende a esgotar o solo de maneira mais severa se comparada à da cana-de-açúcar, fato que justifica a discrepância observada. Com relação às demais etapas específicas do processamento, são verificados cenários autossuficientes do ponto de vista energético, com destaque para o preparo da área/plantio na produção a partir da cana ($CRE_{CH_4} = 1.253,00\%$) e para as operações de transporte no emprego do milho ($CRE_{CH_4} = 1.658,00\%$).

Tabela 36. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça resultante do processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EiOH})	CRE _{CH₄} (%)			
		Vinhaça de caldo	Vinhaça de melação	Vinhaça de mosto misto	
Produção da cana-de-açúcar	Preparo da área	0,100	835,00	2.329,00	1.253,00
	Plantio	0,100	835,00	2.329,00	1.253,00
	Insumos	0,900	92,78	258,78	139,22
	Condução da lavoura	0,300	278,33	776,33	417,67
	Colheita	0,300	278,33	776,33	417,67
	Transporte até a usina	0,200	417,50	1.164,50	626,50
	Depreciação energética	0,100	835,00	2.329,00	1.253,00
Produção do etanol	Desintegração/ moagem	0,700	119,29	332,71	179,00
	Hidrólise/ sacarificação/ tratamento do caldo	13,800	6,05	16,88	9,08
	Fermentação	0,100	835,00	2.329,00	1.253,00
	Destilação	4,700	17,77	49,55	26,66
	Manutenção	0,100	835,00	2.329,00	1.253,00
Consumo total	21,400	3,90	10,88	5,86	

Potencial energético do metano: Caldo de cana = 0,835 MJ/L_{EiOH}; Melação de cana = 2,329 MJ/L_{EiOH}; Mosto misto = 1,253 MJ/L_{EiOH} - Referência: Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Com relação ao consumo energético nas destilarias, a etapa de fermentação não exerce influência significativa sobre a CRE_{CH_4} , representando apenas 0,5% dos gastos totais, tanto para a produção de etanol a partir da cana como para os processos baseados no emprego do milho. Considerando as duas matérias-primas analisadas, os fatores limitantes da CRE_{CH_4} correspondem às etapas de preparo do caldo fermentável e de destilação, nesta ordem. O potencial energético estimado para o gás metano seria capaz de suprir no máximo 16,88% da energia empregada nos processos de adequação da solução de açúcares para a cana-de-açúcar

(melaço) – no caso do milho, o valor equivale a 28,10%, compreendendo uma CRE_{CH_4} ainda pouco satisfatória. Quanto à etapa de destilação, os valores da CRE_{CH_4} seriam equivalentes a 32,51% (milho) e 49,55% (melaço de cana-de-açúcar, representando o melhor cenário). Destaca-se também a situação referente à etapa de desintegração/moagem da matéria-prima, uma vez que, embora sejam reportados valores iguais de consumo, o maior potencial energético da vinhaça de milho (em comparação às vinhaças de caldo e mosto misto) resulta em maiores valores de CRE_{CH_4} – 236,86% (milho) e valores variando na faixa de 119,29 a 179,00% (respectivamente caldo de cana e mosto misto).

Tabela 37. Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça resultante do processo produtivo do etanol a partir do milho.

	Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EiOH})	CRE _{CH₄} (%)
			Vinhaça de milho (<i>thin stillage</i>)
Produção do milho	Preparo da área	0,400	414,50
	Plantio	0,200	829,00
	Insumos	6,100	27,18
	Condução da lavoura	0,700	236,86
	Colheita	0,300	552,67
	Transporte até a usina	0,100	1.658,00
	Depreciação energética	0,100	1.658,00
Produção do etanol	Desintegração/ moagem	0,700	236,86
	Hidrólise/ sacarificação/ tratamento do caldo	5,900	28,10
	Fermentação	0,100	1.658,00
	Destilação	5,100	32,51
	Manutenção	0,002	82.900,00
Consumo total		19,702	8,42

Potencial energético do metano: Milho = 1,658 MJ/L_{EiOH} - Referência: Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Deve-se destacar novamente os resultados verificados para a etapa de tratamento do caldo (ou solução de açúcares) previamente à fermentação. Conforme discutido anteriormente, a literatura apresenta como uma das principais vantagens do emprego de matérias-primas açucaradas na produção de etanol o reduzido consumo energético demandado por processos e operações relacionados à adequação do caldo, devido à pronta disponibilidade de açúcares fermentáveis neste. No caso de matérias-primas amiláceas (e celulósicas), torna-se necessária a quebra das cadeias poliméricas de glicose previamente à fermentação, sendo

esta etapa responsável pelo consumo de elevadas quantidades de energia, representando, em tese, uma das desvantagens destas matérias-primas em relação à cana-de-açúcar. Considerando os estudos específicos de Salla *et al.* (2009) e (2010), o consumo energético na etapa de tratamento do caldo para a cana-de-açúcar mostrou-se aproximadamente 2,5 vezes superior ao consumo associado ao milho. Entretanto, a associação dos potenciais energéticos do bagaço e do gás metano gerado na via anaeróbia tende a compensar este cenário desfavorável, reforçando a viabilidade da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, pelo menos do ponto de vista energético.

5.3.1.3 Análise dos Cenários Energéticos para Cana-de-Açúcar

Por fim, apresenta-se uma compilação dos cenários energéticos estudados para o setor sucroalcooleiro no Brasil, baseando-se nos dados do balanço de energia (Figura 12). Inicialmente destaca-se que no cenário tradicional (Figura 12A), desconsiderando-se a digestão anaeróbia da vinhaça e a queima do bagaço, o balanço de energia obtido a partir da compilação dos dados apresentou-se ligeiramente desfavorável. Desta forma, ressalta-se a importância da inserção do potencial energético dos resíduos gerados no processo, tendo em vista a viabilização da produção de um biocombustível a partir da obtenção da autossuficiência energética na cadeia produtiva. Os valores de consumo de energia utilizados na elaboração da Figura 12 foram obtidos nos trabalhos de Prakash *et al.* (1998), Nguyen *et al.* (2008) e Salla *et al.* (2009).

Levando-se em consideração o potencial do gás metano gerado na via anaeróbia (Figura 12B), verifica-se um ligeiro incremento no balanço de energia da produção do etanol, novamente com destaque para vinhaças resultantes do processamento do melão de cana. Entretanto, o melhor cenário observado refere-se ao reaproveitamento concomitante da vinhaça e do bagaço (Figura 12C), baseando-se na obtenção de pelo menos 90% de energia excedente (balanço de energia variando na faixa de 1,897 a 1,961).

Contudo, os melhores cenários podem ser verificados a partir da Figura 13, a qual apresenta valores para o balanço de energia na indústria sucroalcooleira no Brasil, considerando apenas o consumo de combustíveis fósseis. Os valores obtidos para o balanço de energia ao inserir-se a planta de tratamento anaeróbio na usina (8,138-8,690) indicam ganhos energéticos superiores a 700% dos gastos, sugerindo que as destilarias baseadas no processamento de cana-de-açúcar devem ser transformadas, de uma maneira extremamente eficiente, em biorrefinarias, isto é, destinadas à conversão total da matéria-prima em energia

(etanol de primeira ou segunda geração, metano na via anaeróbica e eletricidade a partir da queima do bagaço).

