



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA AUTO-SUFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM REATORES
ANAERÓBIOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE
PRODUÇÃO DO ETANOL**

Lucas Tadeu Fuess

Rio Claro (SP)

2010

LUCAS TADEU FUESS

**AVALIAÇÃO DA AUTO-SUFICIÊNCIA ENERGÉTICA
EM REATORES ANAERÓBIOS APLICADOS AO
TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE
PRODUÇÃO DO ETANOL**

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Campus de Rio Claro (SP), da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

Rio Claro
2010

628.092 Fuess, Lucas Tadeu
F955a Avaliação da auto-suficiência energética em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de resíduos da indústria de produção do etanol / Lucas Tadeu Fuess. - Rio Claro : [s.n.], 2010
74 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

1. Engenharia Ambiental. 2. Digestão anaeróbia. 3. Produção de metano. 4. Vinhaça. 5. Balanço de energia. I. Título.

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

LUCAS TADEU FUESS

**AVALIAÇÃO DA AUTO-SUFICIÊNCIA ENERGÉTICA EM
REATORES ANAERÓBIOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DO ETANOL**

*Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas, Campus de
Rio Claro (SP), da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de
Rio Claro, para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental*

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia
Unesp/IGCE/DPM/Rio Claro

Prof. Dr. Marcus Cesar Avezum Alves de Castro
Unesp/IGCE/DGA/Rio Claro

Prof. Dr. Samuel Conceição de Oliveira
Unesp/IGCE/DPM/Rio Claro

Rio Claro, 25 de novembro de 2010

Lucas Tadeu Fuess
CPF: 352.224.698-59
RA: 209000622

Marcelo Loureiro Garcia
CPF: 295.214.368-40

Aos meus pais, por todos os esforços que dedicaram a mim, constituindo uma sólida base familiar, lapidando o meu caráter e investindo em minha formação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me agraciado com saúde e perseverança, possibilitando minhas conquistas.

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

A minha avó Neusa (*In Memoriam*), por constituir o núcleo de nossa família, não medindo esforços para ajudar a todos, mesmo quando lhe faltou saúde.

À Julia, minha namorada, pelo amor, carinho, companheirismo, apoio e, principalmente, por conseguir lidar com as minhas inúmeras manias.

Ao Marcelo, não apenas pela orientação deste trabalho, mas principalmente pela amizade construída durante a realização do mesmo.

À Danielle e à Natália, por me aceitarem como agregado número 1 da república, e pelos bons momentos compartilhados.

Ao Richard Tomasella (*Batman*), pela sólida amizade construída durante estes cinco anos de estudos, especialmente pelas piadas inesquecíveis.

À Efigênia, inicialmente por ajudar a equilibrar o QI da sala e, neste último ano, também por me aceitar como agregado número 1 da república.

À Paola, grande amiga desde os tempos de ensino médio no *Bayeux*, por compartilhar momentos inesquecíveis por praticamente uma década.

À Felicia, agregada número 2, pelo permanente alto astral e pelas inúmeras histórias engraçadas – algumas tensas (*Val, Pri*, etc.).

Aos professores da Engenharia, pela instrução que serviu de base à minha formação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº. 2009/11.289, por financiar este projeto.

Ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) e ao Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), pela infra-estrutura oferecida.

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

*“Se podemos sonhar, também podemos tornar
nossos sonhos realidade”.*

Walt Disney

*“A ciência não pode prever o que vai acontecer. Só
pode prever a probabilidade de algo acontecer”.*

César Lattes

RESUMO

O etanol, principal biocombustível automotivo, tem sua produção baseada na fermentação de açúcares presentes em materiais de origem biológica e na destilação da mistura alcoólica resultante do processo fermentativo. A vinhaça é o principal resíduo oriundo da produção de etanol, apresentando uma elevada carga orgânica, além de características ácidas e corrosivas. Considerando-se as tecnologias disponíveis para o tratamento da vinhaça, destaca-se a digestão anaeróbia, que permite a redução dos impactos associados à carga poluidora do efluente e a geração de energia a partir do gás metano liberado no processo. Tendo em vista a elevada eficiência normalmente associada ao processo anaeróbio, o presente trabalho procurou avaliar se sistemas anaeróbios aplicados ao tratamento de vinhaça são auto-suficientes do ponto de vista energético. Inicialmente avaliou-se a capacidade de recuperação de energia em um reator anaeróbio aplicado ao tratamento de vinhaça resultante do beneficiamento do milho para etanol. Os resultados ressaltaram a grande influência que a correta seleção dos equipamentos elétricos e de seus respectivos tempos de funcionamento exerce sobre o balanço de energia do tratamento. O elevado consumo energético do controlador de temperatura não possibilitaria a obtenção da auto-suficiência energética na configuração original do sistema – a recuperação máxima de energia seria de apenas 0,68% do consumo. Entretanto, a substituição do equipamento de mistura permitiria a obtenção de ganhos energéticos variando na faixa de 8,5 a 967,9% do consumo. Neste trabalho também se avaliou a eficiência da produção de metano em alguns trabalhos científicos e a correlação entre alguns parâmetros do processo anaeróbio. Quanto à produção de metano, constatou-se que os sistemas mesofílicos tendem a ser mais vantajosos do que os termofílicos (eficiência de $76,45 \pm 22,51\%$ vs. $69,40 \pm 30,36\%$). Considerando-se o estudo de correlação, no geral, os resultados não foram satisfatórios, de modo a não se identificar tendências fortes entre os parâmetros estudados. O melhor valor calculado para o coeficiente de correlação linear foi de -0,471 (eficiência da remoção de DQO vs. carga orgânica volumétrica).

Palavras-chave: Etanol, biocombustível, vinhaça, digestão anaeróbia, auto-suficiência energética, produção de metano, sistemas mesofílicos, correlação linear.

ABSTRACT

Ethanol, the main automotive biofuel, has its production based on the fermentation of sugars found in biological materials and on the distillation of the alcoholic media formed during the fermentative process. Stillage is the main residue from ethanol production, containing a high organic loading in addition to acidic and corrosive characteristics. Considering the available technologies to treat stillage, we highlight anaerobic digestion, which allows the reduction of the impacts associated to pollutants loading of this effluent and the generation of energy from the methane gas produced in the process. Based on the high treatment efficiency usually associated to the anaerobic process, this work aimed to assess whether anaerobic systems applied to the treatment of stillage are energetically self-sufficient. First we evaluated the energy recovery capacity in an anaerobic reactor applied to the treatment of stillage resulting from corn-to-ethanol processing. The results indicated the great influence that a correct selection of electrical equipment and their respective operating periods have on the net energy balance of the anaerobic treatment. The high energy consumption of the heater would not allow the system to achieve a positive net energy balance – the maximum energy recovery would reach only 0.68% of the consumption. However, the replacement of the mixture equipment would result in energy gains ranging from 8.5 to 967.9% of the consumption. In this work we also assessed the efficiency of methane yields for a few studies and the correlation between some parameters of the anaerobic process. With respect to the methane yield, we noted that mesophilic systems tend to be more advantageous than the thermophilic ones (efficiency of $76.45 \pm 22.51\%$ vs. $69.40 \pm 30.36\%$). Considering the study of the correlation, in general, the results were not satisfactory, such we could not identify strong trends between the studied parameters. The best value calculated for the linear correlation coefficient was -0.471 (COD removal efficiency vs. organic loading rate).

Keywords: Ethanol, biofuel, stillage, anaerobic digestion, energetic self-sustainability, methane yield, mesophilic systems, linear correlation.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Rotas tecnológicas para a produção de etanol	15
Figura 2. Fluxograma da produção de etanol e de açúcar a partir da cana-de-açúcar.....	16
Figura 3. Fluxograma da produção de etanol a partir do milho (via seca)	18
Figura 4. Esquema básico das etapas da digestão anaeróbia (a - bactérias hidrolíticas e fermentativas; b - bactérias acetogênicas; c - bactérias homoacetogênicas, d - arqueias metanogênicas hidrogenotróficas; e - arqueias metanogênicas acetoclásticas)	25
Figura 5. Etapas do ciclo operacional de um ASBR	30
Figura 6. Esquema de um reator UASB	31
Figura 7. Representação esquemática do ASBR utilizado por Agler <i>et al.</i> (2008).....	35
Figura 8. Representação esquemática do reator utilizado por Bocher <i>et al.</i> (2008).....	54
Figura 9. Gráfico de correlação entre a eficiência da remoção de DQO e a COV (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲ - milho; ▼ - trigo).....	62
Figura 10. Gráfico de correlação entre a eficiência de remoção de DQO e a temperatura (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲ - milho; ▼ - trigo).....	63
Figura 11. Condições ótimas de temperatura para o crescimento dos microrganismos..	63
Figura 12. Gráfico de correlação entre a produtividade de metano e a COV (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲ - milho; ▼ - trigo).....	64
Figura 13. Gráfico de correlação entre a produtividade de metano e a temperatura (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲ - milho; ▼ - trigo).....	65

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. População equivalente com mesmo potencial de poluição da vinhaça	20
Tabela 2. Composição de vinhaças de diferentes matérias-primas	21
Tabela 3. Reações verificadas no processo de digestão anaeróbia da glicose.....	26
Tabela 4. COVs e TDHs utilizados por Agler <i>et al.</i> (2008)	36
Tabela 5. Eficiência da produtividade de metano.....	45
Tabela 6. Gasto energético diário devido à operação de um reator.....	47
Tabela 7. Produção diária de metano e de energia (55°C, 1atm).....	47
Tabela 8. Balanço energético diário real do trabalho analisado	49
Tabela 9. Produção diária de metano e de energia (25°C, 1atm).....	50
Tabela 10. Balanço energético diário removendo-se o controlador de temperatura	51
Tabela 11. Balanço energético diário para tempo de mistura de 1min/h.....	52
Tabela 12. Balanço energético diário com uso de agitador mecânico.....	55
Tabela 13. Dados utilizados nos estudos de correlação.....	59

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Produção de Etanol	14
3.1.1 Geração de Resíduos	19
3.1.2 Sustentabilidade da Produção de Etanol	21
3.2 Fundamentos Básicos da Digestão Anaeróbia	24
3.2.1 Aplicabilidade da Digestão Anaeróbia ao Tratamento da Vinhaça	27
3.2.2 Processos Anaeróbios Aplicados ao Tratamento da Vinhaça.....	28
3.2.2.1 <i>Reatores Anaeróbios</i>	29
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 Eficiência da Produção de Metano	33
4.2 Balanço Energético	34
4.3 Correlação entre Parâmetros do Processo Anaeróbio	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Eficiência da Produção de Metano	39
5.1.1 Produção de Metano a partir da Degradação de Macromoléculas.....	39
5.1.2 Cálculo e Análise da Eficiência da Produção de Metano	42
5.2 Balanço Energético	46
5.2.1 Balanço Energético para Diferentes Configurações do Tratamento	50
5.2.1.1 <i>Substituição do Equipamento de Mistura</i>	53
5.2.2 Produção de Metano para Obtenção da Auto-Suficiência Energética	56
5.3 Correlação entre Parâmetros do Processo Anaeróbio	58
6. CONCLUSÕES	66
7. RECOMENDAÇÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por combustíveis fósseis, associada a um cenário de esgotamento dos mesmos, motivou o desenvolvimento de tecnologias energéticas alternativas tendo em vista a busca pela melhora deste quadro desfavorável. Os combustíveis fósseis (p.ex. petróleo, carvão mineral e gás natural) ainda representam a principal fonte de energia em todo o mundo, de modo a contribuir diretamente para o aquecimento global, uma vez que a queima desses combustíveis acarreta na emissão de gases do efeito estufa (GEEs). Neste contexto, os biocombustíveis ganharam notável importância, caracterizando-se como boas alternativas para a redução da dependência em relação aos combustíveis fósseis, além de propiciarem vantagens relacionadas ao meio ambiente, como por exemplo, o seu caráter renovável e o potencial de reduzir as emissões de GEEs. É importante mencionar, entretanto, que para se caracterizar um biocombustível em termos de viabilidade, apenas benefícios ambientais não são suficientes – a produção de um biocombustível também deve fornecer um ganho líquido de energia (isto é, um balanço positivo entre a energia consumida no processo produtivo e a gerada), permitir competitividade econômica e possibilitar a obtenção de grandes quantidades sem afetar a produção de alimentos.

O etanol, ou álcool etílico, pode ser considerado o biocombustível automotivo mais usado no mundo, sendo que o Brasil apresenta grande destaque em relação a sua produção. Justifica-se o pioneirismo brasileiro em relação ao uso regular e legalizado deste biocombustível (por volta da década de 1930), basicamente devido à necessidade de se reduzir a importação de gasolina e também de se atribuir um uso aos excedentes da produção da agroindústria canavieira. Entretanto, a consolidação do álcool combustível no mercado brasileiro se deu a partir da década de 1970, quando a crise do petróleo resultou no aumento do preço deste combustível. O governo brasileiro instituiu o Programa Nacional do Álcool (PRO-ÁLCOOL), o qual foi o passo inicial para que nas décadas seguintes houvesse a consolidação da produção do álcool combustível como um eficiente programa energético.

O processo de obtenção do etanol, baseado na fermentação de açúcares presentes na cana-de-açúcar, na beterraba, no milho, dentre outros materiais de origem biológica, e na destilação da mistura alcoólica resultante do processo fermentativo, origina diversos resíduos, muitos dos quais podem ser utilizados como matérias-primas, como por exemplo, o bagaço. Entretanto, outros resíduos deste processo produtivo ainda caracterizam-se como compostos nocivos ao meio ambiente, particularmente a vinhaça, que possui uma elevada concentração orgânica – sua

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pode chegar a 50 g/L dependendo do tipo de matéria-prima – além de conter substâncias inorgânicas em sua composição que lhe conferem características ácidas e corrosivas. Embora a vinhaça apresente valor para uso como fertilizante, sua disposição final ainda é problemática, de modo que a digestão anaeróbia aplicada à mesma representa uma eficiente alternativa, tanto em aspectos ambientais como em aspectos energéticos.

Em relação aos aspectos ambientais, a aplicação da digestão anaeróbia caracteriza-se como um processo de tratamento que permite a adequação da vinhaça aos parâmetros de lançamento em corpos d'água, reduzindo a sua carga poluidora. Do ponto de vista energético, destaca-se a possibilidade da geração de energia a partir do gás metano liberado no processo anaeróbio, fato que influi diretamente no balanço energético do processo produtivo do etanol, uma vez que esta energia pode ser destinada ao abastecimento da própria planta de tratamento, reduzindo ou mesmo tornando nulo (dependendo da eficiência do processo) o uso de energia de fonte não-renovável para a operação. É importante ressaltar que o balanço energético caracteriza-se como um dos parâmetros que direciona a seleção ou a rejeição de uma matéria-prima para o seu aproveitamento energético.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a auto-suficiência energética nos sistemas anaeróbios normalmente aplicados ao tratamento de vinhaça.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência da produção de metano em trabalhos científicos baseados no tratamento anaeróbio da vinhaça;
- Avaliar o balanço de energia real em sistema de reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais aplicado ao tratamento de vinhaça, descrito na literatura, contemplando os parâmetros de alimentação e monitoramento do reator e o consumo energético dos equipamentos utilizados na operação do mesmo; e,
- Investigar a dependência entre alguns parâmetros do processo anaeróbio por meio de análise da correlação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de Etanol

A produção de etanol por meio de processos biológicos pode ocorrer a partir do emprego de qualquer tipo de biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou de açúcares (BNDES & CGEE, 2008). Dentre as matérias-primas ricas em açúcares, destaca-se o uso da cana-de-açúcar e da beterraba. Com relação às matérias-primas amiláceas, verifica-se o uso do milho e de grãos de cereais em geral (tais como o trigo e a cevada), bem como a mandioca. Ainda segundo BNDES & CGEE (2008), atualmente, em escala mundial, verifica-se um leve predomínio do emprego de matérias-primas amiláceas em relação àquelas ricas em açúcares para a produção de etanol – em termos quantitativos, os materiais amiláceos correspondem a 53% das fontes de carboidrato utilizadas.

Menezes (1980) faz uma distinção entre as matérias-primas utilizadas como fontes de carboidrato para a produção de etanol segundo a aplicação do processo de fermentação, de modo a caracterizar dois grupos: matérias-primas diretamente fermentescíveis e matérias-primas indiretamente fermentescíveis. O primeiro grupo engloba a biomassa rica em açúcares, não sendo necessária a conversão prévia do carboidrato. O segundo grupo é formado por matérias-primas nas quais se torna necessário o processamento do carboidrato previamente à fermentação, tornando o mesmo assimilável aos microrganismos utilizados no processo. Este grupo engloba a biomassa rica em amido, bem como aquela rica em celulose, como por exemplo, a madeira e o próprio bagaço da cana-de-açúcar.

Embora a conversão prévia dos carboidratos em açúcares fermentescíveis (ou fermentáveis) seja necessária tanto no emprego de materiais celulósicos quanto nos amiláceos, os materiais celulósicos exigem um pré-tratamento mais substancial, uma vez que a conversão da celulose é muito mais difícil e dispendiosa do que a do amido (MENEZES, 1980; WILKIE *et al.*, 2000).

Segundo dados apresentados por BNDES & CGEE (2008), no ano de 2006 foram produzidos, em escala mundial, um total de 51 milhões de litros de etanol. Deste total, merecem destaque as produções do Brasil e dos Estados Unidos, as quais correspondem a aproximadamente 70% do total. A produção brasileira de etanol baseia-se no emprego da cana-

de-açúcar, enquanto que na norte-americana emprega-se predominantemente o milho como matéria-prima.

A produção de etanol, independentemente do tipo de matéria-prima utilizada, ocorre em duas etapas principais: a fermentação da fonte de açúcar e a destilação da solução alcoólica produzida durante o processo fermentativo (DRIESSEN *et al.*, 1994) (Figura 1). Obviamente que o emprego de cada tipo de matéria-prima envolve alguma etapa específica de processamento. Considerando a expressividade da utilização da cana-de-açúcar e do milho para a produção de etanol, as etapas produtivas empregadas nestes casos merecem destaque.

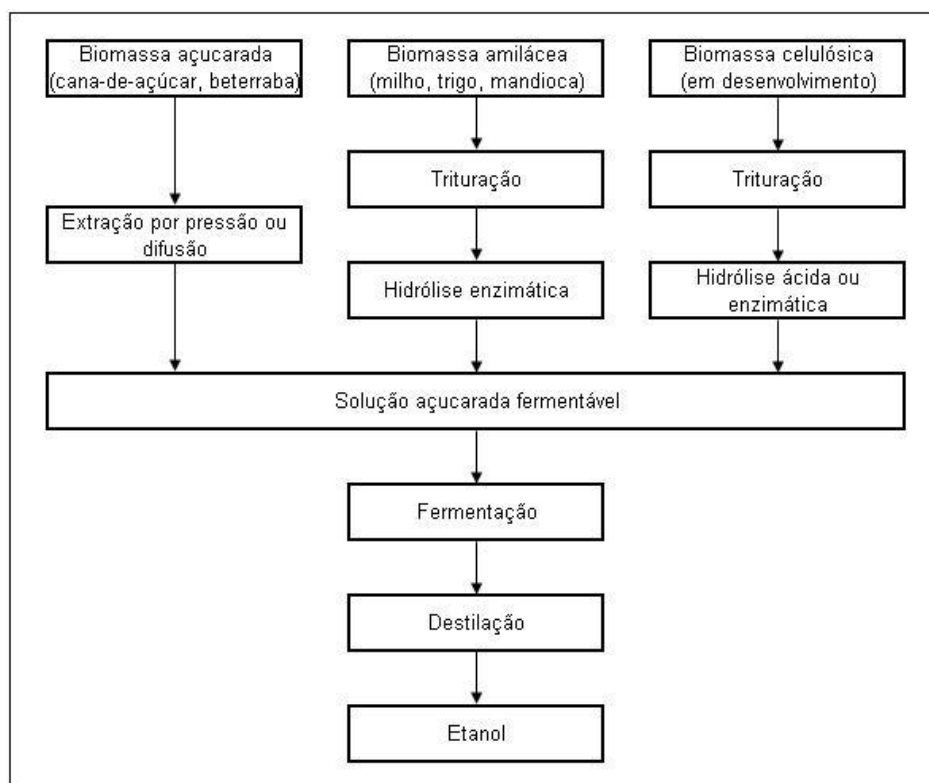


Figura 1. Rotas tecnológicas para a produção de etanol.

