

Lucas Tadeu Fuess
Marcelo Loureiro Garcia

QUAL O VALOR DA VINHAÇA?

Mitigação de impacto ambiental e recuperação
de energia por meio da digestão anaeróbia



QUAL O VALOR DA VINHAÇA?

Mitigação de impacto ambiental e recuperação de energia por meio da digestão anaeróbia



<i>Vice-Reitor no exercício da Reitoria</i>	Julio Cezar Durigan
<i>Pró-Reitora de Graduação</i>	Sheila Zambello de Pinho
<i>Pró-Reitora de Pós-Graduação</i>	Marilza Vieira Cunha Rudge
<i>Pró-Reitora de Pesquisa</i>	Maria José Soares Mendes Giannini
<i>Pró-Reitora de Extensão Universitária</i>	Maria Amélia Máximo de Araújo
<i>Pró-Reitor de Administração</i>	Ricardo Samih Georges Abi Rached
<i>Secretária Geral</i>	Maria Dalva Silva Pagotto
<i>Chefe de Gabinete</i>	Carlos Antonio Gamero



Lucas Tadeu Fuess

Marcelo Loureiro Garcia

QUAL O VALOR DA VINHAÇA?

Mitigação de impacto ambiental e recuperação
de energia por meio da digestão anaeróbia

Ficha catalográfica elaborada pela Coordenadoria Geral de Bibliotecas da Unesp

G216

Garcia, Marcelo Loureiro
Qual o valor da vinhaça? : mitigação de impacto ambiental e recuperação de energia por meio da digestão anaeróbia / Marcelo Loureiro Garcia [e] Lucas Tadeu Fuess. – São Paulo : Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2012.

130 p.

ISBN 978-85-7983-275-8

1. Engenharia Ambiental. 2. Etanol. 3. Tratamento Anaeróbio. 4. Vinhaça.
I. Fuess, Lucas Tadeu. II. Título.

CDD 628.354

equipe 

- Pró-reitora* Sheila Zambello de Pinho
- Secretária* Joana Gabriela Vasconcelos Deconto
Sílvia Regina Carão
- Assessoria* José Brás Barreto de Oliveira
Laurence Duarte Colvara
Maria de Lourdes Spazziani
- Técnica* Bambina Maria Migliori
Camila Gomes da Silva
Cecília Specian
Eduardo Luis Campos Lima
Gisleide Alves Anhesim Portes
Ivonette de Mattos
Maria Emília Araújo Gonçalves
Maria Selma Souza Santos
Renata Sampaio Alves de Souza
Sergio Henrique Carregari
- Projeto gráfico* Andrea Yanaguita
- Diagramação* Printfit

PROGRAMA DE APOIO À PRODUÇÃO DE MATERIAL DIDÁTICO

Considerando a importância da produção de material didático-pedagógico dedicado ao ensino de graduação e de pós-graduação, a Reitoria da UNESP, por meio da Pró-Reitoria de Graduação (PROGRAD) e em parceria com a Fundação Editora UNESP (FEU), mantém o Programa de Apoio à Produção de Material Didático de Docentes da UNESP, que contempla textos de apoio às aulas, material audiovisual, *homepages*, *softwares*, material artístico e outras mídias, sob o selo CULTURA ACADÊMICA da Editora da UNESP, disponibilizando aos alunos material didático de qualidade com baixo custo e editado sob demanda.

Assim, é com satisfação que colocamos à disposição da comunidade acadêmica mais esta obra, “Qual o valor da vinhaça? Mitigação de impacto ambiental e recuperação de energia por meio da digestão anaeróbia”, de autoria do Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia e do Pós-Graduando Lucas Tadeu Fuess, do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, esperando que ela traga contribuição não apenas para estudantes da UNESP, mas para todos aqueles interessados no assunto abordado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), processos 2009/15984-0 (Projeto temático: “Produção de bioenergia no tratamento de águas residuárias e adequação ambiental dos efluentes e resíduos gerados”), 2010/04101-8 (Projeto de mestrado: “Avaliação da capacidade de recuperação de energia em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de resíduos com alta concentração orgânica”) e 2009/11289-6 (Projeto de iniciação científica: “Avaliação energética em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de resíduos da indústria de produção do etanol”), pelo apoio financeiro ao desenvolvimento das pesquisas e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de auxílio financeiro complementar.

SUMÁRIO

Lista de figuras 11

Lista de tabelas 13

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos 15

Apresentação 17

- 1. A CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL 21**
 - 1.1. Caracterização do processo produtivo 21
 - 1.2. Sustentabilidade da produção de etanol 26
- 2. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA 31**
 - 2.1. Vinhaça: geração, potencial poluidor e potencial fertilizante 31
- 3. FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA 41**
 - 3.1. Descrição do processo anaeróbio 41
 - 3.2. Tratamento anaeróbio de águas residuárias com alta concentração orgânica 46
 - 3.3. Potencial energético do biogás 54
 - 3.4. Estequiometria da produção de metano na digestão anaeróbia 57
- 4. PROCESSOS ANAERÓBIOS APLICADOS AO TRATAMENTO DA VINHAÇA 61**
 - 4.1. Condições de temperatura no tratamento 61
 - 4.2. Eficiência de remoção de matéria orgânica 63
 - 4.3. Eficiência do rendimento de metano 73
- 5. POTENCIAL ENERGÉTICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA APLICADA À VINHAÇA 79**
 - 5.1. Introdução ao potencial energético da digestão anaeróbia 79
 - 5.2. Balanço de energia da digestão anaeróbia: aplicação no estudo de reatores 81
 - 5.3. Recuperação de energia associada à produção do etanol 93
- 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 113**

Bibliografia 117

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Rotas tecnológicas para produção de etanol
- Figura 1.2** Fluxograma do processo produtivo de etanol, a partir da cana-de-açúcar
- Figura 3.1** Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia
- Figura 3.2** Esquemática de alguns reatores anaeróbios de alta taxa
- Figura 3.3** Etapas do ciclo operacional de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais
- Figura 3.4** Conversão da matéria orgânica em reatores anaeróbios e aeróbios
- Figura 4.1** Taxas relativas de crescimento das arqueias metanogênicas, de acordo com as faixas ótimas de temperatura
- Figura 5.1** Produtividade de etanol associada a diferentes matérias-primas

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1** População equivalente com mesmo potencial de poluição da vinhaça
- Tabela 2.2** Características físico-químicas de vinhaças de diferentes matérias-primas
- Tabela 3.1** Reações verificadas no processo de digestão anaeróbia da glicose
- Tabela 3.2** Poder calorífico inferior de alguns combustíveis
- Tabela 3.3** Eficiência de conversão energética do biogás em algumas tecnologias
- Tabela 3.4** Valores do rendimento de metano nas CNTPs
- Tabela 4.1** Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura
- Tabela 4.2** Eficiência de tratamento associada à aplicação da digestão aeróbia e dos processos de coagulação e floculação à vinhaça bruta ou biologicamente tratada
- Tabela 4.3** Eficiência do rendimento de metano associado à digestão anaeróbia da vinhaça de diferentes matérias-primas
- Tabela 5.1** Caracterização dos reatores anaeróbios analisados no estudo do potencial energético
- Tabela 5.2** Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Agler et al. (2008)
- Tabela 5.3** Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Agler et al. (2010)
- Tabela 5.4** Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Garcia e Angenent (2009)
- Tabela 5.5** Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Bories et al. (1988)
- Tabela 5.6** Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Leal et al. (1998)
- Tabela 5.7** Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Nikolaeva et al. (2002)
- Tabela 5.8** Potencial energético associado a vinhaças de diferentes matérias-primas
- Tabela 5.9** Consumo de energia relativo ao processo produtivo de etanol, a partir de diferentes matérias-primas
- Tabela 5.10** Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de caldo de cana

Tabela 5.11 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de melão de cana

Tabela 5.12 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mosto misto

Tabela 5.13 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de milho

Tabela 5.14 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mandioca

Tabela 5.15 Incremento esperado no balanço de energia do processo produtivo do etanol, a partir da digestão anaeróbia da vinhaça

Tabela 5.16 Potencial energético da digestão anaeróbia na cadeia produtiva brasileira do etanol

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AVG – Ácido graxo volátil.

Aneel – Agência Nacional de Energia Elétrica.

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

BEP – Barril equivalente de petróleo.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social.

Cetesb – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos.

CNTPs – Condições normais de temperatura e pressão.

Copersucar – Cooperativa Central dos Produtores de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo.

COV ou OLR – Carga orgânica volumétrica ou *Organic loading rate*.

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

CTC – Capacidade de troca catiônica.

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio.

DDGS – *Distillers dried grains with solubles*.

DQO – Demanda química de oxigênio.

E – Eficiência de conversão energética.

GEEs – Gases de efeito estufa.

Minter – Ministério do Interior.

MTBE – Éter metil terbutílico.

OD – Oxigênio dissolvido.

PCI – Poder calorífico inferior.

Proálcool – Programa Nacional do Álcool.

PVC – Policloreto de vinila.

SV – Sólidos voláteis.

TDH – Tempo de detenção hidráulica.

TRC – Tempo de retenção celular.

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

Unica – União da Indústria de Cana-de-Açúcar.

USEPA – United States Environmental Protection Agency.

APRESENTAÇÃO

As dificuldades associadas à comercialização e à utilização de combustíveis fósseis, em especial o petróleo, verificadas nas últimas décadas resultaram no desenvolvimento de fontes energéticas alternativas, tendo em vista uma demanda cada vez maior por energia, com destaque para o setor automotivo. Em relação à comercialização, os maiores produtores de petróleo, no geral, são países marcados por inúmeros conflitos políticos e sociais, os quais refletem diretamente no preço e na disponibilidade do petróleo no mercado mundial. Quanto à utilização, apesar do cenário conflituoso, os combustíveis fósseis ainda representam a principal fonte de energia consumida em escala global, de modo a contribuir sobremaneira para o agravamento do aquecimento global, uma vez que sua queima ocasiona a emissão de elevadas quantidades de gases de efeito estufa (GEEs).

Os biocombustíveis se caracterizam como as principais fontes energéticas alternativas desenvolvidas na busca pela redução da dependência dos combustíveis fósseis, propiciando uma série de vantagens do ponto de vista ambiental. Dentre elas, destaca-se o caráter renovável e o potencial de redução das emissões de GEEs inerentes ao seu uso, considerando um eficiente consumo de gás carbônico na fase de cultivo das matérias-primas e uma combustão mais limpa, decorrente da maior porcentagem de oxigênio presente em sua composição. 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 [i] fornecer um ganho líquido de energia (isto é, um balanço positivo entre a energia consumida no processo produtivo e a gerada), [ii] permitir competitividade econômica e [iii] possibilitar a obtenção de grandes quantidades sem afetar a produção de alimentos.

O etanol, ou álcool etílico, pode ser considerado o principal biocombustível automotivo usado em escala global, sendo as tecnologias empregadas em sua produção amplamente difundidas e bem adequadas a cada tipo de matéria-prima passível de conversão. O Brasil apresenta grande destaque em relação à produção do etanol, sobretudo quanto ao pioneirismo do uso regular e legalizado de tal biocombustível (ainda por volta da década de 1930), em sua essência

devido à necessidade de se reduzir a importação de gasolina e também de se atribuir um uso aos excedentes da produção da agroindústria canavieira. A partir deste histórico favorável, a consolidação do álcool combustível no mercado brasileiro também se deu de maneira rápida, a partir da década de 1970, quando a crise do petróleo resultou no aumento do preço dos combustíveis. O governo brasileiro instituiu o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que representou o primeiro passo para a consolidação da produção do álcool combustível como um eficiente programa energético, nas décadas seguintes.

O processo de obtenção do etanol, baseado na fermentação de açúcares presentes em diversos materiais de origem biológica e na destilação da mistura alcoólica resultante do processo fermentativo, origina diversos tipos de resíduos e águas residuárias, dentre os quais destacam-se o bagaço, pelas quantidades geradas, e a vinhaça, por igual motivo, além do potencial de poluição associado. Também denominada restilo ou vinhoto, a vinhaça apresenta significativo potencial fertilizante devido à presença de concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes em sua composição. Estudos demonstram que sua aplicação na lavoura, em doses adequadas, resulta em inúmeros benefícios, para o solo e as plantas. No solo, verifica-se aumento da disponibilidade de alguns nutrientes, alterações benéficas do pH, melhora da estrutura física e aumento da atividade microbiana, dentre outros fatores, enquanto nas plantas, tende-se a obter maiores produtividades agrícolas. Contudo, sua disposição inadequada nas lavouras, devido a superdosagens, tende a comprometer tanto a capacidade produtiva dos solos como a qualidade dos corpos d'água do entorno. Tais impactos negativos decorrem das elevadas concentrações de matéria orgânica e de compostos que conferem à vinhaça características ácidas e corrosivas, além da possível presença de metais tóxicos em sua composição, tema esse pouco abordado na literatura de referência.

Considerando a necessidade da adequação ambiental dos despejos de efluentes em geral, verificou-se, na última década, um significativo reforço da legislação ambiental brasileira, em especial com relação ao estabelecimento de padrões de lançamento que englobam inúmeros parâmetros físicos, químicos e biológicos. Entretanto, devido às complicações relacionadas tanto à escassez de água potável como ao esgotamento de fontes energéticas de origem fóssil, a importância dos processos e operações de tratamento de resíduos tornou-se ainda mais relevante, tendo em vista a possibilidade do reaproveitamen-

to das águas residuárias e não apenas a redução de seu potencial poluidor/contaminante visando ao simples descarte. Portanto, analisando-se as tecnologias disponíveis, passíveis de aplicação ao tratamento da vinhaça e de outras correntes de águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, destaca-se a digestão anaeróbia, processo a partir do qual é possível conciliar diversas vantagens, tanto em relação a aspectos ambientais como energéticos. Tendo em vista os aspectos ambientais, a digestão anaeróbia representa uma eficiente alternativa para a redução do poder poluente de águas residuárias, sobretudo quanto à degradação das frações orgânicas nelas presentes. Quanto à geração de energia, o principal produto resultante da aplicação de tal processo de tratamento compreende o biogás, mistura gasosa que apresenta significativas concentrações de metano, cujo elevado poder calorífico o caracteriza como uma atrativa fonte de energia alternativa. Além disso, outro aspecto ambiental vantajoso diz respeito à conservação de quase todos os nutrientes presentes na vinhaça bruta no efluente anaeróbio tratado, fato que ainda torna possível seu aproveitamento nas lavouras, como fertilizante, com a vantagem de um potencial poluidor bastante reduzido.

Baseando-se na expressividade do setor sucroalcooleiro na oferta da matriz energética brasileira, e até em escala global, no aumento previsto para a geração de vinhaça nas próximas décadas e nas inúmeras vantagens associadas à aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias, na presente obra pretende-se abordar a estimativa do potencial energético do processo de tratamento em questão, aplicado ao tratamento da vinhaça. De início, é apresentada uma contextualização dos temas de interesse, a qual engloba características do processo produtivo do etanol, da geração da vinhaça e da fundamentação dos aspectos básicos da digestão anaeróbia. Em seguida, são avaliados alguns aspectos da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça, a partir da análise da eficiência de remoção de matéria orgânica, da produção e do potencial energético do gás metano gerado no processo. Tal abordagem fornece subsídios para a estimativa do incremento no balanço líquido de energia do processo produtivo do etanol, a partir da inserção do potencial energético do gás metano gerado no tratamento anaeróbio da vinhaça. Tenciona-se, por fim, apreciar diversos cenários relacionados a diferenças nas eficiências de remoção de matéria orgânica e de produção de metano, dentre outros fatores relevantes.

1

A CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL

O capítulo introdutório aborda aspectos relacionados ao processo produtivo do etanol, considerando o emprego da cana-de-açúcar e do milho, principais matérias-primas utilizadas nas destilarias em escala global, em especial na agroindústria brasileira e norte-americana, respectivamente. De início, cada etapa do processo é descrita, de modo a permitir um entendimento da cadeia produtiva como um todo. Em seguida, é apresentada uma discussão sobre a sustentabilidade do processo produtivo, sobretudo do ponto de vista ambiental e energético. Como complemento, são introduzidos conceitos básicos relacionados à geração de resíduos e águas residuárias durante o processamento da matéria-prima, bem como ao balanço de energia do processo.

1.1. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO

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. Dentre as matérias-primas ricas em açúcares, destacam-se a cana-de-açúcar, a beterraba açucareira e o sorgo sacarino. Com relação às amiláceas, verifica-se o uso do milho e de grãos de cereais em geral (tais como o trigo e a cevada), assim como da mandioca. Baseando-se na produção de etanol em escala global, verifica-se, atualmente, um leve predomínio do emprego de matérias-primas amiláceas para a produção de etanol, em detrimento daquelas ricas em açúcares – em termos quantitativos, as primeiras correspondem a 53% das fontes de carboidratos utilizadas (BNDES; CGEE, 2008).

Menezes (1980) faz uma distinção entre as matérias-primas utilizadas como fontes de carboidratos para a produção de etanol segundo a aplicação do processo de fermentação, de modo a caracterizar dois grupos: as diretamente e as indiretamente fermentáveis. O primeiro grupo engloba a biomassa rica em

açúcares, não sendo necessária a conversão prévia dos carboidratos. O segundo é formado por matérias-primas nas quais é necessário o processamento dos carboidratos antes da fermentação, tornando-o assimilável aos micro-organismos utilizados no processo. Tal grupo engloba as biomassas ricas em amido e em celulose, como a madeira e o bagaço da cana-de-açúcar (etanol de segunda geração). Embora a conversão prévia dos carboidratos em açúcares fermentáveis seja necessária tanto nos amiláceos como no emprego de materiais celulósicos, esses últimos exigem um pré-tratamento mais complexo, uma vez que a conversão da celulose é muito mais difícil e dispendiosa do que a do amido – devido à presença da lignina na parede celular dos vegetais empregados na produção de etanol de segunda geração (Menezes, 1980; Wilkie; Riedesel; Owens, 2000; Báez-Vásquez; Demain, 2008; Lynd et al., 2008; Marques, 2012).

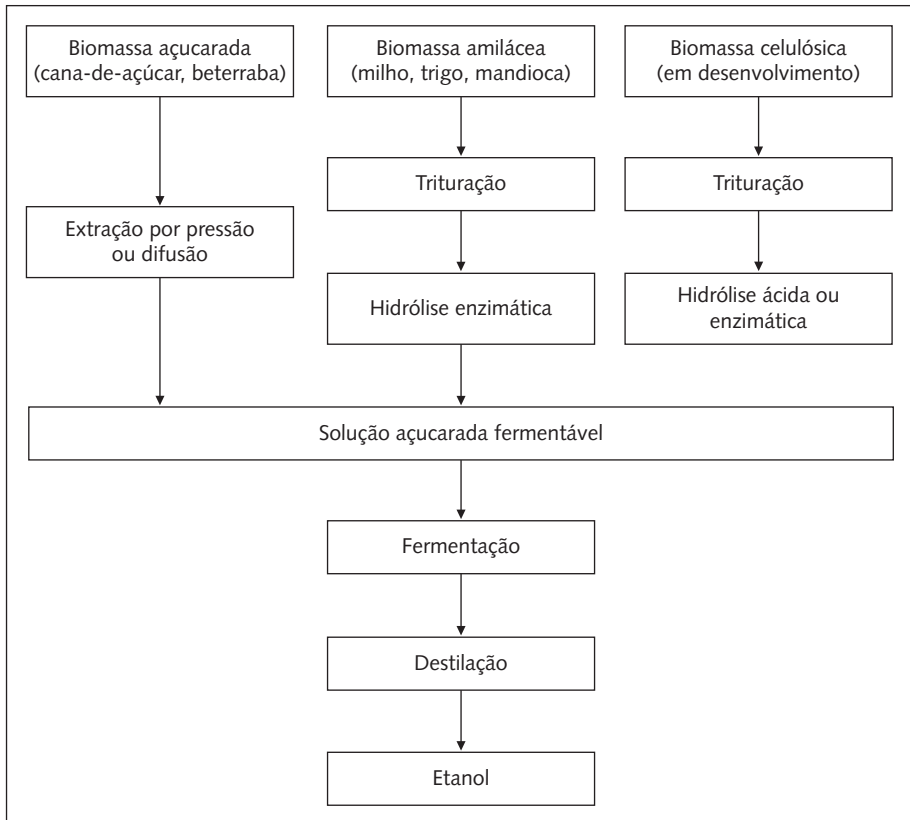
Segundo dados apresentados em BNDES e CGEE (2008), foram produzidos em 2006, em escala mundial, um total de 51 bilhões de litros de etanol, com destaque para as produções do Brasil e dos Estados Unidos, que correspondem a cerca de 70% do total. A produção brasileira de etanol se baseia no emprego da cana-de-açúcar, contrapondo-se à norte-americana que se fundamenta no milho. O volume de etanol que se produz no país atinge valores superiores a 20 bilhões de litros – com rigor, 25 bilhões de litros em 2010, segundo Oliveira (2011). A partir de estimativa elaborada com dados apresentados em BNDES e CGEE (2008), calculou-se um aumento na produção de etanol da ordem de 100% para 2020 (isto é, o volume produzido poderá chegar a aproximados 50 bilhões de litros), tendo em vista a implementação de melhorias que visam à otimização do processo produtivo.