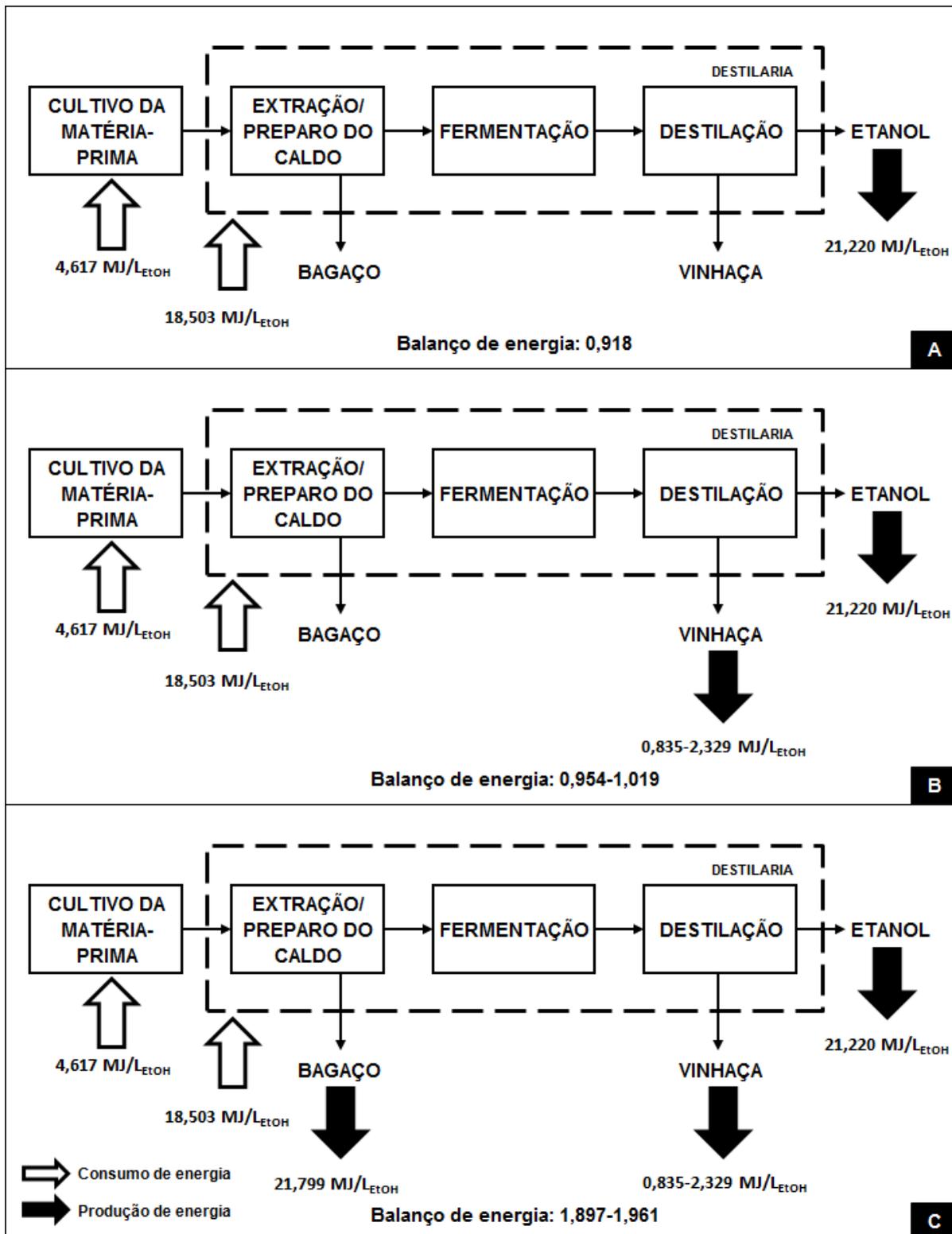


Figura 12. Cenários energéticos para produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (A- Usina sem reaproveitamento dos resíduos; B- Usina com planta de tratamento anaeróbico da vinhaça; C- Usina com planta de tratamento anaeróbico da vinhaça e queima do bagaço).

Segundo Cruz (2011), no Estado de São Paulo, onde aproximadamente 55% das plantas produtoras brasileiras de etanol estão concentradas, apenas oito destilarias (de um total de 165) empregam processos alternativos, tais como a concentração e a digestão anaeróbia, no processamento da vinhaça. Considerando o potencial energético desta, conforme discutido neste texto e destacado na Figura 13, pode-se apontar uma subutilização da vinhaça no Brasil. Embora alguns obstáculos dificultem a implantação de plantas de tratamento anaeróbio nas destilarias, como por exemplo, a baixa oferta interna de geradores de grande escala e o próprio elevado potencial energético do bagaço (CRUZ, 2011), verifica-se a necessidade de maiores investimentos por parte do governo neste setor, o qual está aparentemente acomodado pela viabilidade técnica e econômica da ferti-irrigação.

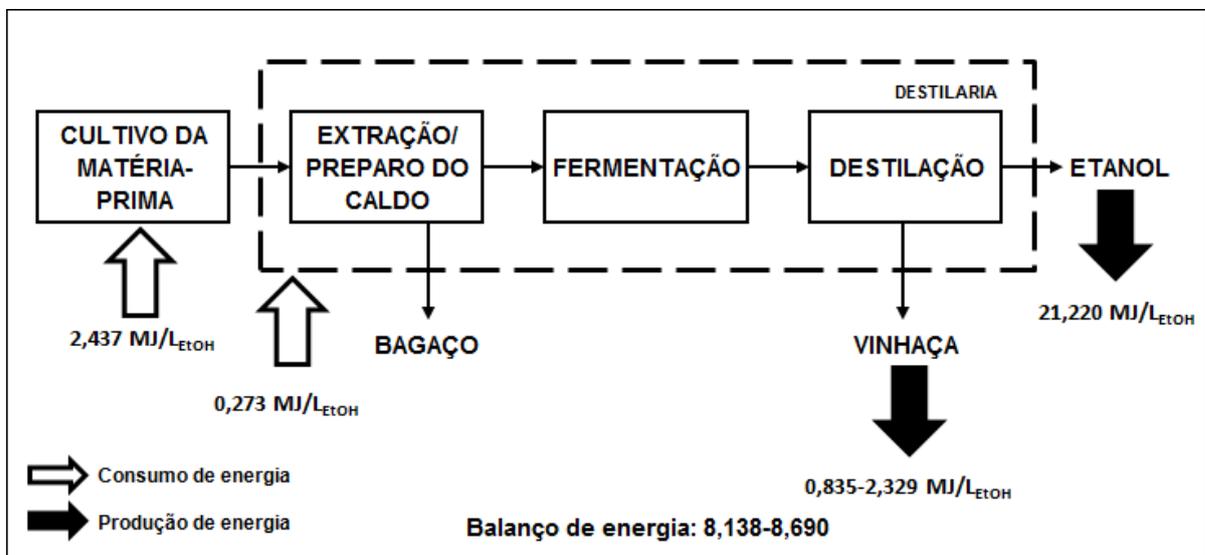


Figura 13. Cenário energético para produção de etanol a partir da cana-de-açúcar considerando apenas o consumo de combustíveis fósseis e tratamento anaeróbio da vinhaça.

O balanço de energia obtido a partir da Figura 13 é condizente com aquele reportado por von Blottnitz e Curran (2007). Neste estudo os autores indicaram um valor de 7,9 para a razão entre o conteúdo energético do etanol (sem considerar o potencial energético do metano) e o consumo de combustíveis fósseis na cadeia produtiva do etanol. A mesma razão calculada para o emprego de outras matérias-primas indica cenários energéticos substancialmente menos favoráveis, embora ainda favoráveis: considerando a produção de etanol norte-americana a partir do milho, a razão corresponde a apenas 1,3. No caso da produção britânica, a partir da beterraba, verifica-se um sensível aumento para a razão (2,0), porém o valor ainda corresponde a apenas 25% daquele observado para o cenário brasileiro.

6. CONCLUSÕES

Tendo em vista as limitações associadas à disponibilidade de água potável, bem como de combustíveis de origem fóssil previstas para as próximas décadas, o reaproveitamento de águas residuárias a partir da aplicação da digestão anaeróbia tende a representar uma alternativa extremamente atrativa ao setor agroindustrial brasileiro, sobretudo à indústria sucroalcooleira, com vistas à associação de aspectos favoráveis tanto do ponto de vista ambiental, como em relação a fatores energéticos e econômicos. A seguir são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir da análise dos resultados obtidos nesta pesquisa:

- i. Baseando-se na análise do potencial poluente/contaminante da vinhaça, inicialmente destaca-se que sua significativa variabilidade composicional, mesmo ao considerar-se processos produtivos baseados no mesmo tipo de matéria-prima, dificulta o estabelecimento de um roteiro único (por meio de manuais, por exemplo) para nortear o reaproveitamento deste efluente. Embora muitas características possam ser consideradas comuns, tais como as elevadas concentrações de matéria orgânica e os baixos valores de pH, é fortemente recomendado que cada usina estabeleça rotinas para a completa caracterização físico-química das correntes de vinhaça geradas nas destilarias, como parte do programa de gerenciamento desta;
- ii. Considerando a presença de metais, a situação descrita no item anterior torna-se mais complexa, uma vez que é possível a identificação de elementos tóxicos, na vinhaça, em concentrações acima dos limites de referência estabelecidas em instruções normativas. Por exemplo, nas amostras analisadas neste trabalho, foram constatados teores de alguns poluentes prioritários (cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco) capazes de desencadear efeitos nocivos à saúde humana. Desta forma, evidencia-se que o reuso agrícola da vinhaça não representa riscos somente à nutrição das plantas e à estrutura física do solo, podendo ser caracterizado como um tema extremamente relevante aos setores relacionados à saúde pública;
- iii. Embora as vinhaças analisadas experimentalmente neste trabalho sejam típicas do setor sucroalcooleiro brasileiro, isto é, seu emprego na ferti-irrigação das lavouras pode ser considerado comum, foram verificados diversos fatores limitantes ao seu reaproveitamento para tais fins, com destaque para os elevados valores de condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais (riscos de salinização); as elevadas concentrações de matéria orgânica (obstrução dos poros dos solos associada à geração de condições anaeróbias e à consequente redução da atividade microbiana); as

elevadas concentrações de nitrato (desencadeamento de doenças graves na população abastecida por mananciais possivelmente contaminados); e, os baixos valores de pH (potencialização de impactos relacionados à presença de metais no meio). Estas constatações, muito embora amplamente reconhecidas por agentes do setor sucroalcooleiro, exigem a adoção de práticas seguras para o reaproveitamento da vinhaça. Além disso, evidencia-se a necessidade da implantação de estudos que demonstrem o real potencial poluente/contaminante da vinhaça, levando em consideração as condições verificadas nas lavouras ferti-irrigadas. Por exemplo, um dos impactos facilmente verificados a partir da ferti-irrigação com vinhaça corresponde ao mau odor proveniente dos canaviais, normalmente identificado nas estradas;

- iv. Com relação ao estudo do potencial energético do gás metano gerado a partir da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça, estimou-se uma capacidade média de recuperação de energia de aproximadamente 7% em relação ao consumo energético total do processo produtivo do etanol. O valor obtido mostrou-se sensivelmente inferior àqueles apresentados em trabalhos que abordam este tema, porém, neste caso, os valores estimados foram baseados em condições reais das plantas industriais de tratamento e produção de energia. Considerando que alguns autores reportam balanços de energia negativos associados à produção de etanol, a partir dos valores de incremento energético calculados neste trabalho foi possível verificar a obtenção da autossuficiência energética para diversos tipos de processos produtivos, baseados no emprego de diferentes tipos de matérias-primas. Tendo em vista que a caracterização da viabilidade da cadeia produtiva de um biocombustível baseia-se, dentre outros fatores, na obtenção de balanços de energia positivos, conclui-se que o incremento no balanço de energia da produção de etanol decorrente do potencial energético do gás metano deve ser caracterizado como um fator de incentivo à instalação de plantas de tratamento anaeróbio nas usinas de álcool. Em relação a aspectos financeiros, a redução dos gastos com a aquisição de energia junto às concessionárias poderia atingir valores superiores a R\$ 20 milhões ao ano, de modo a caracterizar outro aspecto positivo com relação ao emprego da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça e à consequente seleção do etanol como fonte alternativa de energia substituta de combustíveis fósseis;
- v. A análise de cada fase do processo produtivo do etanol permitiu associar maiores consumos energéticos aos processos e operações empregados especificamente na etapa de conversão da matéria-prima a etanol. A energia passível de geração a partir do gás

metano poderia suprir parcelas pouco significativas dos gastos energéticos associados a esta etapa – de aproximadamente 4% (para o caldo de cana) a 18% (para a mandioca), baseando-se em valores médios. Destaca-se o elevado consumo de energia demandado pela etapa de tratamento do caldo previamente à fermentação para o processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar, principalmente ao se considerar as demais matérias-primas estudadas no trabalho (milho e mandioca). A partir das análises, e considerando as características da indústria sucroalcooleira no Brasil, baseada no massivo emprego da cana-de-açúcar, pode-se concluir que o tratamento do caldo representa um dos principais fatores limitantes ao potencial energético do gás metano gerado a partir da digestão anaeróbia da vinhaça. Entretanto, esta dificuldade pode ser facilmente eliminada (ou pelo menos significativamente mitigada) ao considerar-se o potencial energético associado à queima do bagaço nas usinas, caracterizada como um aspecto comum a quase todas as plantas produtoras de etanol brasileiras. A associação dos potenciais energéticos do bagaço e do gás metano permitiria a obtenção de capacidades mínimas de recuperação de energia equivalentes a 90%, tornando o processo produtivo do etanol praticamente autossuficiente sem se considerar o poder calorífico do etanol, ou seja, baseando-se apenas no reaproveitamento energético dos resíduos e águas residuárias geradas nas plantas industriais;

- vi. Considerando apenas o consumo de combustíveis fósseis nas destilarias, verificou-se que o potencial energético do metano seria capaz de gerar aproximadamente oito vezes a quantidade de energia consumida no processo produtivo do etanol. Na associação da queima do bagaço à digestão anaeróbia da vinhaça, os ganhos energéticos chegariam a 700% dos gastos. Tais resultados demonstram que o consumo de combustíveis fósseis nas destilarias pode ser cessado a partir do reaproveitamento energético dos resíduos, indicando inclusive a obtenção de quantidades de energia excedente disponível para a comercialização;
- vii. O potencial energético da digestão anaeróbia também foi analisado a partir do estudo de reatores utilizados no tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura, em diferentes escalas de operação. Para os reatores operados em escala de bancada, a capacidade de recuperação de energia do gás metano seria inferior a 1% em todos os casos, basicamente devido ao elevado consumo energético associado ao controlador de temperatura utilizado nos sistemas estudados. Desta forma, enfatiza-se que a operação de reatores anaeróbios sob condições termofílicas limita substancialmente o potencial energético do metano – deve-se ressaltar que esta

conclusão baseia-se unicamente em critérios energéticos, ou seja, não se levou em consideração parâmetros como a capacidade de remoção de matéria orgânica ou a estabilidade operacional nos sistemas. No caso dos reatores operados em escala piloto/plena, dependendo das condições consideradas na análise, a capacidade média de recuperação de energia atingiria valores na faixa de 77,30 a 1.532,38%, indicando um significativo potencial energético da digestão anaeróbia aplicada ao tratamento das águas residuárias de interesse;

- viii. Independentemente do tipo de água residuária tratada, a comparação entre reatores operados em escala de bancada e escala piloto/plena indica que o consumo energético dos equipamentos usados no sistema de tratamento, assim como a configuração deste, caracteriza-se como um fator determinante para a obtenção de balanços de energia favoráveis. Para reatores operados em escalas menores, embora normalmente sejam verificadas elevadas eficiências de tratamento, o elevado consumo energético por volume de reator dos equipamentos utilizados tende a tornar os sistemas extremamente deficitários em relação ao balanço de energia. Tais constatações refletem na verificação de diferenças entre o comportamento da produção volumétrica de metano nos reatores e do consumo volumétrico de energia ao se escalonar os sistemas de tratamento. Enquanto que a produção de metano por unidade de volume se mantém aproximadamente constante (tendendo inclusive a um sensível aumento), o consumo tende a apresentar um significativo declínio nas escalas maiores. A partir desta verificação provou-se que o aumento da capacidade volumétrica dos sistemas de tratamento em escala piloto/plena não pode ser considerado como o único fator relacionado à obtenção de balanços energéticos favoráveis nestes;
- ix. Analisando-se cada tipo de água residuária estudada neste trabalho, verificou-se que a vinhaça tende a apresentar o maior potencial energético, aproximadamente duas vezes superior ao das águas residuárias de suinocultura e três vezes superior ao das águas residuárias de cervejaria. Tal fato, associado às demais vantagens energéticas e econômicas apresentadas neste estudo, bem como às previsões de crescimento associadas à produção de etanol, em escala global, nas próximas décadas, caracteriza um significativo potencial de aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça, tendo em vista a possibilidade de se associar a adequação ambiental e o reaproveitamento de volumes cada vez mais significativos desta água residuária; e,
- x. A partir deste estudo pode-se identificar inúmeros fatores que influenciam de maneira significativa o potencial energético do gás metano gerado na via anaeróbia, sobretudo aqueles referentes à conversão da matéria orgânica no processo. Desta forma, para um

melhor aproveitamento deste potencial, verifica-se a necessidade de aplicação de estudos em plantas de tratamento de escala plena, que possibilitem a quantificação direta das parcelas de energia recuperada a partir da operação dos reatores. Considerando os resultados apresentados em estudos do exterior, que em geral indicam cenários energéticos extremamente favoráveis se comparados àqueles obtidos neste estudo, mesmo sem a complementação do potencial energético de outros resíduos, a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias certamente tende a resultar em expressivos ganhos energéticos, ambientais e econômicos na agroindústria brasileira. Particularmente no setor sucroalcooleiro, tendo em vista as previsões de crescimento associadas à produção de etanol nas próximas décadas, o processo de tratamento anaeróbio pode ser classificado como uma eficiente alternativa ao gerenciamento da vinhaça, ao permitir o adequado reaproveitamento de volumes cada vez mais significativos desta água residuária.