Fonte: Adaptado de BNDES & CGEE (2008).

No caso do emprego da cana-de-açúcar, conforme já mencionado, deve-se destacar a produção brasileira. Verifica-se na Figura 2 que o processamento da cana se inicia com a extração do caldo, o qual contém os açúcares fermentáveis. A etapa de extração do caldo usualmente ocorre em moendas, nas quais a cana é submetida à pressão exercida por rolos. Nas moendas o caldo é separado da fibra ou bagaço, o qual é utilizado como combustível na própria usina, a partir de sua queima (BNDES & CGEE, 2008).

Na etapa seguinte, o caldo é encaminhado para a fermentação. No entanto, é necessária a correção do mesmo para que sejam obtidas condições ótimas à atividade do fermento, a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. A correção do caldo envolve basicamente o ajuste de alguns fatores (MENEZES, 1980), tais como:

- i. Concentração de açúcares;
- ii. Temperatura;
- iii. pH¹;
- iv. Concentração de nutrientes; e,
- v. Sanidade².

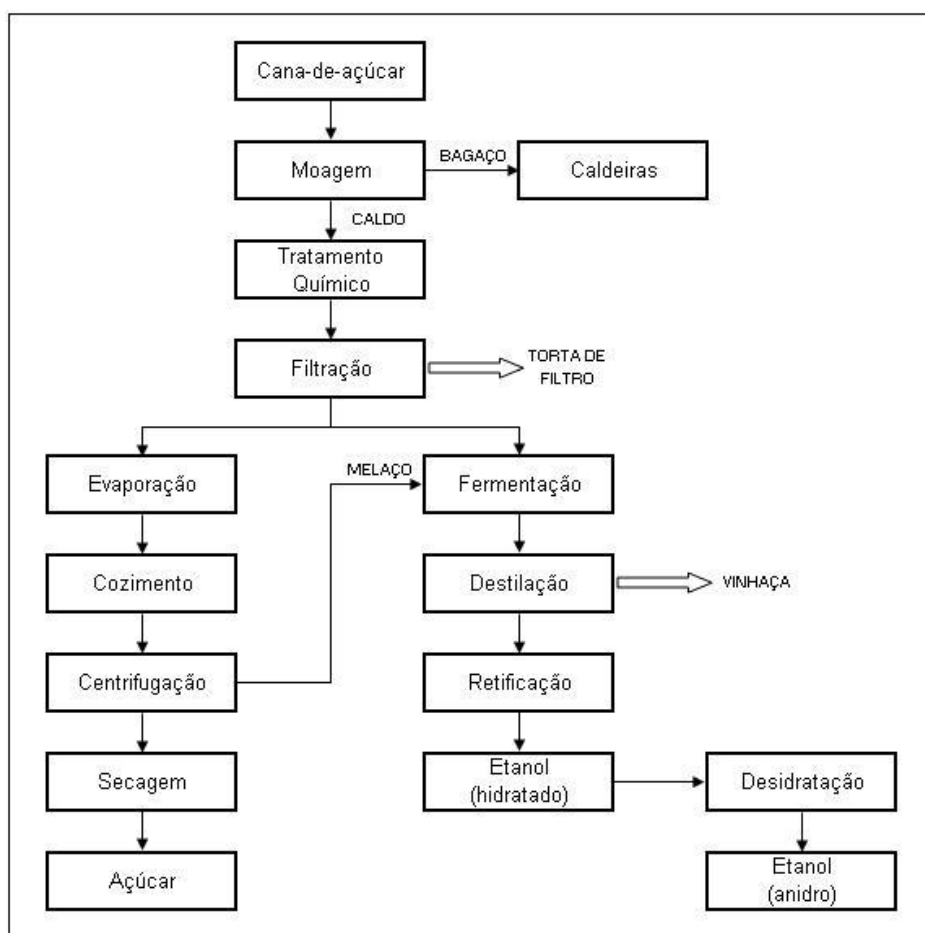


Figura 2. Fluxograma da produção de etanol e de açúcar a partir da cana-de-açúcar.
Fonte: Adaptado de Seabra (2008 *apud* BNDES & CGEE, 2008).

¹ O ajuste do pH é obtido mediante a adição de ácido sulfúrico. Esta etapa é importante para impedir o desenvolvimento de microrganismos indesejáveis, os quais podem inibir o processo de fermentação.

² A manutenção da sanidade do mosto baseia-se no fornecimento e no controle de condições adequadas ao mesmo, visando evitar a contaminação por outras espécies de microrganismos.

Após a correção, o caldo recebe o nome de mosto, caracterizado como uma solução açucarada pronta para ser submetida ao processo de fermentação (nas dornas de fermentação há a adição das leveduras ao mosto). Como resultado deste processo obtém-se o vinho (mosto fermentado), que apresenta uma concentração alcoólica variando de 7 a 10% (em volume). É importante destacar que normalmente ocorre a recuperação das leveduras presentes no vinho por meio da centrifugação, de modo que as mesmas são tratadas para novo uso (BNDES & CGEE, 2008).

Por fim, o vinho é levado para as colunas de destilação, nas quais o etanol é recuperado inicialmente sob a forma hidratada, que corresponde a aproximadamente 96° GL – porcentagem em volume que corresponde a 6% de água em peso. A vinhaça é o principal resíduo deste processo, sendo que normalmente para cada litro de etanol produzido são gerados de 10 a 13L de vinhaça (BNDES & CGEE, 2008). Tratamentos posteriores permitem a obtenção do etanol anidro, que apresenta aproximadamente 99,7° GL.

É válido destacar a influência que o preço do açúcar no mercado mundial exerce sobre a produção do etanol. Wilkie *et al.* (2000) explicam que o alto valor de mercado do açúcar normalmente limita a implantação da conversão direta do caldo a etanol, o que acarreta o emprego do melaço no processo de fermentação (Figura 2). 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, resultantes da decomposição da própria sacarose (BNDES & CGEE, 2008; MENEZES, 1980; WILKIE *et al.*, 2000). Assim, o melaço caracteriza-se como uma boa fonte de açúcares para a produção de etanol, sendo comum o uso de misturas do mesmo com o caldo de cana para tal finalidade³.

No geral, a produção de álcool a partir do melaço segue as mesmas etapas do processo empregado ao caldo de cana (MENEZES, 1980).

Em relação à produção de etanol a partir do milho, merece destaque o caso norte-americano, uma vez que 98% do etanol produzido por aquele país provêm do uso do milho como matéria-prima. Neste processo produtivo, a moagem dos grãos pode ocorrer em via úmida ou via seca (método mais utilizado atualmente). A Figura 3 sintetiza as etapas do processamento do milho (via seca), sendo que após a moagem, conforme já evidenciado, é necessária uma etapa de conversão do amido em açúcares fermentáveis. Esta etapa recebe o nome de sacarificação (do

³ No caso do emprego do melaço para a produção de etanol são utilizadas destilarias anexas às usinas de produção de açúcar.

inglês, *saccharification*), e corresponde a um processo de adição enzimática (hidrólise enzimática) a altas temperaturas. Basicamente, há a adição de enzimas do tipo α -amilases ao material resultante do processo de moagem, de modo que estas enzimas promovem a quebra das cadeias de amido em dextranas⁴ (o processo ocorre em forno aquecido a 90° C). Posteriormente, a mistura é resfriada a 60° C, e outra enzima, a glico-amilase, é adicionada à mesma. Esta enzima atua sobre as terminações da dextrana, e assim produz açúcares fermentáveis (WILKIE *et al.*, 2000).

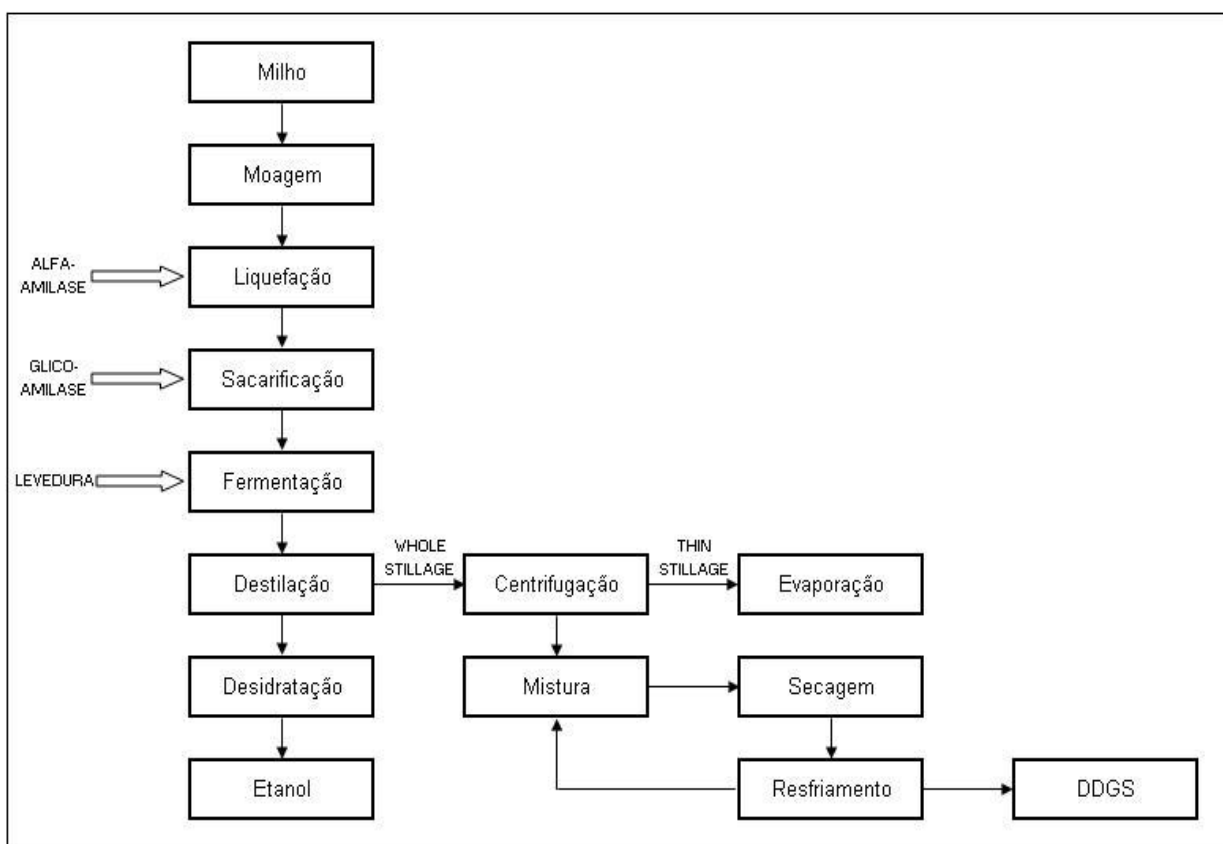


Figura 3. Fluxograma da produção de etanol a partir do milho (via seca).

Fonte: Adaptado de Wyman (1996 *apud* BNDES & CGEE, 2008).

Após a conversão do amido, os açúcares são submetidos à fermentação e posteriormente à destilação, da mesma forma que no processo que utiliza o caldo de cana ou melaço. No processo de moagem a seco (do inglês, *dry grind process*), a vinhaça resultante da destilação (*whole stillage*) é centrifugada para a remoção de sólidos, os quais são posteriormente submetidos à secagem visando à produção do suplemento protéico para alimentação animal conhecido como *distillers dried grains with solubles* (DDGS). Deste modo, o principal efluente do processo é a

⁴ Dextranas são polissacarídeos de alto peso molecular formados por unidades monoméricas de α -D-glicose.

vinhaça resultante da centrifugação, conhecida como vinhaça fina (*thin stillage*), e que também pode ser recirculada no processo (AGLER *et al.*, 2008; BNDES & CGEE, 2008; CASSIDY *et al.*, 2008).

3.1.1 Geração de Resíduos

A produção de etanol resulta na geração de significativas quantidades de resíduos sólidos e de águas residuárias. Considerando o caso brasileiro, dentre os resíduos sólidos, deve-se destacar a geração do bagaço nas moendas para a obtenção do caldo de cana. Conforme descrito anteriormente, usualmente o bagaço é reaproveitado na própria usina, a partir de sua queima, para a geração de energia – assim, este resíduo pode ser considerado um subproduto da produção de etanol. Segundo Menezes (1980), a partir de 1 tonelada de cana-de-açúcar são gerados 300 kg de bagaço, não importando o tipo de produto a ser obtido, isto é, açúcar ou álcool.

Em relação à geração de águas residuárias, na planta produtiva de etanol são verificados três tipos de efluentes: a água de limpeza, resultante da lavagem de diferentes componentes da planta; a água de resfriamento, usada no controle da temperatura após a destilação e a vinhaça, efluente resultante do processo de destilação. Em comparação com a vinhaça, a água de limpeza e a água de resfriamento apresentam baixo grau de importância em relação à necessidade de aplicação de algum tipo de tratamento para redução da carga poluidora (WILKIE *et al.*, 2000).

BNDES & CGEE (2008) e Menezes (1980) 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 Willington & Marten (1982), 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 material utilizado na fermentação (HUTNAN *et al.*, 2003).

Entretanto, é importante destacar que o problema da vinhaça não se refere especificamente à quantidade na qual a mesma é gerada – o volume gerado não é excessivo se comparado a volumes típicos de efluentes gerados em outros processos industriais (WILLINGTON & MARTEN, 1982). O principal problema deste efluente refere-se a sua elevada concentração orgânica, de modo que sua Demanda Química de Oxigênio (DQO) pode chegar a 100g/L, ou seja, um valor muito superior àquele verificado nos esgotos domésticos (BORZACCONI *et al.*, 1995; GOYAL *et al.*, 1996; HUTNAN *et al.*, 2003; KAPARAJU *et al.*, 2010; SETH *et al.*, 1995; WILKIE *et al.*, 2000; WILLINGTON & MARTEN, 1982).

Com a finalidade de se estudar o potencial de poluição da vinhaça, é comum se expressar o mesmo em termos de população equivalente tendo como base a concentração de matéria orgânica presente no efluente. A Tabela 1 apresenta um exemplo elaborado por Willington & Marten (1982), no qual é possível se estabelecer uma relação entre a produção de etanol (e consequente geração de vinhaça) de uma destilaria e a população equivalente que teoricamente produziria a mesma poluição a partir da geração de esgoto.

Tabela 1. População equivalente com mesmo potencial de poluição da vinhaça⁵.

Produção de etanol (m³/dia)	População equivalente (hab)
30	250
60	500
120	1.000.000
150	1.200.000
200	1.600.000
250	2.000.000

Fonte: Willington & Marten (1982).

A Tabela 2 apresenta uma compilação de dados referentes à composição de vinhaças resultantes do processamento de diversos tipos de matérias-primas. Hutnan *et al.* (2003), Menezes (1980), Pant & Adholeya (2007) e Wilkie *et al.* (2000) enfatizam que cada um dos processos e operações unitárias empregadas na fabricação de 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. Já no caso do emprego de matérias-primas açucaradas, tais como a cana-de-açúcar, é comum encontrar elevadas concentrações do íon sulfato na vinhaça devido à correção do pH do mosto com ácido sulfúrico (principalmente nos casos em que se utiliza como matéria-prima o melão resultante da fabricação de açúcar).

A elevada concentração de matéria orgânica presente na vinhaça, já destacada anteriormente, pode ser verificada em todos os exemplos apresentados na Tabela 2, tanto em termos de DBO quanto em termos de DQO. Ela corresponde basicamente à matéria orgânica que não foi fermentada no processo produtivo do etanol.

⁵ Para este estudo, foi considerada uma DBO per capita de 75g/hab.dia. Em relação à vinhaça, a taxa de geração considerada correspondeu a 13,3L por litro de etanol produzido a partir do melão da cana-de-açúcar.

Tabela 2. Composição 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)	S_{total}^a (mgSO₄²⁻/L)	pH
Melaço (beterraba) ^b	11,60	44,90	91,10	3.569	163	10.030	3.716	5,35
Caldo de cana ^b	16,30	16,70	30,40	628	130	1.952	1.356	4,04
Melaço (cana) ^b	14,00	39,00	84,90	1.229	187	5.124	3.478	4,46
Melaço (cana) ^c	nd	25,80	48,00	820	480	nd	nd	4,40
Material celulósico ^b	11,10	27,60	61,30	2.787	28	39	651	5,35
Mandioca ^b	16,00	31,40	81,10	650	124	nd	nd	3,50
Milho (<i>thin stillage</i>) ^b	nd	26,90	64,50	755	1.170	nd	nd	3,65
Milho (<i>thin stillage</i>) ^b	nd	43,10	59,40	546	228	nd	299	nd
Sorgo sacarino ^c	nd	46,00	79,90	800	100	nd	nd	4,50

^a Enxofre total sob a forma de sulfato.

^b Fonte: Resultados de diversos autores apresentados por Wilkie *et al.* (2000).

^c Fonte: Instituto Nacional de Tecnologia (1977 *apud* Menezes, 1980).

nd = Dado não disponível.

3.1.2 Sustentabilidade da Produção de Etanol

O etanol pode ser considerado o principal biocombustível desenvolvido visando à redução da dependência em relação aos combustíveis fósseis. Considerando-se a atual situação dos combustíveis fósseis, na qual se verifica a ocorrência de preços elevados dos mesmos no mercado mundial associados a inúmeros interesses políticos, bem como um cenário de esgotamento cada vez mais próximo, a produção de etanol de fato representa uma importante alternativa (GUNASEELAN, 1997; PANT & ADHOLEYA, 2007). Willington & Marten (1982) explicam a vantagem das destilarias em relação às outras tecnologias alternativas para produção de energia, visto que a indústria alcooleira já se encontra difundida em nível mundial, com inúmeras plantas de produção já instaladas e prontas para produzir. Ainda, conforme já abordado, as destilarias podem usar uma grande variedade de matérias-primas, as quais podem ser produzidas praticamente no mundo todo. Quanto às demais tecnologias, grande parte ainda requer um massivo investimento, bem como um longo período antes que se possa produzir energia em larga escala. Menezes (1980) e Nogueira (2007) destacam o pioneirismo do Brasil em relação à produção de etanol, praticada com certa regularidade desde a década de 1930.

As características mencionadas no parágrafo anterior, embora importantes, não são suficientes para caracterizar a produção de etanol como sustentável. A viabilidade da produção de um biocombustível deve levar em consideração, além de benefícios ambientais, a obtenção de um ganho líquido de energia (isto é, um balanço energético positivo entre a energia consumida no processo produtivo e a gerada); a competitividade do ponto de vista econômico e a obtenção de uma produção em grande escala sem que a produção de alimentos seja afetada (HILL *et al.*, 2006).

Considerando-se a variável econômica, merece destaque a produção de etanol brasileira em relação à norte-americana e à européia. No Brasil, produz-se etanol a US\$ 30-35 por barril equivalente de petróleo⁶, enquanto que na Europa e nos Estados Unidos este valor chega, respectivamente a US\$ 80 e US\$ 55 (NASS *et al.*, 2007).

Quanto ao balanço energético, Hill *et al.* (2006) destacam que o etanol permite obter 25% de energia a mais do que aquela investida em sua produção.