A produção de etanol, à parte o tipo de matéria-prima utilizada, ocorre em duas etapas principais: a fermentação da fonte de açúcares e a destilação da solução alcoólica produzida durante o processo fermentativo (Driessen; Tielbaard; Vereijken, 1994) (Figura 1.1). É evidente que o emprego de cada tipo de matéria-prima envolve etapas específicas de processamento. Face à expressividade da utilização da cana-de-açúcar e do milho para a produção de etanol, as etapas produtivas empregadas nos dois casos merecem destaque.

No emprego da cana-de-açúcar, conforme mencionado, destaca-se a produção brasileira. Verifica-se na Figura 1.2 que o processamento da cana se inicia com a extração do caldo, contendo os açúcares fermentáveis (sacarose).

A etapa de extração usual ocorre em moendas, nas quais a cana é submetida à pressão exercida por rolos. Nelas, o caldo é separado da fibra ou bagaço, que pode ser utilizado como combustível na própria usina, a partir de sua queima (BNDES; CGEE, 2008).

Figura 1.1 Rotas tecnológicas para produção de etanol.



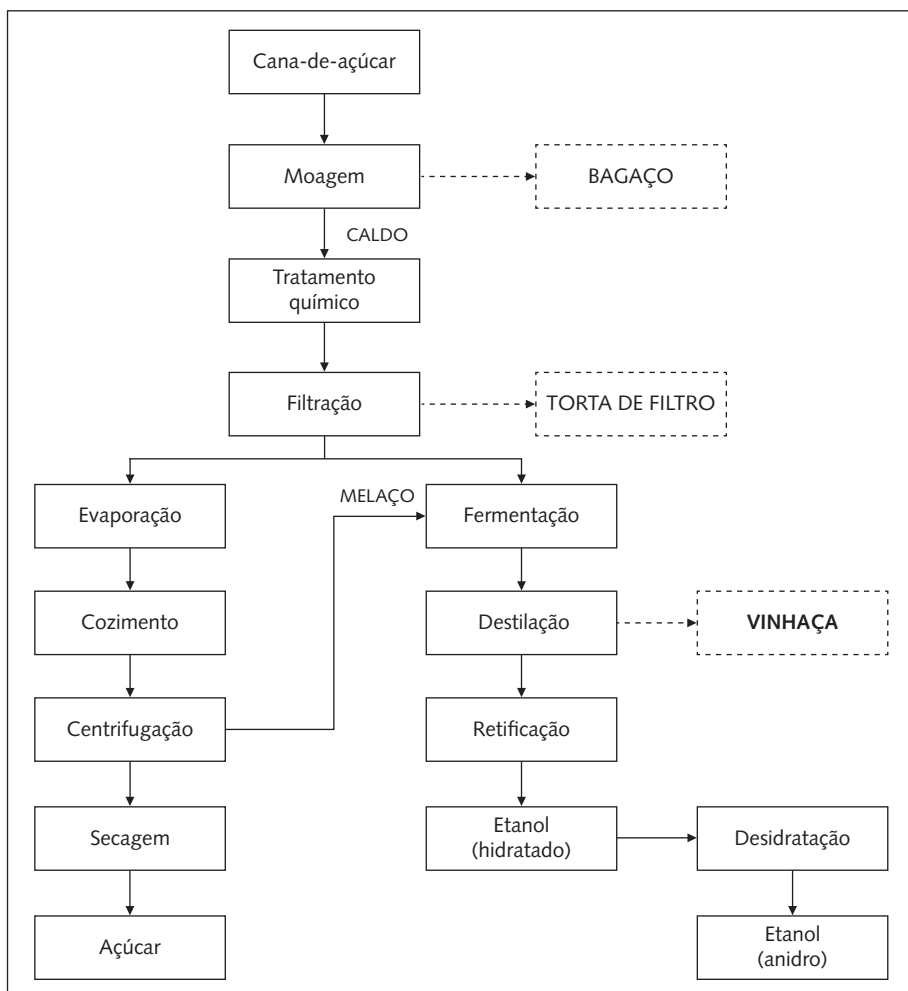
Fonte: Modificado de BNDES e CGEE (2008).

Na etapa seguinte, o caldo é encaminhado para a fermentação, sendo necessária a sua correção para a obtenção das condições ótimas à atividade do fermento, a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. A etapa envolve o ajuste de alguns fatores (Menezes, 1980):

- I. concentração de açúcares;
- II. temperatura;

- III. pH;¹
- IV. concentração de nutrientes;
- V. sanidade.²

Figura 1.2 Fluxograma do processo produtivo de etanol, a partir da cana-de-açúcar (setas e bordas tracejadas indicam águas residuárias e demais resíduos gerados na planta industrial).



Fonte: Modificado de Seabra (2008).

1. O ajuste do pH é obtido mediante a adição de ácido sulfúrico. A etapa é importante para impedir o desenvolvimento de micro-organismos indesejáveis, que podem inibir o processo de fermentação.
2. A manutenção da sanidade do mosto se baseia no fornecimento e no controle de condições adequadas para ele, visando evitar sua contaminação por outras espécies de micro-organismos.

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, obtém-se o vinho (mosto fermentado), que apresenta uma concentração alcoólica variando de 7% a 10% (em volume). É importante destacar que, em geral, ocorre uma recuperação das leveduras presentes no vinho por meio da centrifugação, levando-as a ser tratadas para novo uso (BNDES; CGEE, 2008).

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

É válido destacar a influência que o preço do açúcar no mercado mundial exerce sobre a produção do etanol. Wilkie, Riedesel e Owens (2000) explicam que o alto valor de mercado do açúcar tende a limitar a implantação da conversão direta do caldo a etanol, acarretando no emprego do melaço no processo de fermentação (Figura 1.2). O melaço é uma solução residual da produção de açúcar, consequência 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 – glicose e frutose, em sua essência, resultantes da decomposição da própria sacarose (Menezes, 1980; Wilkie; Riedesel; Owens, 2000; BNDES; CGEE, 2008). O fato caracteriza o melaço como uma boa fonte de açúcares para a produção de etanol, sendo comum o uso de sua mistura com o caldo de cana para tal finalidade.³ No geral, a produção de álcool a partir do melaço segue as mesmas etapas do processo empregado ao caldo de cana (Menezes, 1980).

Quanto à produção de etanol a partir do milho, merece destaque o caso norte-americano, uma vez que 98% do etanol produzido por aquele país provém do uso do milho como matéria-prima. No processo produtivo, a moagem dos

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

grãos pode ocorrer em via úmida ou seca (método mais utilizado, atualmente), sendo que após esta etapa, conforme já evidenciado, é necessária a conversão do amido em açúcares fermentáveis. Tal etapa recebe o nome de sacarificação (*saccharification*) e corresponde a um processo de adição enzimática (hidrólise enzimática) ou química (hidrólise ácida) a altas temperaturas (Liu; Saha; Slininger, 2008; Nichols et al., 2008). Em resumo, há a adição de enzimas do tipo α -amilases ao material consequente do processo de moagem, de modo a promover a quebra das cadeias de amido em dextranas⁴ (o processo ocorre em forno aquecido a 90 °C). Depois, a mistura é resfriada a 60 °C e outra enzima, a glicoamilase, é adicionada, para atuar sobre as terminações da dextrana e produzir açúcares fermentáveis (Wilkie; Riedesel; Owens, 2000).

Após a conversão do amido, os açúcares são submetidos à fermentação e posterior destilação, da mesma forma que no processo que utiliza o caldo de cana ou o melaço. No processo de moagem a seco (*dry grind process*), a vinhaça advinda da destilação (*whole stillage*) é centrifugada para a remoção de sólidos, em um momento posterior, submetidos à secagem, visando à produção do suplemento proteico para alimentação animal, conhecido como *distillers dried grains with solubles* (DDGS).⁵ Assim, o principal efluente do processo é a vinhaça, resultante da centrifugação e conhecida como vinhaça fina (*thin stillage*), que também pode ser recirculada no processo (Aglar et al., 2008; BNDES; CGEE, 2008; Cassidy; Hirl; Belia, 2008).

1.2. SUSTENTABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ETANOL

O etanol se caracteriza como o principal biocombustível já desenvolvido, com vistas à redução da dependência dos combustíveis fósseis. Considerando a ocorrência de preços cada vez maiores para estes no mercado mundial, associados a inúmeros interesses políticos, bem como a um cenário de esgotamento cada vez mais próximo, a produção de etanol, de fato, representa uma

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

5. A remoção de água da vinhaça para produção dos DDGS requer elevadas quantidades de energia, podendo chegar a um consumo de 2,88 GJ (800 kWh) para cada tonelada de água evaporada (Murphy; Power, 2008).

importante alternativa (Gunaseelan, 1997; Pant; Adholeya, 2007; Báez-Vásquez; Demain, 2008). Willington e 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 em quase todo o mundo. Quanto às demais tecnologias, grande parte ainda requer um massivo investimento, tanto como um longo período antes que a produção de energia em larga escala e a preços acessíveis seja possível. 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, 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 afetar a produção de alimentos (Hill et al., 2006).

Considerando a variável econômica, merece destaque a produção de etanol brasileira em relação à norte-americana e à europeia. No Brasil, produz-se etanol a um custo de US\$ 30 a US\$ 35 por barril equivalente de petróleo,⁶ enquanto na Europa e nos Estados Unidos o valor chega a US\$ 80 e US\$ 55, respectivamente (Nass; Pereira; Ellis, 2007).

Quanto ao balanço de energia, por exemplo, estudos de Shapouri, Duffield e Wang (2003) e Hill et al. (2006), baseados na produção de etanol a partir do milho, destacam que o etanol permite obter entre 25% e 34% a mais de energia do que aquela investida em sua produção. Contudo, tal aspecto ainda representa um fator de discussão em relação à viabilidade da produção do etanol visando à substituição dos combustíveis fósseis, uma vez que diversos autores apontam balanços de energia desfavoráveis associados a sua cadeia produtiva.

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

Nos capítulos seguintes, pretende-se abordar o assunto com maior riqueza de detalhes, tendo em vista que a determinação do potencial energético da vinhaça também é baseada na análise do balanço de energia da cadeia produtiva do etanol, como um todo.

Do ponto de vista ambiental, destacam-se duas características importantes da produção de etanol relacionadas ao seu caráter renovável e ao seu potencial para redução de emissões de GEEs. BNDES e CGEE (2008) enfatizam que o elevado teor de oxigênio na constituição do etanol (em torno de 35% em massa) contribui para uma combustão mais limpa, além de um melhor desempenho dos motores, o que permite reduzir as emissões poluentes (inclusive quando o etanol é misturado à gasolina). Ressaltam, também, que o elevado rendimento fotossintético observado na produção da cana-de-açúcar, somado à eficiência do processo de sua conversão em biocombustível, acarreta uma significativa redução das emissões dos GEEs. Em comparação ao uso da gasolina (assumindo idêntico rendimento em veículos), o uso do etanol possibilita uma redução da ordem de 90% nas emissões de carbono.

Outro fator ambiental importante ligado ao uso do etanol é destacado por Agler et al. (2008), no caso particular dos Estados Unidos. O benefício se refere à substituição do éter metil terbutílico (MTBE) pelo etanol, como aditivo oxigenado da gasolina. O principal problema relacionado ao MTBE é seu potencial cancerígeno. BNDES e 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.

Por fim, é preciso enfatizar um aspecto ambiental de extrema importância, referente ao correto gerenciamento dos resíduos e águas residuárias gerados nas plantas produtivas. Dentre os resíduos sólidos, quando do emprego da cana-de-açúcar, destaca-se a obtenção da palha durante a colheita e do bagaço nas moendas após a extração do caldo. Em geral, tais resíduos são reaproveitados na própria usina, a partir de sua queima com vistas à geração de energia – fato que os caracteriza como importantes subprodutos da produção de etanol. Segundo Menezes (1980) e Gunkel et al. (2007), a partir de uma tonelada de cana-de-açúcar são gerados de 250 kg a 300 kg de bagaço.

Em se tratando da geração de águas residuárias, na planta produtora de etanol verificam-se três tipos de efluentes: [i] a água de limpeza, resultante da

lavagem de diferentes componentes da planta, [ii] a água de resfriamento, usada no controle da temperatura na etapa de fermentação e após a destilação e [iii] a vinhaça, efluente obtido após o processo de destilação (Sheehan; Greenfield, 1980). Comparadas 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; Riedesel; Owens, 2000). A vinhaça, tema central da análise energética do presente trabalho, representa a principal água residuária resultante da indústria do etanol, tendo em vista a dubiedade entre seus elevados potenciais fertilizantes e poluentes. Desta forma, no próximo capítulo é apresentada uma caracterização completa desse efluente, baseada na descrição de sua composição físico-química, potencial de poluição/contaminação e potencial fertilizante.

Ressalte-se, de antemão, que a caracterização da produção de etanol como um processo realmente sustentável, ou seja, mirando a produção de uma energia considerada limpa, exige que o tratamento e o descarte/reaproveitamento da vinhaça sejam considerados.

Como são várias as opções de tratamento e de disposição final que se aplicam à vinhaça, a escolha mais adequada depende de um balanço que também considere aspectos energéticos, econômicos e ambientais (Willington; Marten, 1982). Considerando a tendência de crescimento da indústria de etanol, e da consequente geração de vinhaça,⁷ a seleção do modelo mais apropriado para seu gerenciamento é um fator que precisará ser analisado de maneira mais criteriosa pelos usineiros.

7. Tendo em vista o aumento estimado para a produção de etanol nas próximas décadas (algo próximo de 50 bilhões de litros/ano) e a taxa de geração média de vinhaça correspondente, em geral, de 13L por litro de etanol produzido, o volume gerado de vinhaça atingirá níveis descomunais (em torno de 650 bilhões de litros/ano), demandando um correto gerenciamento, baseado não apenas no emprego da água residuária na fertilização das lavouras, conforme abordado nos tópicos seguintes.

2

CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

Seguindo a etapa introdutória da obra, este capítulo traz uma completa caracterização da vinhaça, incluindo aspectos de sua geração, potencial poluidor e potencial fertilizante. São apresentados dados que comprovam o elevado risco associado ao descarte inadequado da água residuária no meio, além da descrição do processo de ferti-irrigação, a principal forma de reaproveitamento da vinhaça em voga na indústria sucroenergética brasileira.

2.1. VINHAÇA: GERAÇÃO, POTENCIAL POLUIDOR E POTENCIAL FERTILIZANTE

Também denominada restilo ou vinhoto, a vinhaça se caracteriza como a principal água residuária resultante do processo produtivo do etanol, gerada durante a etapa de destilação da mistura alcoólica derivado da fermentação. Trata-se de um efluente que apresenta elevada concentração de matéria orgânica, concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes, bem como características ácidas e corrosivas consequentes de processos relacionados ao preparo da matéria-prima para a fermentação (como, por exemplo, adição de ácido sulfúrico para controle do pH, ajuste de temperatura, dentre outros fatores).

Menezes (1980) e BNDES e CGEE (2008) descrevem que a partir de uma tonelada de cana-de-açúcar são produzidos de 70 a 90 litros de etanol, acarretando a geração de 800 a 1.000 litros de vinhaça. Segundo Copersucar (1979), Willington e Marten (1982) e BNDES e CGEE (2008), para cada litro de etanol produzido são gerados, em média, 13 litros de vinhaça. Este valor, entretanto, pode chegar a 20 litros, dependendo do tipo de matéria-prima e do nível de tecnologia utilizado no processo de fermentação (Hutnan et al., 2003; Silva; Griebeler; Borges, 2007; Wilkie, 2008).

Entretanto, o problema da vinhaça não se resume apenas à quantidade dela que é gerada, tendo em vista que o volume não é excessivo¹ se comparado a

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

números típicos de efluentes gerados em outros processos agroindustriais (Willington; Marten, 1982). A preocupação se dá com o seu elevado potencial poluidor, associado às características mencionadas antes. Por exemplo, sua Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sua Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) podem chegar a valores superiores a 100 g/L e 50 g/L, respectivamente, muito superiores aos verificados nos esgotos sanitários² (Willington; Marten, 1982; Borzacconi; López; Viñas, 1995; Seth; Goyal; Handa, 1995; Goyal; Seth; Handa, 1996; Wilkie; Riedesel; Owens, 2000; Hutnan et al., 2003; Kaparaju; Serrano; Angelidaki, 2010). Para fins de comparação, o potencial poluidor da vinhaça pode ser expresso em termos de população equivalente (Tabela 2.1), considerando a relação entre a produção de etanol (e sua consequente geração de vinhaça) de uma destilaria e a população que, em teoria, produziria idêntica carga poluidora a partir da geração de esgoto.

Tabela 2.1 População equivalente com mesmo potencial de poluição da vinhaça.³

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

Fonte: Willington; Marten (1982).

A Tabela 2.2 apresenta uma compilação de dados referentes à composição de vinhaças resultantes do processamento de diversos tipos de matérias-primas.

2. A DQO e a DBO representam parâmetros que quantificam, indiretamente, a quantidade de matéria orgânica presente em um determinado efluente, a partir da determinação do volume de oxigênio necessário para degradá-la. Em geral, a DQO e a DBO dos esgotos sanitários variam, respectivamente, nas faixas de 0,25-0,40 g/L e 0,45-0,80 g/L (von Sperling, 2005), representando valores muito inferiores àqueles verificados na vinhaça.
3. Para o estudo, foi considerada uma DBO *per capita* de 75 g/hab.d. Em relação à vinhaça, a taxa de geração considerada correspondeu a 13,3 litros por litro de etanol produzido a partir do melaço da cana-de-açúcar.

Menezes (1980), Wilkie, Riedesel e Owens, (2000), Hutnan et al. (2003) e Pant e Adholeya (2007) enfatizam que cada um dos processos e operações unitárias empregadas na fabricação do etanol exerce significativa influência na quantidade e na qualidade da vinhaça. Outro fator importante a ser considerado é o tipo de matéria-prima utilizada. Por exemplo, em vinhaças geradas a partir do processamento de grãos de cereais verifica-se um maior conteúdo proteico, fato que acarreta maiores concentrações de nitrogênio. No caso do emprego de matérias-primas açucaradas, como a cana-de-açúcar e a beterraba, porém, é comum a presença de elevadas concentrações do íon sulfato na vinhaça, devido à correção do pH do mosto (solução de açúcares) com ácido sulfúrico (com destaque para os casos nos quais se utiliza o melaço derivado da fabricação de açúcar como matéria-prima).

Tabela 2.2. Características físico-químicas de vinhaças de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Produção (L/L _{EIOH})	DBO (g/L)	DQO (g/L)	N _{total} (mg/L)	P _{total} (mg/L)	K (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH
Melaço (beterraba) ^a	11,6	44,9	91,1	3.569	163	10.030	3.716	5,35
Caldo de cana ^a	16,3	16,7	30,4	628	130	1.952	1.356	4,04
Melaço (cana) ^a	14,0	39,0	84,9	1.229	187	5.124	3.478	4,46
Melaço (cana) ^b	nd	25,8	48,0	820	480	nd	nd	4,40
Material celulósico ^a	11,1	27,6	61,3	2.787	28	39	651	5,35
Mandioca ^a	16,0	31,4	81,1	650	124	nd	nd	3,50
Milho ^a	nd	26,9	64,5	755	1.170	nd	nd	3,65
Milho ^a	nd	43,1	59,4	546	228	nd	299	nd
Sorgo sacarino ^b	nd	46,0	79,9	800	100	nd	nd	4,50

^a Fonte: Resultados de diversos autores apresentados por Wilkie, Riedesel e Owens, (2000).

^b Fonte: Menezes (1980).

nd = dados não disponíveis.

A elevada concentração de matéria orgânica presente na vinhaça, já destacada, pode ser verificada em todos os exemplos apresentados na Tabela 2.2, tanto em termos de DBO como de DQO, correspondendo à matéria orgânica não consumida durante a fermentação. Wilkie, Riedesel e Owens (2000) apontam dois fatores relacionados ao processo produtivo, referentes à fermentação

e à destilação, que contribuem sobremaneira para uma elevada concentração de matéria orgânica na vinhaça:

- I. Em relação à fermentação, caso o processo apresente baixa eficiência, a quantidade de açúcares residuais (ou matéria orgânica residual) será bastante elevada. Para cada 1% de açúcar residual, espera-se um aumento de 16 g/L na DQO da vinhaça.
- II. Por outro lado, uma destilação de baixa eficiência afeta diretamente a concentração de matéria orgânica na vinhaça. Com uma destilação eficiente, é aguardada uma vinhaça com um teor máximo de etanol entre 0,1% e 0,2%. Já em casos de baixa eficiência, para cada 1% de etanol residual há um aumento de mais de 20 g/L na DQO da vinhaça.

Com relação aos nutrientes, em geral são verificadas elevadas concentrações de potássio, bem como teores apreciáveis de cálcio e magnésio (Copersucar, 1979; Silva; Griebeler; Borges, 2007). Nitrogênio e fósforo também são encontrados, porém em menores concentrações (Copersucar, 1979; BNDES; CGEE, 2008). Tais características, em especial as elevadas concentrações de potássio, conferem-lhe um significativo potencial fertilizante.