Tendo em vista os resultados obtidos, são apresentadas as respostas às hipóteses inicialmente formuladas nas etapas iniciais da pesquisa:

- i. **A vinhaça gerada a partir do processamento da cana-de-açúcar caracteriza-se como uma potencial fonte de contaminação aos recursos hídricos e ao solo devido à presença de metais, incluindo metais tóxicos, em teores elevados, na sua composição:** embora seja verificada uma considerável variabilidade composicional na vinhaça, alguns dos resultados obtidos indicaram teores elevados de metais classificados como poluentes prioritários nas amostras. Embora não tenha sido verificado um padrão com relação à concentração dos elementos, pode-se concluir que esta hipótese foi plenamente atendida; e,
- ii. **A aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça na indústria sucroalcooleira a partir da cana-de-açúcar possibilita a obtenção de um incremento significativo no balanço de energia do processo produtivo do etanol, superior a pelo menos 20% do consumo total, capaz de suprir parcelas significativas da demanda de energia associada aos processos e operações desenvolvidos nas usinas:** o incremento calculado para o balanço de energia da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, considerando o tratamento anaeróbio da vinhaça, atingiu valores na faixa de 3,93 a 10,97%. Embora tais valores sejam inferiores àquele inicialmente estabelecido para comparação, o potencial energético estimado para o gás metano mostrou-se capaz de suprir parcelas significativas do

consumo energético relacionado a etapas específicas da produção de etanol, contribuindo para a obtenção da autossuficiência energética em alguns casos, sobretudo ao considerar-se apenas o consumo de combustíveis fósseis nas destilarias. Desta forma, mesmo para as limitações associadas ao potencial energético do metano em relação ao consumo total, pode-se concluir que esta hipótese foi parcialmente atendida. Novamente reitera-se que neste trabalho foram adotadas condições reais em relação às eficiências dos sistemas de tratamento e de produção de energia, fato que permite associar os resultados a cenários passíveis de verificação em plantas industriais operadas em escala plena.

Uma última constatação indica que a aplicabilidade da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça na indústria de etanol a partir da cana-de-açúcar contribui para caracterizar esta como a matéria-prima mais apropriada para produção de etanol, baseando-se nas seguintes vantagens: [i] maior produtividade agrícola em comparação às demais matérias-primas; [ii] menor necessidade de suplementação mineral em comparação ao milho; [iii] possibilidade de associar as produções de açúcar e etanol, resultando em ganhos econômicos; e, [iv] possibilidade de obter sistemas energeticamente autossuficientes apenas com o reaproveitamento de resíduos e águas residuárias, resultando em benefícios ambientais, energéticos e econômicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13736*: água – determinação da alcalinidade – métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro, 1996.

_____. *NBR 13796*: água – determinação de nitrogênio orgânico, Kjeldahl e total – métodos macro e semimicro Kjeldahl. Rio de Janeiro, 1997.

ACHARYA, B.K.; MOHANA, S.; MADAMWAR, D. Anaerobic treatment of distillery spent wash – a study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4621-4626. 2008.

AGARWAL, R.; LATA, S.; GUPTA, M.; SINGH, P. Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: a review. *Journal of Environmental Biology*, v. 31, p. 521-528. 2010.

AGLER, M.T.; AYDINKAYA, Z.; CUMMINGS, T.A.; BEARS, A.R.; ANGENENT, L.T. Anaerobic digestion of brewery primary sludge to enhance bioenergy generation: a comparison between low- and high-rate solids treatment and different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5842-5851. 2010.

_____.; GARCIA, M.L.; LEE, E.S.; SCHLICHER, M.; ANGENENT, L.T. Thermophilic anaerobic digestion to increase the net energy balance of corn grain ethanol. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 17, p. 6723-6729. 2008.

AHN, Y.H.; MIN, K.S.; SPEECE, R.E. Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater. *Water Research*, v. 35, n. 18, p. 4267-4276. 2001.

ALKAN-OZKAYNAK, A.; KARTHIKEYAN, K.G. Anaerobic digestion of thin stillage for energy recovery and water reuse in corn-ethanol plants. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 9891-9896. 2011.

ALVARADO-LASSMAN, A.; RUSTRIÁN, E.; GARCÍA-ALVARADO, M.A.; RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, G.C.; HOUBRON, E. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3009-3015. 2008.

ALVES, M.E. *Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos paulistas*. 2002. 154 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

AMEND, J. P.; SHOCK, E.L. Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 25, n. 2, p. 175-243. 2001.

ANAMI, M.H.; SAMPAIO, S.C.; SUSZEK, M.; GOMES, S.D.; QUEIROZ, M.M.F. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária de suinocultura em colunas de solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 1, p. 75-80. 2008.

ANDRADE JÚNIOR, A.S.; SILVA, E.F.F; BASTOS, E.A.; MELO, F.B.; LEAL, C.M. Uso e qualidade da água subterrânea para irrigação no Semi-Árido piauiense. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 4, p. 873-880. 2006.

ANDREOLI, C.V.; von SPERLING, M.; FERNANDES, F. *Lodo de esgotos: tratamento e disposição final*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), 2001. 484 p. (v.6, Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Tarifas médias por classe de consumo/ região (R\$/MWh)*: setembro de 2011. 2011. Disponível em: <http://rad.aneel.gov.br/reportserverSAD?%2fSAD_REPORTS%2fSAMP_TarifaMedCConsumoRegiao&rs:Command=Render>. Acesso em: 01 jan. 2012.

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 38, p. 560-564. 1993.

ANGENENT, L.T.; KARIM, K.; AL-DAHMAN, M.H.; WRENN, B.A.; DOMÍGUEZ-ESPINOSA, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, v. 22, n. 9, p. 477-485. 2004.

_____.; SUNG, S.; RASKIN, L. Methanogenic population dynamics during startup of a full-scale anaerobic sequencing batch reactor treating swine waste. *Water Research*, v. 36, p. 4648-4654. 2002.

ANNACHHATRE, A.P. Anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Resources, Conservation and Recycling*, v.16, p. 161-166. 1996.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st. Edition. Washington D.C., 2005. 1600 p.

- ARIENZO, M.; CHRISTEN, E.W.; QUAYLE, W.; KUMAR, A. A review of the fate of potassium in the soil-plant system after land application of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 415-422. 2009.
- ARTURO, M.P.; ROBERTO, B.M.; KUPPUSAMY, I. Floculação-coagulação como pos tratamento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25., 1996, Cidade do México. *Proceedings...* Cidade do México, México, 1996.
- ATHANASOPOULOS, N. Anaerobic treatment of beet molasses alcoholic fermentation wastewater in a downflow filter. *Resources and Conservation*, v. 17, p. 147-150. 1987.
- BARBER, W.P.; STUCKEY, D.C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1559-1578. 1999.
- BARBOSA, C.F. *Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica-RJ*. 2005. 82 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- BATALHA, B.H.L.; PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade de água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. 1. ed. São Paulo: CETESB, 1993. 198 p.
- BAUMGARTNER, D.; SAMPAIO, S.C.; SILVA, T.R.; TEO, C.R.P.A.; GOMES, B.M. Alfaca irrigada com águas residuárias de atividades agroindustriais. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 27, n. 4, p. 697-705. 2005.
- 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.
- BISWAS, A.K.; MOHANTY, M.; HATI, K.M.; MISRA, A.K. Distillery effluents effect on soil organic carbon and aggregate stability of a vertisol in India. *Soil & Tillage Research*, v. 104, p. 241-246. 2009.
- BLOOR, J.C.; ANDERSON, G.K.; WILLEY, A.R. High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor. *Water Research*, v. 29, n. 5, p. 1217-1223. 1995.
- 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*. 1 ed. Rio de Janeiro, 2008. 316 p.