Do ponto de vista ambiental, é válido destacar duas características importantes da produção de etanol, relacionadas ao caráter renovável deste biocombustível, bem como seu potencial de reduzir as emissões de GEEs. BNDES & CGEE (2008) enfatizam que o elevado teor de oxigênio na constituição do etanol (aproximadamente 35% em massa) contribui para uma combustão mais limpa do mesmo, além de um melhor desempenho dos motores, o que permite reduzir as emissões poluentes (mesmo quando o etanol é misturado à gasolina). Ainda, os mesmos autores destacam que o elevado rendimento fotossintético observado na produção da cana-de-açúcar somado à eficiência do processo de conversão da mesma em biocombustível acarreta em uma significativa redução das emissões dos GEEs. Em comparação com o uso da gasolina (assumindo um mesmo rendimento em veículos), o uso do etanol possibilita uma redução da ordem de 90% nas emissões de carbono.

Outro fator ambiental importante relacionado ao uso do etanol é destacado por Agler *et al.* (2008), particularmente nos Estados Unidos. Neste caso, o benefício refere-se à substituição do Éter Metil Terbutílico (MTBE, sigla em inglês), como aditivo oxigenado da gasolina, pelo etanol. O principal problema relacionado ao MTBE é seu potencial cancerígeno. BNDES & CGEE (2008) afirmam que o etanol melhora substancialmente as propriedades da gasolina, atuando como antidetonante e melhorando a octanagem da gasolina-base de modo sensível.

⁶ O barril equivalente de petróleo (BEP) é uma unidade de medição de consumo de energia.
1 BEP = 6,383.10⁹J; 1,49.10⁹cal; 1,68.10³kWh.

Por fim, é preciso enfatizar um fator ambiental de extrema importância, referente ao correto gerenciamento da vinhaça. Wilkie *et al.* (2000) explicam que para a produção de etanol ser caracterizada realmente como um processo sustentável (visando à produção de uma energia considerada limpa), é primordial que o tratamento e o descarte/reaproveitamento da vinhaça sejam considerados. Da mesma forma, Willington & Marten (1982) apontam que, dentre as várias questões a serem consideradas na instalação de uma planta produtiva de etanol, o gerenciamento da vinhaça deve ser cuidadosamente abordado.

Várias são as opções de tratamento e disposição final que podem ser aplicadas à vinhaça. Entretanto, a escolha mais adequada depende de um balanço que considera aspectos energéticos, econômicos e ambientais (WILLINGTON & MARTEN, 1982). Considerando-se a tendência de crescimento da indústria de etanol, e da conseqüente geração de vinhaça, a seleção da maneira mais apropriada para gerenciá-la é um fator que precisará ser analisado com ainda mais critério.

Segundo BNDES & CGEE (2008), no Brasil, no início do PRO-ÁLCOOL, as destilarias lançavam a vinhaça diretamente nos rios. No entanto, conforme descrevem Driessen *et al.* (1994), Menezes (1980) e Mohana *et al.* (2009), o lançamento direto da vinhaça em corpos d'água promove o rápido consumo do oxigênio dissolvido (OD) na água (devido à elevada carga orgânica contida no efluente), processo que se caracteriza como extremamente danoso à biota aquática.

Atualmente, uma das maneiras mais comuns de se reaproveitar a vinhaça – inclusive no Brasil (BNDES & CGEE, 2008) – é destiná-la à fertilização dos campos onde é cultivada a matéria-prima utilizada na produção do etanol, por meio da fertirrigação. Entretanto, Willington & Marten (1982) explicam que a aplicação excessiva da vinhaça resulta em efeitos tóxicos às plantas, bem como compromete o solo.

Para o uso na fertirrigação, normalmente não há tratamento prévio da vinhaça, ou seja, sua carga poluente ainda é bastante elevada. Dentre as opções de tratamento, Willington & Marten (1982) citam a destinação da vinhaça para sistemas convencionais de tratamento de esgoto, método que garante um despejo mais limpo, mas é muito dispendioso, considerando a necessidade de uma significativa ampliação das plantas de tratamento já instaladas. Desta forma, conforme explicam Kaparaju *et al.* (2009) e (2010) e Wilkie *et al.* (2000), a análise preliminar das características da vinhaça (basicamente referindo-se a sua elevada concentração de matéria orgânica) e dos tipos de tratamento disponíveis permite afirmar que a digestão anaeróbia aplicada à mesma representa um processo tanto econômica quanto sustentavelmente viável para o

reaproveitamento deste efluente. Na próxima seção são apresentadas informações que justificam o emprego da digestão anaeróbia no tratamento da vinhaça.

Um aspecto importante a ser destacado é o fato de que a vinhaça, desde que gerenciada de maneira adequada, ou seja, desde que seu potencial econômico, energético e obviamente ambiental sejam corretamente aproveitados, tende a ser um subproduto da produção de etanol, e não apenas um resíduo oriundo desta.

3.2 Fundamentos Básicos da Digestão Anaeróbia

A digestão (ou biotransformação) anaeróbia caracteriza-se como um processo biológico que ocorre na ausência de oxigênio livre, no qual há a conversão de matéria orgânica em uma mistura gasosa a partir da atividade de diversas populações de microrganismos (GRANATO, 2003). Esta mistura gasosa, conhecida como biogás, é formada basicamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio (H_2S), apresentando grande potencial, conforme já evidenciado, para a produção de energia devido às elevadas concentrações de metano.

A importância da digestão anaeróbia como processo de tratamento reside no fato de que ela propicia a estabilização da matéria orgânica, resultando na remoção de grande parcela da carga poluidora do efluente (BANU *et al.*, 2006). O processo pode ser realizado em diversos tipos de reatores, também chamados de digestores ou biodigestores.

A digestão anaeróbia é formada basicamente por quatro etapas principais (GUJER & ZEHNDER, 1983; McCARTY & SMITH, 1986): hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, de modo que pelo menos cinco grupos de microrganismos participam do processo (Figura 4).

O grupo *a* representa bactérias hidrolíticas e fermentativas, as quais participam das etapas de hidrólise e de acidogênese. Estas bactérias transformam carboidratos, proteínas e lipídios em ácidos graxos voláteis, álcoois, gás carbônico, hidrogênio, acetato, amônia e gás sulfídrico. O grupo *b* é formado por bactérias acetogênicas (etapa de acetogênese), as quais transformam os ácidos graxos e álcoois em ácido acético, hidrogênio e gás carbônico. O grupo *c* engloba as bactérias homoacetogênicas, responsáveis pela formação de ácido acético a partir de hidrogênio e *vice versa*, isto é, homoacetogênese em reverso. Os grupos *d* e *e* são formados por arqueias metanogênicas, as quais diferem quanto ao tipo de substrato utilizado para a produção de metano.

Enquanto o grupo *d* é formado por metanogênicas hidrogenotróficas, as quais convertem hidrogênio e gás carbônico em metano, o grupo *e* inclui metanogênicas acetoclásticas, as quais convertem acetato em metano. O biogás formado no processo anaeróbico é geralmente composto de 60 a 80% de metano (GALBIATTI *et al.*, 2010).

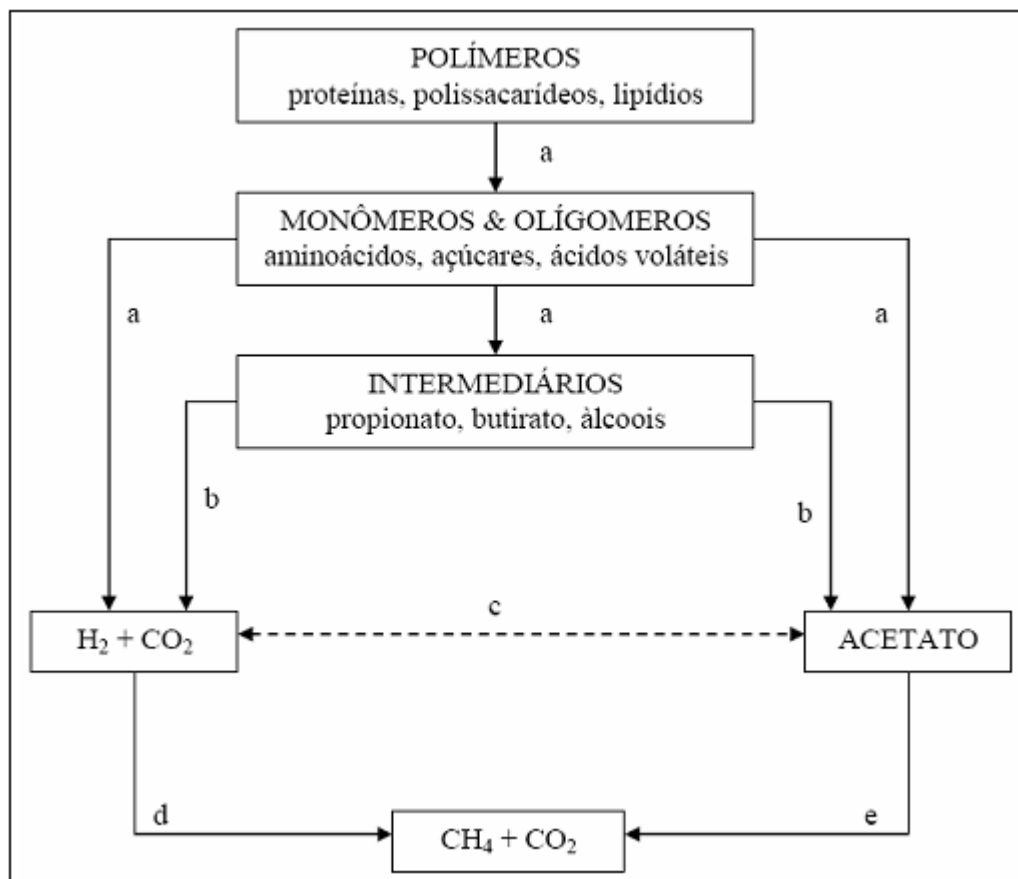


Figura 4 Esquema básico das etapas da digestão anaeróbica (**a**- bactérias hidrolíticas e fermentativas; **b**- bactérias acetogênicas; **c**- bactérias homoacetogênicas, **d**- arqueias metanogênicas hidrogenotróficas; **e**- arqueias metanogênicas acetoclásticas).

Fonte: Adaptado de McCarty & Smith (1986).

A Tabela 3 apresenta algumas das reações que ocorrem em cada uma das quatro etapas da digestão anaeróbica. Neste exemplo, partiu-se da degradação da glicose, sendo que a sequência de reações envolve basicamente a transformação da mesma em ácidos (acético, propanóico e butanóico), CO_2 e H_2 . Posteriormente estes são convertidos em metano na última etapa do processo anaeróbico.

Ainda em relação aos microrganismos participantes do processo anaeróbico, Annachhatre (1996) e Rosa (2009) destacam que a mediação das etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese engloba tanto bactérias anaeróbicas obrigatórias (ou estritas) quanto facultativas, ou

seja, cujo metabolismo funciona na ausência de oxigênio (O_2), mas caso este gás esteja presente, não há inibição. Quanto às arqueias metanogênicas, atuantes na etapa de metanogênese, são microrganismos estritamente anaeróbios, sendo que a presença de O_2 inibe o crescimento das mesmas.

Tabela 3. Reações verificadas no processo de digestão anaeróbia da glicose.

Reações ^a	Energia livre (MJ/kmol)
Bactérias fermentativas	
1. $(CH_2O)_6 \rightarrow 3CH_3CO_2^- + 3H^+$	-311
2. $(CH_2O)_6 + 2H_2O \rightarrow CH_3CH_2CO_2^- + H^+ + 3CO_2 + 5H_2$	-192
3. $(CH_2O)_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CO_2^- + H^+ + 2CO_2 + 2H_2$	-264
4. $(CH_2O)_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$	-25,9
Bactérias acetogênicas	
5. $(CH_2O)_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CO_2^- + 2H^+ + 2CO_2 + 4H_2$	-216
6. $CH_3CH_2CO_2^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + CO_2 + 3H_2$	+71,7
7. $CH_3CH_2CH_2CO_2^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow 2CH_3CO_2^- + 2H^+ + 2H_2$	+48,3
8. $CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + 2H_2$	+9,7
9. $2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3CO_2^- + H^+ + 2H_2O$	-94,9
Arquéias metanogênicas	
10. $CH_3CO_2^- + H^+ \rightarrow CH_4 + CO_2$	-35,8
11. $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131
12. $HCO_3^- + H^+ + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-136

^a Condições: T = 25°C, pH = 7,0.

Fonte: Adaptado de Klass (1984, *apud* ROSA, 2009).

Convencionalmente, a maior parte da produção de metano (cerca de 70% do total de metano presente no biogás) provém das reações de transformação realizadas pelo grupo *e*, ou seja, metanogênicas acetoclásticas. No entanto, este grupo tende a ser inibido quando os sistemas são submetidos a condições de estresse, como por exemplo, altas concentrações de amônia (ANGELIDAKI & AHRING, 1993; ANGENENT *et al.*, 2002; HUTNAN *et al.*, 2003; KOSTER & KOOMEN, 1988; KOSTER & LETTINGA, 1984 e 1988). Como consequência, os sistemas anaeróbios ficam 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). Nesta situação, as reações mediadas pelos grupos *c* e *d* constituem a principal rota para a produção de metano, ou seja, a rota que mais contribui para a sua produção.

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 (AMEND & SHOCK, 2001; THAUER *et al.*, 1977). Desta forma, a presença das metanogênicas hidrogênotróficas é fundamental para ocorrência das reações, uma vez que estes microrganismos garantem a pressão parcial de hidrogênio a níveis extremamente baixos, o que favorece o deslocamento do sentido da reação para a produção de 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.

3.2.1 Aplicabilidade da Digestão Anaeróbia ao Tratamento da Vinhaça

A digestão anaeróbia caracteriza-se como um efetivo meio para remover a matéria orgânica presente na vinhaça, estabilizando normalmente mais de 50% da DQO (BANU *et al.*, 2006; KAPARAJU *et al.*, 2010; MOHANA *et al.*, 2009; WILKIE *et al.*, 2000). O elevado conteúdo orgânico do efluente possibilita, desde que o tratamento seja realizado em condições adequadas, a obtenção de significativas quantidades de biogás, o qual pode ser utilizado prontamente no abastecimento da própria planta de produção de etanol.

Willington & Marten (1982) explicam que a aplicação adequada do processo anaeróbico permite a remoção de até 95% da DBO da vinhaça, de modo que o biogás gerado pode suprir totalmente as necessidades energéticas da destilaria (dependendo do tipo de matéria-prima empregada na produção do etanol). Destacam ainda que nos casos em que se utiliza a cana-de-açúcar (e as necessidades energéticas já são supridas pela queima do bagaço), o biogás excedente pode ser comercializado regionalmente. Com referência à produção norte-americana à base de milho, Cassidy *et al.* (2008) evidenciam a possibilidade da substituição do gás natural, com um custo crescente, pelo biogás produzido. No experimento apresentado por Agler *et al.* (2008) estimou-se uma redução de 51% do uso de gás natural para processar os grãos de milho a partir do tratamento anaeróbico da vinhaça fina.

Desta forma, a aplicação da digestão anaeróbia permite um incremento no balanço líquido de energia da produção de etanol, fato que se caracteriza como um dos pontos favoráveis à viabilização deste processo produtivo (AGLER *et al.*, 2008; HUTNAN *et al.*, 2003; MENEZES, 1980).

Leitão *et al.* (2006), Mohana *et al.* (2009) e Wilkie *et al.* (2000) apontam diversas vantagens da digestão anaeróbia em relação a processos aeróbios. O principal aspecto refere-se à geração de lodo nos processos, de modo que o tratamento anaeróbio apresenta apenas cerca de 10% da produção de lodo se comparado ao tratamento aeróbio⁷. Outro fator importante refere-se ao consumo de energia, o qual é mais significativo na digestão aeróbia devido à necessidade de se manter uma elevada taxa de aeração.

Por fim, deve-se ressaltar que tanto o lodo quanto o efluente gerado no processo anaeróbio ainda podem ser destinados à fertilização, com a vantagem de apresentarem uma carga poluidora muito mais reduzida do que a vinhaça bruta. Outra vantagem, citada por Tabatabaei *et al.* (2010) e Wilkie *et al.* (2000), é o fato de os nutrientes (tanto macro quanto micronutrientes) normalmente serem conservados no processo de digestão anaeróbia, podendo ser aproveitados pelas plantas – alertando-se mais uma vez para o problema da aplicação excessiva.

3.2.2 Processos Anaeróbios Aplicados ao Tratamento da Vinhaça

Considerando-se as condições de temperatura, pode-se distinguir dois tipos de processos anaeróbios normalmente aplicados ao tratamento da vinhaça, a digestão mesofílica e a termofílica. No processo mesofílico a temperatura requerida fica na faixa de 20 a 45° C, enquanto que no termofílico pode variar de 50 a 60° C.

Conforme explicam Wilkie *et al.* (2000), com a digestão mesofílica é possível obter uma eficiência de remoção de DQO superior a 70%, bem como uma produção média de metano superior a 0,25 L_{CH₄}/gDQO_{afluente}. Entretanto, para que o processo seja implantado, pode ser necessário um sistema de resfriamento da vinhaça, considerando que a mesma deixa as colunas de destilação a 90° C.

Quanto ao processo termofílico, não há necessidade de se implantar um sistema de resfriamento pré-tratamento, uma vez que a temperatura requerida (aproximadamente 60° C) é atingida naturalmente pela vinhaça no período em que a mesma fica armazenada. Outro aspecto

⁷ Na digestão aeróbia cerca de 50% da DQO da vinhaça são convertidos em lodo, fato que demanda atenção especial para a disposição do mesmo (WILKIE *et al.*, 2000).

vantajoso é o fato de o tratamento termofílico apresentar eficiência de remoção de DQO semelhante ao mesofílico recebendo uma carga orgânica volumétrica⁸ (COV) duas vezes maior do que aquela usualmente aplicada aos sistemas mesofílicos (WILKIE *et al.*, 2000; WILLINGTON & MARTEN, 1982). Tal situação (capacidade de suportar maiores COVs) se deve basicamente ao fato de os microrganismos termofílicos apresentarem maiores taxas metabólicas (AGLER *et al.*, 2008).

Uma ressalva deve ser feita, considerando-se que normalmente os resultados obtidos experimentalmente em tratamentos termofílicos associam a estes menores eficiências, tanto em relação à remoção de DQO como à produção de metano, quando comparados aos processos mesofílicos. Uma das prováveis causas destes resultados é o fato da digestão termofílica ser mais sensível a variações (de temperatura, concentração de nutrientes, dentre outras condições). Outra desvantagem da digestão termofílica refere-se ao acúmulo de ácidos graxos voláteis⁹ no reator em casos de desequilíbrio do processo (p.ex. sobrecargas e variações repentinas na corrente de alimentação), situação que contribui para a sua inibição (AGLER *et al.*, 2008; LEITÃO *et al.*, 2006).

3.2.2.1 Reatores Anaeróbios

Diversos tipos de reatores anaeróbios já foram aplicados ao tratamento da vinhaça em estudos científicos (AGLER *et al.*, 2008). No entanto, dois grupos de reatores merecem destaque: os reatores anaeróbios em bateladas sequenciais – em inglês, *anaerobic sequencing batch reactors* (ASBRs), e os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo – em inglês, *upflow anaerobic sludge blanket reactors* (UASB reactors).

Cassidy *et al.* (2008) explicam que os ASBRs normalmente não são utilizados para tratamentos de grande escala, sendo preferencialmente empregados em sistemas nos quais a vazão (geração de águas residuárias) varia de pequena a média magnitude. Tal fato muito provavelmente explica a grande frequência com a qual tais reatores são utilizados em estudos

⁸ A carga orgânica volumétrica – em inglês, *organic loading rate* (OLR) – refere-se à quantidade de matéria orgânica (expressa em termos de DQO) aplicada ao volume do reator por unidade de tempo. Normalmente se expressa a COV em gDQO/L.d ou kgDQO/m³.d.