Segundo Pinto (1999), BNDES e CGEE (2008) e Oliveira (2011), no Brasil, no início do Proálcool (década de 1970) as destilarias realizavam o lançamento da vinhaça em rios e lagos, de forma direta. No entanto, conforme descrevem Menezes (1980), Driessen, Tielbaard e Vereijken (1994), Gunkel et al. (2007) e Mohana, Acharya e Madamwar (2009), o lançamento direto da vinhaça em corpos d'água promove um rápido consumo do oxigênio dissolvido (OD) no meio (devido à degradação microbiana da matéria orgânica presente no efluente), comprometendo com seriedade a biota aquática. Outro impacto negativo de tal lançamento está associado à poluição/contaminação do lençol freático, tendo em vista a infiltração dos componentes da vinhaça na recarga dos aquíferos (Oliveira, 2011).

Contudo, ao final da década de 1970, diversas normas e legislações específicas passaram a regular a destinação final da vinhaça no Brasil, com destaque para a Portaria/GM n. 323, de 29 de novembro de 1978, do extinto Ministério do Interior (Minter), que proibiu o lançamento direto ou indireto de vinhaça nos corpos d'água, baseando-se não apenas nos riscos ao meio ambiente, de-

correntes do despejo inadequado, mas também na previsão do incremento na produção de etanol e a consequente geração de vinhaça nas décadas seguintes (Brasil, 1978). E, também, para a Portaria n. 158 do mesmo órgão, de 3 de novembro de 1980, complementando a Portaria anterior ao permitir o lançamento de vinhaças em corpos d'água, em casos específicos, desde que submetidas a algum sistema de tratamento (Brasil, 1980).

Baseando-se nas tecnologias disponíveis para o reaproveitamento e/ou descarte da vinhaça, Sheehan e Greenfield (1980) e Willington e Marten (1982) enumeram diversas alternativas, cuja seleção depende de um balanço que engloba aspectos energéticos, econômicos e ambientais. Dentre as alternativas, podem-se citar, além [i] do despejo em corpos d'água, [ii] o despejo marinho, [iii] o retorno às lavouras, [iv] a destinação para plantas de tratamento convencional de esgotos sanitários, [v] o tratamento em lagoas, [vi] a aplicação da digestão anaeróbia visando à produção de metano, [vii] a incineração com vistas à reutilização das cinzas na agricultura e [viii] a evaporação para produção de ração animal. Do ponto de vista energético, a evaporação se caracteriza como um processo de dispêndio excessivo – consome o equivalente a 10% da quantidade total de energia obtida com a produção do etanol (Wilkie; Riedesel; Owens, 2000), o que se caracteriza como o principal fator limitante da prática. Com relação à destinação da vinhaça para sistemas convencionais de tratamento de esgoto, é possível a obtenção de um efluente mais limpo. Considerando-se a necessidade de significativa ampliação das plantas de tratamento já instaladas, no entanto, a alternativa se mostra muito onerosa (Sheehan; Greenfield, 1980; Willington; Marten, 1982).

Oliveira (2011) também apresenta duas possíveis alternativas para o gerenciamento da vinhaça, a primeira delas relacionada ao cultivo de microalgas para a produção de biodiesel. Nesta alternativa de reaproveitamento, a vinhaça se caracteriza como meio de cultivo às algas, a partir do fornecimento de nutrientes ao seu crescimento. Estudos em escala de laboratório se mostraram bastante promissores, possibilitando a obtenção de produtividades superiores às da soja e do pinhão, matérias-primas em geral empregadas na produção do biodiesel. A segunda opção se refere à redução da taxa de geração de vinhaça para um valor próximo a 50% do atual, a partir do aumento do teor alcoólico (de 8% para 16%) ao final da fase de fermentação.

Partindo-se das características da indústria sucroalcooleira brasileira, a principal (e quase única) tecnologia empregada para o reaproveitamento da vinhaça se baseia no seu retorno às lavouras, por meio do processo denominado ferti-irrigação (Copersucar, 1979; Pinto, 1999; Granato, 2003; Mariano, 2006; BNDES; CGEE, 2008). Ele compreende uma técnica de adubação a partir da qual os nutrientes se tornam disponíveis na água utilizada na irrigação da lavoura. O uso da vinhaça, neste caso, deve-se, além do potencial fertilizante discutido, à elevada porcentagem de água presente em sua composição – cerca de 90% (Murphy; Power, 2008). De fato, resultados de trabalhos consultados na literatura demonstram que tal prática tende a acarretar melhorias nas características do solo e no aumento da produtividade da lavoura, devido ao potencial fertilizante da vinhaça, desde que empregadas dosagens adequadas (Copersucar, 1979; Gunkel et al., 2007; BNDES; CGEE, 2008; CGEE, 2009). Dentre os benefícios decorrentes da ferti-irrigação com vinhaça, podem ser citados a elevação do pH do solo,⁴ o aumento da disponibilidade de alguns nutrientes (com destaque para potássio, cálcio e magnésio), o poder de retenção de água e da capacidade de troca catiônica (CTC),⁵ a melhora da estrutura física dos agregados, o aumento da população microbiana e a imobilização de certos nutrientes (Copersucar, 1979; Silva; Griebeler; Borges, 2007; BNDES; CGEE, 2008).

A aplicação da vinhaça nas lavouras também contribui para uma significativa redução do consumo de adubos minerais, representando um benefício econômico de enorme atrativo para as usinas. Considerando o aporte de fósforo (P_2O_5) no solo, a partir da ferti-irrigação, CGEE (2009) indica uma re-

-
4. Devido ao seu baixo pH, acreditava-se que a adição de vinhaça ao solo implicaria o aumento da acidez do meio. Contudo, a decomposição aeróbia da matéria orgânica, presente na própria vinhaça, acarreta o consumo dos íons H^+ , geradores de acidez. Desta forma, embora logo após a aplicação da vinhaça seja verificada uma redução do pH do solo, a intensa atividade microbiana resulta em sua abrupta elevação. A decomposição da matéria orgânica, em especial por fungos, também leva à geração de húmus, contribuindo para o melhor desenvolvimento da cana-de-açúcar (Silva; Griebeler; Borges, 2007).
 5. Corresponde à capacidade de um solo de reter ou liberar nutrientes (alumínio, cálcio, magnésio, potássio etc.) a ser absorvidos e aproveitados pelas plantas. O aumento da CTC a partir da aplicação da vinhaça se deve ao crescimento do número de cargas negativas no solo, devido à adição da matéria orgânica. Por consequência, verifica-se uma menor lixiviação de cátions no meio, bem como uma maior capacidade de retenção de água pelas partículas.

dução de cerca de 80% na demanda por fertilizantes sintéticos (de 220 kg para 50 kg de P_2O_5 , por hectare). No caso do potássio (K_2O), a redução na demanda atinge valores próximos de 50% (de 170 kg para 80 kg de K_2O , por hectare). Não são verificadas alterações expressivas sobre a demanda, para o nitrogênio.

Embora a ferti-irrigação se caracterize como um processo atrativo, tanto do ponto de vista econômico como ambiental (considerando os benefícios já descritos), a aplicação da vinhaça no solo precisa seguir diversos critérios técnicos, tendo em vista o potencial poluidor/contaminante do efluente. O correto reaproveitamento da vinhaça demanda estudos diversificados relacionados à característica de cada solo e da composição da vinhaça e à proximidade das áreas de recarga de aquíferos, dentre outros fatores. Baseando-se nas concentrações apreciáveis de nutrientes (cátions) verificadas na vinhaça, a capacidade de retenção de íons do solo, em específico de potássio, é o principal fator a ser analisado para sua correta aplicação: o desconhecimento das dosagens adequadas tende a causar o desequilíbrio de nutrientes no meio, tanto pelo excesso como pela escassez, comprometendo a produtividade da cultura (Copersucar, 1979; Silva; Griebeler; Borges, 2007).

No estado paulista, por meio da Norma P4.231 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb, 2006), de dezembro de 2006, são definidos vários critérios para a correta aplicação da vinhaça nos solos agrícolas. O cálculo da dosagem adequada engloba a profundidade e a fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média do nutriente na cultura, de acordo com a equação (2.1).

$$V = \frac{[(0,05.CTC - K_s).3744 + 185]}{K_{Vi}} \quad (2.1)$$

onde: V corresponde ao volume de vinhaça a ser aplicado, em m^3/ha ; CTC corresponde à capacidade de troca catiônica do solo, em $cmolc/dm^3$; K_s corresponde à concentração de vinhaça no solo, à profundidade de 0 a 0,80 m, em $cmolc/dm^3$; 3744 corresponde à constante para transformar os resultados da análise de fertilidade, expressos em $cmolc/dm^3$ ou $meq/100cm^3$, para kg de potássio em um volume de um hectare por 0,80 m de profundidade; 185 corresponde à massa de K_2O extraída pela cultura por corte, em m^3/ha e K_{Vi} corresponde à concentração de potássio na vinhaça, em kg de K_2O/m^3 .

Desde que os critérios sejam cumpridos com adequação, casos de poluição/contaminação devido à ferti-irrigação tornam-se desprezíveis (Copersucar, 1979; CGEE, 2009). Contudo, muitas vezes eles não são considerados de maneira rigorosa e a aplicação da vinhaça ocorre de forma inadequada, resultando na degradação da qualidade do solo e dos corpos d'água do entorno. Os principais problemas associados a tal inadequação, sobretudo ao excesso, compreendem a salinização (acúmulo de sais solúveis) do meio e a contaminação do lençol freático, principalmente em áreas de recarga de aquífero (Willington; Marten, 1982; Ramalho; Amaral Sobrinho, 2001; BNDES; CGEE, 2008; CGEE, 2009). O acúmulo excessivo de sais acarreta deficiências na disposição dos nutrientes para as plantas, devido a lixiviação, resultando em quedas na qualidade e na produtividade da lavoura. Além disso, os nutrientes lixiviados tendem a comprometer a qualidade das águas subterrâneas, destacando-se possíveis problemas de contaminação decorrentes da presença de sais de potássio, bem como de nitrato, devido à oxidação do nitrogênio orgânico e da amônia (Jenkins; Sweeten; Reddell, 1987). Outros impactos compreendem a acidificação dos corpos d'água, tendo em vista o baixo pH verificado na vinhaça, o aumento da sua turbidez, decorrente das elevadas concentrações de sólidos suspensos no efluente e o aumento expressivo da concentração de matéria orgânica no meio aquático. Estudo apresentado por Gunkel et al. (2007) trouxe um aumento superior a 1.000% (< 2 mg/L para 20,8 mg/L) na DBO do Rio Ipojuca (PE), devido ao emprego contínuo da vinhaça na lavoura de cana-de-açúcar. Como reflexo, os níveis de oxigênio dissolvido apresentaram uma significativa queda, atingindo cerca de 30% da saturação.

Fora os problemas relacionados à salinização e à degradação dos recursos hídricos por excesso de nutrientes, a ferti-irrigação pode estar associada à contaminação do meio por metais pesados. Embora a literatura apresente poucos estudos relacionados à detecção de metais pesados na vinhaça, casos específicos demonstram concentrações elevadas em amostras. USEPA (1986) reportou teores significativos de cromo, cobre, níquel e zinco em vinhaças oriundas de algumas destilarias norte-americanas, com níveis muito superiores àqueles verificados nos efluentes de outras plantas produtivas. Em estudo apresentado por Ramalho e Amaral Sobrinho (2001), foram verificados valores anômalos associados principalmente às concentrações de zinco, bem como

às de manganês e cobalto. Wilkie, Riedesel e Owens (2000) associam a ocorrência de metais pesados na vinhaça tanto às características da matéria-prima, e dos produtos químicos utilizados no processo produtivo de etanol, como à corrosão de tubulações e equipamentos metálicos nele utilizados. Em particular, a corrosão representa uma fonte mais provável de metais pesados devido à utilização de ácidos e temperaturas elevadas em algumas das etapas da produção e, embora os tanques, tubos e trocadores de calor sejam fabricados com ligas anticorrosivas, nos materiais de baixa qualidade, a lixiviação de metais para a solução de açúcares e, como consequência, para a vinhaça é comum (Wilkie; Riedesel; Owens, 2000; Ramalho; Amaral Sobrinho, 2001).

Por fim, destaca-se que a análise preliminar das características da vinhaça (devido às elevadas concentrações de matéria orgânica e concentrações apreciáveis de macro e micronutrientes) e dos tipos de tratamento disponíveis permite afirmar que a digestão anaeróbia representa um processo viável para o reaproveitamento de tal efluente, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, como apresentado nos capítulos seguintes.

3

FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Nas próximas seções, são descritas características inerentes ao processo de digestão anaeróbia, tais como suas etapas principais e os micro-organismos nele atuantes. Neste capítulo, são abordados, também, aspectos da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias com elevada concentração de matéria orgânica, incluindo a descrição de alguns tipos de reatores de alta taxa que possibilitam a obtenção de elevadas eficiências de tratamento. Por fim, apresenta-se uma análise geral do potencial energético do biogás, baseada na comparação de seu poder calorífico com os de outros combustíveis, além do estudo da estequiometria da produção de metano, a partir das reações de degradação da matéria orgânica.

3.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO ANAERÓBIO

A digestão anaeróbia se caracteriza como um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio livre, no qual a matéria orgânica é convertida em uma mistura gasosa, a partir da atividade de diversas populações de micro-organismos. A mistura, conhecida como biogás, é formada, em sua essência, por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de pequenas quantidades de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Em geral, apresenta de 60% a 80% de metano em sua composição (Galbiatti et al., 2010).

O emprego do processo anaeróbio no tratamento de resíduos é conhecido há décadas, contudo, somente a partir da crise energética ocorrida na década de 1970, e do conseqüente avanço tecnológico observado no setor, passou-se a verificar a implantação de grande número de plantas de tratamento por todo mundo, visando à adequação dos mais variados tipos de resíduos. O interesse pelo processo de tratamento anaeróbio se deve, no geral, ao potencial de aplicação do gás metano gerado, associado à adequação ambiental dos efluentes

tratados (Kennedy; Droste, 1986; Ni; Naveau; Nyns, 1993; Borzacconi; López; Viñas, 1995; Seghezze et al., 1998; Rajeshwari et al., 2000; Nishio; Nakashimada, 2007; Khanal, 2008).

A digestão anaeróbia pode ser dividida em quatro etapas principais, de acordo com as transformações bioquímicas às quais os compostos orgânicos são submetidos (Gujer; Zehnder, 1983; Mccarty; Smith, 1986; Angenent et al., 2004; Siqueira, 2008): hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, de modo que pelo menos cinco grupos de micro-organismos participam do processo¹ (Figura 3.1). Nas etapas de hidrólise e acidogênese, bactérias hidrolíticas e fermentativas convertem compostos de cadeia longa (carboidratos, lipídeos e proteínas) em compostos de cadeia curta, absorvidos com facilidade através da parede celular, tais como ácidos graxos voláteis, álcoois, gás carbônico, hidrogênio e acetato. Na etapa seguinte (acetogênese), bactérias acetogênicas transformam os ácidos graxos e álcoois em ácido acético, hidrogênio e gás carbônico. Tais compostos correspondem aos substratos utilizados pelas arqueias metanogênicas na produção de metano (metanogênese). As arqueias metanogênicas hidrogenotróficas convertem hidrogênio e gás carbônico em metano, enquanto as metanogênicas acetoclásticas utilizam o acetato.

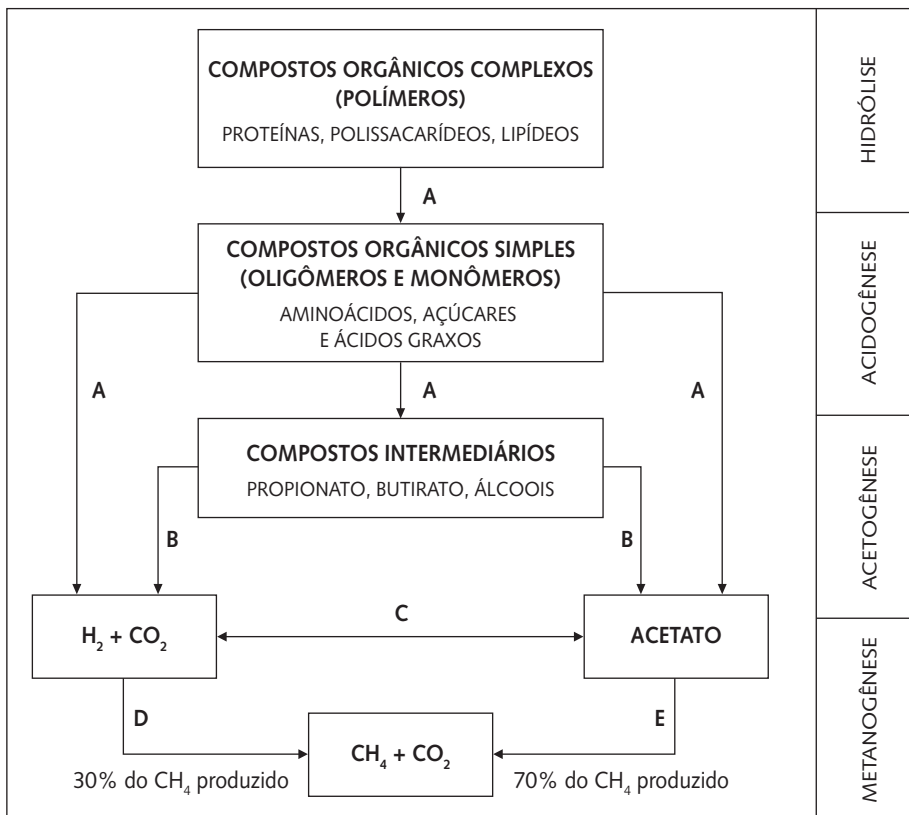
A Tabela 3.1 apresenta algumas das reações que ocorrem em cada uma das quatro etapas da digestão anaeróbia. Neste exemplo, partiu-se da degradação da glicose, sendo que a sequência de reações envolve sua transformação em ácidos (acético, propanoico e butanoico), CO_2 e H_2 , compostos convertidos em metano na última etapa do processo anaeróbio.

Por convenção, a maior parte da produção de metano (cerca de 70% do total de metano presente no biogás) provém das reações de transformação realizadas pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas (Andreoli; von Sperling; Fernandes, 2001; Metcalf & Eddy, 2003; Angenent et al., 2004). No entanto, tal grupo tende a ser inibido quando os sistemas são submetidos a condições de estresse, como altas concentrações de amônia (Koster; Lettinga, 1984; Koster; Koomen, 1988; Koster; Lettinga, 1988; Angelidaki; Ahring, 1993; Angenent;

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

Sung; Raskin, 2002; Hutnan et al., 2003). Como consequência, os sistemas anaeróbios podem ficar sujeitos a dois cenários distintos: no primeiro, ocorreria a acidificação do sistema, uma vez que cessaria o consumo de ácido acético (Leitão et al., 2006); no segundo, o ácido acético seria convertido em hidrogênio e gás carbônico pelas bactérias oxidadoras de acetato, e depois em metano, pelas metanogênicas hidrogenotróficas (Shigematsu et al., 2004).

Figura 3.1 Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia (A – Bactérias hidrolíticas e fermentativas; B – Bactérias acetogênicas; C – Bactérias homoacetogênicas; D – Arqueias metanogênicas hidrogenotróficas; E – Arqueias metanogênicas acetoclásticas).



Fonte: Elaborado a partir de McCarty e Smith (1986), Andreoli; von Sperling; Fernandes (2001) e Chernicharo (2007).

É importante ressaltar que a reação de conversão de acetato em hidrogênio e gás carbônico não é termodinamicamente favorável em equilíbrio, uma vez

que $\Delta G^\circ = +104$ kJ por mol de acetato (Thauer; Jungermann; Decker, 1977; Amend; Shock, 2001). Assim, a presença das metanogênicas hidrogenotróficas é fundamental para a ocorrência das reações, uma vez que os micro-organismos mantêm a pressão parcial de hidrogênio em níveis baixos ao extremo, o que favorece o deslocamento do sentido da reação para a produção de hidrogênio e gás carbônico. A relação sintrófica particular descrita, entre organismos oxidadores de acetato e consumidores de hidrogênio, também se aplica a outras reações do processo anaeróbio envolvendo organismos produtores e consumidores de hidrogênio.

Tabela 3.1 Reações verificadas no processo de digestão anaeróbia da glicose.

Reações ^a	Energia livre (MJ/kmol)
Bactérias fermentativas	
1. $(\text{CH}_2\text{O})_6 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CO}_2^- + 3\text{H}^+$	-311
2. $(\text{CH}_2\text{O})_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 3\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$	-192
3. $(\text{CH}_2\text{O})_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-264
4. $(\text{CH}_2\text{O})_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2$	-25,9
Bactérias acetogênicas	
5. $(\text{CH}_2\text{O})_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-216
6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+71,7
7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CO}_2^- + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48,3
8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9,7
9. $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	-94,9
Arqueias metanogênicas	
10. $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-35,8
11. $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131
12. $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136

^a Condições: T = 25 °C, pH = 7,0.

Fonte: Modificado de Rosa (2009).