BOCHER, B.T.; AGLER, M.T.; GARCIA, M.L.; BEERS, A.R.; ANGENENT, L.T. Anaerobic digestion of secondary residuals from an anaerobic bioreactor at a brewery to enhance bioenergy generation. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 35, p. 321-329. 2008.

BOEK, E.S.; COVENEY, P.V.; SKIPPER, N.T. Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K- smectites: understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 50, p. 12608-12617. 2005.

BOOPATHY, R.; TILCHE, A. Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 785-790. 1991.

BORIES, A.; RAYNAL, J.; BAZILE, F. Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biological Wastes*, v. 23, p. 251-267. 1988.

BORTONE, G. Integrated anaerobic/aerobic biological treatment for intensive swine production. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5424-5430. 2009.

BORZACCONI, L.; LÓPEZ, I.; VIÑAS, M. Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America. *Water Science and Technology*, v. 32, n. 12, p. 105-111. 1995.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável*. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRANDÃO, V.S.; MATOS, A.T.; MARTINEZ, M.A.; FONTES, M.P.P. Tratamento de águas residuárias da suinocultura utilizando-se filtros orgânicos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 4, n. 3, p. 327-333. 2000.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

_____. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, n. 59, 25 mar. 2004. seção I, p. 266-270.

_____. MINTER – MINISTÉRIO DO INTERIOR. Portaria/GM n. 323, de 29 de novembro de 1978.

_____. MINTER – MINISTÉRIO DO INTERIOR. Portaria n. 158, de 03 de novembro de 1980.

CALLANDER, I.J.; CLARK, T.A.; McFARLANE, P.N. Anaerobic digestion of stillage from a pilot scale wood-to-ethanol process: II. Laboratory-scale digestion studies. *Environmental Technology Letters*, v. 7, p. 397-412. 1986.

____.; ____.; _____. Anaerobic digestion of wood ethanol stillage using upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 30, p. 896-908. 1987.

CAMARGO, J.A.; PEREIRA, N.; CABELLO, P.R.; TERAN, F.J.C. Viabilidade da aplicação do método respirométrico de Bartha para a análise da atividade microbiana de solos sob aplicação de vinhaça. *Engenharia Ambiental*, v. 6, n. 2, p. 264-271. 2009.

CASSIDY, D.P.; HIRL, P.J.; BELIA, E. Methane production from ethanol co-products in anaerobic SBRs. *Water Science and Technology*, v. 58, p. 789-793. 2008.

CASTRO-GONZÁLES, A.; ENRÍQUEZ-POY, M.; de BAZÚA, C.D. Design, construction and starting-up of an anaerobic reactor for the stabilisation, handling, and disposal of excess biological sludge generated in a wastewater treatment plant. *Anaerobe*, v. 7, p. 143-149, 2001.

CERVI, R.G.; ESPERANCINI, M.S.T.; BUENO, O.C. Viabilidade econômica da utilização do biogás produzido em granja suinícola para geração de energia elétrica. *Engenharia Agrícola*, v. 30, n. 5, p. 831-844. 2010.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Norma P4.231: Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. São Paulo, 2006.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. *Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil*. Brasília, DF, 2009. 537 p.

CHAN, Y.J.; CHONG, M.F.; LAW, C.L.; HASSELL, D.G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 1-18. 2009.

CHANDRA, R.; SINGH, H. Chemical decolorization of anaerobically treated distillery effluent. *Indian Journal of Environmental Protection*, v. 19, n. 11, p. 833-837. 1999.

_____.; YADAV, S.; BHARAGAVA, R.N.; MURTHY, R.C. 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. 1016-1024. 2008.

CHAVES, A.P.; OBA, C.A.I. *Coletânea fertilizantes VI: críticas ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 25 p. (Série Estudos e Documentos, 63).

CHERNICHARO, C.A. *Reatores anaeróbios*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG, 2007. 380 p. (v.5, Princípios do tratamento biológico de águas residuárias).

CHO, Y.K. Performance of a two-stage methane digester for alcohol stillage derived from sugarcane molasses. *Biotechnology Letters*, v. 5, n. 8, p. 555-560. 1983.

_____.; KENT, C.A.; KRZYWONOS, M.; GARNCAREK, Z.; GARNCAREK, B.; MIŚKIEWICZ, T. Biodegradation of potato slops from a rural distillery by thermophilic aerobic bacteria. *Bioresource Technology*, v. 85, p. 57-61. 2002.

_____.; KRZYWONOS, M.; MIŚKIEWICZ, T. Aerobic biodegradation of potato slops under moderate thermophilic conditions: effect of pollution load. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 679-685. 2006.

COPERSUCAR – COOPERATIVA CENTRAL DOS PRODUTORES DE AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Aproveitamento da vinhaça: viabilidade técnico-econômica*. 2 ed. Piracicaba, 1979.

COSTA, A.C.S.; ALMEIDA, V.C.A.; LENZI, E.; NOZAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 548-552. 2002.

COSTA, F.J.C.B.; ROCHA, B.B.M.; VIANA, C.E.; TOLEDO, A.C. Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, v. 18, n. 12, p. 135-141. 1986.

CRONIN, C.; LO, K.V. Anaerobic treatment of brewery wastewater using UASB reactors seeded with activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 64, p. 33-38. 1998.

CRUZ, L.F.L.S. *Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do Estado de São Paulo*. 2011. 136 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CRUZ, J.I.; PORTUGAL, R.S.; LUCENDO, M.C.H.; ELIS, V.R.; FACHIN, S.J.S.; USTRA, A.T.; BORGES, W.R. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 26, n. 4, p. 481-492. 2008.

CRUZ, P.J.; CARVALHO, F.I.F.; CAETANO, V.R.; SILVA, S.A.; KUREK, A.J.; MARCHIORO, V.S.; LORENCETTI, C. Efeito do acamamento induzido em trigo. *Revista Brasileira de Agrociência*, v. 6, n. 2, p. 112-114. 2000.

DAI, D.; HU, Z.; PU, G.; LI, H.; WANG, C. Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China. *Energy Conservation and Management*, v. 47, p. 1686-1699. 2006.

DAVIS, M.L.; CORNWELL, D.A. *Introduction to environmental engineering*. 3rd. edition. McGraw-Hill, 1998. 919p. (McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering).

de BAZÚA, C.D.; CABRERO, M.A.; POGGI, H.M. Vinasses biological treatment by anaerobic and aerobic processes: laboratory and pilot-plant tests. *Bioresource Technology*, v. 35, p. 87-93. 1991.

DIAS, M.O.S.; CUNHA, M.P.; JESUS, C.D.F.; ROCHA, G.J.M.; PRADELLA, J.G.C.; ROSSELL, C.E.V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8964-8971. 2011.

DRIESSEN, W.; VEREIJKEN, T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. In: THE INSTITUTE AND GUILD OF BREWING CONVENTION, 2003, Livingstone, Zambia.

_____.; 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.

DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. Reatores anaeróbios operados em batelada sequencial, seguidos de lagoas de polimento, para o tratamento de águas residuárias de suinocultura, parte I: produção de metano e remoção de DQO e de sólidos suspensos. *Engenharia Agrícola*, v. 29, n. 1, p. 122-134. 2009.

_____.; _____. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguidos de filtro biológico percolador. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 1, p. 91-100. 2011.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanço energético nacional 2010: ano base 2009*. Rio de Janeiro, 2010. 276 p.

ESKICIOGLU, C.; KENNEDY, K.J.; MARIN, J.; STREHLER, B. Anaerobic digestion of whole stillage from dry-grind corn ethanol plant under mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 1079-1086. 2011.

ESPINOSA, A.; ROSAS, L.; ILANGOVAN, K.; NOYOLA, A. 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. 1995.

FERREIRA, L.F.R.; AGUIAR, M.M.; MESSIAS, T.G.; POMPEU, G.B.; LOPEZ, A.M.Q.; SILVA, D.P.; MONTERO, R.T. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, p. 132-137. 2011.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 463-471. 2006.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418. 2011.

FUESS, L.T. *Avaliação da auto-suficiência energética em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de resíduos da indústria de produção do etanol*. 2010. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.