⁹ Ácidos graxos voláteis (AGVs) são compostos resultantes das etapas de hidrólise e acidogênese da digestão anaeróbia. Os principais AGVs são o ácido acético (C=2), o propiônico (C=3) e o butírico (C=4), sendo que o seu acúmulo resulta na acidificação do sistema e na conseqüente inibição do processo. Segundo Agler *et al.* (2008), uma suplementação adequada da biomassa com elementos-traço contribui para a não inibição da etapa de metanogênese e para o conseqüente consumo dos AGVs.

científicos, nos quais a quantidade de água residuária amostrada, em geral, é pouco significativa – em seus trabalhos, Agler *et al.* (2008) e Cassidy *et al.* (2008) utilizaram ASBRs.

A operação de um ASBR (Figura 5) 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 mistura¹⁰ contínua ou intermitente do conteúdo do reator para propiciar o contato entre a biomassa e a água residuária. A partir de um determinado instante, 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 baixa produção de gás torna a sedimentação mais rápida). 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, de modo a se atingir a capacidade máxima de remoção de matéria orgânica. Em seguida, o reator é alimentado novamente, e tem início outro ciclo completo.

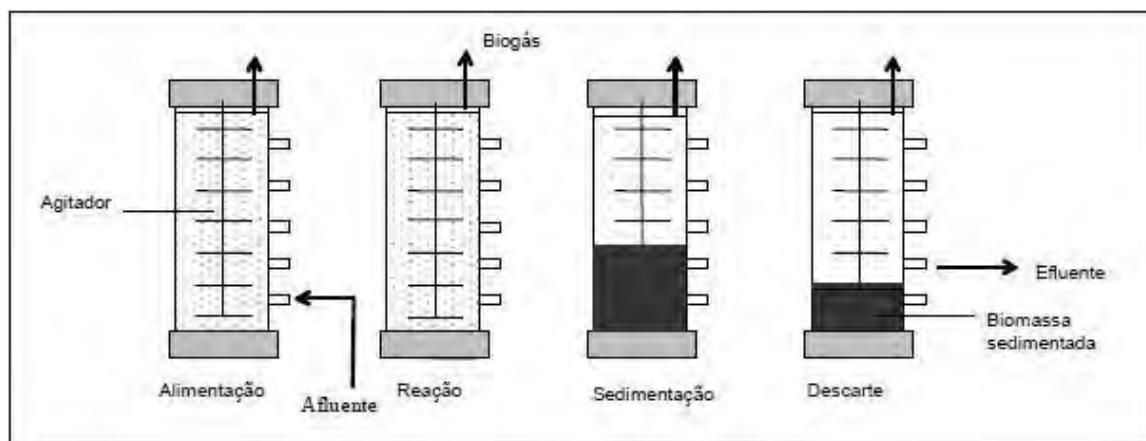


Figura 5. Etapas do ciclo operacional de um ASBR.

Fonte: Ndon & Dague (1997, *apud* DUDA & OLIVEIRA, 2009).

Dentre as principais vantagens dos ASBRs, pode-se citar a não ocorrência de curtos-circuitos no processo, a não necessidade de se utilizar equipamentos internos ou externos para a separação de sólidos, a simplicidade e estabilidade do processo de operação, a alta eficiência na remoção de matéria orgânica e a alta capacidade de retenção de sólidos (CASSIDY *et al.*, 2008; LAPA, 2003; SARTI *et al.*, 2007). Em relação às desvantagens, verifica-se a ocorrência de zonas

¹⁰ Normalmente, a mistura nos reatores operados de forma descontínua se dá por meio da recirculação do gás gerado no processo anaeróbico. A mistura também pode ser feita através de agitadores mecânicos, os quais melhoram o contato entre a biomassa e a água residuária (LAPA, 2003).

mortas, o alto tempo de sedimentação e a inibição do processo devido à sobrecarga orgânica (LAPA, 2003).

Quanto aos reatores UASB, Cassidy *et al.* (2008) indicam que sua aplicação ao tratamento da vinhaça (bem como de outros tipos de água residuária) normalmente se dá em escala plena. Wilkie *et al.* (2000) complementam tal afirmação ao demonstrarem que das 149 plantas industriais de tratamento anaeróbico de vinhaça existentes em escala mundial, em 2000, 78 (52,35%) usavam reatores do tipo UASB.

Na operação do reator UASB (esquema na Figura 6), o fluxo de água residuária segue por uma trajetória ascendente, atravessando inicialmente uma camada (manta ou leito) de lodo no fundo do reator – formada pelo acúmulo de sólidos suspensos e pela biomassa (SEGHEZZO *et al.*, 1998). Nesta camada ocorrem todos os processos biológicos, resultando na produção do biogás e no crescimento dos microrganismos. 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 carregados 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 a supere. 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.

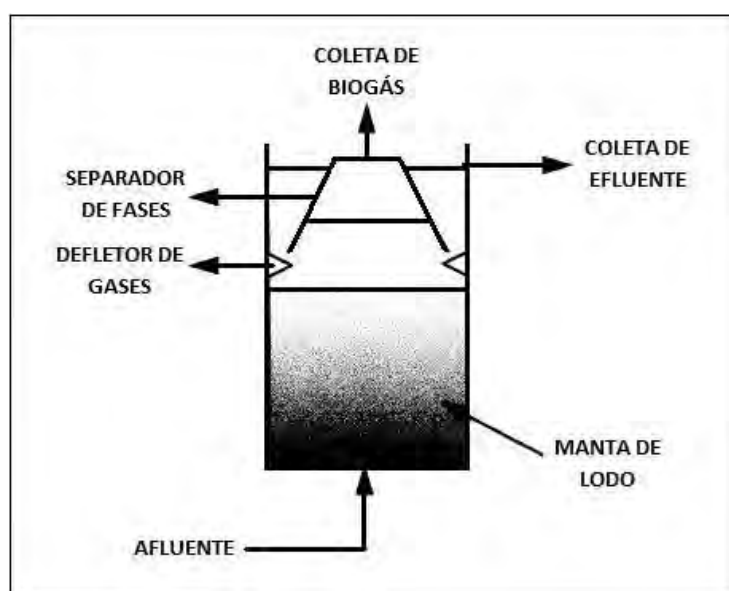


Figura 6. Esquema de um reator UASB.

Fonte: Adaptado de van Haandel & Lettinga (1994, *apud* SEGHEZZO *et al.*, 1998) e Wang (1994, *apud* SEGHEZZO *et al.*, 1998).

Heertjes & van der Meer (1978, *apud* SEGHEZZO *et al.*, 1998) informam que a turbulência natural resultante do fluxo ascendente e da produção de biogás propiciam boas condições para o contato entre a biomassa e a água residuária. Dentre as principais vantagens do reator UASB, verifica-se uma alta eficiência de tratamento (normalmente superior a 90%) para elevadas COVs, a não necessidade do emprego de equipamento de mistura e a presença de um lodo denso no reator, fato que diminui significativamente as perdas de biomassa durante a descarga do efluente (LAPA, 2003; SEGHEZZO *et al.*, 1998). Quanto às desvantagens, pode-se citar a possibilidade de ocorrências de curtos-circuitos e 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 (ANGENENT & DAGUE, 1995 *apud* LAPA, 2003; ANNACHHATRE, 1996).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Eficiência da Produção de Metano

O cálculo da eficiência da produção de metano foi aplicado aos resultados de sete trabalhos científicos consultados na revisão bibliográfica: Agler *et al.* (2008), Cassidy *et al.* (2008), Goyal *et al.* (1996), Harada *et al.* (1996), Hutnan *et al.* (2003), Seth *et al.* (1995) e Wilkie *et al.* (2000). Procurou-se selecionar casos nos quais foram empregadas matérias-primas convencionais para a produção do etanol (cana-de-açúcar, beterraba e milho), independente do tipo de reator utilizado e das condições de alimentação e operação do mesmo. O procedimento empregado neste cálculo pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Descrição das reações de degradação anaeróbia das macromoléculas (carboidratos, proteínas e lipídeos) encontradas na composição da vinhaça;
- Obtenção da razão entre a quantidade de metano produzida e a quantidade de macromoléculas consumida (em termos de $\text{g}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{macromolécula}}$) a partir das relações estequiométricas entre os compostos;
- Correção da razão calculada pela densidade do metano na respectiva temperatura em que cada tratamento foi realizado e para uma pressão de 1atm, obtendo-se um resultado em termos de $L_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{macromolécula}}$;
- Conversão da razão para termos de $L_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}$, de modo a se obter a produção teórica de metano (Y_T) para cada trabalho;
- Pesquisa da produção efetiva de metano (Y_e) obtida com o tratamento anaeróbio nos trabalhos consultados, em termos de $L_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}$ – a produção efetiva de metano é reportada nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C, 1atm;
- Correção dos valores de Y_e para cada caso, tendo-se como base a temperatura em que o processo anaeróbio foi realizado (a pressão foi mantida a 1atm); e,
- Divisão do valor da produção efetiva de metano corrigida pelo valor teórico e, posteriormente, multiplicação do resultado por 100, obtendo-se a eficiência da produção em termos de porcentagem $E(\%)$.

A correção da produção de metano para as condições reais de temperatura do processo anaeróbico foi feita a partir da razão entre o volume de metano nas condições normais (V_0) e o volume do gás na temperatura do tratamento (V_T). A obtenção desta razão baseou-se na equação de Clapeyron ($P.V=n.R.T$), sendo a relação final apresentada na Equação (1):

$$\begin{aligned}
 P_0.V_0 &= n_0.R.T_0 \Rightarrow V_0 = (n_0.R.T_0)/P_0 \\
 P_T.V_T &= n_T.R.T \Rightarrow V_T = (n_T.R.T)/P_T
 \end{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l}
 P_0 = P_T = 1\text{atm}; T_0 = 0^\circ\text{C} = 273\text{K} \\
 n_0 = n_T \text{ (número de mols do gás)} \\
 R = \text{Constante universal dos gases}
 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 V_0/V_T &= [(n_0.R.273)/P_0] / [(n_T.R.T)/P_T] \\
 V_0/V_T &= (273/T) \\
 V_T &= V_0.(T/273)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

A Equação (1) também pode ser escrita em termos da produção efetiva de metano, ao se substituir V_0 por $Y_{e(0)}$ – produção efetiva de metano para 0°C e 1atm, e V_T por $Y_{e(T)}$ – produção efetiva de metano para a temperatura T e 1atm:

$$Y_{e(T)} = Y_{e(0)}. (T/273) \tag{2}$$

4.2 Balanço Energético

O balanço energético do tratamento anaeróbico foi calculado apenas para o experimento apresentado por Agler *et al.* (2008), os quais utilizaram dois ASBRs, cada um com volume total de 5L. Os reatores foram operados individualmente durante 417 dias em ciclos de 24h de duração, sendo cada ciclo dividido em períodos, da seguinte maneira:

- Período de reação com mistura intermitente (duração de 23h);
- Período de sedimentação (duração de 58min); e,
- Período de decantação (duração de 2min).

Na Figura 7 é apresentado um esquema simplificado do reator utilizado por Agler *et al.* (2008).

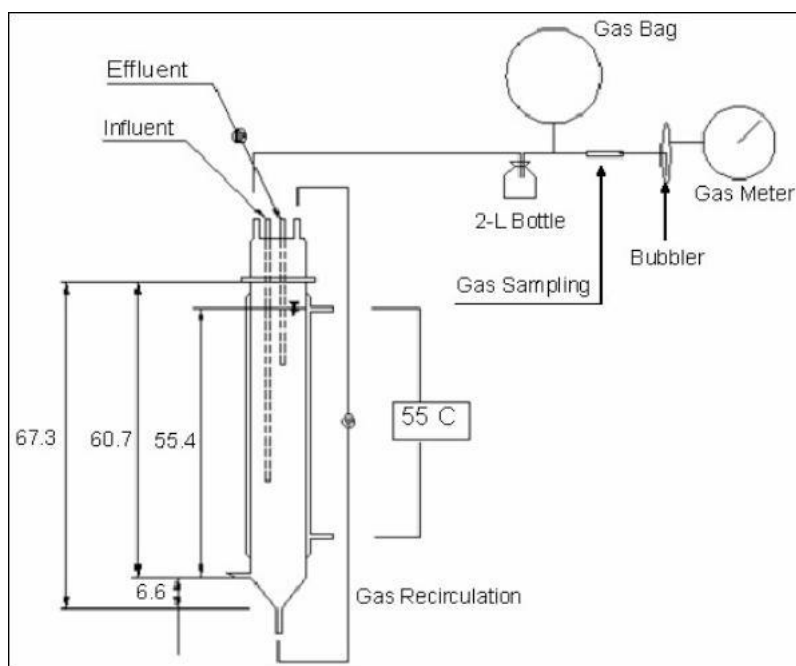


Figura 7. Representação esquemática do ASBR utilizado por Agler *et al.* (2008).
Fonte: Agler *et al.* (2008).

Do dia 1 ao dia 68 a mistura intermitente foi feita a uma taxa de 1min/h. Entretanto, a partir do dia 69, a mistura passou a ser feita a cada 15min, também durante 1min. Agler *et al.* (2008) explicam que tal mudança foi feita para propiciar uma melhora na circulação dos sólidos que sedimentavam rapidamente e, conseqüentemente, se acumulavam nos reatores (o acúmulo dos sólidos ocasionava a formação de uma camada compacta, de modo que a pressão do gás recirculado tornava-se insuficiente para removê-la). O equipamento utilizado para se fazer a mistura foi uma bomba peristáltica (*Cole Parmer Instrument Co., Vernon Hills, IL, EUA*) de potência elétrica igual a 75W. A temperatura nos reatores ($55 \pm 1^\circ\text{C}$) foi controlada durante todo o período de operação dos mesmos. Para tanto, foi utilizado um controlador de temperatura modelo 210 (*Polyscience, Niles, IL, EUA*) de potência elétrica igual a 792W.

Em relação aos parâmetros de alimentação do reator, Agler *et al.* (2008) utilizaram diferentes valores para a COV, de acordo com o tempo de detenção hidráulica (TDH) considerado. O TDH utilizado inicialmente foi de 40 dias, sendo gradativamente reduzido a partir do momento em que fosse alcançado um pseudo estado estacionário, representado por condições estáveis de operação. Estas condições estáveis englobavam variações pouco significativas (i) da taxa de produção de biogás (considerando uma variação de no máximo 10% em torno da média), (ii) das concentrações de ácidos graxos voláteis totais e de sólidos voláteis, e (iii) dos níveis de pH.

A Tabela 4 apresenta as COVs utilizadas nas diferentes fases do experimento, bem como os incrementos da mesma a partir do momento em que o TDH foi reduzido. A COV inicial foi de 2,42 gDQO/L.d (TDH de 40 dias). No decorrer do experimento, o TDH foi reduzido a 30, 25, 20, 15, 10 e 7 dias, sendo posteriormente elevado a 8 dias no último período de operação.

Agler *et al.* (2008) afirmam que os reatores não suportaram o aumento da pressão hidráulica devido aos baixos TDHs (elevadas COVs) utilizados ao final do experimento. Entretanto a situação para um TDH de 8 dias foi ligeiramente mais favorável do que aquela verificada para um TDH de 7 dias (para TDH igual a 8 dias, no início da alimentação dos reatores a produção de metano ainda mostrou-se crescente). Por isso, não se considerou a COV utilizada nos dias 392 e 393 na determinação do balanço energético, visto que as condições obtidas nesta situação comprometeram o desempenho do reator, reduzindo a produção do metano.

Tabela 4. COVs e TDHs utilizados por Agler *et al.* (2008).

Operação reatores (d)	TDH (d)	COV (gDQO/L.d)	CO ^a (gDQO/d)
1 - 24	40	2,420	12,100
25 - 118	30	3,233 ^b	16,165
119 - 145	25	3,880 ^b	19,400
146 - 178	20	4,362 ^b	21,810
179 - 268	15	5,511 ^b	27,555
269 - 391	10	7,500	37,500
392 - 393	7	10,710	53,550
394 - 417	8	9,370	46,850

^a CO = COV x V_{reator} (V_{reator} = 5L).

^b Valores aproximados a partir do TDH e da DQO das amostras de vinhaça.

Tendo em vista os arranjos experimentais realizados por Agler *et al.* (2008), neste trabalho, o procedimento empregado no cálculo do balanço energético baseou-se nas seguintes etapas:

- Cálculo do consumo de energia dos equipamentos empregados no tratamento da vinhaça – os requerimentos energéticos dos equipamentos foram pesquisados diretamente com os fabricantes (consulta a manuais e a *websites*). O cálculo foi feito multiplicando-se a

- potência elétrica do equipamento pelo tempo de funcionamento do mesmo durante o período de um dia (resultado obtido em kWh/d);
- Cálculo da taxa de produção diária de metano (L_{CH_4}/d) multiplicando-se o valor da carga orgânica (gDQO/d) pela produção efetiva de metano corrigida para a temperatura do tratamento ($L_{CH_4}/gDQO$);
 - Cálculo da produção energética diária (kWh/d) por meio da multiplicação da taxa de produção diária de metano (L_{CH_4}/d) pelo calor inferior de combustão¹¹ (kJ/ L_{CH_4}) do mesmo (25°C, 1atm). Posteriormente a unidade de kJ/d foi convertida para MJ/d e kWh/d (1kWh = 3,6 MJ = 3.600 kJ); e,
 - Cálculo do balanço líquido de energia (kWh/d) do processo de tratamento a partir da subtração entre o valor da produção energética diária e o gasto energético com os equipamentos. Também foi obtida a razão entre a quantidade de energia produzida e a consumida (razão P/C), buscando-se verificar a magnitude da produção em relação aos gastos. Nesta etapa foram consideradas algumas alterações na configuração do sistema de tratamento (p.ex. remoção/substituição de equipamentos e variações no tempo de uso dos mesmos), visando, quando possível, melhorar o balanço energético.

4.3 Correlação entre Parâmetros do Processo Anaeróbio

A partir dos resultados de trabalhos científicos listados por Wilkie *et al.* (2000) e dos experimentos apresentados por Agler *et al.* (2008), Cassidy *et al.* (2008), Driessen *et al.* (1994), Eskicioglu *et al.* (2010), Goyal *et al.* (1996), Harada *et al.* (1996), Hutnan *et al.* (2003) e Seth *et al.* (1995), elaborou-se uma base de dados contendo, para cada estudo, (i) o tipo de matéria-prima utilizada na produção de etanol, (ii) a COV com a qual os reatores foram alimentados, (iii) a eficiência de remoção de DQO do tratamento, (iv) a temperatura do processo e a (v) produção de metano obtida.

Em seguida, relacionou-se aos pares os parâmetros selecionadas dos estudos, procurando-se identificar a existência de uma dependência entre os parâmetros de cada par. Para tanto, foram elaborados gráficos de dispersão (correlação) com auxílio do *software Microcal Origin 7.0*. As correlações estudadas englobaram:

¹¹ O calor inferior de combustão ou poder calorífico inferior (PCI) refere-se ao calor liberado na queima de um combustível considerando-se que a água presente no mesmo permaneça sob a forma de vapor, ou seja, não se inclui a energia que seria obtida pela condensação da água (MASTERS, 1996). Nas condições consideradas (25°C, 1atm), o PCI do metano é de 802,2 kJ/mol ou 32,890 kJ/L.

- Eficiência da remoção de DQO (%) vs. COV (gDQO/L.d);
- Eficiência da remoção de DQO (%) vs. Temperatura do processo (°C);
- Produção de metano (L_{CH_4} /gDQO) vs. COV (gDQO/L.d);
- Produção de metano (L_{CH_4} /gDQO) vs. Temperatura do processo (°C).

Para cada correlação também se calculou o coeficiente de correlação linear (r) entre os dados, empregando-se a função CORREL do *software Microsoft Excel 2007*. O coeficiente foi calculado para as análises gerais (sem se fazer distinção quanto ao tipo de matéria-prima) e para dados agrupados de acordo com o tipo de matéria-prima da produção de etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eficiência da Produção de Metano

Nos 19 trabalhos considerados nesta análise foram utilizadas as seguintes temperaturas: 27, 30, 33, 35, 36, 37, 39, 40, 42, 52,7, 55 e 56°C. Para cada temperatura foi calculada a respectiva produção teórica de metano, sendo que, a título de exemplificação, os cálculos para os valores extremos foram detalhados.