Ainda em relação aos grupos microbianos atuantes na conversão da matéria orgânica, destaca-se que a mediação das etapas de hidrólise, acidogênese e

acetogênese engloba tanto bactérias anaeróbias obrigatórias (ou estritas) como facultativas, ou seja, cujo metabolismo funciona na ausência de oxigênio (O_2), não havendo inibição se na presença do gás (Annachhatre, 1996; Davis; Cornwell, 1998; Schink, 2008; Rosa, 2009). Micro-organismos não metanogênicos isolados em reatores anaeróbios englobam *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobius*, *Bifidobacterium spp.*, *Micrococcus spp.*, *Bacillus spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus spp.*, *Escherichia coli*, dentre outros (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 2007). Quanto às arqueias metanogênicas, são micro-organismos estritamente anaeróbios, isto é, têm o crescimento inibido na presença de O_2 . Segundo Metcalf & Eddy (2003), muitos dos micro-organismos metanogênicos identificados em reatores anaeróbios são similares àqueles encontrados no estômago de ruminantes e em sedimentos depositados em corpos d'água. Os principais grupos de arqueias metanogênicas incluem *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanospirillum*, *Methanosaeta*, *Methanothrix* e *Methanosarcina*, os três últimos formados por micro-organismos acetoclásticos (Andreoli; von Sperling; Fernandes, 2001; Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 2007).

Outro grupo de micro-organismos de interesse na digestão anaeróbia (no caso, por comprometer a produção de metano) engloba as bactérias redutoras de sulfato, em especial no tratamento de águas residuárias ricas no íon em questão, como é o caso da vinhaça. Tais bactérias convertem, além do sulfato, outros compostos à base de enxofre em sulfetos. Atribui-se a denominação de sulfetogênese ao processo de formação de sulfetos, considerada uma etapa adicional da digestão anaeróbia, por diversos autores. As bactérias redutoras de sulfato competem pelos produtos da acidogênese e da acetogênese com as arqueias metanogênicas, tendendo a prejudicar a eficiência dos sistemas de tratamento em relação à produção de metano, levando ao seu colapso, inclusive (Prada; Guekezian; Suárez-Iha, 1998; Andreoli; von Sperling; Fernandes, 2001; Chernicharo, 2007; Siqueira, 2008). Os principais grupos metabólicos de bactérias redutoras de sulfato compreendem os gêneros *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfovibrio* e a maioria das espécies do gênero *Desulfotomaculum*, que oxidam seus substratos de forma incompleta, e ainda os gêneros *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema*, capazes de oxidar por completo os substratos orgânicos (Chernicharo, 2007).

Wilkie, Riedesel e Owens (2000) indicam que a presença de sulfetos no efluente tratado acarreta a geração de maus odores, além de conferir-lhe características corrosivas. Da mesma forma, a presença de sulfeto de hidrogênio no biogás está associada ao mau odor e à corrosão de estruturas metálicas, podendo comprometer motores e caldeiras.

3.2. TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS COM ALTA CONCENTRAÇÃO ORGÂNICA

Embora a digestão anaeróbia seja considerada passível de aplicação ao tratamento de todos os tipos de compostos orgânicos (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 2007), seu emprego no tratamento de águas residuárias industriais, sobretudo daquelas com elevada concentração de matéria orgânica, está intimamente relacionado ao aperfeiçoamento do processo nas últimas décadas, levando-se em conta o desenvolvimento de tecnologias que permitiram o aumento do tempo de retenção de sólidos (biomassa) nos reatores (Bories; Raynal; Bazile, 1988; Khanal, 2008; Rosa, 2009).

Um dos principais fatores limitantes dos sistemas de tratamento anaeróbio corresponde à baixa taxa de crescimento dos micro-organismos metanogênicos,² fato que demanda um maior tempo de retenção celular (TRC) para o estabelecimento de uma elevada atividade metanogênica e, por consequência, de uma boa eficiência de tratamento nos sistemas (Seghezze et al. 1998; Metcalf & Eddy, 2003; Pant; Adholeya, 2007; Chernicharo, 2007; Khanal, 2008). De início, a solução encontrada para garantir o fornecimento de tempo suficiente para o crescimento dos micro-organismos, visando ao adequado contato entre biomassa e substrato, resumia-se somente à permanência das águas residuárias por períodos de excessiva duração nos reatores, ou seja, o TRC estava acoplado

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

ao tempo de detenção hidráulica do efluente (TDH). Como efeito, eram necessários volumes de reação de extrema grandeza, de modo que, para efluentes com elevadas concentrações de matéria orgânica, a aplicação da digestão anaeróbia se caracterizava inviável.

A limitação de aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de resíduos industriais se manteve até o desenvolvimento dos processos de alta taxa, em especial após o transcorrer da década de 1950 (Barber; Stuckey, 1999; Chernicharo, 2007; Khanal, 2008). A partir da aplicação dos processos anaeróbios de alta taxa, pôde-se desvincular o TRC do TDH, por meio de mecanismos de imobilização da biomassa (com destaque para as arqueias metanogênicas) nos reatores. Assim, conseguiu-se manter elevados TRCs nos digestores, permitindo o desenvolvimento de grandes quantidades de biomassa, bem como a manutenção de elevadas atividades metanogênicas, até para baixos TDHs (Kennedy; Droste, 1986; Rebac et al., 1995; Annachhatre, 1996; Leal et al., 1998; Barber; Stuckey, 1999; Rajeshwari et al., 2000).

Segundo Rajeshwari et al. (2000), Chernicharo (2007) e Khanal (2008), os principais mecanismos de imobilização de biomassa utilizados nos sistemas anaeróbios de alta taxa, e os respectivos reatores que utilizam tais tecnologias, compreendem:

- formação de agregados de lodo de alta sedimentação, combinada com estruturas que possibilitem a separação do biogás e a sedimentação do lodo – utilizada nos reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (reatores UASB) e nos reatores anaeróbios compartimentados;
- adesão de micro-organismos a materiais carreadores de alta densidade – verificado em reatores de leito fluidificado (ou fluidizado) e reatores de leito expandido;
- trapeamento de agregados de lodo em meio suporte fixado ao corpo do reator – verificado nos reatores anaeróbios de leito fixo, representados pelos filtros anaeróbios de fluxo ascendente e descendente.

Outro mecanismo utilizado em processos anaeróbios de alta taxa engloba a recirculação da biomassa no sistema, a partir da utilização de um mecanismo de separação dos sólidos (como exemplo, um decantador) acoplado ao reator e de sua posterior reintrodução no sistema, resultando também em

elevados TRCs (Khanal, 2008). É o tipo de tecnologia dos reatores anaeróbios de dois estágios.

Considerando a operação dos reatores UASB (Figura 3.2A), o fluxo de água residuária segue por uma trajetória ascendente, atravessando de início uma camada³ de lodo no fundo do reator – formada pelo acúmulo de sólidos suspensos e pela biomassa (Seghezze et al., 1998; Chernicharo, 2007). Em tal camada ocorrem todos os processos biológicos, resultando na produção do biogás e no crescimento dos micro-organismos. O biogás gerado e a parte líquida seguem em trajetória ascendente até atingir o separador de fases. Na parte externa do separador há a deposição dos sólidos carregados pela corrente líquida – na região, ocorre a diminuição da velocidade de ascensão do líquido tratado, de tal forma que a velocidade de sedimentação das partículas (grânulos de biomassa, em sua essência) a supera. Depois, os sólidos acumulados retornam à camada de lodo na base do reator e o líquido sobrenadante é removido (Seghezze et al., 1998). O biogás é coletado na parte interna do separador de fases.

Dentre as principais vantagens do reator UASB, verificam-se: [i] a alta eficiência de tratamento (superior a 90%, em sua maioria) para elevadas cargas orgânicas, [ii] a eliminação de equipamentos de mistura e de meio suporte para a retenção de biomassa e [iii] a presença de um lodo denso no reator, fato que diminui em grande escala as perdas de biomassa durante a descarga do efluente (Singh; Viraraghavan, 1998; Seghezze et al., 1998; Castro-González; Enríquez-Poy; de Bazúa, 2001; Lapa, 2003; Chernicharo, 2007). Quanto às desvantagens, podem-se citar: [i] a possibilidade de ocorrências de curtos-circuitos e [ii] a limitação de aplicação para águas residuárias com elevadas concentrações de sólidos suspensos, cujo acúmulo excessivo tende a resultar na obstrução do fluxo, além de afetar com severidade a formação dos grânulos de lodo (Annachhatre, 1996).

Os reatores anaeróbios de leito fixo possuem um material de empacotamento ou meio suporte estacionário, permitindo a imobilização da biomassa a partir da adesão dos micro-organismos e da retenção do lodo nos interstícios

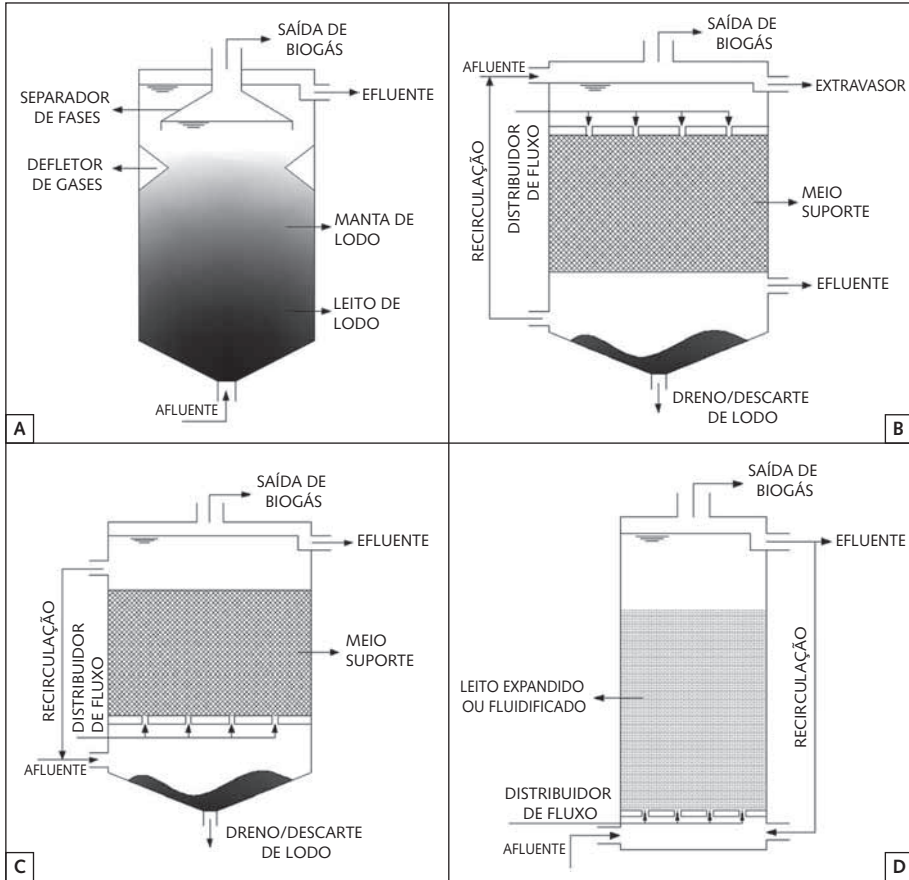
3. A concentração de sólidos no perfil do reator UASB permite distinguir duas zonas: a primeira, próxima ao fundo do tanque e formada por grânulos de elevada capacidade de sedimentação (leito de lodo) e a segunda, próxima ao topo do reator e formada por um lodo mais disperso e leve (manta de lodo) (Chernicharo,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

(Kennedy; Droste, 1986; Rajeshwari et al., 2000; Chernicharo, 2007). Os materiais mais comuns utilizados no meio suporte compreendem o carbono ativado, partículas de rochas, anéis de PCV e de cerâmica. O funcionamento de tal reator é bastante simples, englobando a entrada da água residuária na parte superior (Figura 3.2B) ou inferior (Figura 3.2C) do tanque (respectivos fluxos descendente e ascendente), sua passagem pelo meio suporte, no qual ocorrerão as reações de degradação e formação do biogás, e sua posterior recuperação na parte alta do reator. Nos filtros de fluxo ascendente, o efluente é recolhido na parte superior do tanque, enquanto nos de fluxo descendente, ele corre na parte inferior.

Com relação às vantagens da aplicação dos reatores de leito fixo têm-se: [i] o simples *design* de construção, [ii] a eliminação da agitação mecânica (economia de energia), [iii] a melhor estabilidade na aplicação de elevadas cargas orgânica e [iv] a rápida recuperação da atividade metanogênica, inclusive após longos períodos de escassez de substrato. Quanto às desvantagens, podem-se citar: [i] o grande volume ocupado pelo reator, se comparado às outras tecnologias de alta taxa, devido ao espaço ocupado pelo meio suporte e [ii] a grande suscetibilidade ao entupimento do meio suporte, devido ao espessamento do biofilme e/ou à presença de elevadas concentrações de sólidos suspensos nas águas residuárias (Jhung; Choi, 1995; Rajeshwari et al., 2000).

Nos reatores anaeróbios de leito fluidificado e de leito expandido (Figura 3.2D), a biomassa se desenvolve em filmes de espessura muito pequena, aderidos a partículas de tamanho reduzido, tais como areias finas, carbono ativado, dentre outros (Rajeshwari et al., 2000; Chernicharo, 2007). Em sua essência, o princípio de operação de tais reatores é o mesmo, sendo o meio suporte para os micro-organismos mantido no estado fluidificado ou expandido por forças de arraste resultantes do fluxo ascendente da água residuária. A diferença dos sistemas reside no tamanho das partículas empregadas como meio, de modo que nos reatores de leito expandido elas, em geral, possuem diâmetro variando na faixa de 0,3 mm a 3,0 mm. Nos reatores de leito fluidificado são empregadas partículas muito finas, com diâmetros variando entre 0,3 mm e 0,7 mm, propiciando uma grande área superficial para a formação e crescimento do biofilme e, por consequência, garantindo a retenção de grandes quantidades de biomassa e a obtenção de sistemas bastante eficientes e estáveis.

Figura 3.2. Esquemática de alguns reatores anaeróbios de alta taxa (A – Reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo; B – Filtro anaeróbio de fluxo descendente; C – Filtro anaeróbio de fluxo ascendente; D – Reator anaeróbio de leito expandido ou fluidificado).



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

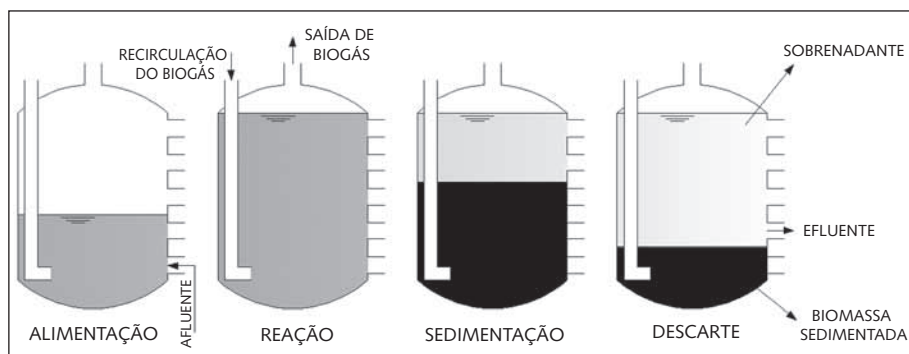
Suas vantagens englobam: [i] a eliminação de problemas relacionados ao entupimento do reator, [ii] o melhor contato entre os micro-organismos e o substrato, com a conseqüente redução do TDH devido ao favorecimento do transporte da biomassa pelo reator e [iii] a redução de investimentos em função do menor volume dos reatores (Garcia-Calderon et al., 1998; Rajeshwari et al., 2000; Chernicharo, 2007; Alvarado-Lassman et al., 2008). A literatura, em geral, não reporta desvantagens significativas quanto à operação deste reator.

No caso dos reatores anaeróbios compartimentados (ou reatores anaeróbios de chicanas), o sistema se caracteriza como um tanque séptico, com múltiplas câmaras em série, de modo que a água residuária seja submetida a sucessivos movimentos ascendentes e descendentes, favorecendo o contato biomassa-substrato. As principais vantagens da tecnologia são [i] o *design* simples, [ii] a eliminação de equipamentos de mistura e de separadores de gases, [iii] a elevada estabilidade a choques de carga e [iv] a baixa suscetibilidade ao entupimento. Dentre as desvantagens, destaca-se a possível ocorrência de perda excessiva de sólidos, caso sejam verificadas grandes variações e picos excessivos da vazão afluenta (Barber; Stuckey, 1999; Chernicharo, 2007).

Consulta à literatura também permite verificar o significativo emprego de reatores anaeróbios operados em bateladas sequenciais (ASBRs) no estudo da digestão anaeróbia, aplicada a águas residuárias com elevada concentração de matéria orgânica. A operação de um ASBR (Figura 3.3) é bastante simplificada, ocorrendo em quatro etapas (Lapa, 2003; Sarti et al., 2007): alimentação, reação, sedimentação e descarga. De início, o reator é alimentado com um volume predeterminado de água residuária. Ainda na alimentação, tem início a etapa de reação, na qual é feita a mistura do conteúdo do reator, buscando-se propiciar um adequado contato biomassa-substrato. Em seguida, quando a taxa de produção de biogás e a quantidade de substrato são baixas, a agitação é interrompida, permitindo que os sólidos se sedimentem. Tal sedimentação reduz a perda de biomassa na última etapa do ciclo, quando o líquido sobrenadante (tratado) é descartado. A descarga resulta no acúmulo e adensamento de biomassa no reator, sendo que, em seguida, o reator é alimentado de novo, dando início a outro ciclo completo.

Dentre as principais vantagens dos ASBRs, podem-se citar: [i] a não ocorrência de curtos-circuitos no processo, [ii] a eliminação de equipamentos internos ou externos para a separação de sólidos, [iii] a simplicidade e a estabilidade do processo de operação, [iv] a alta eficiência na remoção de matéria orgânica e [v] a alta capacidade de retenção de sólidos (Lapa, 2003; Sarti et al., 2007; Cassidy; Hirl; Belia, 2008). Em relação às desvantagens, verificam-se: [i] a ocorrência de zonas mortas, [ii] o alto tempo de sedimentação e [iii] a inibição do processo devido à sobrecarga orgânica (Lapa, 2003).

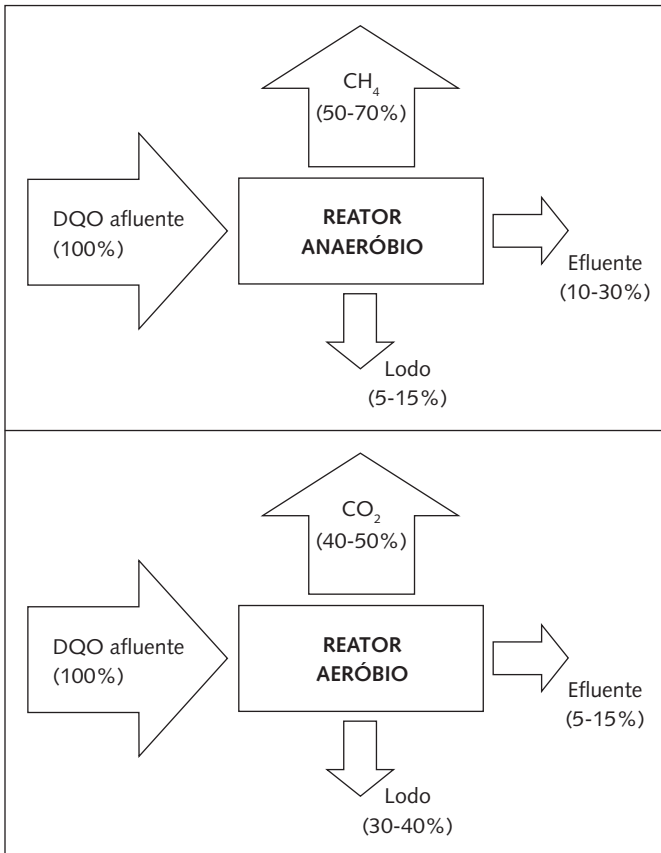
Figura 3.3 Etapas do ciclo operacional de um reator anaeróbio em bateladas sequenciais.



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

A aplicação dos reatores de alta taxa no tratamento dos mais variados tipos de águas residuárias possibilita, em geral, a obtenção de elevada eficiência na remoção de matéria orgânica, inclusive para baixos TDHs. No capítulo seguinte, apresentam-se alguns casos relacionados ao tratamento da vinhaça, de modo a se descrever certos valores expressivos com relação à eficiência dos tratamentos. Além da grande eficiência na remoção de matéria orgânica associada à digestão anaeróbia, o processo apresenta outras vantagens significativas, tais como (Vlissidis; Zouboulis, 1993; Ni; Naveau; Nyns, 1993; Yu; Gu, 1996; Cronin; Lo, 1998; Seghezze et al., 1998; Wilkie; Riedesel; Owens, 2000; Metcalf & Eddy, 2003; Leitão et al., 2006; Chernicharo, 2007; Mohana; Acharya; Madamwar, 2009):

- Baixa produção de lodo: as menores taxas de crescimento dos micro-organismos anaeróbios, em comparação com os aeróbios, resultam em menores volumes de lodo produzido nos reatores. A Figura 3.4 apresenta uma comparação entre processos anaeróbios e aeróbios, considerando as transformações às quais a matéria orgânica está submetida. Como consequência, na digestão anaeróbia pode-se verificar produções de lodo até oito vezes menores do que aquelas da digestão aeróbia, fato que representa um menor custo associado à disposição final do lodo.