GALBIATTI, J.A.; CAMELO, A.D.; SILVA, F.G., GERARDI, E.A.B.; CHICONATO, D.A. Estudo qualiquantitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo batelada. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 432-437. 2010.

GARCIA, M.L.; ANGENENT, L.T. Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. *Water Research*, v. 43, p. 2373-2382. 2009.

GARCIA-CALDERON, D.; BUFFIERE, P.; MOLETTA, R.; ELMALEH, S. Anaerobic digestion of wine distillery wastewater in down-flow fluidized bed. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3593-3600. 1998.

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 Biochemistry*, v. 37, p. 857-862. 2002.

GOOD, P.; MOUDRY, R.; FLURI, P. Use of fixed film and CSTR reactor for anaerobic treatment of stillage of wood hydrolysate. *Biotechnology Letters*, v. 4, n. 9, p. 595-600. 1982.

GOYAL, S.K.; SETH, R.; HANDA, B.K. Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 239-244. 1996.

GRANATO, E.F. *Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça*. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2003.

GUJER, W.; ZEHNDER, A.J.B. Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, v. 15, p. 127-167. 1983.

GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S.; AURELIANO, J. Sugar cane industry as a source of water pollution – case study on the situation in Ipojuca river, Pernambuco, Brazil. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 180, p. 261-269. 2007.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A.-C.; JAYADEVAN, J. Anaerobic digestion of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 55, p. 215-221. 1996.

HASHEMIAN, S.J.; TORKIAN, A.; HAKIMJAVADI, M.; AZIMI, E. Anaerobic degradation of molasses stillage in a pilot UASB reactor, *Scientia Iranica*, v. 12, n. 3, p. 255-261. 2005.

HATI, K.M.; BISWAS, A.K.; BANDYOPADHYAY, K.K.; MISRA, A.K. Soil properties and crop yields on a vertisol in India with application of distillery effluent. *Soil & Tillage Research*, v. 92, p. 60-68. 2007.

HEYWOOD, J.B. *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill, 1988. 930 p. (McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering).

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 103, p. 11206-11210. 2006.

HUIGE, N.J. Brewery by-products and effluents. In: PRIEST, F.G.; STEWART, G.G. (eds.). *Handbook of brewing*. 2nd. edition. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 655-713.

HUTNAN, M.; HORNAK, M.; BODIK, I.; HLAVACKA, V. Anaerobic treatment of wheat stillage. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 17, n. 3, p. 233-241. 2003.

INANC, B.; CINER, F.; OZTURK, I. Colour removal from fermentation industry effluents. *Water Science and Technology*, v. 40, p. 331-338. 1999.

INCE, B.K.; INCE, O.; ANDERSON, G.K.; ARAYICI, S. Assessment of biogas use as an energy source from anaerobic digestion of brewery wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 126, p. 239-251. 2001.

IRYODA, K.I. *Estudo da influência da caulinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo*. 2008. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

JAIN, N.; BHATIA, A.; KAUSHIK, R.; KUMAR, S.; JOSHI, H.C.; PATHAK, H. Impact of post-methanation distillery effluent irrigation on groundwater quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 110, n.1-3, p. 243-255. 2005.

JENKINS, J.W.; SWEETEN, J.M.; REDDELL, D.L. Land application of thin stillage from a grain sorghum feedstock. *Biomass*, v. 14, p. 245-267. 1987.

JHUNG, J.K.; CHOI, E. A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation. *Water Research*, v. 29, n. 1, p. 271-277. 1995.

JIMÉNEZ, A.M.; BORJA, R.; MARTÍN, A. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1275-1284. 2003.

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.

KARHADKAR, P.P.; HANDA, B.K.; KHANNA, P. Pilot-scale distillery spentwash biomethanation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 6, p. 1029-1045. 1990.

KAUSHIK, A.; NISHA, R.; JAGJEETA, K.; KAUSHIK, C.P. Impact of long and short term irrigation of a sodic soil with distillery effluent in combination with bioamendments. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1860-1866. 2005.

KENNEDY, K.J.; DROSTE, R.L. Anaerobic fixed-film reactors treating carbohydrate wastewater. *Water Research*, v. 20, n. 6, p. 685-695. 1986.

KHANAL, S.K. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications*. 1st. edition. New Delhi, India: Blackwell Publishing, 2008. 301 p.

KHATIWADA, D.; SILVEIRA, S. Net energy balance of molasses based ethanol: the case of Nepal. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2515-2524. 2009.

KOSTER, I.W.; KOOMEN, E. Ammonia inhibition of the maximum growth rate (μ_m) of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 28, p. 500-505. 1988.

_____.; LETTINGA, G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. *Agricultural Wastes*, v. 9, p. 205-216. 1984.

_____.; _____. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, v. 25, p. 51-59. 1988.

KRZYWONOS, M. Decolorization of sugar beet distillery effluent using mixed cultures of bacteria of the genus *Bacillus*. *African Journal of Biotechnology*, v. 11, n. 14, p. 3464-3475. 2012.

_____.; CIBIS, E.; LASIK, M.; NOWAK, J. MIŚKIEWICZ, T. Thermo- and mesophilic aerobic batch biodegradation of high-strength distillery wastewater (potato stillage) – utilisation of main carbon sources. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2507-2514. 2009.

_____.; _____.; RYZNAR-LUTY, A.; MIŚKIEWICZ, T.; BOROWIAK, D. Aerobic biodegradation of wheat stillage (distillery wastewater) at an elevated temperature – effect of solids separation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 49, n. 1, p. 1-6. 2010.

KUMAR, G.S.; GUPTA, S.K.; SINGH, G. Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Research*, v. 41, p. 721-730. 2007.

LAPA, K.R. *Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada em pedra pome para tratamento de esgoto sanitário*. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

LEAL, K.; CHACIN, E.; BEHLING, E.; GUTIEREZ, E.; FERNANDEZ, N.; FORSTER, C.F. A mesophilic digestion of brewery wastewater in an unheated anaerobic filter. *Bioresource Technology*, v. 65, p. 51-55. 1998.

LEE, P.H.; BAE, J.; KIM, J.; CHEN, W.H. Mesophilic anaerobic digestion of corn thin stillage: a technical and energetic assessment of the corn-to-ethanol industry integrated with anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 12, p. 1514-1520. 2011.

LEITÃO, R.C.; van HAANDEL, A.C.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1105-1118. 2006.

LEPSCH, I.F. *19 lições de pedologia*. 1 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011. 456 p.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, v. 19, n. 9, p. 363-370. 2001.

LIU, Z.L.; SAHA, B.C.; SLININGER, P.J. Lignocellulosic biomass conversion to ethanol by *Saccharomyces*. In: WALL, J.D.; HARWOOD, C.S.; DEMAIN, A. (eds.). *Bioenergy*. Washington D.C.: ASM Press, 2008. p. 17-36.

LO, K.V.; LIAO, P.H.; GAO, Y.C. Anaerobic treatment of swine wastewater using hybrid UASB reactors. *Bioresource Technology*, v. 47, p. 153-157. 1994.

LOMAS, J.M.; URBANO, C.; CAMARERO, L.M. Evaluation of a pilot scale downflow stationary fixed film anaerobic reactor treating piggery slurry in the mesophilic range. *Biomass and Bioenergy*, v. 17, p. 49-58. 1999.

LU, Y.; LAI, Q.; ZHANG, C.; ZHAO, H. MA, K. ZHAO, X. CHEN, H. LIU, D. XING, X.H. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 12, p. 2889-2895. 2009.

LUO, G.; XIE, L. ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 107, n. 6, p. 641-645. 2009.

_____.; _____.; _____.; ANGELIDAKI, I. Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8700-8706. 2011.

_____.; _____.; ZOU, Z.; WANG, W.; ZHOU, Q.; SHIM, H. Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11733-11737. 2010.

LUTOSLAWSKI, K.; RYZNAR-LUTY, A.; CIBIS, E.; KRZYWONOS, M.; MIŚKIEWICZ, T. Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of micro organisms: effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 11, p. 1823-1830. 2011.

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

MACEDO, I.C. Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996). *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 1, p. 77-81. 1998.

_____.; SEABRA, J.E.A.; SILVA, J.E.A.R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 582-595. 2008.

MAGALHÃES, E.A.; SOUZA, S.N.M.; AFONSO, A.D.L.; RICIERI, R.P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 26, n. 1, p. 11-19. 2004.