5.1.1 Produção de Metano a partir da Degradação de Macromoléculas

Visando a uma padronização dos cálculos, as frações de carboidratos, de proteínas e de lipídeos foram representadas, respectivamente, pela glicose ($C_6H_{12}O_6$), pela leucina ($C_6H_{13}NO_2$) e pelo ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$).

- Fração de carboidratos: A reação (I) descreve a conversão, em condições anaeróbias, de uma molécula de glicose a gás carbônico e metano.



Considerando-se a massa molar da glicose igual 180 g/mol e a do metano igual a 16 g/mol, a partir da reação (I) foram obtidas as seguintes relações:

1 mol de glicose gera 3 mols de metano

180 g de glicose geram 48 g de metano

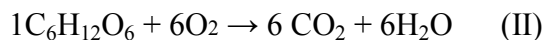
1 g de glicose gera 0,267 g de metano

Desta forma, a produção teórica de metano (Y_t) foi obtida:

$$Y_{t(27^\circ C)} = (0,267 \text{ g}_{CH_4}/\text{g}_{C_6H_{12}O_6}) \cdot (1 \text{ L}_{CH_4}/0,651 \text{ g}_{CH_4}) = 0,410 \text{ L}_{CH_4}/\text{g}_{C_6H_{12}O_6} \quad (3)$$

$$Y_{t(56^\circ C)} = (0,267 \text{ g}_{CH_4}/\text{g}_{C_6H_{12}O_6}) \cdot (1 \text{ L}_{CH_4}/0,595 \text{ g}_{CH_4}) = 0,449 \text{ L}_{CH_4}/\text{g}_{C_6H_{12}O_6} \quad (4)$$

A partir da reação (II), foi possível converter os resultados obtidos nas Equações (3) e (4) para $L_{CH_4}/gDQO$.

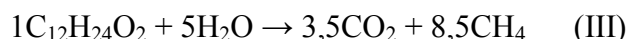


Considerando-se que 1 mol de glicose consome 6 mols de oxigênio (ou que 180 g de glicose consomem 192 g de oxigênio) no processo, os novos valores obtidos para a produção teórica foram os seguintes:

$$Y_{t(27^\circ C)} = (0,410 L_{CH_4}/g_{C_6H_{12}O_6}) \cdot (180 g_{C_6H_{12}O_6} / 192 g_{O_2}) = 0,384 L_{CH_4}/g_{O_2} = 0,384 L_{CH_4}/gDQO^{12} \quad (5)$$

$$Y_{t(56^\circ C)} = (0,449 L_{CH_4}/g_{C_6H_{12}O_6}) \cdot (180 g_{C_6H_{12}O_6} / 192 g_{O_2}) = 0,420 L_{CH_4}/g_{O_2} = 0,420 L_{CH_4}/gDQO \quad (6)$$

• Fração de lipídeos: A reação (III) descreve o processo de digestão anaeróbia aplicado a uma molécula de ácido láurico, também resultando na geração de gás carbônico e de metano.



Considerando-se a massa molar do ácido láurico igual 200 g/mol, a partir da reação (III) foram obtidas as seguintes relações:

1 mol de ácido láurico gera 8,5 mols de metano

200 g de ácido láurico geram 136 g de metano

1 g de ácido láurico gera 0,680 g de metano

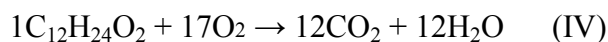
A produção teórica de metano (Y_t) obtida para cada temperatura foi a seguinte:

$$Y_{t(27^\circ C)} = (0,680 g_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2}) \cdot (1 L_{CH_4}/0,651 g_{CH_4}) = 1,044 L_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2} \quad (7)$$

$$Y_{t(56^\circ C)} = (0,680 g_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2}) \cdot (1 L_{CH_4}/0,595 g_{CH_4}) = 1,143 L_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2} \quad (8)$$

¹² Verifica-se uma correspondência entre as unidades L/g_{O_2} e $L/gDQO$ pois no teste de DQO a quantificação da matéria orgânica é feita a partir da medição da quantidade de oxigênio que seria necessária para consumi-la, ou seja, é feita uma medição indireta. O oxigênio equivalente à matéria orgânica que pode ser oxidada é medido usando-se um agente oxidante forte em meio ácido.

A partir da reação (IV), foi possível converter os resultados obtidos nas Equações (7) e (8) para $L_{CH_4}/gDQO$.



Considerando-se que 1 mol de ácido láurico consome 17 mols de oxigênio (ou que 200 g de ácido láurico consomem 544 g de oxigênio) na digestão, a produção de metano obtida, para as duas temperaturas consideradas, foi a seguinte:

$$Y_{t(27^\circ C)} = (1,044 L_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2}).(200 g_{C_{12}H_{24}O_2}/ 544 g_{O_2}) = 0,384 L_{CH_4}/g_{O_2} = 0,384 L_{CH_4}/gDQO \quad (9)$$

$$Y_{t(56^\circ C)} = (1,143 L_{CH_4}/g_{C_{12}H_{24}O_2}).(200 g_{C_{12}H_{24}O_2}/ 544 g_{O_2}) = 0,420 L_{CH_4}/g_{O_2} = 0,420 L_{CH_4}/gDQO \quad (10)$$

• Fração de proteínas: A reação (V) descreve o processo de digestão anaeróbia aplicado a uma molécula de leucina. Além do gás carbônico e do metano, há a geração de amônia devido à presença do nitrogênio na molécula da leucina.



Considerando-se a massa molar da leucina igual 131 g/mol, a partir da reação (V) foram obtidas as seguintes relações:

1 mol de leucina gera 3,75 mols de metano

131 g de leucina geram 60 g de metano

1 g de leucina gera 0,458 g de metano

A produção de metano (Y_t) obtida foi a seguinte:

$$Y_{t(27^\circ C)} = (0,458 g_{CH_4}/g_{C_6H_{13}NO_2}).(1 L_{CH_4}/0,651 g_{CH_4}) = 0,704 L_{CH_4}/g_{C_6H_{13}NO_2} \quad (11)$$

$$Y_{t(56^\circ C)} = (0,458 g_{CH_4}/g_{C_6H_{13}NO_2}).(1 L_{CH_4}/0,595 g_{CH_4}) = 0,770 L_{CH_4}/g_{C_6H_{13}NO_2} \quad (12)$$

A partir da reação (VI), foi possível converter os resultados obtidos nas Equações (11) e (12) para $L_{CH_4}/gDQO$.



Considerando-se que 1 mol de leucina consome 7,5 mols de oxigênio (ou que 131 g de leucina consomem 240 g de oxigênio) na digestão, os novos valores para a produção teórica de metano foram os seguintes:

$$Y_{t(27^\circ\text{C})} = (0,704 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2}) \cdot (131 \text{ g}_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2}/240 \text{ g}_{\text{O}_2}) = 0,384 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{O}_2} = 0,384 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO} \quad (13)$$

$$Y_{t(56^\circ\text{C})} = (0,770 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2}) \cdot (131 \text{ g}_{\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2}/240 \text{ g}_{\text{O}_2}) = 0,420 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{O}_2} = 0,420 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO} \quad (14)$$

Comparando-se os resultados obtidos nas Equações (5), (9) e (13) ou aqueles obtidos nas Equações (6), (10) e (14), verifica-se que a digestão anaeróbia dos três tipos de macromoléculas, para as mesmas condições de pressão e temperatura, resultou em um único valor de produção teórica de metano em termos do consumo de DQO. A mesma equivalência seria verificada caso fosse apresentado o cálculo detalhado da produção para as demais temperaturas consideradas.

Desta forma, mostrou-se que, para as mesmas condições de pressão e temperatura, independente do tipo de matéria-prima utilizada na produção do etanol, isto é, independente da participação de cada grupo de macromoléculas na composição da vinhaça, a produção teórica de metano a partir do consumo de DQO apresentará um valor único.

5.1.2 Cálculo e Análise da Eficiência da Produção de Metano

A partir da consulta aos trabalhos científicos, verificou-se que, Agler *et al.* (2008) trataram anaerobiamente a vinhaça resultante de uma produção de etanol¹³ a partir do milho. No experimento foram utilizadas cinco conjuntos de amostras de vinhaça cujo valor médio da DQO se encontrava na faixa de 74 a 97 g/L, de modo que do tratamento resultou uma produção efetiva de metano igual a 0,254 L_{CH₄}/gDQO (CNTP). O processo foi realizado a uma temperatura termofílica, correspondente a 55°C.

Cassidy *et al.* (2008) também aplicaram a digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça resultante do beneficiamento do milho. Foram utilizadas condições mesofílicas no tratamento (35°C), de modo a se obter uma produção efetiva de metano de 0,184 L_{CH₄}/gDQO (CNTP) para uma concentração de matéria orgânica em dez amostras de vinhaça variando de 15-25 g/L.

¹³ A produção em questão é realizada no *National Corn-to-Ethanol Research Center (Edwardsville, IL)*, o qual corresponde a uma planta produtiva em escala demonstrativa (1/200).

Goyal *et al.* (1996) trataram, a 27°C, amostras de vinhaça oriundas do processamento de melação de cana (DQO na faixa de 65 a 70 g/L). A produção média de metano obtida experimentalmente foi de 0,250 L_{CH₄}/gDQO (CNTP).

No trabalho de Harada *et al.* (1996), a vinhaça (DQO igual a 120 g/L) também foi obtida em uma destilaria baseada no emprego de melação de cana para a produção do etanol. O tratamento foi realizado a 55°C, sendo a produção efetiva de metano igual a 0,120 L_{CH₄}/gDQO (CNTP).

Hutnan *et al.* (2003) aplicaram o processo anaeróbio ao tratamento de duas amostras de vinhaça obtidas em destilarias que processam o trigo. Os valores da DQO das amostras foram de 90,75 e 107 g/L. O tratamento, realizado a uma faixa de temperatura correspondente a 43-45°C, resultou em uma produção efetiva de metano de 0,225 L_{CH₄}/gDQO (CNTP).

No caso de Seth *et al.* (1995), a vinhaça também resultou do melação de cana, apresentando uma DQO média de 69,4 g/L. O tratamento anaeróbio mesofílico (35°C) permitiu a obtenção de uma produção de metano de 0,230 L_{CH₄}/gDQO (CNTP).

Por fim, em relação ao trabalho de Wilkie *et al.* (2000), inicialmente deve-se esclarecer que tais autores não realizaram uma aplicação prática do processo anaeróbio. Entretanto, os mesmos elaboraram uma compilação de diversos experimentos, descritos em vários trabalhos científicos, envolvendo o tratamento anaeróbio da vinhaça resultante do processamento de diferentes tipos de matéria-prima. Da compilação listada por Wilkie *et al.* (2000), foram selecionados 12 experimentos cuja vinhaça tratada, em sua maioria, foi amostrada em usinas de açúcar e álcool baseadas no emprego da cana-de-açúcar.

Aplicou-se o resultado da Equação (2), p.34, para o caso de Agler *et al.* (2008), a título de exemplificação. Neste caso, conforme apresentado anteriormente, a produção efetiva de metano obtida para as condições normais ($Y_{e(0)}$) foi de 0,254 L_{CH₄}/gDQO. Tendo em vista que o tratamento foi realizado a 55°C (328K), chegou-se ao valor corrigido da produção efetiva de metano – Equação (15).

$$Y_{e(55^{\circ}\text{C})} = (0,254 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}).(328 \text{ K}/273 \text{ K}) = 0,305 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO} \quad (15)$$

A mesma rotina de cálculo foi aplicada aos demais trabalhos estudados, sendo que na Tabela 5 apresenta-se a eficiência da produção de metano obtida a partir dos valores corrigidos. Em uma primeira análise verifica-se uma sensível flutuação dos valores obtidos, basicamente

devido a fatores como: (i) diferenças na COV aplicada aos reatores, (ii) volume e tipo de reator utilizado e (iii) tipo de matéria-prima. De qualquer forma, a eficiência média calculada, considerando-se todos os resultados, foi de $74,24 \pm 24,60\%$, valor bastante expressivo, comprovando o fato de a digestão anaeróbia propiciar a estabilização da maior parte da fração orgânica do efluente (sob a forma de gás).

Os resultados calculados para os trabalhos de Shivayogimath & Ramanujam (1999 *apud* WILKIE *et al.*, 2000), Halbert & Barnes (1980 *apud* WILKIE *et al.*, 2000), Pipyn & Verstraete (1979 *apud* WILKIE *et al.*, 2000), Braun & Huss (1982 *apud* WILKIE *et al.*, 2000) e Vlassidis & Zouboulis (1993 *apud* WILKIE *et al.*, 2000) merecem atenção, visto que em todos a produção efetiva superou o valor teórico – respectivamente em 14,43, 6,08, 3,01, 2,98 e 23,02%. Tal situação provavelmente decorreu da presença de outros substratos degradáveis na vinhaça dos experimentos, os quais foram convertidos a metano, mas não foram considerados na estequiometria da reação da degradação anaeróbia.

Outro processo que pode ser considerado para justificar uma eficiência experimental maior do que a teórica compreende a endogenia, na qual os microrganismos passam a degradar suas próprias reservas (ou algumas populações menos resistentes) devido à falta de substrato. No entanto, dada a elevada concentração de matéria orgânica, isto é, de substrato, presente na vinhaça, a influência da endogenia, nesta análise, pode ser considerada pouco expressiva.

Considerando-se apenas os experimentos realizados em condições mesofílicas (27-45°C), independente do tipo de matéria-prima do etanol, a eficiência média da produção de metano apresentou um sensível incremento em relação à média geral, atingindo o valor de $76,45 \pm 22,51\%$. Em contrapartida, para os experimentos termofílicos (52,7-56°C), a eficiência apresentou uma ligeira queda, atingindo $69,40 \pm 30,36\%$ (valor ainda expressivo). Conforme apresentado anteriormente, a digestão termofílica caracteriza-se como um processo mais sensível a variações (perturbações), visto que o aumento da temperatura implica em maiores concentrações de ácidos e de fatores inibidores do processo, como por exemplo, a amônia. Desta forma, a atividade dos microrganismos metanogênicos e, conseqüentemente, a produção de metano, podem ser parcial ou totalmente comprometidas, levando o sistema anaeróbio ao colapso.

Tabela 5. Eficiência da produção de metano.

Matéria-prima da produção de etanol	Temperatura do tratamento (°C)	Produção de metano (L _{CH₄} /gDQO)		Eficiência da produção de metano (%)	Trabalho científico
		Efetiva (CNTP)	Efetiva (corrigida)		
melaço de cana	27,00	0,250	0,279	0,384	Goyal <i>et al.</i> (1996)
melaço de cana	30,00	0,400	0,444	0,388	Shivayogimath & Ramanujam (1999) ^a
melaço de cana	33,00	0,220	0,247	0,392	Karhadkar <i>et al.</i> (1990) ^a
melaço de cana	35,00	0,170	0,192	0,394	Espinosa <i>et al.</i> (1995) ^a
melaço de cana	35,00	0,230	0,259	0,394	Seth <i>et al.</i> (1995)
milho	35,00	0,184	0,208	0,394	Cassidy <i>et al.</i> (2008)
melaço de cana	35,00	0,280	0,316	0,394	Morris & Burgess (1984) ^a
melaço de cana	36,00	0,370	0,419	0,395	Halbert & Barnes (1980) ^a
melaço de cana	37,00	0,200	0,227	0,397	Cho (1983) ^a
melaço de beterraba	39,00	0,360	0,411	0,399	Pipyn & Verstraete (1979) ^a
melaço de cana	40,00	0,220	0,252	0,400	Sanchez Riera <i>et al.</i> (1985) ^a
melaço de beterraba	42,00	0,360	0,415	0,403	Braun & Huss (1982) ^a
trigo	43,00 - 45,00	0,225	0,261	0,406	Hutman <i>et al.</i> (2003)
melaço de beterraba	52,70	0,430	0,513	0,417	Vlissidis & Zouboulis (1993) ^a
melaço de cana	55,00	0,120	0,144	0,419	Harada <i>et al.</i> (1996)
melaço de cana	55,00	0,170	0,204	0,419	Rintala (1991) ^a
milho (<i>thin stillage</i>)	55,00	0,254	0,305	0,419	Agler <i>et al.</i> (2008)
melaço de beterraba	55,00	0,260	0,312	0,419	Wiegant <i>et al.</i> (1985) ^a
caldo + melaço de cana	56,00	0,220	0,265	0,420	Souza <i>et al.</i> (1994) ^a

^a *apud* Wilkie *et al.* (2000).

A análise da eficiência da produção de metano a partir da temperatura do processo anaeróbio corrobora com o exposto por Banu *et al.* (2006) e Borzacconi *et al.* (1995), permitindo inferir que a aplicabilidade da digestão anaeróbia em países com condições climáticas tropicais tende a ser vantajosa se comparada aos sistemas operados em condições de clima mais frio. Em países tropicais o processo anaeróbio pode ser realizado sem a necessidade do uso de controladores de temperatura, visto que esta pode atingir naturalmente valores em torno de 20 a 25°C. Assim, pode-se aliar às maiores eficiências da produção de metano um menor consumo energético, tendo em vista a alta potência requerida pelos controladores de temperatura.

A partir da Tabela 5 também pode-se fazer uma análise da eficiência da produção de metano em relação ao tipo de matéria-prima empregada na produção de etanol – desconsiderando-se, neste caso, a temperatura do processo. Para os sistemas que trataram vinhaças resultantes do processamento do milho a eficiência média calculada foi de $62,79 \pm 14,14\%$. Em relação ao melaço de cana-de-açúcar e ao de beterraba, os valores calculados para a eficiência foram, respectivamente, $68,55 \pm 24,12\%$ e $100,87 \pm 19,98\%$. Conforme descrito na seção 3.1, p.17, o melaço (seja ele de cana ou de beterraba) apresenta significativas concentrações de sacarose residual, a qual não é consumida pelas leveduras durante a fermentação e conseqüentemente se concentra na vinhaça, sendo, *a posteriori*, facilmente degradada no tratamento. O elevado valor associado à digestão do melaço de beterraba provavelmente decorre do fato de a beterraba apresentar concentrações de açúcar superiores às aquelas verificadas na cana-de-açúcar (ou seja, maiores concentrações de sacarose residual).

5.2 Balanço Energético

Considerando-se os requerimentos energéticos da bomba peristáltica e do controlador de temperatura apresentados no item 4.2, calculou-se o gasto energético referente a um dia de operação de um reator empregado no tratamento, considerando-se a mudança no tempo de mistura (Tabela 6). Inicialmente destaca-se a magnitude dos gastos do controlador em relação à bomba, de modo que entre os dias 1 e 68, o consumo energético daquele foi 664,62 vezes superior ao desta. No período seguinte, o consumo do controlador superou o da bomba em 165,29 vezes.

Tabela 6. Gasto energético diário devido à operação de um reator.

Operação reatores (d)	Consumo energético diário (kWh)		Consumo energético diário total (kWh)
	Bomba	Controlador de temperatura	
1 - 68	0,0286	19,008	19,037
69 - 417	0,115	19,008	19,123

Em relação à produção de energia, a Tabela 7 apresenta a taxa de produção diária de metano ($Y_{diária}$) relacionada a cada COV utilizada, bem como a quantidade de energia passível de ser gerada a partir da queima do gás liberado no processo. $Y_{diária}$ foi calculada a partir da produção efetiva de metano corrigida para 55°C (0,305 $L_{CH_4}/gDQO$), conforme exemplo da Equação (16). A produção energética diária (PED) foi obtida multiplicando-se o valor de $Y_{diária}$ pelo PCI do metano a 25°C (32,890 kJ/L_{CH_4}) – Equação (17).

$$\bullet \text{ COV} = 2,42 \text{ gDQO/L.d} = 12,1 \text{ gDQO/d}$$

$$Y_{diária} = (12,1 \text{ gDQO/d}) \cdot (0,305 \text{ L}_{CH_4}/\text{gDQO}) = 3,690 \text{ L}_{CH_4}/\text{d} \quad (16)$$

$$\text{PED} = (3,690 \text{ L}_{CH_4}/\text{d}) \cdot (32,890 \text{ kJ/L}_{CH_4}) = 121,364 \text{ kJ/d} = 0,0337 \text{ kWh/d} \quad (17)$$

Inicialmente considerou-se uma eficiência de conversão energética (\mathcal{E}) igual a 100% (\mathcal{E}_1). Entretanto, as tecnologias de combustão disponíveis apresentam, em condições-limite de operação, um aproveitamento energético máximo de 50% (\mathcal{E}_2). Ainda, a eficiência energética típica nos motores não ultrapassa os 30% (\mathcal{E}_3), sendo a parcela restante da energia perdida para o meio ambiente sob a forma de calor (BNDES & CGEE, 2008; PECORA, 2006).