Figura 3.4 Conversão da matéria orgânica em reatores anaeróbios e aeróbios.

Fonte: Modificado de Ni; Naveau; Nyns. (1993) e Chernicharo (2007).

- Baixo consumo de energia: em comparação com os tratamentos aeróbios, nos quais são verificados elevados consumos de energia, devido à necessidade de aeração do sistema, a digestão anaeróbia tende a apresentar requerimentos energéticos pouco significativos, exceto nos casos em que o aquecimento dos reatores se faz necessário.
- Potencial energético do biogás: o produto gasoso gerado a partir do processo anaeróbio se caracteriza como uma significativa fonte de energia alternativa, considerando o poder calorífico do metano, conforme verificado na seção seguinte.
- Baixo consumo de nutrientes: associado às menores taxas de crescimento dos micro-organismos anaeróbios.

Com relação às desvantagens do processo anaeróbio, destacam-se: [i] o requerimento de maiores períodos para a obtenção de quantidades significativas de biomassa e, por consequência, de uma elevada atividade metanogênica, [ii] a obtenção de efluentes tratados com aspecto desagradável e, na maioria das vezes, com qualidade insuficiente para atender aos padrões ambientais e [iii] a remoção insatisfatória de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo (Metcalf & Eddy, 2003; Chernicharo, 2007). A última desvantagem relatada, em particular, mostra-se atrativa para o reaproveitamento dos efluentes de reatores anaeróbios na agricultura, sobretudo ao se considerar a vinhaça, caracterizada por significativas concentrações de nutrientes em sua composição.

3.3. POTENCIAL ENERGÉTICO DO BIOGÁS

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

Em relação ao biogás, o cálculo de seu potencial energético depende da quantidade de metano nele presente (Magalhães et al., 2004; Salomon; Lora, 2005), de modo a se verificar uma relação direta entre a quantidade de metano e o PCI do biogás.⁴ Maiores quantidades de metano implicam menores quantidades de substâncias não combustíveis, tais como a água, o H_2S e o CO_2 , cuja remoção é recomendada, dependendo do tipo de aplicação desejada para o biogás (Magalhães et al., 2004; Salomon, 2007).

A Tabela 3.2 apresenta o PCI de alguns combustíveis, incluindo o do metano e de outras fontes alternativas de energia. Em comparação com os outros combustíveis considerados, o do metano apresenta um elevado valor, superando

4. O PCI do biogás, considerando-se uma concentração de metano variando entre 50% e 80%, atinge valores na faixa de 5.400 a 8.700 kcal/kg (0 °C, 1 atm) (Magalhães et al., 2004).

inclusive o do etanol e de combustíveis fósseis. Além disso, devido à baixa solubilidade do metano, sua separação da fase líquida nos reatores é mais simples e menos dispendiosa, se comparada ao processo de separação de combustíveis líquidos (Wilkie, 2008; Lu et al., 2009), tendo como referência o etanol.

Tabela 3.2 Poder calorífico inferior de alguns combustíveis.

Combustível	Poder calorífico inferior ^a		Referência
	MJ/kg	kcal/kg	
Gasolina	44,00	10.500	Heywood (1988)
Óleo diesel leve	43,20	10.300	Heywood (1988)
Óleo diesel pesado	42,80	10.200	Heywood (1988)
Gás natural	45,00	10.800	Heywood (1988)
Metanol	20,00	4.800	Heywood (1988)
Etanol	26,90	6.400	Heywood (1988)
Propano	46,40	11.100	Heywood (1988)
Metano	50,00	12.000	Heywood (1988)
Hidrogênio	120,00	28.700	Heywood (1988)
Carvão mineral	16,30	3.900	EPE (2010)
Carvão vegetal	12,96	3.100	EPE (2010)
Bagaço de cana (teor de umidade de 50%)	8,90	2.130	EPE (2010)

^a Condições: T = 25 °C; P = 1 atm.

Pesquisas recentes também procuram otimizar a produção de hidrogênio, a partir de reatores anaeróbios acidogênicos, tendo em vista a geração deste gás nas etapas anteriores à metanogênese. Conforme verificado na Tabela 3.2, dentre os combustíveis considerados, o hidrogênio apresenta o maior PCI, superando inclusive o do metano (em quase uma vez e meia). Considerando a possibilidade de acoplamento das produções de hidrogênio e de metano, a partir da digestão anaeróbia (reatores acidogênicos seguidos de reatores metanogênicos), a capacidade de recuperação de energia dos sistemas de tratamento, sobretudo das plantas em escala plena, tende a apresentar significativos incrementos, utilizando-se como referência aquelas baseadas apenas no aproveitamento do metano.

As elevadas concentrações de matéria orgânica presentes na vinhaça permitem estimar a geração de volumes significativos de biogás, a partir do emprego da digestão anaeróbia em plantas de tratamento de escala plena. Segundo Borzacconi, López e Viñas (1995), a recuperação mínima de energia nas plantas industriais, partindo-se da queima do biogás gerado via processos anaeróbios, varia na faixa de 35% a 50%, fato que representa significativa redução no consumo de fontes de energia não renováveis. Atualmente, estima-se que o volume diário de metano produzido nas plantas de tratamento anaeróbio de águas residuárias seja equivalente, em energia, a cinco mil barris de petróleo, correspondendo a um potencial energético de $8,40 \cdot 10^6$ kWh/d ($3,19 \cdot 10^7$ MJ) (Rosa, 2009).

3.3.1 Tecnologias de conversão energética

Considerando as tecnologias de conversão energética disponíveis para o biogás, destacam-se os motores de combustão interna, cuja utilização é bastante expressiva pelo fato de poderem operar com diferentes tipos de combustíveis (líquidos ou gasosos). Caracterizam-se como máquinas térmicas simples e robustas, cuja energia química do combustível é convertida em trabalho mecânico, partindo de sua combustão (Pecora, 2006, Salomon, 2007).

A produção de energia com base no biogás pode ocorrer, também, por meio de sua combustão direta em caldeiras ou pelo emprego de turbinas a gás. No entanto, independente do tipo de tecnologia utilizada e do tipo de combustível empregado, a eficiência (ou o rendimento) da conversão de energia, em geral, atinge valores que com dificuldade ultrapassam os 30%. BNDES e CGEE (2008) descrevem a possibilidade de se obter rendimentos próximos a 50%, em sistemas operando em condições-limite, mas tais cenários são raros. A Tabela 3.3 exemplifica a eficiência de conversão do biogás em diferentes tipos de tecnologias.

Deve-se destacar que o emprego do biogás em motores adaptados (ou seja, projetados para outros tipos de combustíveis), assim como de outros combustíveis gasosos, acarreta perda na eficiência de conversão energética, bem como maior emissão de GEE. Com relação a este último, Power e Murphy (2009) apontam que o uso de motores projetados apenas para o emprego do biogás (metano) permite a obtenção de menores taxas de emissão de CO_2 , em compa-

ração com motores movidos a etanol – dados apresentados pelos autores indicam que a quantidade de CO₂ não emitida na atmosfera por unidade de energia obtida a partir da queima do combustível é quase duas vezes maior para o gás metano (0,048 *versus* 0,027 kgCO₂/MJ).

Tabela 3.3 Eficiência de conversão energética do biogás em algumas tecnologias.

Tecnologia de conversão	Potência energética (MW)	Eficiência de conversão (%)
Motores a gás	0,03 – 20	30 – 34
Motores diesel: diesel + biogás	nd	30 – 35
Turbinas a gás (pequeno e médio porte)	0,50 – 150	20 – 30
Microturbinas	0,03 – 0,10	24 – 28

nd = Dado não disponível.

Fonte: Adaptado de Pecora (2006).

3.4. ESTEQUIOMETRIA DA PRODUÇÃO DE METANO NA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Os estudos baseados na análise da produção de biogás (do gás metano, em específico) a partir da digestão anaeróbia levam em consideração a estequiometria das reações de degradação às quais a fração orgânica dos efluentes está submetida. Com base na determinação da produção teórica de metano, é possível avaliar a eficiência do processo de conversão, dentre outros aspectos, bem como estimar o potencial energético associado a um determinado resíduo ou água residuária.

Para qualquer dos tipos de macromoléculas (carboidrato, proteína ou lipídeo), a ação das arqueias metanogênicas leva à geração dos gases metano e carbônico. Cada composto específico resulta em proporções estequiométricas bem definidas, de modo que, para uma estimativa completa da produção de metano, seria necessário o conhecimento de cada tipo de molécula presente na composição da água residuária. Embora o avanço das técnicas laboratoriais permita tal tipo de análise, sua aplicação para todos os efluentes torna-se inviável, baseando-se na variabilidade de suas composições – em especial para

o caso da vinhaça, tendo em vista os diferentes tipos de matérias-primas e processos empregados no processo produtivo do etanol. Objetivando uma padronização dos cálculos, as frações de carboidratos, de proteínas e de lipídeos são representadas, respectivamente, pela glicose ($C_6H_{12}O_6$), pela leucina ($C_6H_{13}NO_2$) e pelo ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$) (Wilkie, 2008), considerando a conversão das macromoléculas em unidades monoméricas nas etapas iniciais da digestão anaeróbia.

A produção de metano é obtida em termos da unidade *rendimento de metano*, que relaciona o volume ou a massa de gás com a quantidade de matéria orgânica presente na água residuária. Em termos simples, o rendimento corresponde à razão entre a quantidade de produto (no caso, o CH_4) e a quantidade de reagente (macromolécula), conforme apresentado na Tabela 3.4. Em geral, o parâmetro é fornecido nas condições normais de temperatura e pressão (CNTPs), iguais a 0 °C (273 K) e 1 atm. Contudo, para cada temperatura o rendimento apresenta um valor diferente, considerando a variação na densidade dos gases. Com a finalidade de se quantificar o volume real de metano produzido nos reatores, torna-se necessária a conversão do valor reportado nas CNTPs para a temperatura do tratamento, com o uso da Equação de Clapeyron ($P.V = n.R.T$). A relação final é apresentada na Equação (3.1).

$$\begin{aligned}
 P_0 \cdot V_0 &= n_0 \cdot R \cdot T_0 \Rightarrow V_0 = (n_0 \cdot R \cdot T_0) / P_0 \\
 P_T \cdot V_T &= n_T \cdot R \cdot T \Rightarrow V_T = (n_T \cdot R \cdot T) / P_T \\
 V_0 / V_T &= [(n_0 \cdot R \cdot 273) / P_0] / [(n_T \cdot R \cdot T) / P_T] \\
 V_0 / V_T &= (273 / T) \\
 V_T &= V_0 \cdot (T / 273)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde: P corresponde à pressão no sistema, em atm; V corresponde ao volume ou rendimento de metano, em $m^3CH_4/kgSV$ ou $m^3CH_4/kgDQO$; n corresponde ao número de mols do gás, em mols; R corresponde à constante universal dos gases, em atm.L/mol.K; e T corresponde à temperatura do sistema, em K. Os parâmetros com índice “0” indicam condições normais ($P_0 = 1$ atm, $T_0 = 0$ °C = 273 K) e os com índice “T” se relacionam à temperatura do sistema de tratamento. Considerando que há apenas mudança de temperatura na conversão dos valores do rendimento de metano, tem-se que $P_0 = P_T = 1$ atm e $n_0 = n_T$.

A comparação dos valores do rendimento de metano para as unidades de m^3/kgDQO e kmol/kgDQO (Tabela 3.4) indica que a digestão anaeróbia dos três tipos de macromoléculas, para as mesmas condições de pressão e temperatura, resulta em um único valor de produção teórica de metano. Igual equivalência será verificada para qualquer temperatura considerada. Assim, ressalta-se que, para as mesmas condições de pressão e temperatura, independente do tipo de matéria-prima utilizada na produção do etanol, isto é, da participação de cada grupo de macromoléculas na composição da vinhaça (ou de qualquer outro efluente), o rendimento teórico de metano, a partir do consumo de DQO, apresentará um valor único.

No caso dos estudos em que os valores do rendimento são reportados em função da quantidade de sólidos voláteis, torna-se necessário o conhecimento prévio da composição da água residuária, em termos das macromoléculas de interesse. Baseando-se nos valores do rendimento de metano apresentados na Tabela 3.4, a degradação de efluentes com maiores concentrações de lipídeos e de proteínas tende a gerar maiores volumes de metano, em comparação com os efluentes ricos em açúcares.

Tabela 3.4 Valores do rendimento de metano nas CNTPs.

Unidade monomérica representativa	Reações de degradação	Rendimento de metano (CNTPs)			
		m ³ CH ₄ /kgSV ^a	kmolCH ₄ /kgSV ^a	m ³ CH ₄ /kgDQO ^b	kmolCH ₄ /kgDQO ^b
Glicose (C ₆ H ₁₂ O ₆)	1C ₆ H ₁₂ O ₆ → 3CO ₂ + 3CH ₄	0,373	0,0167	0,350	0,0156
	1C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6O ₂ → 6CO ₂ + 6H ₂ O				
Ácido láurico (C ₁₂ H ₂₄ O ₂)	1C ₁₂ H ₂₄ O ₂ + 5H ₂ O → 3,5CO ₂ + 8,5CH ₄	0,951	0,0425	0,350	0,0156
	1C ₁₂ H ₂₄ O ₂ + 17O ₂ → 12CO ₂ + 12H ₂ O				
Leucina (C ₆ H ₁₃ NO ₂)	1C ₆ H ₁₃ NO ₂ + 2,5H ₂ O → 2,25CO ₂ + 3,75CH ₄ + 1NH ₃	0,572	0,0286	0,350	0,0156
	1C ₆ H ₁₃ NO ₂ + 7,5O ₂ → 6CO ₂ + 5H ₂ O + 1NH ₃				

^a Assume-se que os compostos utilizados nos cálculos contribuem 100% para a fração de sólidos voláteis (SV) do efluente.

^b Utilizam-se as relações estequiométricas da reação de degradação aeróbia para obtenção da unidade m³/kgDQO, pois no teste de DQO a quantificação da matéria orgânica é feita a partir da medição da volume de oxigênio que seria necessário 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.

4

PROCESSOS ANAERÓBIOS APLICADOS AO TRATAMENTO DA VINHAÇA

Nesta fase da obra, são abordadas algumas características dos tipos de processos anaeróbios aplicados ao tratamento da vinhaça, tendo em vista as diferentes temperaturas às quais os reatores anaeróbios podem ser submetidos. Também se objetiva apresentar alguns dados referentes à eficiência da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça, em específico com relação à remoção de matéria orgânica e ao rendimento da produção de metano.

4.1. CONDIÇÕES DE TEMPERATURA NO TRATAMENTO

Quanto à tais condições, podem-se distinguir dois tipos de processos anaeróbios aplicados ao tratamento da vinhaça: a digestão mesofílica (ou mesófila) e a termofílica (ou termófila). No processo mesofílico a temperatura requerida fica na faixa de 20 °C a 45 °C, enquanto no termofílico os valores podem variar entre 50 °C e 60 °C.

Como explicam Wilkie, Riedesel e Owens (2000), com a digestão mesofílica é possível obter uma eficiência de remoção de DQO superior a 70%, bem como um rendimento médio de metano superior a 0,25 m³/kgDQO. Entretanto, para que o processo seja implantado, pode ser necessário um sistema de resfriamento da vinhaça, considerando que ela deixa as colunas de destilação a aproximados 90 °C.

Quanto aos processos termofílicos, não há necessidade da implantação de sistemas de resfriamento pré-tratamento, uma vez que a temperatura requerida (cerca de 60 °C) é atingida naturalmente pela vinhaça no período em que fica armazenada. Outro aspecto vantajoso é o fato de o tratamento termofílico poder apresentar eficiência de remoção de DQO semelhante ao mesofílico, inclusive ao receber cargas orgânicas volumétricas¹ (COVs) duas vezes maior

1. 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. É usual que se expresse a COV em gDQO/L.d ou kgDQO/m³.d.

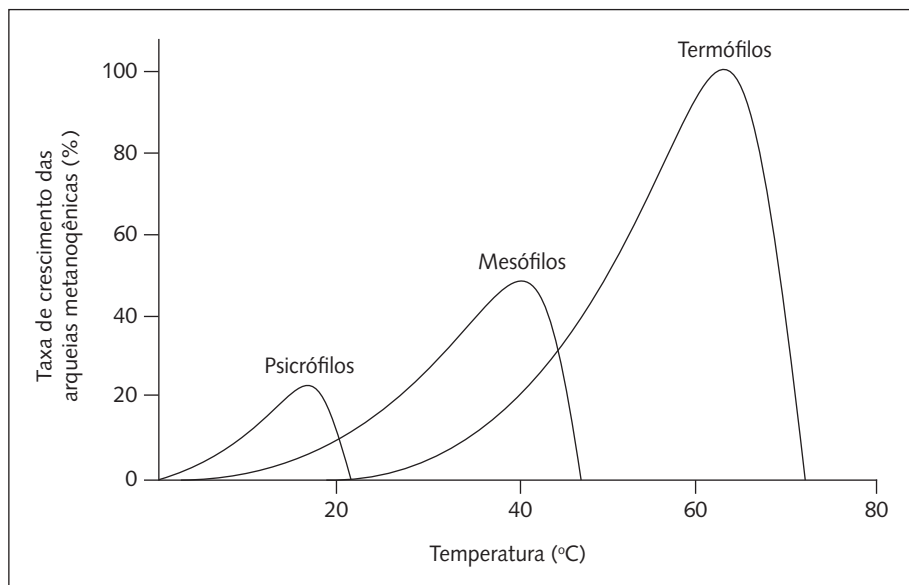
do que aquela, em geral aplicada aos sistemas mesofílicos (Sheehan; Greenfield, 1980; Willington; Marten, 1982; Wilkie; Riedesel; Owens, 2000). Tal situação (capacidade de suportar maiores COVs) se deve ao fato dos micro-organismos termofílicos apresentarem taxas metabólicas maiores (Agler et al., 2008).

Uma ressalva deve ser feita, considerando ser normal que os resultados experimentais em tratamentos termofílicos associam a estes eficiência menor, tanto em relação à remoção de DQO como à produção de metano, se comparados aos processos mesofílicos: uma das prováveis causas é o fato de a digestão termofílica ser mais sensível a variações (temperatura, concentração de nutrientes, dentre outras). Outra desvantagem da digestão termofílica se refere ao acúmulo de ácidos graxos voláteis² no reator em casos de desequilíbrio do processo (tais como sobrecargas e variações repentinas na vazão de alimentação), o que contribui para a sua inibição (Aquino; Chernicharo, 2005; Leitão et al., 2006; Agler et al., 2008).

Entretanto, deve-se salientar que, embora seja esperado um declínio na eficiência do tratamento anaeróbico com o aumento da temperatura, 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, devido ao fornecimento de temperaturas próximas da condição ótima (faixa de 35 °C a 40 °C) para o crescimento dos micro-organismos mesofílicos, sobretudo das arqueias metanogênicas (Figura 4.1). No caso dos termofílicos, para temperaturas de até 60 °C a eficiência atinge bons níveis, de novo pela proximidade da temperatura ótima para o crescimento dos micro-organismos (Figura 4.1). Entretanto, em geral, para valores abaixo ou superiores a estas é verificado um decréscimo da eficiência, devido às condições pouco favoráveis, já discutidas.

2. Ácidos graxos voláteis (AGVs) são compostos resultantes das etapas de hidrólise e acidogênese da digestão anaeróbica. 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.

Figura 4.1 Taxas relativas de crescimento das arqueias metanogênicas, de acordo com as faixas ótimas de temperatura.



Fonte: Modificado de Lettinga; Rebac; Zeeman (2001).

4.2. EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

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

A Tabela 4.1 apresenta uma compilação de dados experimentais reunidos em diversos trabalhos científicos, referentes à eficiência de remoção de DQO obtida a partir da aplicação de processos anaeróbios ao tratamento de vinhaça. Além dos dados relacionados à vinhaça, nela são listados dados de estudos nos

quais foram tratadas águas residuárias de cervejaria³ e de suinocultura,⁴ cujas elevadas concentrações de matéria orgânica também permitem inferir sobre a geração de quantidades significativas de metano, ou seja, um elevado potencial energético, a partir da digestão anaeróbia. Dos 61 reatores listados, em apenas cinco (8%) foram reportadas eficiências inferiores a 50% (Summers; Bousfield, 1980; Oleszkiewicz, 1983; Sánchez et al., 1995; Lomas; Urbano; Camarero, 1999), todos referentes ao tratamento de águas residuárias de suinocultura.