MARIANO, A.P. *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MARQUES, F.A. A escalada do etanol: articulação dos pesquisadores paulistas ajuda a multiplicar o uso da bioenergia. *Pesquisa FAPESP*, São Paulo, n. 191, p. 40-43, jan. 2012.

MASSÉ, D.I.; MASSE, L.; CROTEAU, F. The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure. *Bioresource Technology*, v. 89, p. 57-62. 2003.

MASTERS, G.M. *Introduction to environmental engineering and science*. 2nd. edition. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996.

McCARTY, P. L.; SMITH, D.P. Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 20, n. 12, p. 1200-1206. 1986.

MENEZES, T.J.B. *Etanol: o combustível do Brasil*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 233 p.

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th. Edition. New York: McGraw-Hill, Inc., 2003. 1819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).

MIGO, V.P.; MATSUMARA, M. ROSARIO, E.J.D.; KATAOKA, H. Decolorization of molasses wastewater using an inorganic flocculant. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 75, n. 6, p. 438-442. 1993.

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.

MORAIS, E.B. *Indicadores microbiológicos, metais e índice de qualidade da água (IQA) associados ao uso e ocupação da terra para avaliação da qualidade ambiental da microbacia do Rio Cabeça, na bacia do Rio Corumbataí, SP*. 2010. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, 2010.

MORRIS, G.G.; BURGESS, S. Experience with the Anodek Process. *Water Pollution Control*, v. 83, n. 4, p. 514-519. 1984.

MURPHY, J.D.; POWER, N.M. How can we improve the energy balance of ethanol production from wheat? *Fuel*, v. 87, p. 1799-1806. 2008.

NDEGWA, P.M.; HAMILTON, D.W.; LALMAN, J.A.; CUMBA, H.J. Optimization of anaerobic sequencing batch reactors treating dilute swine slurries. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 48, n. 4, p. 1575-1583. 2005.

NDON; U.J.; DAGUE, R.R. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2455-2466. 1997.

NG, W.J.; CHIN, K.K. Treatment of piggery wastewater by expanded-bed anaerobic filters. *Biological Wastes*, v. 26, p. 215-228. 1988.

NGUYEN, T.L.T.; GHEEWALA, S.H.; GARIVAIT, S. Energy balance and GHG-abatement cost of cassava utilization for fuel ethanol in Thailand. *Energy Policy*, v. 35, p. 4585-4596. 2007a.

_____.; _____.; _____. Full chain energy analysis of fuel ethanol from cassava in Thailand. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 11, p. 4135-4142. 2007b.

_____.; _____.; _____. Full chain energy analysis of fuel ethanol from cane molasses in Thailand. *Applied Energy*, v. 85, p. 722-734. 2008.

NI, J.Q.; NAVEAU, H.; NYNS, E.J. Biogas: exploitation of a renewable energy in Latin America. *Renewable Energy*, v. 3, n. 6/7, p. 763-779. 1993.

NICHOLS, N.N.; MONCEAUX, D.A.; DIEN, B.S.; BOTHAST, R.J. Production of ethanol from corn and sugarcane. In: WALL, J.D.; HARWOOD, C.S.; DEMAIN, A. (eds.). *Bioenergy*. Washington D.C.: ASM Press, 2008. p. 3-15.

NIKOLAEVA, S.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; WEILAND, P.; MILÁN, Z. Treatment of piggery waste by anaerobic fixed bed reactor and zeolite bed filter in a tropical climate: a pilot scale study. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 405-409. 2002.

NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 103, n. 2, p. 105-112. 2007.

NUDEL, B.C.; WAEHNER, R.S.; FRAILE, E.R.; GIULIETTI, A.M. The use of single and mixed cultures for aerobic treatment of cane sugar stillage and SCP production. *Biological Wastes*, v. 22, n. 1, p. 67-73. 1987.

OLESZKIEWICZ, J.A. A comparison of anaerobic treatments of low concentration piggery wastewaters. *Agricultural Wastes*, v. 8, p. 215-231. 1983.

OLIVEIRA, M. Vinhaça alternativa: resíduo da produção de etanol pode ser usado para produzir biodiesel. *Pesquisa FAPESP*, São Paulo, n. 186, p. 70-73, ago. 2011.

OLIVEIRA, P.A.V. (coord.). *Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos*. Concórdia: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA); Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves (CNPSA), 1993. 188 p. (EMBRAPA-CNPSA. Documentos, 27).

OLIVEIRA, R.A.; DUDA, R.M. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator anaeróbio operado em batelada sequencial. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 533-542. 2009.

PANDEY, R.A.; MALHOTRA, S.; TANKHIWALE, A.; PANDE, S.; PATHE, P.P. KAUL, S.N. Treatment of biologically treated distillery effluent – a case study. *International Journal of Environmental Studies*, v. 60, n. 3, p. 263-275. 2003.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2321-2334. 2007

PARAWIRA, W.; KUBITA, I.; NYANDOROH, M.G.; ZVAUYA, R. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 593-599, 2005.

PATHAK, H.; JOSHI, H.C.; CHAUDHARY, A.; CHAUDHARY, R.; KALRA, N.; DWIWEDI, M.K. Soil amendment with distillery effluent for wheat and rice cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 133, p. 133-140. 1999.

PECORA, V. *Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – estudo de caso*. 2006. 152 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PEREIRA, E.R. *Qualidade da água residuária em sistemas de produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente agrícola*. 130 f. 2005. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T.W. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural Resources Research*, v. 14, n. 1, p. 65-76. 2005.

PINTO, C.P. *Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável*. 1999. 162 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PIPYN, P.; VERSTRAETE, W.; OMBREGT, J.P. A pilot scale anaerobic upflow reactor treating distillery wastewaters. *Biotechnology Letters*, v. 1, p. 495-500. 1979.

POWER, N.M.; MURPHY, J.D. Which is the preferable transport fuel on a greenhouse gas basis: biomethane or ethanol? *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 1403-1412. 2009.

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.

PRAKASH, R.; HENHAM, A.; BHAT, I.K. Net energy and gross pollution from bioethanol production in India. *Fuel*, v. 77, n. 14, p. 1629-1633. 1998.

PRASAD, R.K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: use of optimum response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 804-811. 2009.

PRIOR, M. *Efeito da água residuária de suinocultura no solo e na cultura de milho*. 120 f. 2008. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

RAJESHWARI, K.V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V.V.N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 135-156. 2000.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. *Floresta e Ambiente*, v. 8, n. 1, p. 120-129. 2001.

RAO, A.G.; REDDY, T.S.K.; PRAKASH, S.S.; VANAJAKSHI, J.; JOSEPH, J.; SARMA, P.N. pH regulation of alkaline wastewater with carbon dioxide: a case study of treatment of brewery wastewater in UASB reactor coupled with absorber. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2131-2136. 2007.

REBAC, S.; RUSKOVA, J.; GERBENS, S.; van LIER, J.B.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA, G. High-rate anaerobic treatment of wastewater under psychrophilic conditions. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 8, n. 5, p. 499-506. 1995.

REED, R. Waste handling in the brewing industry. In: BAMFORTH, C.W. (ed.). *Brewing: new technologies*. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 335-357.

REIS, G. Brasil passa Alemanha e Rússia e é o 3º produtor mundial de cerveja. Estado de Minas, 16 jan. 2011. Economia. Disponível em: <http://www.em.com.br/app/noticia/economia/2011/01/16/internas_economia,203997/brasil-passa-alemanha-e-russia-e-e-o-3-produtor-mundial-de-cerveja.shtml>. Acesso em: 06 set. 2011.

RIBAS, M.M.F.; MORAES, E.M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 240-246. 2007.

RICHARDS, L.A. (ed.) *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. Washington: United States Department of Agriculture (USDA), 1954. 160 p. (USDA Agriculture Handbook No. 60).

RINTALA, J. High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 1, p. 69-74. 1991.

ROBBINS, C.W. Sodium adsorption ratio-exchangeable sodium percentage relationship in a high potassium saline-sodic soil. *Irrigation Science*, v. 5, n. 3, p. 173-179. 1984.

ROSA, A.V. *Fundamentals of renewable energy processes*. 2nd. edition. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic, 2009. 844 p.

RYZNAR-LUTY, A.; KRZYWONOS, M.; CIBIS, E.; MIŚKIEWICZ, T. Aerobic biodegradation of vinasse by a mixed culture of bacteria of the genus *Bacillus*: optimization of temperature, pH and oxygenation state. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 17, n.1, p. 101-112. 2008.