Tabela 7. Produção diária de metano e de energia (55°C, 1atm).

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção diária CH_4 (L)	Produção diária de energia (kWh)		
			\mathcal{E}_1	\mathcal{E}_2	\mathcal{E}_3
1 - 24	2,420	3,690	0,0337	0,0168	0,0101
25 - 118	3,233	4,930	0,0450	0,0225	0,0135
119 - 145	3,880	5,917	0,0540	0,0270	0,0162
146 - 178	4,362	6,652	0,0608	0,0304	0,0182
179 - 268	5,511	8,404	0,0768	0,0384	0,0230
269 - 391	7,500	11,437	0,104	0,0520	0,0312
394 - 417	9,370	14,289	0,130	0,0650	0,0390

O balanço energético efetivamente verificado no experimento de Agler *et al.* (2008) é apresentado na Tabela 8. Para o cálculo, levou-se em consideração a mudança no tempo de mistura, bem como o emprego do controlador de temperatura.

A análise da Tabela 8 evidencia uma grande discrepância entre a quantidade de energia produzida e a consumida para qualquer situação estudada. Mesmo considerando-se a aplicação da maior carga orgânica (9,370 gDQO/L.d) e uma eficiência de 100% na produção de energia (\mathcal{E}_1), os gastos ainda seriam muitos superiores à geração, visto que o processo anaeróbio propiciaria uma recuperação de energia de apenas 0,6% em relação ao consumo (razão P/C igual a 0,00680). Por consequência, para uma eficiência energética de 30% (\mathcal{E}_3) o quadro seria ainda mais desfavorável, sendo o valor máximo da razão P/C igual a 0,00204 (ou seja, uma recuperação energética de 0,2%).

Os cenários energéticos extremamente desfavoráveis verificados para a configuração original do tratamento decorreram do elevado consumo energético do controlador de temperatura¹⁴ (19,008 kWh, Tabela 6, p.47), correspondente a mais de 99% dos gastos totais dos equipamentos (tendo em vista que o consumo máximo da bomba peristáltica foi de apenas 0,115 kWh). Desta forma, uma primeira alternativa a ser analisada compreenderia a remoção do controlador de temperatura do sistema, ou seja, apenas a bomba contribuiria para o consumo de energia no tratamento. A retirada do controlador de temperatura resultaria na diminuição da temperatura do processo até que fosse atingido o equilíbrio com o ambiente externo (20 a 25°C, ou seja, condições mesofílicas). Assim torna-se necessário fazer uma primeira consideração, de modo a se assumir que a queda de temperatura não traria interferências ao processo.

Tendo em vista os resultados apresentados na seção 5.1.2, p.44 (comparação entre processos termofílicos e mesofílicos), a remoção do controlador de temperatura tenderia a ser vantajosa, ao possibilitar a obtenção de uma maior eficiência da produção de metano devido às condições mesofílicas.

Wilkie *et al.* (2000) também apresentam resultados que comprovam a maior eficiência dos processos mesofílicos em relação aos processos termofílicos, tanto em relação à eficiência de remoção de DQO (71,20% vs. 60,73%) quanto em relação ao valor médio da produção de metano (0,260 L_{CH₄}/gDQO vs. 0,170 L_{CH₄}/gDQO).

¹⁴ O modelo de controlador de temperatura utilizado permitia acoplar quatro reatores simultaneamente. Desta forma, deve-se esclarecer que ao se considerar a operação de apenas um reator há uma subestimação da capacidade de recuperação energética de um sistema considerado completo (ou seja, quatro reatores e um controlador de temperatura).

Tabela 8. Balanço energético diário real do trabalho analisado.

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção (P) de energia (kWh)			Consumo (C) de energia (kWh)	Balanço energético (kWh)			Razão P/C		
		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 - 24	2,420	0,0337	0,0168	0,0101	19,037	-19,001	-19,023	-19,029	0,00177	0,000882	0,000530
25 - 68	3,233	0,0450	0,0225	0,0135	19,037	-18,999	-19,018	-19,026	0,00236	0,00118	0,000709
69 - 118	3,233	0,0450	0,0225	0,0135	19,123	-19,086	-19,104	-19,112	0,00235	0,00118	0,000706
119 - 145	3,880	0,0540	0,0270	0,0162	19,123	-19,078	-19,100	-19,110	0,00282	0,00141	0,000847
146 - 178	4,362	0,0608	0,0304	0,0182	19,123	-19,072	-19,098	-19,108	0,00318	0,00159	0,000952
179 - 268	5,511	0,0768	0,0384	0,0230	19,123	-19,059	-19,091	-19,104	0,00402	0,00201	0,00120
269 - 391	7,500	0,104	0,0520	0,0312	19,123	-19,036	-19,080	-19,097	0,00544	0,00272	0,00163
394 - 417	9,370	0,130	0,0650	0,0390	19,123	-19,014	-19,068	-19,090	0,00680	0,00340	0,00204

Deve-se ressaltar que a redução na temperatura da vinhaça 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 anaeróbico a mistura ficaria prejudicada, sendo necessário se utilizar 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.

Assumindo-se a temperatura de 25°C (298K) para o processo anaeróbico após a retirada do controlador de temperatura, e considerando-se que o sistema, sob condições mesofílicas, seria capaz de atingir (no mínimo) a mesma eficiência da produção de metano do processo termofílico ($\approx 72\%$), corrigiu-se a produção de metano para a nova condição a partir da Equação (18).

$$Y_{e(25^{\circ}\text{C})} = (0,254 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO}) \cdot (298 \text{ K}/273 \text{ K}) = 0,277 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{gDQO} \quad (18)$$

A Tabela 9 apresenta os valores das produções diárias de metano e de energia calculados a partir da produção efetiva de metano corrigida para 25°C – a rotina empregada nos cálculos já foi exemplificada anteriormente.

Tabela 9. Produção diária de metano e de energia (25°C, 1atm).

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção diária CH ₄ (L)	Produção diária de energia (kWh)		
			ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 - 24	2,420	3,352	0,0306	0,0153	0,00918
25 - 118	3,233	4,478	0,0409	0,0204	0,0123
119 - 145	3,880	5,374	0,0491	0,0246	0,0147
146 - 178	4,362	6,041	0,0552	0,0276	0,0166
179 - 268	5,511	7,633	0,0697	0,0348	0,0209
269 - 391	7,500	10,387	0,0949	0,0474	0,0285
394 - 417	9,370	12,977	0,119	0,0595	0,0357

5.2.1 Balanço Energético para Diferentes Configurações do Tratamento

A Tabela 10 apresenta o balanço energético para o processo desconsiderando-se o uso do controlador de temperatura. Em uma primeira análise, a partir de uma visão global, verificou-se uma significativa melhora em relação aos cenários energéticos apresentados na Tabela 8. Considerando-se os resultados obtidos para a eficiência energética de 100% (situação ideal), os valores calculados para o balanço energético nos períodos compreendidos entre os dias 1 e 24, 25 e 68, e 394 e 417 indicaram a possibilidade de se obter ganhos energéticos, visto que a razão P/C alcançada seria, respectivamente 1,070, 1,430 e 1,035 – destaque para o período compreendido entre os dias 25 e 68, no qual o tratamento anaeróbio resultaria em um ganho energético de 43%. Mesmo ao se considerar a recuperação mínima de energia (dias 69 e 118), o valor seria satisfatório, considerando-se que a fração recuperada seria aproximadamente 36% do consumo da bomba.

Considerando-se $\epsilon=50\%$, embora a razão P/C tenha apresentado uma queda significativa em relação à situação ideal, em três períodos de operação a recuperação de energia atingiria valores significativos, superando os 70% entre os dias 25 e 68. Para os outros dois períodos

Tabela 10. Balanço energético diário removendo-se o controlador de temperatura.

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção (P) de energia (kWh)			Consumo (C) de energia (kWh)	Balanço energético (kWh)			Razão P/C		
		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 - 24	2,420	0,0306	0,0153	0,00918	0,0286	0,0020	-0,0133	-0,0194	1,070	0,535	0,321
25 - 68	3,233	0,0409	0,0204	0,0123	0,0286	0,0123	-0,0082	-0,0163	1,430	0,713	0,430
69 - 118	3,233	0,0409	0,0204	0,0123	0,115	-0,0741	-0,0946	-0,103	0,356	0,177	0,107
119 - 145	3,880	0,0491	0,0246	0,0147	0,115	-0,0659	-0,0904	-0,100	0,427	0,214	0,128
146 - 178	4,362	0,0552	0,0276	0,0166	0,115	-0,0598	-0,0874	-0,0984	0,480	0,240	0,144
179 - 268	5,511	0,0697	0,0348	0,0209	0,115	-0,0453	-0,0802	-0,0941	0,606	0,303	0,182
269 - 391	7,500	0,0949	0,0474	0,0285	0,115	-0,0201	-0,0676	-0,0865	0,825	0,412	0,248
394 - 417	9,370	0,119	0,0595	0,0357	0,115	0,0040	-0,0555	-0,0823	1,035	0,517	0,310

destacados (1 e 24 e 394 e 417) a energia produzida poderia suprir aproximadamente 50% dos gastos. Quanto aos outros períodos de operação, a recuperação energética alcançaria valores compreendidos entre 17 e 41%, com predomínio de valores próximos do limite inferior.

Ainda em relação aos resultados apresentados na Tabela 10, para uma eficiência energética de 30% (situação real), a razão P/C apresentaria valores pouco significativos em praticamente todos os períodos de operação. A recuperação máxima de energia chegaria a cerca de 40% entre os dias 25 e 68 e a 30% entre os dias 1 e 24, e 394 e 417. Entretanto, durante a maior parte da operação do reator a parcela de energia recuperada atingiria cerca de 10 a 15%.

Os menores valores obtidos para a razão P/C foram verificados principalmente a partir do dia 69, quando Agler *et al.* (2008) alteraram o tempo de mistura utilizado no tratamento de 1min/h para 1min/15min (4min/h), ou seja, o consumo energético da bomba foi aumentado em quatro vezes (de 0,0286 para 0,115 kWh). Assim, uma nova alternativa a ser considerada compreenderia a utilização da mistura intermitente menos intensa (1min/h) durante todo o período de

Tabela 11. Balanço energético diário para tempo de mistura de 1min/h.

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção (P) de energia (kWh)			Consumo (C) de energia (kWh)	Balanço energético (kWh)			Razão P/C		
		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 - 24	2,420	0,0306	0,0153	0,00918	0,0286	0,0020	-0,0133	-0,0194	1,070	0,535	0,321
25 - 118	3,233	0,0409	0,0204	0,0123	0,0286	0,0123	-0,0082	-0,0163	1,430	0,713	0,430
119 - 145	3,880	0,0491	0,0246	0,0147	0,0286	0,0205	-0,0040	-0,0139	1,717	0,860	0,514
146 - 178	4,362	0,0552	0,0276	0,0166	0,0286	0,0266	-0,0010	-0,0120	1,930	0,965	0,580
179 - 268	5,511	0,0697	0,0348	0,0209	0,0286	0,0411	0,0062	-0,0077	2,437	1,217	0,731
269 - 391	7,500	0,0949	0,0474	0,0285	0,0286	0,0663	0,0188	-0,0001	3,318	1,657	0,996
394 - 417	9,370	0,119	0,0595	0,0357	0,0286	0,0904	0,0309	0,0071	4,161	2,080	1,248

operação do reator.

Tendo em vista a provável ocorrência de problemas operacionais devido ao acúmulo de sólidos, ao se manter a periodicidade da mistura a 1min/h os sólidos acumulados em excesso deveriam ser periodicamente descartados, reduzindo a probabilidade de interferências no funcionamento dos equipamentos e, conseqüentemente, na produção de metano.

A Tabela 11 apresenta o balanço energético diário obtido ao associar-se a remoção do controlador de temperatura à manutenção do tempo de mistura de 1min/h durante todo o tratamento. Em um sistema ideal, para todos os períodos de operação do reator o balanço energético seria favorável (auto-sustentabilidade energética plenamente satisfeita). O ganho energético mínimo seria de 7% (período 1-24, razão P/C de 1,070), superando o valor de 300% no último período de operação (394-417, razão P/C de 4,161).

Em relação à eficiência energética de 50%, pouco mais da metade dos gastos da bomba seria recuperada no período mais desfavorável (1-24, razão P/C de 0,535). Nos períodos compreendidos entre os dias 25 e 178 a recuperação energética atingiria patamares superiores a 70% e, a partir do dia 179, o tratamento seria capaz de alcançar a auto-sustentabilidade energética. Na aplicação da maior COV (394-417), o ganho energético seria equivalente ao consumo (razão P/C de 2,080).

Por fim, para $\mathcal{E}=30\%$, os resultados mais significativos seriam verificados a partir do período entre os dias 146 e 178, visto que a recuperação mínima de energia seria de 58%. No período entre os dias 269 e 391 o sistema já poderia ser considerado auto-suficiente do ponto de vista energético (razão P/C de 0,996) e, com a aplicação da maior COV (394-417), seria obtido um ganho energético de aproximadamente 25% (razão P/C de 1,248).

Comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 8, 10 e 11, destaca-se que a partir de um simples rearranjo da configuração do sistema de tratamento proposto por Agler *et al.* (2008), foi possível estimar um aumento da razão P/C para a situação real ($\mathcal{E}=30\%$) em cerca de 600 vezes ($1,248/0,00204 = 611,76$) durante o último período de operação do reator (394-417). Ou seja, a recuperação de energia inicial de apenas 0,2% daria lugar a um ganho energético de 25% (reiterando-se o fato de a capacidade de recuperação energética estar subestimada por considerar-se a operação de apenas um reator).

5.2.1.1 *Substituição do Equipamento de Mistura*

Embora os resultados apresentados na Tabela 11 apontem uma melhora significativa em relação aos cenários energéticos da configuração original do sistema de tratamento, para o período compreendido entre os dias 1 e 145, a uma eficiência energética de 30%, a recuperação de energia atingiria o valor máximo de 51% (razão P/C máxima de 0,514). Neste caso, uma nova alternativa para o tratamento poderia ser obtida a partir da substituição do equipamento de mistura utilizado no reator.

Nesta situação, poderia se empregar um agitador mecânico do modelo 5vb (*EMI Inc., Clinton, CT, EUA*), com potência elétrica de apenas 10W (BOCHER *et al.* 2008). A Figura 8 exemplifica o esquema do reator utilizado por Bocher *et al.* (2008), cuja configuração é bastante semelhante àquela proposta por Agler *et al.* (2008).

Na análise feita para o emprego do agitador mecânico (Tabela 12), foram considerados os mesmos tempos de mistura utilizados por Agler *et al.* (2008), ou seja, 1min/h até o dia 69 e, a partir deste, 1min/15min.

Em relação às configurações estudadas na seção anterior, destaca-se, a partir do emprego do agitador mecânico, os resultados obtidos para as eficiências energéticas mais próximas da realidade (50 e 30%). Para $\mathcal{E}=50\%$ o sistema de tratamento já atingiria a auto-sustentabilidade energética de maneira plena, devendo-se enfatizar os valores da razão P/C verificados para os

períodos entre os dias 1 e 24, 25 e 68, 269 e 391 e 394 e 417 (respectivamente, 3,995, 5,326, 3,098 e 3,889). O ganho energético superaria os 400% entre os dias 25-68.

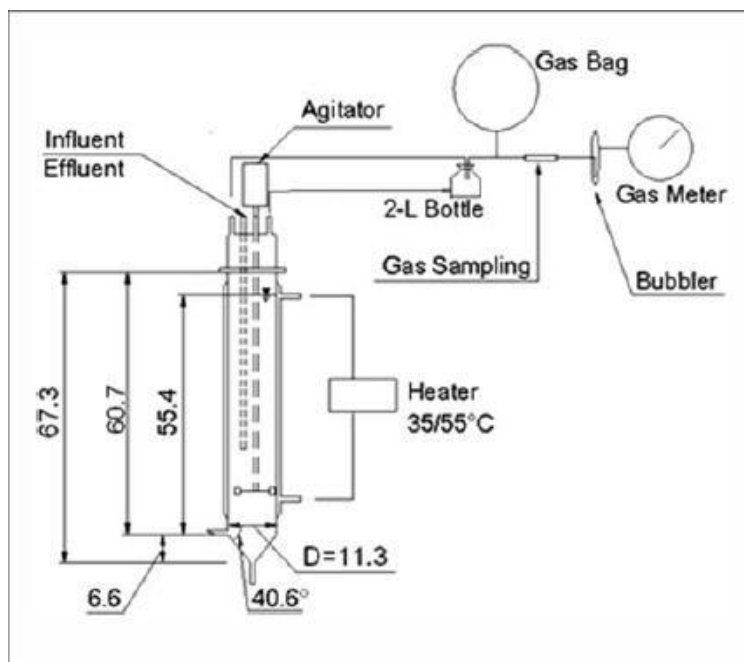


Figura 8. Representação esquemática do reator utilizado por Bocher *et al.* (2008).
Fonte: Bocher *et al.* (2008).

Para $\mathcal{E}=30\%$, os cenários menos favoráveis ocorreriam entre os dias 69 e 145, e mesmo assim, a recuperação mínima de energia chegaria a 80% (razão P/C de 0,804, período 69-145). Nos demais períodos, o sistema seria capaz de suprir plenamente os gastos energéticos do agitador, sendo o ganho máximo de aproximadamente 200% (razão P/C 3,211, período 25-68).

Quanto à condição ideal, da mesma forma que em $\mathcal{E}=50\%$, o tratamento seria plenamente auto-suficiente do ponto de vista energético, obviamente que com ganhos mais significativos. Por exemplo, o ganho máximo de energia atingiria mais de 900% dos gastos do dia 25 ao 68 (razão P/C de 10,679).

Conforme se constatou, a significativa melhora obtida para o balanço energético do processo anaeróbico para $\mathcal{E}=30$ e 50% indicam que a substituição do equipamento de mistura, aliada à remoção do controlador de temperatura, resultaria na configuração mais indicada para o sistema estudado, tendo em vista a não necessidade de se remover os suprimentos energéticos do sistema de mistura, devido à menor potência elétrica do agitador (10W) em relação à bomba peristáltica (75W).

Tabela 12. Balanço energético diário com uso de agitador mecânico.