Com base na Tabela 4.1, verifica-se que os reatores do tipo UASB, os filtros anaeróbios e os ASBRs se caracterizam como os modelos mais empregados no tratamento das águas residuárias consideradas (em torno de 70% dos casos), pelo seu simples *design* construtivo e facilidade de operação. Segundo Wilkie, Riedesel e Owens (2000), das 149 plantas industriais de tratamento anaeróbio de vinhaça existentes em escala mundial, no ano de 2000, 78 (52%) usavam reatores do tipo UASB. No mesmo período, ao se levar em conta todos os tipos de correntes de águas residuárias industriais, o emprego dos reatores UASB ocorria em mais de 60% das plantas de tratamento de escala plena (Angenent et al., 2004).

-
3. As águas residuárias da indústria cervejeira englobam compostos gerados em diversas etapas do processo produtivo, incluindo perdas do processo (mosto, cerveja e espuma), rejeitos (resíduos de malte, leveduras, meios filtrantes e do envase do produto) e águas de lavagem da planta industrial (Santos; Ribeiro, 2005). Tal fato, somado aos diferentes processos de fabricação e às diversas matérias-primas neles empregadas, acarreta uma significativa variabilidade na composição de tais águas residuárias (Cronin; Lo, 1998; Ince et al., 2001).
 4. Os resíduos gerados na suinocultura compreendem as excreções animais (fezes e urina), restos de alimentos e eventuais fontes diversas de matéria orgânica presentes nos chiqueiros (Nikolaeva et al., 2002; Sánchez et al., 2005; Garcia; Angenent, 2009). Emprega-se o termo *águas residuárias de suinocultura* na designação do efluente gerado na lavagem dos chiqueiros, visando à remoção dos resíduos já citados. Tendo em vista a ausência de controle em relação ao volume de água utilizado na lavagem, em geral são verificadas variações significativas, tanto no volume como na concentração de impurezas no efluente final (Nikolaeva et al., 2002).

Tabela 4.1 Eficiência de remoção de DQO associada ao tratamento anaeróbio de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e suinocultura.

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
Vinhaça	10,0	55,4	Fluxo ascendente e manta de lodo	Pipyn, Verstraete e Ombregt (1979)
	22,5	84,4	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Good, Moudry e Fluri (1982)
	22,5	85,5	Mistura completa	Good, Moudry e Fluri (1982)
	22,5	86,6	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Good, Moudry e Fluri (1982)
	22,5	63,0	Mistura completa de dois estágios	Cho (1983)
	88,0	61,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Morris e Burgess (1984)
	46,0	71,3	Fluxo ascendente e manta de lodo	Sánchez Riera, Cordoba e Sineriz (1985)
	15,4	59,6	Fluxo ascendente e manta de lodo	Wiegant, Claassen e Lettinga (1985)
	25,5	92,0	Mistura completa	Callander, Clark e McFarlane (1986)
	15,2	76,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Costa et al. (1986)
	73,0	70,0	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Athanasopoulos (1987)
	25,5	86,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Callander, Clark e McFarlane (1987)
	57,6	73,8	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Bories, Raynal e Bazile (1988)
	50,0	78,1	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Shrihari e Tare (1989)
	80,0	80,0	Dois estágios	Karhadkar, Handa e Khanna (1990)
	130,0	65,2	Mistura completa de dois estágios	Rintala (1991)
116,0	70,0	Compartimentado híbrido ^a	Boopathy e Tilche (1991)	
67,7	66,3	Leito fluidificado	de Bazúa, Cabrero e Poggi (1991)	

continuação

Água residuária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
	31,5	71,7	Fluxo ascendente e manta de lodo	Souza, Fuzaro e Polegato (1992)
	43,2	86,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Vlissidis e Zouboulis (1993)
	109,0	67,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Driessen, Tielbaard e Vereijken (1994)
	68,9	58,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Espinosa et al. (1995)
	66,1	71,8	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Seth, Goyal e Handa (1995)
	70,0	81,0	Dois estágios (reator metanogênico = filtro anaeróbio de fluxo ascendente)	Goyal, Seth e Handa. (1996)
	3,8	66,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Harada et al. (1996)
	132,0	63,2	Mistura completa de dois estágios	Yeoh (1997)
	103,0	80,0	Fluxo ascendente e manta de lodo híbrido ^a	Shivayogimath e Ramanujam (1999)
	98,9	90,0	Dois estágios	Hutnan et al. (2003)
	70,0-120,0	80,2-95,7 ^b	Fluxo ascendente e manta de lodo	Hashemian et al. (2005)
	90,0-130,0	79,0	Fluxo ascendente e manta de lodo híbrido ^a	Kumar, Gupta e Singh (2007)
	nd	80,0-92,0	Leito fluidificado com fluxo descendente	Sowmeyan e Swaminathan (2008a) e (2008b)
	110,0-190,0	80,0	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Acharya, Mohana e Madamwar (2008)
	85,5	90,0	Bateladas sequenciais	Agler et al. (2008)
	19,2	88,0	Bateladas sequenciais	Cassidy, Hirt e Bella (2008)
	40,0-70,0	85,1-90,8	Bateladas sequenciais	Luo, Xie e Zhou (2009)
	23,9	85,2	Fluxo contínuo	Eskicioglu et al. (2011)

Vinhaça

continuação

Água residual/ária	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
Vinhaça	23,8	83,2	Fluxo contínuo	Eskicioglu et al. (2011)
	105,0-131,0	57,0-86,0	Mistura completa	Lee et al. (2011)
Águas residuárias de cervejaria	2,0-2,8	56,0-82,0	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Yu e Gu (1996)
	1,9	91,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Cronin e Lo (1998)
	2,8	62,5-96,2	Filtro anaeróbio (sentido do fluxo não descrito)	Leal et al. (1998)
	1,3	90,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Ahn, Min e Speece (2001)
	80,0-90,0	80,0	Dois estágios	Ince et al. (2001)
	12,5	57,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Parawira et al. (2005)
Águas residuárias de suinocultura	20,0-78,0	82,9	Bateladas sequenciais	Zupancič, Stražičar e Roš (2007)
	2,1	80,0-90,0	Leito fluidificado com fluxo descendente	Alvarado-Lassman et al. (2008)
	22,5-32,5	> 90,0	Bateladas sequenciais	Xiangwen et al. (2008)
	47,0-80,0	23,7-53,2	Mistura completa	Summers e Bousfield (1980)
	9,4-10,6	70,0-94,0	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Oleszkiewicz (1983)
	14,2-14,6	35,0-87,0	Dois estágios	Oleszkiewicz (1983)
Águas residuárias de suinocultura	12,6-14,4	20,0-79,0	Mistura completa	Oleszkiewicz (1983)
	10,2	74,9	Leito expandido	Ng e Chin (1988)
	10,6	73,00	Leito expandido	Ng e Chin (1988)
	6,0-14,0	53,0-85,0	Bateladas sequenciais	Wun-lem (1989)

continuação

Água residual	DQO (g/L)	Características do sistema de tratamento		Referência
		Eficiência de remoção de DQO (%)	Tipo de reator anaeróbio	
	4,8-12,6	60,0	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Sánchez et al. (1995)
	4,8-12,6	40,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Sánchez et al. (1995)
	11,0-21,0	40,0-63,0	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Lomas, Urbano e Camarero (1999)
	4,9-20,0	71,3	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Nikolaeva et al. (2002)
	48,8	82,3-89,5	Bateladas sequenciais	Massé, Masse e Croteau (2003)
	4,8	90,0	Bateladas sequenciais	Ndegwa et al. (2005)
	12,7	77,6	Filtro anaeróbio de fluxo descendente	Sánchez et al. (2005)
	17,7-19,5	52,0-86,0	Bateladas sequenciais	Duda e Oliveira (2009)
	15,8-18,8	56,0-84,0	Bateladas sequenciais	Oliveira e Duda (2009)
	11,6-15,6	80,0-91,0	Fluxo ascendente e manta de lodo	Duda e Oliveira (2011)
	26,3	76,0	Horizontal com manta de lodo	Santos e Oliveira (2011)
Águas residuárias de suinocultura				

^a Reactores híbridos combinam diferentes mecanismos para imobilização de biomassa, sendo um deles a presença de algum tipo de meio suporte estacionário para adesão dos micro-organismos. Nos reatores UASB híbridos, por exemplo, aproveitam-se os aspectos vantajosos tanto da imobilização por crescimento suspenso da biomassa como pelo crescimento aderido (Lo; Liao; Gao, 1994).

^b Valores referentes à eficiência de remoção da DQO solúvel.

nd = Dado não disponível.

Valores médios da eficiência de remoção de DQO: vinhaça = 76,9 ± 11,0%; águas residuárias de cervejaria = 79,8 ± 13,8%; águas residuárias de suinocultura = 67,4 ± 21,0%; média geral = 74,1 ± 16,1% – O volume dos reatores não foi considerado na elaboração da compilação e posterior comparação dos dados.

A eficiência média de remoção de DQO associada aos processos, apresentados na Tabela 4.1, correspondeu a $74,1 \pm 16,1\%$, ou seja, um valor condizente com aquele reportado por Leal et al. (1998) ou $> 70\%$. Nos reatores aplicados à vinhaça, a eficiência média atingiu $76,9 \pm 11,0\%$, valor com leve inferioridade quanto às águas residuárias de cervejaria ($79,8 \pm 13,8\%$) e bastante superior às águas residuárias de suinocultura ($67,4 \pm 21,0\%$). Com relação à eficiência de remoção de DBO, tendo em vista a elevada biodegradabilidade das águas residuárias de interesse, em geral são verificados valores ainda mais expressivos. No caso da vinhaça, o valor médio obtido a partir de dados reportados em alguns dos trabalhos citados na Tabela 4.1 (Cho, 1983; Callander; Clark; McFarlane, 1987; Bories; Raynal; Bazile, 1988; Rintala, 1991; Vlissidis; Zouboulis, 1993; Driessen; Tielbaard; Vereijken, 1994; Yeoh, 1997; Sownmeyan; Swaminathan, 2008a e 2008b; Acharya; Mohana; Madamwar, 2008) correspondeu a $89,9 \pm 4,1\%$. A eficiência de remoção de DBO associada às águas residuárias de cervejaria e de suinocultura atingiu, respectivamente, $93,7 \pm 5,2\%$ (Yu; Gu, 1996; Ahn; Min; Speece, 2001; INCE et al., 2001) e $72,4 \pm 23,1\%$ (Summers; Bousfield, 1980; Oleszkiewicz, 1983; Wun-Jern, 1989; Nikolaeva et al., 2002; Sánchez et al., 2005).

Embora os valores da eficiência de remoção de matéria orgânica⁵ indiquem uma significativa capacidade de atenuação da carga poluente dos efluentes considerados, em muitos casos torna-se necessária a aplicação de algum tipo de pós-tratamento para eles, tendo em vista o tipo de reuso pretendido para as águas residuárias, ou seja, o grau de pureza requerido. Dentre os possíveis tratamentos adicionais, destacam-se o emprego da digestão aeróbia e de processos físico-químicos, tais como a coagulação e a floculação,⁶ que visam, além da

-
5. A matéria orgânica se caracteriza como um dos principais fatores associados à degradação dos corpos d'água, considerando as alterações nos ecossistemas decorrentes da degradação aeróbia dos compostos. Quando presente em excesso, a matéria orgânica é consumida com rapidez por micro-organismos decompositores aeróbios, fato que acarreta a depleção parcial ou total do oxigênio dissolvido na água. Em casos críticos, verifica-se a ocorrência de ambientes sujeitos à completa anoxia, resultando em significativas perdas da biodiversidade local e na geração de maus odores, a partir da ação das bactérias redutoras de sulfato, cujo principal produto metabólico corresponde ao gás sulfídrico (H_2S).
 6. Em termos simples, o processo de coagulação corresponde à desestabilização das partículas coloidais presentes nas águas residuárias (que lhe conferem cor, por exemplo) por meio da neutralização das forças elétricas que as separam (Metcalf & Eddy, 2003; Mohana; Acharya; Madamwar, 2009;

remoção da matéria orgânica remanescente, à redução de parâmetros como cor e turbidez, em geral ainda elevados nos efluentes dos reatores anaeróbios.

Os processos aeróbios podem envolver diversos tipos de micro-organismos – bactérias (culturas isoladas ou mistas), fungos, dentre outros (Mohana; Acharya; Madamwar, 2009), de modo a se verificar a conversão dos substratos orgânicos para gás carbônico e água, a usuais elevadas taxas. Como apresentado, a digestão aeróbia apresenta algumas limitações em comparação com os processos anaeróbios, em específico pelo elevado consumo energético requerido pela aeração dos reatores e pelo excesso de lodo gerado. Entretanto, considerando a prévia redução da carga orgânica nos reatores anaeróbios, é possível acoplar aspectos vantajosos dos dois processos de tratamento, destacando-se (Chan et al., 2009):

- I. Aumento da eficiência global do sistema de tratamento, de modo a amenizar as variações nos efluentes dos reatores anaeróbios.
- II. Redução no volume de lodo gerado no processo aeróbio e consequente redução nos custos relativos à disposição final. São esperados menores volumes de lodo no acoplamento de reatores anaeróbios e aeróbios, devido à menor quantidade de matéria orgânica fornecida à biomassa aeróbia, considerando a prévia conversão para biogás de parte significativa da fração orgânica na etapa anaeróbia. Além disso, no caso de geração excessiva de lodo, este pode ser digerido nos reatores anaeróbios, resultando em incremento na produção de biogás.

A literatura apresenta alguns trabalhos fundamentados na aplicação da digestão aeróbia ao tratamento de águas residuárias com elevada concentração de matéria orgânica. Baseando-se no tratamento da vinhaça, de Bazúa, Cabre-ro e Poggi (1991) obtiveram eficiências de remoção de DQO variando na faixa de 65% a 70% e de 40% a 50%, associadas à operação de reatores aeróbios em

Agarwal et al., 2010). O processo ocorre com a adição de coagulantes catiônicos – em geral sais de ferro e alumínio – ao meio, os quais sofrem dissociação e produzem cargas elétricas positivas para reduzir a repulsão eletrostática entre os coloides. A partir da agitação do meio são fornecidas condições para que as partículas colidam umas com as outras, de modo a se verificar a formação de agregados maiores – o aumento do tamanho das partículas devido às colisões compreende o processo de floculação – removidos com sedimentação ou filtração do efluente, em fase posterior.

escala de bancada e em escala piloto, respectivamente. Em relação à DBO, no sistema de bancada a eficiência atingiu valores de até 95%, enquanto que na escala piloto eles variaram na faixa de 60% a 70%. Valores elevados de remoção de DQO também podem ser verificados nos trabalhos de Nudel et al. (1987) (89%), Ryznar-Luty et al. (2008) (faixa de 76,5% a 85,4%) e Krzywonos et al. (2010) (71,4% e 84,6%, valores respectivos às vinhaças não-filtrada e filtrada). A Tabela 4.2 apresenta uma compilação de dados referentes ao tratamento aeróbio da vinhaça, incluindo os exemplos citados.

Tabela 4.2 Eficiência de tratamento associada à aplicação da digestão aeróbia e dos processos de coagulação e floculação à vinhaça bruta ou biologicamente tratada.

Processo de tratamento	Eficiência de remoção (%)			Referência
	DQO	DBO	Cor	
Digestão aeróbia	89,0	nd	nd	Nudel et al. (1987) ^a
	67,0	nd	nd	Shrihari e Tare (1989) ^b
	65,0-70,0	95,0	nd	de Bazúa, Cabrero e Poggi (1991) ^a
	40,0-50,0	60,0-70,0	nd	de Bazúa, Cabrero e Poggi (1991) ^a
	76,7	nd	nd	Cibis et al. (2002) ^a
	66,0	nd	60,0	Ghosh, Ganguli e Tripathi (2002) ^b
	52,1	nd	41,0	Jiménez, Borja e Martín (2003) ^a
	80,4-88,7	nd	nd	Cibis, Krzywonos e Miśkiewicz (2006) ^a
	76,5-85,4	nd	nd	Ryznar-Luty et al. (2008) ^a
	80,00	77,4	nd	Tondee, Sirianuntapiboon e Ohmono (2008) ^b
	nd	nd	60,2	Tondee, Sirianuntapiboon e Ohmono (2008) ^a
	77,6-89,1	nd	nd	Krzywonos et al. (2009) ^a
	71,4	nd	nd	Krzywonos et al. (2010) ^a
	84,6	nd	nd	Krzywonos et al. (2010) ^a
	82,8	75,3	99,2	Ferreira et al. (2011) ^a
83,7-88,7	95,8-99,5	nd	Lutoslawski et al. (2011) ^a	
nd	nd	35,0	Krzywonos (2012) ^a	

continuação

Processo de tratamento	Eficiência de remoção (%)			Referência
	DQO	DBO	Cor	
Coagulação e floculação	nd	nd	87,0	Migo et al. (1993) ^b
	41,0	nd	82,0	Arturo, Roberto e Kuppusamy (1996) ^b
	37,0	nd	70,0	Arturo, Roberto e Kuppusamy (1996) ^b
	82,5	nd	67,6	Inanc, Ciner e Ozturk (1999) ^b
	97,0	97,0	96,0	Chandra e Singh (1999) ^b
	87,0	92,0	99,0	Pandey et al. (2003) ^b
	nd	nd	53,0-64,0	Prasad (2009) ^a
	84,0	nd	99,0	Zayas et al. (2007) ^b
	47,3	nd	58,2	Singh e Dikshit (2010) ^b

^a Processos aplicados ao tratamento de vinhaça bruta.

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

nd = Dado não disponível.

Valores médios – digestão aeróbia: remoção de DQO = $74,5 \pm 13,4\%$; remoção de DBO = $81,9 \pm 15,0\%$; remoção de cor = $59,1 \pm 25,1\%$.

Valores médios – coagulação/floculação: remoção de DQO = $68,0 \pm 25,1\%$; remoção de DBO = $94,5 \pm 3,5\%$; remoção de cor = $77,6 \pm 15,7\%$.

Considerando o emprego dos processos de coagulação e floculação, apesar da literatura não apresentar muitos estudos relacionados ao seu uso no tratamento da vinhaça submetida à aplicação da digestão anaeróbia, estudos recentes têm apresentado resultados significativos em relação à eficiência, sobretudo quanto à remoção de cor e turbidez. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Zayas et al. (2007), a partir do qual a eficiência de remoção de DQO atingiu valores superiores a 80% (exatos 84%). Para os parâmetros cor e turbidez, a remoção atingiu valores ainda mais expressivos (aproximados 99%, nos dois casos). Valores significativos também podem ser verificados nos estudos de Chandra e Singh (1999) e Pandey et al. (2003), nos quais foram obtidas eficiências de remoção de DQO, DBO e cor, com valores respectivos de 87%, 92% e 99% e 97%, 97% e 96%. Na Tabela 4.2, listam-se dados referentes à aplicação dos processos de coagulação e floculação ao tratamento de vinhaça. É de se destacar que tais processos demandam simplicidade relativa, apresentam tec-

nologia consolidada e são aplicáveis a diversos tipos de águas residuárias. Contudo, têm limitações relacionadas aos custos dos produtos químicos empregados no tratamento, bem como à disposição do lodo gerado a partir da sedimentação das partículas agregadas.

A comparação entre os valores médios das eficiências de tratamento associadas à digestão aeróbia e aos processos de coagulação e floculação indica uma maior capacidade destes para a remoção de cor da vinhaça ($77,6 \pm 15,7\%$ *versus* $59,1 \pm 25,1\%$), embora em alguns dos exemplos de processos aeróbios listados também sejam verificadas significativas eficiências de remoção de cor – como os respectivos valores de 60,0% e 99,2% para os trabalhos de Tondee, Sirianuntapiboon e Ohmono (2008) e Ferreira et al. (2011), por exemplo. Em contrapartida, a remoção de matéria orgânica, no caso específico de DQO, tende a ser mais significativa a partir da aplicação da digestão aeróbia ($74,5 \pm 13,8\%$ *versus* $68,0 \pm 25,1\%$), de modo a se apontar, contudo, valores significativos também associados ao processo de coagulação e floculação, em especial nos casos de Chandra e Singh (1999), Pandey et al. (2003) e Zayas et al. (2007) (eficiências de remoção de DQO respectivas de 97,0%, 87,0% e 84,0%). A comparação entre os valores da eficiência de remoção de DBO para os processos físico-químicos fica prejudicada, devido à pequena disponibilidade de dados referentes à diminuição do parâmetro em questão, nos trabalhos analisados.

4.3. EFICIÊNCIA DO RENDIMENTO DE METANO

A eficiência da conversão da matéria orgânica para metano é influenciada por vários fatores, dentre os quais destacam-se o tipo de substrato, as condições fornecidas à biomassa metanogênica (quanto à suplementação de nutrientes, em especial) e a ação das bactérias redutoras de sulfato (estritamente relacionada à excessiva presença deste nas águas residuárias, conforme descrito antes). As tecnologias disponíveis para o tratamento anaeróbio de águas residuárias permitem a obtenção de eficiências de conversão (ou do rendimento de metano) variando na faixa de 50% a 97%, valores associados em sua maioria às características da matéria orgânica (Amon et al., 2007; Wilkie, 2008).