SALLA, D.A.; FURLANETO, F.P.B.; CABELLO, C.; KANTHACK, R.A.D. Avaliação energética da produção de etanol utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. *Ciência Rural*, v. 39, n. 8, p. 2516-2520. 2009.

_____.; _____.; _____.; _____. Estudo energético da produção de biocombustível a partir do milho. *Ciência Rural*, v. 40, n. 9, p. 2017-2022. 2010.

SALOMON, K.R. *Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade*. 2007. 219 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

_____.; LORA, E.E.S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. *Biomassa & Energia*, v. 2, n. 1, p. 57-67. 2005.

SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; TRAVIESO, L.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Effect of influent substrate concentration and hydraulic retention time on the performance of down-flow anaerobic fixed bed reactors treating piggery wastewater in a tropical climate. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 817-829. 2005.

_____.; MILÁN, Z.; BORJA, R.; WEILAND, P.; RODRIGUEZ, X. Piggery waste treatment by anaerobic digestion and nutrient removal by ionic exchange. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 15, p. 235-244. 1995.

SÁNCHEZ RIERA, F.; CORDOBA, P.; SINERIZ, 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.

SANTOS, A.C.; OLIVEIRA, R.A. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios horizontais seguidos de reator aeróbio em batelada sequencial. *Engenharia Agrícola*, v. 31, n. 4, p. 781-794. 2011.

SANTOS, M.G.; RIBEIRO, F.M. *Cervejas e refrigerantes*. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 2005. 58 p.

SARTI, A.; GARCIA, M.L.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Domestic sewage treatment in a pilot-scale anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). *Resources, Conservation and Recycling*, v. 51, p. 237-247. 2007.

SCHINK, B. Energetic aspects of methanogenic feeding webs. In: WALL, J.D.; HARWOOD, C.S.; DEMAIN, A. (eds.). *Bioenergy*. Washington D.C.: ASM Press, 2008. p. 171-178.

SEABRA, J.E.A. *Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil*. 274 f. 2008. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; van LIEL, J.B.; HAMELERS, H.V.M.; LETTINGA, G. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, v. 65, p. 175-190. 1998.

SETH, R.; GOYAL, S.K.; HANDA, B.K. Fixed film biomethanation of distillery spentwash using low cost porous media. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 14, p. 79-89. 1995.

SHAPOURI, H.; DUFFIELD, J.A.; WANG, M. The energy balance of corn ethanol revisited. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 46, n. 4, p. 959-968. 2003.

SHEEHAN, G.J.; GREENFIELD, P.F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, v. 14, p. 257-277. 1980.

SHIGEMATSU, T.; TANG, Y.; KOBAYASHI, T.; KAWAGUCHI, H.; MORIMURA, S.; KIDA, K. Effect of dilution rate on metabolic pathway shift between acetoclastic and nonacetoclastic methanogenesis in chemostat cultivation. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 70, n. 7, p. 4048-4052. 2004.

SHIVAYOGIMATH, C.B.; RAMANUJAM, T.K. Treatment of distillery spentwash by hybrid UASB reactor. *Bioprocess Engineering*, v. 21, p. 255-259. 1999.

SHRIHARI, S.; TARE, V. Anaerobic-aerobic treatment of distillery wastes. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 43, p. 95-108. 1989.

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

SIMATE, G.S.; CLUETT, J.; IYUKE, S.E.; MUSAPATIKA, E.T.; NDLOVU, S.; WALUBITA, L.F.; ALVAREZ, A.E. The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art. *Desalination*, v. 273, p. 235-247. 2011.

SINGH, S.S.; DIKSHIT, A.K. Optimization of the parameters for decolourization by *Aspergillus niger* of anaerobically digested distillery spentwash pretreated with polyaluminium chloride. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 864-869. 2010.

SINGH, K.S.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and operation of UASB reactors at 20°C for municipal wastewater treatment. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 85, n. 6, p. 609-614. 1998.

SIQUEIRA, L.M. *Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado*. 2008. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

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.

SOWMEYAN, R.; SWAMINATHAN, G. Evaluation of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3877-3880. 2008a.

_____.; _____. Performance of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater during start-up phase. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6280-6284. 2008b.

SUMMERS, R.; BOUSFIELD, S. A detailed study of piggery-waste anaerobic digestion. *Agricultural Wastes*, v. 2, p. 61-78. 1980.

SUSZEK, M. *Efeitos da inoculação na compostagem e vermicompostagem de resíduos sólidos verdes urbanos*. 77 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro

de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2005.

TABATABAEI, M.; RAHIM, R.A.; ABDULLAH, N.; WRIGHT, A.D.G., SHIRAI, Y.; SAKAI, K.; SULAIMAN, A.; HASSAN, M.A. Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochemistry*, v. 45, p. 1214-1225. 2010.

TEJADA, M.; GONZALEZ, J.L. Effects on two beet vinasse forms on soil physical properties and soil loss. *Catena*, v. 68, p. 41-50. 2006.

_____.; MORENO, J.L.; HERNANDEZ, M.T.; GARCIA, C. Application of two beet vinasse forms in soil restoration: effects on soil properties in an arid environment in southern Spain. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 119, p. 289-298. 2007.

THAUER, R. K.; JUNGERMANN, K.; DECKER, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, v. 41, n. 1, p. 100-180. 1977.

TOBIAS, A.C.T. *Tratamento de resíduos da suinocultura: uso de reatores anaeróbios sequenciais seguido de leitos cultivados*. 125 f. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TOMAZELA, A.B.G. *Avaliação de sistemas de tratamento e reúso de esgoto sanitário para fins de irrigação*. 2006. 103 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006.

TONDEE, T.; SIRIANUNTAPIBOON, S.; OHMONO, S. Decolorization of molasses wastewater by yeast strain, *Issatchenkia orientalis* No. SF9-246. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5511-5519. 2008.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *2004 Guidelines for water reuse*. EPA 625/R-04/108. Cincinnati, OH, USA: Office of Research and Development; National Risk Management Research Laboratory, USEPA. 2004. 450 p.

_____. *Multimedia technical support document for the ethanol-for-fuel industry*: EPA 440/1-86/093. Washington, DC, USA: Office of the Water Regulations and Standards, USEPA. 1986.

_____. *Onsite wastewater treatment systems manual*. EPA 625/R-00/008. Washington, DC, USA: Office of Water; Office of Research and Development; National Risk Management Research Laboratory, USEPA. 2002. 367 p.

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

von BLOTTNITZ, H.; CURRAN, M.A. A review of assessments conducted on bio-ethanol as a transportation fuel from a net energy, greenhouse gas, and environmental life cycle perspective. *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p. 607-619, 2007.

von SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*. Geneva, Switzerland, 2006. 218 p. (v.2, Wastewater use in agriculture).

WIEGANT, W.M.; CLAASSEN, J.A.; LETTINGA, G. Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 9, p. 1374-1381. 1985.

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.

_____.; 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.

WILKINSON, A. *Anaerobic digestion of corn ethanol thin stillage for biogas production in batch and by down-flow fixed film reactor*. 2011. 154 f. (Master of Applied Sciences in Environmental Engineering) – Ottawa-Carleton Institute for Environmental Engineering, University of Ottawa, Ottawa, 2011.

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.

WOLMARANS, B.; de VILLIERS, G.H. Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery wastewater. *Water SA*, v. 28, n. 1, p. 63-68. 2002.

WUN-JERN, N. A sequencing batch anaerobic reactor for treating piggery wastewater. *Biological Wastes*, v. 28, p. 39-51. 1989.

XIANGWEN, S.; DANGCONG, P.; ZHAOHUA, T.; XINGHUA, J. Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3182-3186. 2008.

YEOH, B.G. Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Water Science and Technology*, v. 6, n. 6/7, p. 441-448. 1997.

YU, H.; GU, G. Biomethanation of brewery wastewater using an anaerobic upflow blanket filter. *Journal of Cleaner Production*, v. 4, n. 3-4, p. 219-223. 1996.

ZAYAS, T.; RÓMERO, V.; SALGADO, L.; MERAZ, M.; MORALES, U. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 270-276. 2007.

ZUPANČIČ, G.D.; STRAŽIŠČAR, M.; ROŠ, M. Treatment of brewery slurry in thermophilic anaerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2714-2722. 2007.