Operação reatores (d)	COV (gDQO/L.d)	Produção (P) de energia (kWh)			Consumo (C) de energia (kWh)	Balanço energético (kWh)			Razão P/C		
		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3		ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1 - 24	2,420	0,0306	0,0153	0,00918	0,00383	0,0268	0,0115	0,0053	7,990	3,995	2,397
25 - 68	3,233	0,0409	0,0204	0,0123	0,00383	0,0371	0,0166	0,0085	10,679	5,326	3,211
69 - 118	3,233	0,0409	0,0204	0,0123	0,0153	0,0256	0,0051	-0,0030	2,673	1,333	0,804
119 - 145	3,880	0,0491	0,0246	0,0147	0,0153	0,0338	0,0093	-0,0006	3,209	1,608	0,961
146 - 178	4,362	0,0552	0,0276	0,0166	0,0153	0,0399	0,0123	0,0013	3,608	1,804	1,085
179 - 268	5,511	0,0697	0,0348	0,0209	0,0153	0,0544	0,0195	0,0056	4,556	2,274	1,366
269 - 391	7,500	0,0949	0,0474	0,0285	0,0153	0,0796	0,0321	0,0132	6,203	3,098	1,863
394 - 417	9,370	0,119	0,0595	0,0357	0,0153	0,104	0,0442	0,0204	7,778	3,889	2,333

Na configuração apresentada na Tabela 12 poderia se empregar o tempo de mistura de 1min/h durante todo o tratamento, o que certamente resultaria em ganhos energéticos ainda mais expressivos a partir da aplicação das maiores cargas orgânicas. Entretanto, a possibilidade de se manter as características do sistema de mistura mais adequadas ao resíduo tratado foi priorizada, o que poderia evitar, por exemplo, a ocorrência de problemas operacionais e o consequente comprometimento da produção de metano.

Em suma, analisando-se as diferentes configurações propostas para o sistema de tratamento de Agler *et al.* (2008), evidencia-se a grande influência que a correta seleção dos equipamentos elétricos e de seus respectivos tempos de funcionamento exerceu sobre o balanço energético do processo anaeróbico. O uso do controlador de temperatura acarretou em um consumo extremamente elevado de energia, se comparado à produção energética passível de ser obtida com o metano gerado no tratamento, mesmo quando se aplicou a maior COV ao reator e se considerou uma eficiência energética de 100% (Tabela 8, p.49). Desta forma, para as condições do trabalho proposto por Agler *et al.* (2008), o arranjo dos equipamentos utilizados inviabilizaria a

obtenção de um processo auto-suficiente do ponto de vista energético.

Quanto ao sistema de mistura, verificou-se que a substituição do equipamento utilizado caracterizou-se como uma alternativa extremamente atrativa, uma vez que possibilitaria a obtenção de valores positivos para o balanço energético sem a necessidade de remoção de suprimentos energéticos para a mistura (Tabela 12, p.55).

A associação da substituição do equipamento de mistura à seleção de um regime de mistura adequado, embora não apresentada, certamente possibilitaria a obtenção da auto-sustentabilidade energética durante todo o tratamento. Entretanto, no caso da impossibilidade de se substituir o equipamento, a seleção de um regime de mistura adequado já seria suficiente para melhorar a relação entre a quantidade de energia produzida e a consumida, permitindo a recuperação de parcelas significativas da energia gasta (Tabela 11, p.52).

Ressalta-se que os valores da produção de metano e do consumo dos equipamentos elétricos utilizados nos arranjos experimentais podem ser significativamente diferentes para reatores de escala plena, resultando, portanto, na obtenção de cenários energéticos distintos do que aqueles analisados neste trabalho.

5.2.2 Produção de Metano para Obtenção da Auto-Suficiência Energética

Nesta seção procurou-se avaliar qual seria o incremento (%) na produção de metano necessário para que o sistema de tratamento proposto por Agler *et al.* (2008) alcançasse a auto-sustentabilidade energética na etapa mais crítica sem que houvesse alterações em sua configuração original, exceto pela remoção do controlador de temperatura (o balanço energético calculado para esta situação foi apresentado na Tabela 10, p.51).

Conforme verificado na Tabela 10, para as três eficiências energéticas consideradas (30, 50 e 100%), a etapa mais crítica, ou seja, o cenário energético mais desfavorável ocorreria no período compreendido entre os dias 69 e 118, basicamente devido ao aumento no consumo de energia decorrente da mudança do tempo de mistura. A partir deste período, o consumo energético diário calculado para a bomba peristáltica foi de 0,115 kWh.

Considerando-se o valor de 0,115 kWh (0,414 MJ ou 414 kJ) como a quantidade mínima de energia a ser atingida e empregando-se o caminho inverso utilizado no cálculo da produção energética, obteve-se a taxa de produção diária de metano (L_{CH_4}/d) e a respectiva produção efetiva de metano ($L_{CH_4}/gDQO$) necessária para gerar 414 kJ. Para $\epsilon=50$ e 30% o sistema

necessária produzir, respectivamente, 828 e 1.380 kJ, tendo em vista as capacidades de conversão de energia útil consideradas.

Considerando-se a COV utilizada no período de operação analisado (3,233 gDQO/L.d ou 16,165 gDQO/d), os valores obtidos para a produção de metano foram 0,779, 1,557 e 2,596 $L_{CH_4}/gDQO$, respectivamente para $\epsilon=100$, 50 e 30%.

Baseando-se na produção teórica de metano para a temperatura de 55°C (0,419 $L_{CH_4}/gDQO$, Tabela 5, p.45), destaca-se a impossibilidade de se obter, nas condições mínimas de alimentação do reator (3,233 gDQO/L.d), produções efetivas como as calculadas. Desta forma, mesmo se o processo anaeróbio atingisse a produção máxima de metano (0,419 $L_{CH_4}/gDQO$), esta não seria suficiente para produzir a quantidade de energia necessária para suprir o gasto máximo da bomba.

Em comparação ao valor da produção de metano obtida por Agler *et al.* (2008), mesmo para uma conversão energética ideal, o incremento na eficiência do processo deveria atingir 155,41%. Considerando-se um aproveitamento energético real, o incremento necessário aumentaria para 751,15%.

Tendo em vista as limitações da produção de metano devido à insuficiente carga orgânica, também se aplicou a mesma análise para a COV máxima estudada anteriormente na capacidade de recuperação energética do sistema (9,370 gDQO/L.d ou 46,850 gDQO/L). Neste caso, os valores obtidos para a produção de metano foram 0,269 ($\epsilon=100\%$), 0,537 ($\epsilon=50\%$) e 0,895 $L_{CH_4}/gDQO$ ($\epsilon=30\%$).

Considerando-se um sistema ideal, a eficiência da produção de metano obtida por Agler *et al.* (2008), na aplicação da COV de 9,37 gDQO/L.d, já seria suficiente para suprir os gastos energéticos da bomba, conforme verificado anteriormente na Tabela 10, p.51 (razão P/C igual a 1,035). Entretanto, reitera-se que a obtenção de um sistema energeticamente ideal certamente não seria possível, baseando-se nas limitações das tecnologias termoelétricos convencionais.

Para $\epsilon=50$ e 30%, da mesma forma que na análise para a COV de 3,233 gDQO/L.d, a produção de metano necessária superaria o valor teórico, indicando que o sistema novamente não atingiria a auto-sustentabilidade energética mesmo com a obtenção da produção máxima para a temperatura de 55°C. Considerando-se uma eficiência de conversão energética de 50%, o incremento necessário na produção de metano seria de 76,07%, enquanto que para a situação real, o valor chegaria a 193,44%.

Certamente, qualquer aumento na eficiência da produção de metano acarretaria na melhora dos cenários energéticos analisados – tomando por base os resultados obtidos na seção 5.1.2, p.44, a utilização de condições mesofílicas tenderia a aumentar a eficiência do processo em aproximadamente 4% (72,79%¹⁵ vs. 76,45%¹⁶). Entretanto, dadas as limitações do sistema para superar os gastos energéticos da bomba “apenas” com o aumento da eficiência da produção de metano, evidencia-se, novamente, os significativos resultados obtidos para o balanço energético do tratamento ao se estudar variações no tempo de operação e/ou a substituição/remoção dos equipamentos elétricos. Assim, para o trabalho de Agler *et al.* (2008), a seleção dos equipamentos caracterizou-se como o fator decisivo para a obtenção de um sistema de tratamento energeticamente auto-suficiente.

5.3 Correlação entre Parâmetros do Processo Anaeróbio

Na Tabela 13 são apresentados os dados utilizados na análise da correlação entre os parâmetros do processo anaeróbio, na qual, inicialmente, não se fez diferenciação quanto ao (i) tipo de matéria-prima da qual a vinhaça foi originada, quanto às (ii) condições de temperatura do tratamento (mesofílico ou termofílico) ou quanto ao (iii) volume e tipo de reator. Procurou-se apenas analisar uma tendência de comportamento geral, sendo importante destacar que não foi aplicada uma análise estatística avançada aos dados.

Estudando-se o comportamento da eficiência da remoção de DQO e da produção de metano em relação à COV e à temperatura pretendia-se identificar duas tendências, associando-se um decréscimo tanto nos valores da eficiência como da produção a partir do aumento da COV e da temperatura.

Em relação à carga orgânica, valores muito elevados da mesma tendem a inibir a digestão estável, podendo acarretar na sobrecarga do reator, uma vez que a capacidade de degradação dos microrganismos é superada. Além disso, também deve-se destacar a influência sobre fatores operacionais dos sistemas de tratamento, pois, conforme Agler *et al.* (2008) verificaram em seu trabalho, na utilização de COVs elevadas (isto é, para TDHs pequenos), os reatores não suportaram a pressão hidráulica gerada.

¹⁵ Eficiência da produção de metano obtida por Agler *et al.* (2008).

¹⁶ Eficiência média da produção de metano calculada para processos mesofílicos.

Tabela 13. Dados utilizados no estudo de correlação.

Matéria-prima produção de etanol	DQO (g/L)	COV (gDQO/L.d)	Temperatura (°C)	Eficiência remoção de DQO ^b (%)	Produção de metano ^b (L _{CH₄} /d)	Tratamento	Trabalho científico
caldo + melão (cana)	31,500	26,500	56,00	71,70	0,265	termofílico	Souza <i>et al.</i> (1994) ^a
melão de beterraba	116,000	20,000	37,00	70,00	0,091	mesofílico	Boopathy & Tilche (1991) ^a
melão de beterraba	10,000	13,800	39,00	55,40	0,411	mesofílico	Pipyn & Verstraete (1979) ^a
melão de beterraba	48,000	36,000	42,00	50,00	0,415	mesofílico	Braun & Huss (1982) ^a
melão de beterraba	73,000	8,000	37,00	70,00	nd	mesofílico	Athanasopoulos (1987) ^a
melão de beterraba	43,200	6,570	57,20	86,00	0,520	termofílico	Vlissidis & Zouboulis (1993) ^a
melão de cana	15,200	18,300	nd	76,00	0,280	mesofílico	Costa <i>et al.</i> (1986) ^a
melão de cana	100,000	10,000	nd	67,00	nd	mesofílico	Driessen <i>et al.</i> (1994)
melão de cana	109,000	16,000	nd	67,00	nd	mesofílico	Driessen <i>et al.</i> (1994)
melão de cana	70,000	7,000	27,00	81,00	0,275	mesofílico	Goyal <i>et al.</i> (1996)
melão de cana	68,900	21,500	35,00	58,00	0,192	mesofílico	Espinosa <i>et al.</i> (1995) ^a
melão de cana	50,000	25,000	35,00	78,10	0,192	mesofílico	Shrihare & Tare (1989) ^a
melão de cana	130,000	4,600	36,00	85,00	0,419	mesofílico	Halbert & Barnes (1980) ^a
melão de cana	22,500	5,400	37,00	63,00	0,227	mesofílico	Cho (1983) ^a
melão de cana	46,000	23,300	40,00	71,30	0,252	mesofílico	Sanchez Riera <i>et al.</i> (1985) ^a
melão de cana	67,700	13,500	33,50	66,30	0,168	mesofílico	de Bazua <i>et al.</i> (1991) ^a
melão de cana	132,000	5,100	37,50	63,20	nd	mesofílico	Yeoh (1997) ^a

Tabela 13. Dados utilizados no estudo de correlação (continuação).

Matéria-prima produção de etanol	DQO (g/L)	COV (gDQO/L.d)	Temperatura (°C)	Eficiência remoção de DQO (%)	Produção de metano ^b (L _{CH₄} /d)	Tratamento	Trabalho científico
melaço de cana	103,000	36,000	30,00	80,00	0,444	mesofílico	Shivayogimath & Ramanujam (1999) ^a
melaço de cana	88,000	20,000	35,00	61,00	0,316	mesofílico	Morris & Burgess (1984) ^a
melaço de cana	80,000	5,000	33,00	80,00	0,247	mesofílico	Karhadkar <i>et al.</i> (1990) ^a
melaço de cana	66,100	11,760	35,00	71,80	0,259	mesofílico	Seth <i>et al.</i> (1995)
melaço de cana	10,000	23,500	55,00	40,00	0,144	termofílico	Harada <i>et al.</i> (1996)
melaço de cana	3,800	24,000	55,00	66,00	nd	termofílico	Harada <i>et al.</i> (1996)
melaço de cana	130,000	20,000	55,00	65,20	0,204	termofílico	Rintala (1991) ^a
milho	19,200	7,360	35,00	88,00	0,208	mesofílico	Cassidy <i>et al.</i> (2008)
milho (<i>thin stillage</i>)	16,000	3,200	36,50	97,30	nd	mesofílico	Stover <i>et al.</i> (1984); Ganapathi (1984) ^a
milho (<i>thin stillage</i>)	85,500	5,895	55,00	90,00	0,305	termofílico	Agler <i>et al.</i> (2008)
milho (<i>whole stillage</i>)	23,806	nd	35,00	83,25	0,259	mesofílico	Eskicioglu <i>et al.</i> (2010)
milho (<i>whole stillage</i>)	23,806	nd	55,00	85,25	0,312	termofílico	Eskicioglu <i>et al.</i> (2010)
trigo	98,875	11,600	43,00 - 45,00	90,00	0,261	mesofílico	Hutnan <i>et al.</i> (2003)

^a *apud* Wilkie *et al.* (2000).^b Valores corrigidos para a temperatura de cada tratamento.

nd = Dado não disponível.

Em relação à temperatura, conforme explorado neste trabalho, processos realizados sob condições termofílicas tendem a apresentar menores eficiências. Tal situação decorre do fato de os microrganismos termofílicos apresentarem taxas metabólicas mais elevadas (AGLER *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2008; LETTINGA *et al.*, 2001), ou seja, uma característica que em tese deveria ser uma vantagem dos processos termofílicos. De fato, maiores taxas metabólicas possibilitam aos microrganismos suportarem maiores cargas orgânicas, visto que as reações ocorrem a velocidades mais elevadas. No entanto, da mesma forma, são suportadas maiores concentrações de compostos inibidores do processo anaeróbico, de modo que pequenas variações nestas (decorrentes de instabilidades) resultam no comprometimento do tratamento (a inibição será intensificada pela própria capacidade metabólica dos microrganismos).

Considerando-se o comportamento da eficiência do tratamento em relação à COV (Figura 9), obteve-se um coeficiente de correlação¹⁷ de -0,471 para a análise geral, indicando uma relação moderada negativa entre os dados. Ou seja, verificou-se uma tendência de decréscimo da eficiência da remoção de DQO nos tratamentos com o aumento da COV aplicada aos reatores. Diferenciando-se o tipo de matéria-prima, para os dados dos trabalhos nos quais a vinhaça resultou do processamento da beterraba (melaço) e do milho, o valor de *r* chegou, respectivamente, a -0,744 e -0,989 – embora os dados analisados para estes dois tipos de matérias-primas tenham sido pouco numerosos, a tendência observada se ajusta ao comportamento esperado. Em relação à cana-de-açúcar (melaço), obteve-se um coeficiente de correlação linear de apenas -0,158 (relação negativa fraca).

No caso da correlação entre a eficiência e a temperatura (Figura 10), os resultados foram menos conclusivos. O valor de *r* obtido para a análise geral foi de apenas -0,107, indicando uma relação fraca, embora negativa. Para o caso do melaço da cana-de-açúcar, entretanto, o coeficiente calculado foi de -0,500, ou seja, verificou-se um comportamento negativo moderado entre a eficiência e a temperatura. Para o melaço de beterraba, o valor de *r* (0,556) indicou um comportamento inverso ao esperado, visto que constatou-se uma tendência de crescimento da eficiência do tratamento com o aumento da temperatura – embora o valor de 0,556 calculado seja referente a apenas quatro pares de dados, seria necessária uma investigação mais crítica para se

¹⁷ O coeficiente de correlação linear ou coeficiente de correlação de Pearson (*r*) descreve o grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas. O coeficiente varia entre -1 e 1, de modo que quanto maior a distância em relação ao valor zero (0), mais forte será a correlação (MAGALHÃES & LIMA, 2004). Valores superiores a ±0,7 são suficientes para indicar uma correlação forte, de modo que os extremos (-1 e 1) representam relações lineares perfeitas.

identificar as prováveis causas da correlação obtida. Quanto ao tratamento da vinhaça do milho, r atingiu o valor de -0,140, semelhante ao obtido para a análise geral.

Conforme comentado anteriormente, espera-se um declínio da eficiência do tratamento com o aumento da temperatura. Entretanto, deve-se salientar que, ao se distinguir os processos mesofílicos dos termofílicos, são previstos dois comportamentos distintos: em relação àqueles, à medida que a temperatura se eleva, espera-se um aumento da eficiência, basicamente devido ao fornecimento de temperaturas próximas da condição ótima para o crescimento dos microrganismos mesofílicos, faixa de 35 a 40°C (Figura 11). No caso dos processos termofílicos, para temperaturas de até 60°C, a eficiência atinge bons níveis, novamente pela proximidade da temperatura ótima para o crescimento dos microrganismos (Figura 11). Entretanto, superado este valor, verifica-se um decréscimo da eficiência devido às condições pouco favoráveis fornecidas aos microrganismos.

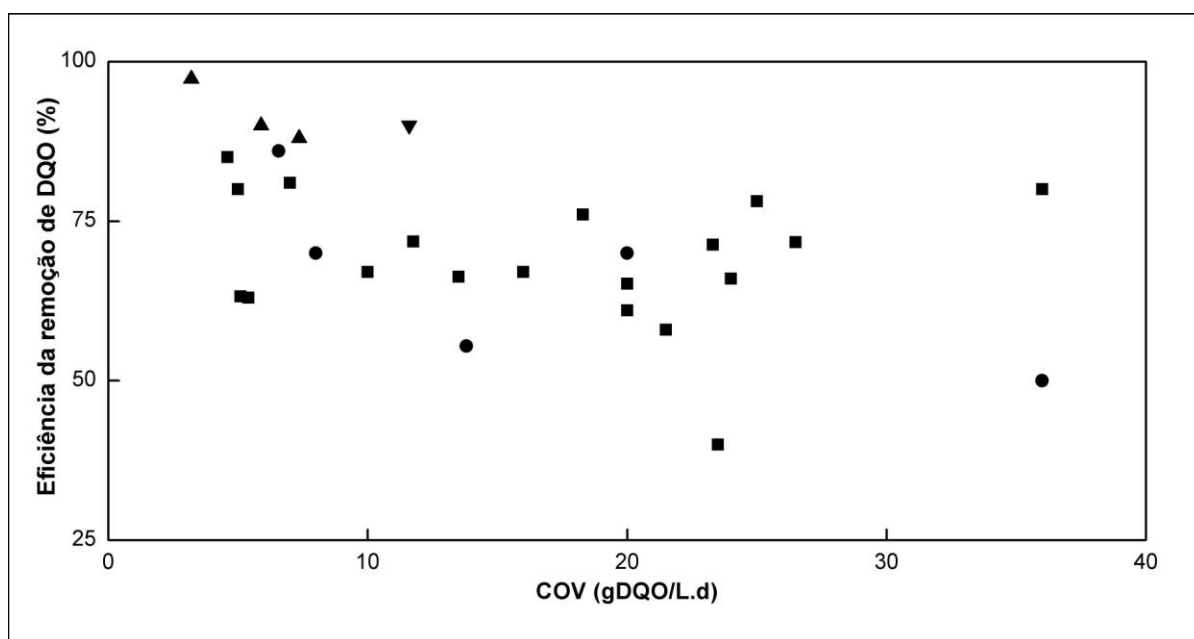


Figura 9. Gráfico de correlação entre a eficiência da remoção de DQO e a COV (■- cana-de-açúcar; ●- beterraba; ▲- milho; ▼- trigo).