Wilkie (2008) evidencia a influência do estado de oxidação dos compostos na biodegradabilidade do substrato, uma vez que são esperados maiores ren-

dimentos de metano para substratos formados por moléculas mais reduzidas (em termos de kgSV). Por exemplo, utilizando-se os carboidratos como referência, as reações de degradação resultam na obtenção de 50% de metano e 50% de gás carbônico (rendimento de metano igual a $0,373 \text{ m}^3/\text{kgSV}$). No caso dos lipídeos e proteínas, cujas moléculas se encontram em menores estados de oxidação em comparação com os carboidratos, os valores do rendimento de metano são maiores, respectivamente iguais a $0,951 \text{ m}^3/\text{kgSV}$ e $0,572 \text{ m}^3/\text{kgSV}$. A presença de lignina também interfere na proporção de metano obtida, tendo em vista a baixa biodegradabilidade desta molécula. Assim, a aplicação da digestão anaeróbia à vinhaça oriunda do etanol de segunda geração tende a apresentar menores rendimentos de metano, caso o processo de hidrólise prévia da biomassa apresente baixa eficiência, devido à maior fração de substrato não degradável.

Na Tabela 4.3, são listados valores da eficiência do rendimento de metano obtida em diversos reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de vinhaça. Em uma primeira análise, verifica-se uma sensível flutuação dos valores reportados, devido a [i] diferenças na carga orgânica aplicada aos reatores, [ii] volume e tipo de reator utilizado e [iii] tipo de matéria-prima. Contudo, o valor médio correspondente ($72,4 \pm 21,5\%$) indica a capacidade da digestão anaeróbia de propiciar a conversão da maior parte da fração orgânica da vinhaça sob a forma do gás metano, sem que dependa das características do tratamento.

Destaca-se a correspondência entre os valores médios referentes à eficiência de remoção de DQO (76,9%) e à eficiência do rendimento de metano (72,4%) para a vinhaça. O fato permite inferir que quase toda a matéria orgânica consumida pelos micro-organismos é convertida em metano nos reatores – ainda que os sistemas não se caracterizem como ideais, um aspecto positivo em relação à viabilidade do aproveitamento energético da vinhaça.

As eficiências associadas aos estudos de Pipyn, Verstraete e Ombregt (1979), Braun e Huss (1982), Good, Moudry e Fluri (1982), Vlissidis e Zouboulis (1993) e Shivayogimath e Ramanujam (1999) merecem atenção: o rendimento efetivo de metano (volume obtido em caráter experimental) supera o valor teórico – respectivamente em 3,01%, 2,98%, 7,64% e 14,47%, 23,02% e 14,43%, em todos eles. É provável que a situação decorra 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, justificando uma eficiência experimental maior do que teórica, compreende a endogenia, na qual os micro-organismos passam a degradar suas próprias reservas (ou algumas populações menos resistentes), devido à falta de substrato. No entanto, pela elevada concentração de matéria orgânica (substrato) presente na vinhaça, a influência da endogenia pode ser considerada pouco expressiva no contexto.

Analisando-se a eficiência do rendimento de metano, a partir da diferenciação das condições de temperatura fornecidas ao processo anaeróbio, verificam-se valores superiores à média geral, tanto para os processos mesofílicos como para os termofílicos. Considerando as condições mesofílicas (27 °C a 45 °C), qualquer que seja o tipo de matéria-prima utilizado no processo produtivo do etanol, a eficiência média apresenta um sensível incremento em relação à média geral, atingindo o valor de 76%. No caso dos experimentos termofílicos (52,7 °C a 56 °C), a média corresponde a 73%, valor também expressivo, embora um pouco inferior àquele associado aos processos mesofílicos.

Conforme já discutido, a digestão termofílica se caracteriza como um processo mais sensível às variações (perturbações), devido à elevada taxa metabólica dos micro-organismos termófilos. Embora tal característica represente uma vantagem do processo, tendo em vista a possibilidade de se aplicar maiores cargas orgânicas aos reatores, a metabolização de compostos inibidores também ocorrerá a altas taxas, podendo levar o sistema anaeróbio ao colapso, com rapidez. Contudo, a comparação entre os valores médios da eficiência do rendimento de metano para processos mesofílicos e termofílicos mostra uma correspondência de aproximados 96%, indicando que as possíveis interferências às quais ambos estão submetidos não resultaram em perdas significativas na capacidade de conversão de substrato em metano dos sistemas de tratamento, ao se considerarem os trabalhos listados na Tabela 4.3.

A análise do rendimento de metano, a partir da temperatura do processo anaeróbio, corrobora o exposto por Borzacconi, López e Viñas (1995) e Banu et al. (2006), permitindo inferir que a aplicabilidade da digestão anaeróbia em regiões 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 controla-

dores de temperatura, que naturalmente atinge valores superiores a 25 °C. Assim, alia-se às elevadas eficiências da produção de metano um menor consumo energético, levando-se em conta a usual alta potência requerida para aquele controle.

Partindo-se da Tabela 4.3, pode ser feita uma análise da eficiência do rendimento de metano em relação ao tipo de matéria-prima empregada na produção de etanol – desconsiderando, em particular, a temperatura do processo. Para os sistemas que trataram vinhaças resultantes do processamento da cana-de-açúcar e do milho a eficiência média correspondeu, respectivamente, a $66,1 \pm 20,4\%$ e $68,6 \pm 9,8\%$. A análise dos valores indica uma correspondência em torno de 96,3% entre as eficiências do processo, fato que permite inferir sobre a obtenção de valores semelhantes para o rendimento de metano em reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de vinhaças resultantes das matérias-primas em questão. É provável que a maior eficiência verificada no caso do milho se deva ao maior conteúdo proteico desse, considerando a interferência do estado de oxidação das moléculas no rendimento de metano, conforme apresentado antes.

Quanto à beterraba, o valor médio da eficiência corresponde a $100,9 \pm 20,0\%$, ou seja, um valor com uma elevação considerável. Em comparação à cana-de-açúcar, a diferença pode decorrer da maior concentração de açúcares na beterraba, sobretudo ao se considerar a composição do melaço, no qual a concentração de sacarose residual é elevada. Contudo, deve-se ressaltar a provável influência de outros substratos nos reatores aplicados à vinhaça resultante do processamento da beterraba, fato que tende a mascarar o valor da eficiência do rendimento de metano. A elevada eficiência obtida a partir dos materiais celulósicos ($90,5 \pm 25,2\%$) também pode ser indicativa da presença de outros substratos nos reatores. Neste caso, todavia, deve-se evidenciar a baixa influência da lignina no rendimento de metano, indicando que a hidrólise enzimática das cadeias lignocelulósicas apresentou uma elevada eficiência nas situações consideradas.

Tabela 4.3 Eficiência do rendimento de metano associado à digestão anaeróbia da vinhaça de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	Temperatura do tratamento (°C)	Rendimento de metano (m ³ /kgDOO)		Eficiência (%)	Referência
		Efetivo ^a	Teórico ^b		
Cana-de-açúcar (melaço)	27,0	0,279	0,384	72,7	Goyal, Seth e Handa. (1996)
	30,0	0,444	0,388	114,4	Shivayogimath e Ramanujam (1999)
	33,0	0,247	0,392	63,0	Karhadkar, Handa e Khanna (1990)
	35,0	0,192	0,394	48,7	Espinosa et al. (1995)
	35,0	0,259	0,394	65,7	Seth, Goyal e Handa (1995)
	35,0	0,316	0,394	80,2	Morris e Burgess (1984)
	37,0	0,227	0,397	57,2	Cho (1983)
	37,0	0,327	0,397	82,4	Bories, Raynal e Bazile (1988)
	40,0	0,252	0,400	63,0	Sánchez Riera, Cordoba e Sineriz (1985)
	55,0	0,144	0,419	34,4	Harada et al. (1996)
	55,0	0,204	0,419	48,7	Rintala (1991)
	56,0	0,265	0,420	63,1	Souza, Fuzaro e Polegato (1992) ^c
Beterraba (melaço)	39,0	0,411	0,399	103,0	Pipyn, Verstraete e Ombregt (1979)
	42,0	0,415	0,403	103,0	Braun e Huss (1982)
	52,7	0,513	0,417	123,0	Vlissidis e Zouboulis (1993)
	55,0	0,312	0,419	74,5	Wiegant, Claassen e Lettinga (1985)
Milho	35,0	0,208	0,394	52,8	Cassidy, Hiri e Belia (2008)
	35,0	0,259	0,394	65,7	Eskicioglu et al. (2011)

continuação

Matéria-prima	Temperatura do tratamento (°C)	Rendimento de metano (m ³ /kgDOO)		Eficiência (%)	Referência
		Efetivo ^a	Teórico ^b		
Milho	35,0	0,305	0,394	77,4	Lee et al. (2011)
	55,0	0,305	0,419	72,8	Agler et al. (2008)
	55,0	0,312	0,419	74,5	Eskicioglu et al. (2011)
Trigo	43,0-45,0	0,261	0,406	64,3	Huthan et al. (2003)
Mandioca	55,0	0,254	0,419	60,6	Luo, Xie e Zhou (2009)
	35,0	0,451	0,394	114,5	Good, Moudry e Fluri (1982) ^d
Materiais celulósicos	37,0	0,238	0,397	59,9	Callander, Clark e McFarlane (1987) ^e
	37,0	0,318	0,397	80,1	Callander, Clark e McFarlane (1986) ^e
	55,0	0,451	0,419	107,6	Good, Moudry e Fluri (1982) ^d

^a Valores de rendimento de metano reportados nos trabalhos consultados e corrigidos para a temperatura de cada processo.

^b Valores teóricos de rendimento de metano referentes à temperatura de cada processo.

Matérias-primas: c vinhaça resultante do processamento de mosto mista (caldo + melaço de cana-de-açúcar); d vinhaça resultante do processamento de madeira de eucalipto; e vinhaça resultante do processamento de madeira de pinus.

Valores médios da eficiência do rendimento de metano: média geral = 72,4 ± 21,5%; cana-de-açúcar = 66,1 ± 20,4%; beterraba = 100,9 ± 20,0%; milho = 68,6 ± 9,8%; materiais celulósicos = 90,5 ± 25,2%; processos mesofílicos = 76,0 ± 20,4%; processos termofílicos = 73,2 ± 27,5%.

O volume dos reatores não foi considerado na elaboração da compilação e posterior comparação dos dados.

5

POTENCIAL ENERGÉTICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA APLICADA À VINHAÇA

Surge o principal tema de interesse da obra. Uma vez conhecidas as características do processo produtivo do etanol, da geração da vinhaça, dos processos de tratamento anaeróbio e de suas aplicações às águas residuárias com elevadas concentrações de matéria orgânica, passa-se a abordar o real potencial energético associado à digestão anaeróbia da vinhaça.

O capítulo pode ser dividido em duas seções principais, sendo a primeira destinada à introdução dos conceitos referentes ao balanço de energia. São fornecidos exemplos de balanços de energia calculados para reatores (ou processos) anaeróbios de escalas distintas, incluindo a comparação do potencial energético de diferentes tipos de águas residuárias. Na segunda seção, é apresentado um detalhado estudo do incremento esperado no balanço de energia do processo produtivo do etanol, a partir da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça nas usinas de açúcar e álcool. O estudo engloba a análise energética de diferentes processos produtivos (a partir do emprego de diferentes matérias-primas) e procura estimar a capacidade de recuperação de energia associada ao gás metano (CRE_{CH_4}) gerado no processo.

5.1. INTRODUÇÃO AO POTENCIAL ENERGÉTICO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

Estudos realizados em outros países, em especial nos Estados Unidos, destacam um expressivo potencial de recuperação de energia a partir do gás metano gerado no tratamento anaeróbio da vinhaça, inclusive para plantas produtivas de etanol baseadas no emprego de matérias-primas cujo beneficiamento, em tese, demanda maiores consumos de energia, em comparação com o emprego da cana-de-açúcar. Considerando a produção norte-americana de etanol, baseada no processamento de grãos de milho, Agler et al. (2008) e Cassidy, Hirl e Belia (2008) estimaram valores para reduções no consumo de gás natural,

respectivos, de 51% e 60%, a partir do gás metano gerado nos reatores anaeróbios. Murphy e Power (2008) também estimaram uma redução de cerca de 50% no consumo de gás natural, a partir do emprego do metano obtido na conversão anaeróbia, considerando a produção de etanol na Irlanda, a partir de grãos de trigo. Em outro estudo, apresentado em detalhes por Khanal (2008), foi estimada uma recuperação de energia em torno de 65% a partir do gás metano, com base no consumo energético de uma usina norte-americana com capacidade produtiva aproximada de 190.000 m³ de etanol ao ano. Neste caso, a produção anual de energia a partir do metano poderia chegar a 3,04.10⁸ kWh (1,10.10⁹ MJ), valor expressivo quando comparado ao consumo total da planta produtiva de etanol, igual a 4,74.10⁸ kWh (1,70.10⁹ MJ).

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

Conforme verificado a partir do estudo de Granato (2003), enfatiza-se que a produção de etanol baseada na cana-de-açúcar, em comparação ao uso de outras matérias-primas, tende a apresentar uma situação confortável do ponto de vista energético, tendo em vista o potencial de geração de energia a partir de outros resíduos gerados no processo produtivo. É prática atual que a maior parte da palha e do bagaço de cana gerados na colheita e durante a extração da solução de açúcares fermentáveis seja queimada em caldeiras, visando à geração de calor e/ou energia termoelétrica. Por consequência, muitas usinas brasileiras já apresentam produções autossustentáveis do ponto de vista energético,

de modo que a adição de outra fonte alternativa de energia (no caso, o gás metano gerado por digestão anaeróbia) resultaria em uma melhora no balanço líquido de energia do processo produtivo. Além disso, considerando o menor gasto energético associado ao emprego da cana-de-açúcar na produção de etanol, espera-se que o incremento no balanço de energia decorrente do gás metano seja superior à capacidade de recuperação de energia estimada nas plantas produtivas do exterior.

5.2. BALANÇO DE ENERGIA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA: APLICAÇÃO NO ESTUDO DE REATORES

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

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

Em geral, nos trabalhos referentes ao estudo da digestão anaeróbia de resíduos ou águas residuárias, são fornecidos valores da produção volumétrica de metano (cuja unidade corresponde ao volume de metano produzido por volume de reator, por dia, na maioria das vezes em $\text{m}^3/\text{m}^3.\text{d}$) para cada período de operação dos reatores.¹ Conhecido tal valor, pode-se estimar a energia passível de obtenção por meio do processo anaeróbio, a partir de uma simples relação com o poder calorífico do metano. Tendo em vista que o poder calorífico relaciona o conteúdo energético do combustível por sua unidade de massa ou volume, basta multiplicar seu valor pela produção volumétrica de metano para se alcançar o potencial energético do gás gerado via processo anaeróbio. Para fins de apresentação de exemplos de balanço de energia no corrente trabalho, considerou-se o poder calorífico inferior do metano, correspondente a 32,9 kJ/L ou 9,1 kWh/ m^3 (25 °C, 1 atm).

Alguns dos trabalhos que abordam o potencial energético do metano, assim como de outros combustíveis, adotam sistemas ideais do ponto de vista da eficiência de conversão energética. Entretanto, considerando as eficiências de conversão usuais dos sistemas energéticos, já reportadas, tomou-se como base dois tipos de cenário para a estimativa da produção de energia, a partir do metano gerado nos reatores. No primeiro, considerou-se uma eficiência de conversão (E) de metano em energia de 30% (sistema real), enquanto para o segundo, tal índice passou para 50% (sistema operado em condições-limite).

Na sequência, são apresentados exemplos de balanço de energia calculados para reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de vinhaça, águas residuárias de cervejaria e de suinocultura. Conforme discutido, o interesse específico no estudo das demais águas residuárias, além da vinhaça, deve-se à elevada concentração de matéria orgânica nelas presente, fato que permite inferir sobre a geração de volumes significativos de metano a partir da digestão anaeróbia. Foram selecionados estudos baseados na operação de reatores em diferentes escalas, a fim de se identificar possíveis tendências no potencial energético e

1. Alguns trabalhos não fornecem diretamente a produção volumétrica de metano, porém esta pode ser calculada por meio do conhecimento da carga orgânica aplicada ao reator ($\text{kgDQO}/\text{m}^3.\text{d}$ ou $\text{kgSV}/\text{m}^3.\text{d}$) e do rendimento de metano obtido experimentalmente (m^3/kgDQO ou m^3/kgSV), a partir da multiplicação dos valores.

no consumo específico de energia nos sistemas. A Tabela 5.1 apresenta uma compilação das principais características dos reatores analisados. Destaca-se a seleção de reatores com características operacionais semelhantes, de acordo com a escala, o que permite estabelecer um critério comum para as análises.

Agler et al. (2008) operaram dois ASBRs em escala de bancada, cada um com volume de 5.10^{-3} m^3 . Os reatores foram alimentados com amostras de vinhaça oriundas do National Corn-to-Ethanol Research Center (Edwardsville, USA), caracterizado como uma planta produtiva de etanol em escala reduzida (1:200). Os ASBRs foram operados individualmente durante 417 dias, em ciclos de 24 horas. Cada ciclo foi dividido em três períodos: reação com mistura intermitente (23 h), sedimentação da biomassa (58 min) e decantação do efluente (2 min). A mistura foi realizada com o emprego de uma bomba peristáltica (Cole Parmer Instrument Co. – Vernon Hills, USA) de potência elétrica igual a 75 W. Nos primeiros 68 dias de operação, a taxa de mistura utilizada foi de 1 min/h, sendo depois elevada para 4 min/h, de modo a se evitar problemas operacionais decorrentes do acúmulo de sólidos nos reatores. A temperatura foi mantida em $55 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir do emprego de um controlador de temperatura modelo 210 (PolyScience – Niles, USA), com potência elétrica de 792 W.

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

Tabela 5.1 Caracterização dos reatores anaeróbios analisados no estudo do potencial energético.

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

^a Valores em kgSV/m³.d.^b Valores em m³/kgSV.^c Valores referentes à produção diária de metano, em m³/d.

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

Agler et al. (2010) analisaram o desempenho de um ASBR com volume de 5.10^{-3} m^3 (escala de bancada). O reator foi alimentado de forma manual, com amostras de águas residuárias geradas na etapa de clarificação primária da cerveja, na planta produtiva da Anheuser-Busch Inc. (St. Louis, USA). Trata-se de um tipo de água residuária que contém elevadas concentrações de sólidos de tamanho inferior a 1 mm, cuja remoção em sistemas convencionais de alta taxa e TDHs relativamente curtos ($< 24 \text{ h}$) é pouco eficiente. O ASBR foi operado durante 250 dias em ciclos de 24 h de duração, cada qual dividido da seguinte maneira: reação com mistura intermitente (23 h), sedimentação da biomassa (1 h) e decantação do efluente (2 min). A mistura foi feita a uma taxa de 2 min/h, com o emprego de um agitador mecânico modelo 5vb (EMI Inc. – Clinton, USA) de potência elétrica igual a 10 W. A temperatura foi mantida a $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante todo o período de operação do reator, por meio de um controlador de temperatura modelo 210 (PolyScience – Niles, USA), de potência elétrica igual a 792 W. Na decantação do efluente utilizou-se uma bomba peristáltica (Cole Parmer Instrument Co. – Vernon Hills, USA), com potência elétrica igual a 75 W.

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

Garcia e Angenent (2009) estudaram o desempenho de quatro ASBRs com volume igual a 5.10^{-3} m^3 cada (escala de bancada), aplicados ao tratamento de águas residuárias de suinocultura formadas por fezes, urina, sobras de alimento e águas de lavagem das pocilgas, obtidas nas Premium Standard Farms (Kirksville, USA). Os reatores foram operados de maneira individual durante 988 dias, em ciclos de 48 h: reação com mistura intermitente (47 h), sedimentação da biomassa (1 h) e decantação do efluente (2 min). A agitação foi realizada a uma taxa de 1 min/h, por meio de uso de uma bomba peristáltica

(Cole Parmer Instrument Co. – Vernon Hills, USA) com potência elétrica igual a 75 W. De início, a temperatura dos reatores foi mantida a $25 \pm 0,5$ °C (1-745) e depois elevada para $35 \pm 0,5$ °C. Foram utilizados dois controladores de temperatura do modelo 210 (PolyScience – Niles, USA), com potência elétrica igual a 792 W, sendo cada um acoplado a dois reatores.

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

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os dados do balanço de energia calculado para os reatores operados por Agler et al. (2008), Agler et al. (2010) e Garcia e Angenent (2009), respectivamente. Deve-se ressaltar que não são apresentados os valores líquidos do balanço de energia, uma vez que não permitem definir com exatidão a capacidade de recuperação de energia nos sistemas de tratamento. Desta forma, utiliza-se a razão entre a quantidade de energia produzida e a consumida (razão P/C) nos reatores, buscando-se verificar a magnitude da produção em relação aos gastos, ou seja, a capacidade de recuperação de energia do metano em relação ao consumo do sistema de tratamento.

A partir de uma análise geral dos três casos, verifica-se um potencial energético extremamente baixo (valores reduzidos da razão P/C) associado aos sistemas operados em escala de bancada. Os valores médios da capacidade de recuperação de energia foram inferiores a 0,4% do consumo total nos sistemas, sendo os valores máximos iguais a 0,7%, 0,2% e 0,3%, na ordem, para os ASBRs operados por Agler et al. (2008), Agler et al. (2010) e Garcia e Angenent (2009). Adianta-se que o considerável déficit energético, nos três casos, pode ter sua principal explicação no elevado consumo de energia associado ao controlador de temperatura utilizado, tendo em vista a alta potência elétrica do equipamento, bem como sua operação em regime contínuo.