Para a situação estudada na Figura 12 (produção de metano vs. COV), o coeficiente calculado para a análise geral foi de 0,004, ou seja, o valor indicou uma ausência de relação linear¹⁸ entre os dados considerados. Considerando-se as análises por tipo de matéria-prima, a

¹⁸ A inexistência de correlação linear não implica na não verificação de outro tipo de correlação (p.ex. exponencial, logarítmica, etc.). Entretanto, a própria nuvem de dispersão dos pontos permite inferir sobre a ausência de um padrão de distribuição.

melhor situação foi verificada para o melaço de beterraba, no qual r assumiu o valor de $-0,227$. Em relação à cana-de-açúcar, r foi igual apenas a $0,061$ (novamente indicando a ausência de relação linear). Para o milho o coeficiente não foi calculado devido a carência de dados (apenas dois pares).

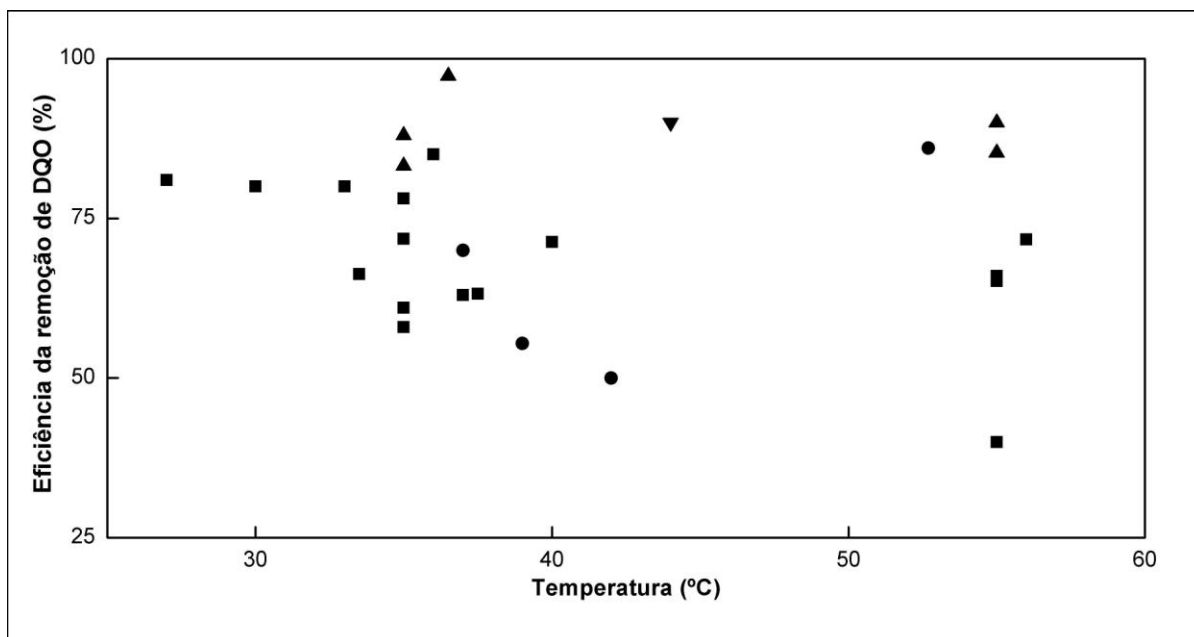


Figura 10. Gráfico de correlação entre a eficiência da remoção de DQO e a temperatura (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲- milho; ▼- trigo).

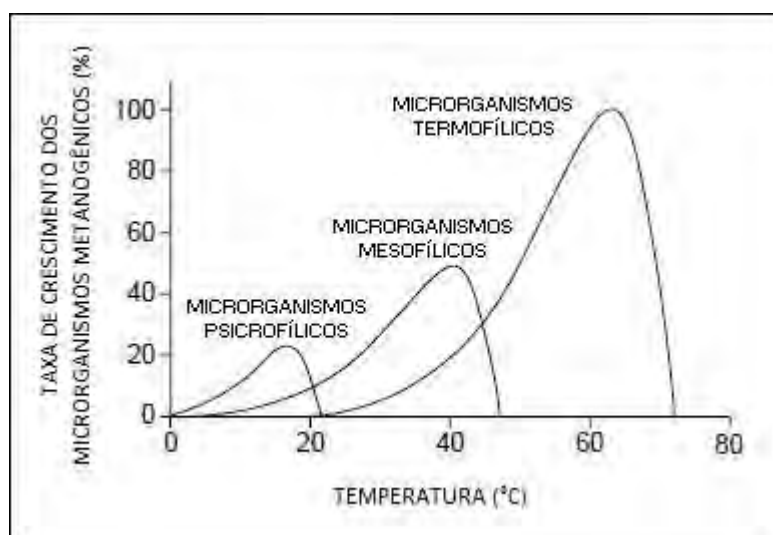


Figura 11. Condições ótimas de temperatura para o crescimento dos microrganismos. Fonte: Adaptado Wiegel (1990, *apud* LETTINGA *et al.*, 2001).

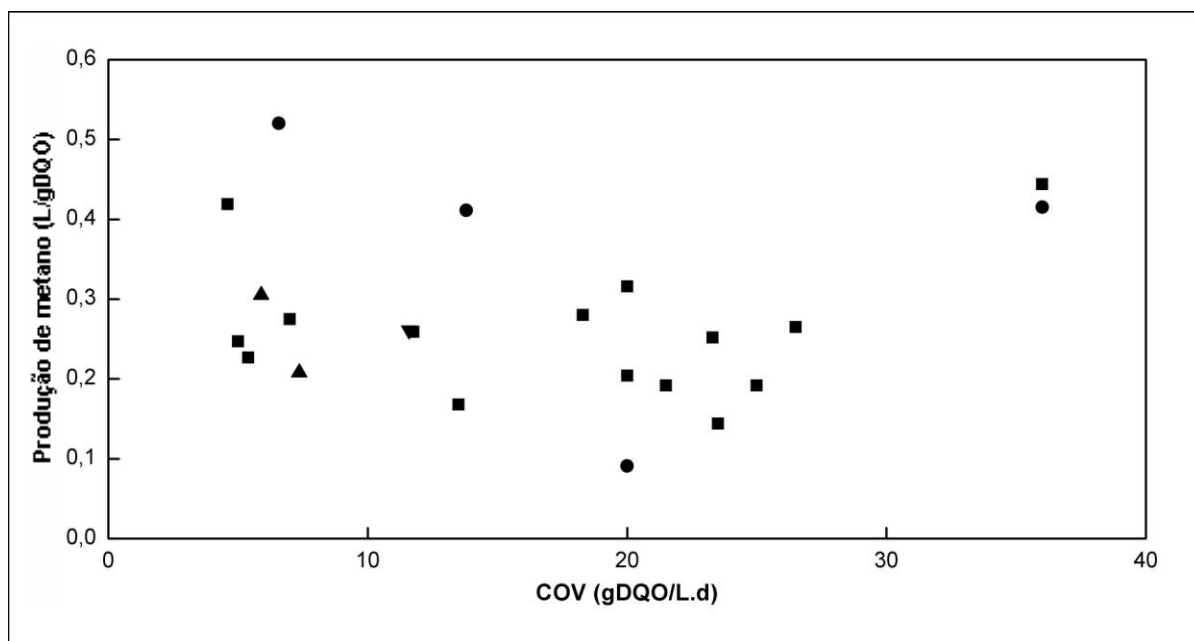


Figura 12. Gráfico de correlação entre a produção de metano e a COV (■- cana-de-açúcar; ●-beterraba; ▲ - milho; ▼ - trigo).

Por fim, na correlação entre a produção de metano e a temperatura (Figura 13), o resultado de r calculado para a análise geral também foi inexpressivo (0,066). Entretanto, ao diferenciar-se o tipo de matéria-prima, foram obtidos valores interessantes para o coeficiente de correlação. Para o melaço de cana, obteve-se uma correlação de -0,376, sinalizando para o decréscimo da produção de metano com o aumento da temperatura. No caso do melaço da beterraba, verificou-se uma correlação forte (0,756), porém com um comportamento inverso ao esperado. De maneira semelhante, para o milho o coeficiente de correlação também indicou uma forte correlação positiva (0,900), associando o aumento da produção à elevação da temperatura. Novamente ressalta-se a necessidade de uma análise mais crítica para entender-se a correlação obtida para os dois últimos casos. Além disso, da mesma forma que na análise entre a eficiência do tratamento e a temperatura, ressalta-se a influência das condições ótimas para o crescimento dos microrganismos mesofílicos e termofílicos.

De maneira geral, a partir da análise dos gráficos de correlação obtidos, para as quatro situações estudadas evidencia-se que a dispersão dos pontos não resultou em aproximações satisfatórias, indicando que os fatores desconsiderados na análise geral (matéria-prima, temperatura e reator) exercem influência tanto na eficiência do tratamento, como na produção de metano. Presume-se uma maior influência destes fatores sobre a produção de metano, dada a inexpressividade dos valores de r calculados para as correlações dos gráficos apresentados nas Figuras 12 e 13 (produção vs. COV: $r = 0,004$; produção vs. temperatura: $r = 0,066$).

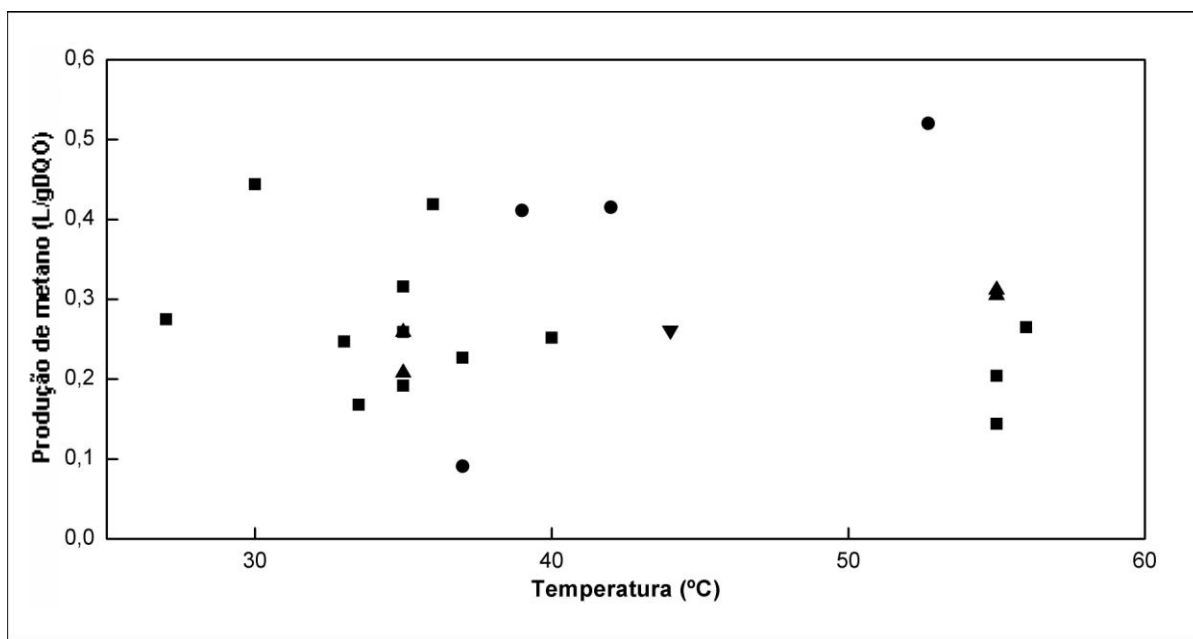


Figura 13. Gráfico de correlação entre a produção de metano e a temperatura (■- cana-de-açúcar; ●- beterraba; ▲- milho; ▼- trigo).

Considerando-se as análises baseadas no tipo de matéria-prima, para o melaço de cana, embora tenham sido utilizados resultados de um significativo número de trabalhos científicos (19), os valores obtidos para o coeficiente de correlação linear também não indicaram relações fortes entre os dados. O melhor valor obtido para r foi de $-0,500$, na correlação entre a eficiência do tratamento e a temperatura.

No caso do milho e do melaço de beterraba, embora os dados investigados tenham sido poucos, foram obtidas algumas correlações fortes. Destaca-se, para a beterraba, o valor de $-0,744$ calculado para r na correlação entre a eficiência do tratamento e a COV. Na mesma correlação, o coeficiente foi de $-0,989$ para os tratamentos nos quais a vinhaça resultou do processamento do milho.

6. CONCLUSÕES

Inicialmente destaca-se a elevada eficiência da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça em termos da produção de metano, visto que o valor médio obtido a partir da análise dos dados de 19 trabalhos científicos, baseados no tratamento anaeróbio de diferentes tipos de vinhaças, foi de $74,24 \pm 24,60\%$. Tendo em vista a tendência de crescimento na produção de etanol nos próximos anos, a implantação do processo anaeróbio nas plantas produtivas deveria ser incentivada, dada a possibilidade de se aliar a remoção da carga orgânica da vinhaça ao aproveitamento do potencial energético do gás metano. Além disso, o efluente gerado no tratamento ainda manteria ótimas condições para ser utilizado como fertilizante no próprio cultivo da matéria-prima da produção de etanol, uma vez que, além da redução da carga poluidora, no processo anaeróbio são conservadas significativas concentrações de nutrientes, especialmente o potássio.

Em países tropicais, com destaque para a produção brasileira, as vantagens em relação ao potencial energético do metano tendem a superar os resultados verificados para regiões de clima mais frio, pois, baseando-se nos valores obtidos neste trabalho, a manutenção de condições mesofílicas no tratamento resultaria em uma maior eficiência da produção de metano ($76,45 \pm 22,51\%$) se comparada àquela verificada para condições termofílicas ($69,40 \pm 30,36\%$).

Considerando-se a correlação de parâmetros do processo anaeróbio, de maneira geral, a dispersão dos pontos para as quatro situações estudadas (Eficiência de remoção de DQO *vs.* Carga orgânica volumétrica; Eficiência de remoção de DQO *vs.* Temperatura; Produção de metano *vs.* Carga orgânica volumétrica e Produção de metano *vs.* Temperatura) não resultou em aproximações satisfatórias. Os resultados indicaram que os fatores desconsiderados na análise geral (tipo de matéria-prima, condições de temperatura, tipo e volume de reator) exercem influência tanto na eficiência do tratamento, como na produção de metano. Para este caso, ressalta-se a necessidade da realização de análises complementares, dada a insuficiência de subsídios para se estabelecer conclusões.

Com relação à análise energética aplicada ao reator anaeróbio operado em bateladas sequenciais, a configuração original do tratamento associada à produção efetiva de metano obtida inviabilizaria a obtenção de um processo auto-suficiente do ponto de vista energético, resultando em uma recuperação de energia inferior a 1% mesmo com a aplicação da maior carga orgânica. Destaca-se a grande influência que o uso do controlador de temperatura exerceu sobre o balanço energético do sistema, representando mais de 99% dos gastos energéticos totais. Desta forma,

baseando-se na maior probabilidade de ocorrência de condições instáveis em processos termofílicos, concluiu-se que, para o sistema utilizado, a melhor opção seria a aplicação do processo mesofílico, tendo em vista a possibilidade de se atingir temperaturas próximas de 25°C sem a necessidade de se empregar o controlador de temperatura. Nesta situação, a recuperação mínima de energia chegaria a 10,7%, sendo possível a obtenção de ganhos energéticos de até 43%, dependendo das condições estabelecidas na análise.

A análise de diferentes configurações para o sistema permitiu observar que a correta seleção dos equipamentos elétricos (particularmente aqueles empregados na mistura entre biomassa e substrato) e a determinação de seus tempos de operação exercem influência direta na obtenção de um balanço positivo, assumindo que essa seleção não altere a produção de metano. O rearranjo do sistema de tratamento possibilitaria a obtenção de resultados mais expressivos do que aqueles que seriam verificados a partir da tentativa de se elevar a eficiência do processo sem se alterar a configuração original.

Baseando-se nos cenários analisados, concluiu-se que a situação mais atrativa seria verificada a partir da substituição da bomba peristáltica pelo agitador mecânico. Neste caso, não seria necessário remover suprimentos energéticos do sistema de mistura, sendo possível se obter ganhos energéticos variando na faixa de 8,5 a 967,9% dos gastos com o agitador mecânico, dependendo das condições analisadas. Mesmo para uma eficiência de conversão energética de 30%, a recuperação mínima de energia obtida com o metano gerado no tratamento poderia atingir 80% dos gastos (razão entre produção e consumo igual a 0,804), sendo o ganho energético máximo para este cenário igual a 221,1% (razão igual a 3,211). Para as outras eficiências de conversão (50 e 100%), o sistema atingiria plenamente a auto-suficiência energética.

De qualquer forma, mesmo que a capacidade de recuperação de energia não permita a obtenção da auto-suficiência no sistema, destaca-se que, a partir de um arranjo adequado deste, pode-se reduzir significativamente o consumo energético de fontes não-renováveis, como é caso dos Estados Unidos, onde é comum se fazer o uso de gás natural nas plantas de etanol. Não obstante, observa-se uma redução dos gastos decorrentes da aquisição da parcela de energia recuperada, de modo a se redirecionar os recursos ao aperfeiçoamento do sistema de tratamento anaeróbio.

7. RECOMENDAÇÕES

O desempenho de sistemas anaeróbios, tanto em relação à remoção de DQO como em relação à produção de metano, bem como o consumo energético dos equipamentos utilizados em arranjos experimentais, tende a ser significativamente diferente para reatores operados em escala plena. Desta forma, evidencia-se a necessidade de se conduzir investigações do balanço energético de sistemas anaeróbios para cenários reais, visto que a comparação entre reatores de escala laboratorial e escala plena, apenas com análises teóricas, certamente resultará na subestimação ou superestimação de valores.

Em relação à correlação de parâmetros do processo anaeróbio, análises complementares devem ser feitas, uma vez que, as diferenças quanto ao tipo de substrato, tipo de reator, quantidade de biomassa utilizada em cada reator, dentre outros fatores, neste estudo, inviabilizaram a obtenção de correlações fortes. Desta forma, verifica-se a necessidade da utilização de um maior número dados, além da padronização de alguns parâmetros – p.ex. substituição do parâmetro *produção de metano* ($L_{CH_4}/gDQO$) pelo parâmetro *taxa de produção específica de metano* ($L_{CH_4}/L_{reator} \cdot d$).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGLER, M.T.; 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.

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.

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.; 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.

BANU, J.R.; KALIAPPAN, S.; RAJKUMAR, M.; BECK, D. Treatment of spent wash in anaerobic mesophilic suspended growth reactor (AMSGR), *Journal of Environmental Biology*, v. 27, n. 1, p. 111-117. 2006.

BNDES; CGEE. *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*. Rio de Janeiro: BNDES, 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.

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.

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.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review, *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4044-4064. 2008.

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

DUDA, R.M.; OLIVEIRA, R.A. de. 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.

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*, doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.061. 2010.

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

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. 124 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.

GUNASEELAN, V.N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review, *Biomass and Bioenergy*, v. 13, n. 1 e 2, p. 83-114. 1997.

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.

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.

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.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; THOMSEN, A. B.; KONGJAN, P. ANGELIDAKI, I. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept, *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2562-2568. 2009.

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.

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.

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

KOSTER, I.W.; LETTINGA, G. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations, *Biological Wastes*, v. 25, p. 51-59. 1988.

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.

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.

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

MAGALHÃES, M.N.; LIMA, A.C.P. de. *Noções de probabilidade e estatística*. 6. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2004. 397 p.

MASTERS, G.M. Environmental Chemistry. In: _____. *Introduction to environmental engineering and science*. 2nd. Edition. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996. p. 45-48.

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

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

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.

NASS, L.L.; PEREIRA, P.A.A.; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: an overview, *Crop Science*, v. 47, p. 2228-2237. 2007.

NOGUEIRA, L.A.H. *Biocombustíveis na América Latina*. São Paulo: Fundação Memorial da América Latina, 2007. 80 p.

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

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.

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

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.

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.

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.

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

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

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.