Tabela 5.2 Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Agler et al. (2008).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-24	2,42	0,74	2,02	3,37	1,06E-03	1,77E-03
25-68	3,23	0,99	2,70	4,50	1,42E-03	2,37E-03
69-118	3,23	0,99	2,70	4,50	1,41E-03	2,35E-03
119-145	3,88	1,18	3,24	5,41	1,70E-03	2,83E-03
146-178	4,36	1,33	3,65	6,08	1,91E-03	3,18E-03
179-268	5,51	1,68	4,61	7,68	2,41E-03	4,01E-03
269-391	7,50	2,29	6,27	10,44	3,23E-03	5,46E-03
394-417	9,37	2,86	7,83	13,05	4,10E-03	6,83E-03

Rendimento de metano: 0,305 m³/kgDQO.

Consumo de energia: 1-68 = 1.903,70 kWh/m³.d; 69-417 = 1.912,30 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,22 ± 0,10 %; E(50%) = 0,36 ± 0,17%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,41%; E(50%) = 0,68%.

Tabela 5.3 Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Agler et al. (2010).

Operação (dias)	COV (kgSV/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-51	0,80	0,28	0,76	1,27	4,00E-04	6,66E-04
52-90	1,00	0,35	0,95	1,58	5,00E-04	8,33E-04
91-123	1,30	0,45	1,24	2,06	6,46E-04	1,08E-03
124-148	1,60	0,55	1,52	2,54	7,96E-04	1,33E-03
149-183	2,00	0,69	1,90	3,17	9,95E-04	1,66E-03
184-200	2,00	0,39	1,08	1,80	5,65E-04	9,41E-04
201-218	2,70	0,53	1,46	2,43	7,62E-04	1,27E-03
219-235	3,50	0,69	1,89	3,15	9,88E-04	1,65E-03
236-250	4,00	0,79	2,16	3,60	1,13E-03	1,88E-03

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

Consumo de energia: 1.902,80 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,07 ± 0,02 %; E(50%) = 0,13 ± 0,04%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,11%; E(50%) = 0,19%.

Tabela 5.4 Balanço de energia calculado para o ASBR, operado por Garcia e Angenent (2009).

Operação (dias)	COV (kgSV/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-190	1,00	0,34	0,93	1,54	4,87E-04	8,11E-04
191-234	2,10	0,71	1,94	3,24	1,02E-03	1,70E-03
235-280	3,10	1,05	2,87	4,79	1,50E-03	2,50E-03
281-378	4,00	1,35	3,71	6,18	1,94E-03	3,23E-03
379-583	4,00	1,07	2,93	4,88	1,53E-03	2,55E-03
584-745	2,20	0,59	1,61	2,68	8,42E-04	1,40E-03
746-988	2,20	0,84	2,29	3,82	1,20E-03	2,00E-03

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

Consumo de energia: 1.907,05 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 0,12 ± 0,05 %; E(50%) = 0,20 ± 0,08%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 0,19%; E(50%) = 0,32%.

A partir do rearranjo da configuração dos sistemas de tratamento, o potencial energético associado aos ASBRs analisados poderia apresentar significativas melhoras, considerando a remoção do controlador de temperatura dos sistemas. A remoção do controlador acarretaria a diminuição da temperatura do processo até que fosse atingido o equilíbrio com o ambiente externo (em torno de 25 °C, ou seja, condições mesofílicas). Baseando-se nos resultados apresentados por Wilkie, Riedesel e Owens (2000), tal hipótese poderia representar uma alternativa vantajosa aos sistemas, uma vez que processos mesofílicos tendem a ser mais eficientes do que os termofílicos, tanto em relação à remoção de DQO (71,2% *versus* 60,7%) como em relação ao valor médio do rendimento de metano (0,26 m³/kgDQO *versus* 0,17 m³/kgDQO) – valores referentes ao tratamento da vinhaça.

A capacidade de recuperação de energia nos sistemas, a partir da hipótese considerada, poderia atingir faixas de 34% a 75%, 37% a 177% e 15% a 99% dos gastos para os trabalhos de Agler et al. (2008), Agler et al. (2010) e Garcia e Angenent (2009), na ordem, ou seja, níveis muito satisfatórios se comparados ao potencial energético calculado antes.

Deve-se ressaltar, contudo, que a redução na temperatura das águas residuárias acarreta a alteração de suas propriedades físicas e químicas, sobretudo em sua viscosidade e na solubilidade dos gases gerados no processo (Lettinga; Rebac; Zeeman, 2001). Para temperaturas mais baixas a viscosidade dos líquidos aumenta, de modo que no reator anaeróbio a mistura ficaria prejudicada, sendo necessário se utilizar uma maior quantidade de energia para promovê-la. A solubilidade dos gases também aumenta com a queda da temperatura, o que resultaria em maiores concentrações desses 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 °C a 20 °C (Lettinga; Rebac; Zeeman, 2001), fato que permite desconsiderá-las na hipótese analisada.

Para os reatores anaeróbios operados em escala piloto/plena, os resultados se mostram bastante satisfatórios, tendo em vista a elevada capacidade de recuperação de energia dos sistemas. As Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os respectivos valores do balanço de energia nos filtros anaeróbios operados por Bories, Raynal e Bazile (1988), Leal et al. (1998) e Nikolaeva et al. (2002). Para uma eficiência de conversão energética de 30%, a capacidade média de recuperação de energia variou na faixa de 77% a 919%, e para E=50%, a faixa de valores obtidos foi de 129% a 1.532% – apenas para o trabalho de Leal et al. (1998), (E=30%), o sistema não seria autossuficiente do ponto de vista energético, sendo capaz, entretanto, de suprir cerca de 80% dos gastos. Com relação à capacidade máxima de recuperação de energia, verificou-se, na ordem, para os trabalhos de Bories, Raynal e Bazile (1988), Leal et al. (1998) e Nikolaeva et al. (2002), valores iguais a 287%, 165% e 2.298%, ou seja, ganhos energéticos de 187%, 65% e 2.198%, de modo a se associar ao potencial da energia gerada a partir do gás metano a capacidade de suprir os requerimentos elétricos de diversos equipamentos em geral empregados nas plantas industriais, tais como motores, bombas e aquecedores.

Comparando-se o potencial energético dos sistemas operados em diferentes escalas, destaca-se que as diferenças observadas entre as capacidades de recuperação de energia não se devem apenas ao aumento na produção de metano associado à maior capacidade volumétrica dos sistemas operados em escala piloto/plena. Tal fato pode ser explicado a partir da análise dos valores

associados à produção volumétrica de metano e ao consumo energético por volume de reator nos sistemas (consumo específico). Nos reatores operados em escala de bancada, a produção volumétrica variou na faixa de $0,28 \text{ m}^3/\text{m}^3.\text{d}$ a $2,86 \text{ m}^3/\text{m}^3.\text{d}$, enquanto que para a escala piloto/plena a variação foi de $0,73 \text{ m}^3/\text{m}^3.\text{d}$ a $5,00 \text{ m}^3/\text{m}^3.\text{d}$, indicando que até para diferentes escalas de operação não são esperadas variações significativas na produção volumétrica de metano e, por consequência, na produção de energia por unidade de volume. Contudo, ao serem comparados os valores associados ao consumo específico de energia nos reatores, verifica-se uma significativa discrepância entre as escalas, uma vez que nos ASBRs o consumo atingiu valores em torno de $1.900 \text{ kWh}/\text{m}^3.\text{d}$, ou seja, valores muito superiores àqueles associados aos filtros anaeróbios ($0,60 \text{ kWh}/\text{m}^3.\text{d}$ a $7,90 \text{ kWh}/\text{m}^3.\text{d}$).

Tabela 5.5 Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Bories, Raynal e Bazile (1988).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
135-149	9,20	3,01	8,24	13,74	1,04	1,73
150-175	11,40	3,72	10,18	16,97	1,28	2,14
176-195	14,20	3,61	9,89	16,48	1,24	2,07
196-209	20,40	5,00	13,70	22,83	1,72	2,87
210-215	19,40	4,54	12,44	20,74	1,57	2,61
216-220	17,40	4,19	11,49	19,15	1,45	2,41

Rendimento de metano: 135-149 = $0,327 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$; 150-175 = $0,326 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$; 176-195 = $0,254 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$; 196-209 = $0,245 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$; 210-215 = $0,234 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$; 216-220 = $0,241 \text{ m}^3/\text{kgDQO}$.

Consumo de energia: $7,94 \text{ kWh}/\text{m}^3.\text{d}$.

Capacidade média de recuperação de energia: $E(30\%) = 138,4 \pm 24,6 \%$; $E(50\%) = 230,6 \pm 41,0\%$.

Capacidade máxima de recuperação de energia: $E(30\%) = 172,5\%$; $E(50\%) = 287,4\%$.

Tabela 5.6 Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Leal et al. (1998).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
1-70	5,00	nr	nc	nc	nc	nc
71-100	5,00	0,73	2,00	3,34	0,66	1,10
101-180	8,00	0,73	2,00	3,34	0,66	1,10
181-255	8,00	1,09	3,00	5,00	0,99	1,65

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

Consumo de energia: 3,02 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 77,3 ± 19,0%; E(50%) = 128,8 ± 31,7%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 99,3%; E(50%) = 165,4%.

nr = Valor não reportado no trabalho consultado.

nc = Valor não calculado.

Tabela 5.7 Balanço de energia calculado para o filtro anaeróbio, operado por Nikolaeva et al. (2002).

Operação (dias)	COV (kgDQO/m ³ .d)	Produção volumétrica de CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	Produção de energia (kWh/m ³ .d)		Razão P/C	
			E=30%	E=50%	E=30%	E=50%
nov/98-jan/00	1,30	0,99	2,70	4,51	4,60	7,67
nov/98-jan/00	8,00	0,99	2,70	4,51	4,60	7,67
fev/00-ago/00	12,00	2,96	8,11	13,51	13,79	22,98
fev/00-ago/00	33,00	2,96	8,11	13,51	13,79	22,98

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

Consumo de energia: 0,59 kWh/m³.d.

Capacidade média de recuperação de energia: E(30%) = 919,4 ± 530,4 %; E(50%) = 1.532,4 ± 884,0%.

Capacidade máxima de recuperação de energia: E(30%) = 1.378,8%; E(50%) = 2.298,0%.

Desta forma, verifica-se que a diferença entre a capacidade de recuperação de energia dos sistemas de tratamento é devida, em sua essência, ao fato de a produção volumétrica de metano e o consumo de energia não seguirem os

mesmos padrões na extrapolação das escalas. Enquanto são esperados valores próximos de constantes (propenso, inclusive, a um sensível aumento) para a produção volumétrica, associados à carga orgânica aplicada aos reatores, o consumo específico de energia tende a apresentar significativos decréscimos. Assim, em uma extrapolação direta, baseada apenas nas características dos reatores operados em escala de bancada, e considerando (erroneamente) um crescimento proporcional da produção e do consumo de energia, os cenários energéticos para sistemas operados em escala plena não resultariam em ganhos expressivos, de modo que o potencial energético da digestão anaeróbia estaria sujeito a subestimações.

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

Outra análise realizada a partir do desempenho dos reatores estudados, discriminando-se o tipo de água residuária tratada, revelou um maior potencial metanogênico (e, portanto, energético) associado à vinhaça. No caso dos ASBRs, a produção volumétrica média de metano obtida a partir do tratamento da vinhaça foi igual a $1,51 \pm 0,73$ m³/m³.d, valor quase duas vezes superior à produção associada ao tratamento de águas residuárias de suinocultura ($0,85 \pm 0,34$ m³/m³.d) e três vezes à de águas residuárias de cervejaria ($0,52 \pm 0,17$ m³/m³.d). Para os filtros anaeróbios, as produções volumétricas médias de metano associadas à vinhaça, águas residuárias de suinocultura e de cervejaria atingiram, por ordem, valores iguais a $4,01 \pm 0,71$ m³/m³.d, $1,97 \pm 1,14$ m³/m³.d e $0,85 \pm 0,21$ m³/m³.d, seguindo os mesmos padrões encontrados para os reatores operados em escala de bancada. Ressalta-se, entretanto, que os melhores valores relacionados à razão P/C, isto é, à capacidade de recuperação de energia dos sistemas, foram verificados para o reator operado por Nikolaeva et al. (2002), com base no tratamento de águas residuárias de suinocultura. A con-

tradição verificada entre a água residuária com maior potencial energético e o reator com maior capacidade de recuperação de energia se deve às diferenças em relação à configuração dos sistemas de tratamento. Logo, a seleção dos equipamentos empregados na operação dos reatores e a seleção dos regimes de operação são fatores com significativa contribuição para a obtenção de balanços de energia positivos, justificando nova referência às limitações do emprego de controladores de temperatura, sobretudo em escalas de tratamento reduzidas. Ressalta-se que apenas a análise de parâmetros estritamente operacionais, tais como eficiência de remoção de matéria orgânica, estabilidade do sistema, simplicidade construtiva e operacional, dentre outros, na seleção do tipo de reator a ser aplicado ao tratamento de determinada água residuária é insuficiente para o aproveitamento das vantagens da digestão anaeróbia em sua totalidade, tendo em vista possíveis limitações relacionadas ao potencial energético do gás metano.

5.3. RECUPERAÇÃO DE ENERGIA ASSOCIADA À PRODUÇÃO DO ETANOL

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

A estimativa do potencial energético associado à digestão anaeróbia da vinhaça engloba, de início, a determinação da quantidade de matéria orgânica passível de conversão em metano. Em termos simples, associa-se a taxa de geração de vinhaça ($L_{\text{VINHAÇA}}/L_{\text{EtOH}}$) à quantidade de matéria orgânica presente ($\text{gDQO}/L_{\text{VINHAÇA}}$) e à eficiência de remoção de matéria orgânica verificada no reator anaeróbio. A taxa média usual de geração de vinhaça corresponde a 13 litros por litro de etanol produzido (BNDES; CGEE, 2008). Com relação à eficiência de remoção de DQO, no presente trabalho tem-se um valor médio de 76,9% (Tabela 4.1) – para fins de cálculo, assume-se uma eficiência média

de 75%. Destaca-se a significativa influência da concentração de matéria orgânica presente na vinhaça nesta etapa, levando-se a uma ressalva quanto ao tipo de matéria-prima empregada no processo produtivo do etanol. O enfoque da análise energética, desta obra, corresponde à vinhaça resultante do processamento da cana-de-açúcar, seja sob a forma de caldo ou de melaço. Devido à maior concentração de açúcares residuais no melaço, sua vinhaça resultante tende a apresentar maiores valores de DQO em comparação com a do caldo, ou 84,9 g/L *versus* 30,4 g/L (Wilkie; Riedesel; Owens, 2000), acarretando diferenças significativas na estimativa do potencial energético. Matérias-primas amiláceas e celulósicas também tendem a resultar em vinhaças com valores de DQO superiores às do caldo de cana.

Em um momento posterior, estima-se o volume de metano e, assim, a quantidade de energia que pode ser gerada, a partir da degradação da matéria orgânica presente na vinhaça. Para tal, faz-se uso de valores de rendimento de metano (m^3/kgDQO) e de sua eficiência, bem como do poder calorífico inferior do metano (kWh/m^3). Conforme já explicitado, a temperatura tem direta influência no rendimento de metano, verificando-se diferenças entre os sistemas mesofílicos e termofílicos. Na análise energética adotada na obra, consideram-se condições mesofílicas de tratamento ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$), cujo valor de rendimento teórico corresponde a $0,381\text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgDQO}$ e para as quais verifica-se uma eficiência de 76,9% associada ao rendimento – assumindo-se uma eficiência média do rendimento de metano igual a 75%, estima-se uma geração de $0,286\text{ m}^3$ do gás, por quilograma de matéria orgânica inserida nos reatores anaeróbios. Em relação ao PCI, o valor considerado corresponde a $9,1\text{ kWh}/\text{m}^3$, devendo-se atentar para a eficiência de conversão energética verificada nas tecnologias atuais (motores e turbinas a gás).

A Tabela 5.8 apresenta valores estimados para o potencial energético de vinhaças oriundas do processamento de diferentes matérias-primas. Comparando-se os valores estimados com aqueles reportados e/ou calculados a partir dos trabalhos de Prakash, Henham e Bhat (1998), Nguyen, Gheewala e Garivait (2007b) e Khanal (2008), na sequência, iguais a $6,8\text{ MJ}/L_{\text{EtOH}}$, $6,7\text{ MJ}/L_{\text{EtOH}}$ e $5,8\text{ MJ}/L_{\text{EtOH}}$, verifica-se uma significativa correspondência, pelo menos ao se considerar uma eficiência de conversão energética igual a 100%. Embora tal cenário ($E=100\%$) expresse um potencial energético que, em teoria, pode

ser alcançado a partir da conversão do metano, a estimativa da capacidade de recuperação de energia se apresenta superestimada, de modo a não refletir a parcela real de energia que pode ser recuperada por meio dos processos anaeróbios.

Tabela 5.8 Potencial energético associado a vinhaças de diferentes matérias-primas.

Matéria-prima	DQO (g/L)	Potencial energético (MJ/L _{EtOH})		
		E=100%	E=50%	E=30%
Cana-de-açúcar (caldo)	30,4 ^a	2,78	1,39	0,83
Cana-de-açúcar (melaço)	84,9 ^a	7,76	3,88	2,33
Cana-de-açúcar (caldo+melaço)	45,8 ^b	4,18	2,09	1,25
Beterraba (melaço)	91,1 ^a	8,35	4,18	2,51
Milho (<i>thin stillage</i>)	60,2 ^c	5,53	2,76	1,66
Materiais celulósicos	61,3 ^a	5,62	2,81	1,69

Fonte: ^aWilkie, Riedesel e Owens, (2000); ^bPrada et al. (1998); ^cWilkie (2008).

Valores considerados: Taxa de geração de vinhaça = 13L/L_{EtOH}; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Poder calorífico inferior do metano = 9,1 kWh/m³.

Em relação ao consumo de energia associado à produção do etanol, diversos trabalhos apresentam análises criteriosas para cada etapa da cadeia produtiva, dentre os quais se destacam Macedo (1998), Prakash, Henham e Bhat (1998), Macedo, Seabra e Silva (2008), Nguyen, Gheewala e Garivait (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla et al. (2009), fundamentados na indústria de etanol, com o emprego da cana-de-açúcar; Shapouri, Duffield e Wang (2003), Pimentel e Patzek (2005) e Salla et al. (2010), baseados no uso do milho; e Dai et al. (2006) e Nguyen, Gheewala e Garivait (2007a) e (2007b), com a mandioca. Em geral, as análises se dividem em duas etapas principais, referentes à produção da matéria-prima nas lavouras e a sua posterior conversão nas usinas. Alguns estudos englobam gastos referentes às operações de transporte (tais como transporte da matéria-prima às usinas, distribuição do etanol, dentre

outras operações), porém, adianta-se a pouca expressividade destes em relação ao consumo energético das demais etapas consideradas. A Tabela 5.9 apresenta uma compilação dos dados referentes ao consumo de energia reportado nos estudos já citados. Não são feitas referências aos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo, Seabra e Silva (2008), tendo em vista que apresentam particularidades da indústria sucroalcooleira brasileira, as quais pretende-se abordar na próxima seção.

A partir da Tabela 5.9, verifica-se uma considerável variabilidade do consumo energético de cada etapa específica do processo produtivo do etanol, a qual pode ser explicada segundo a influência de alguns fatores. Um deles compreende o próprio tipo de matéria-prima da produção do etanol, tendo em vista os diferentes processos utilizados, de acordo com a fonte de carboidratos empregada. É esperado que para matérias-primas amiláceas sejam verificados maiores consumos de energia, devido à etapa de sacarificação – as reações de hidrólise enzimática das cadeias de amido requerem elevadas temperaturas, conforme indicado antes. Entretanto, os dados listados permitem observar uma situação inversa, ou seja, a etapa de conversão da matéria-prima em etanol (que inclui o processo de sacarificação) apresenta menor consumo energético no caso dos materiais amiláceos ($11,5 \pm 2,8 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$), em comparação com a cana-de-açúcar ($21,1 \pm 5,2 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$) – o gasto no processamento dos materiais amiláceos corresponde a apenas 54% daquele associado ao beneficiamento da cana. Ressalta-se que a extração do caldo de cana nas moendas, à elevada pressão, também corresponde a uma operação de alto dispêndio do ponto de vista energético, fato que pode resultar na diferença significativa entre os valores analisados.

A discrepância notada pode decorrer de outros fatores, como o nível de tecnologia empregada no processo produtivo, por exemplo. Neste caso, a análise dos gastos para o emprego de um mesmo tipo de matéria-prima permite a verificação de variações significativas, como na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. No estudo de Khatiwada e Silveira (2009), o consumo de energia relativo, em específico, à etapa de produção do etanol é cerca de 50% maior do que o reportado nos demais trabalhos (Prakash; Henham; Bhat, 1998; Nguyen; Gheewala; Garivait, 2008; Salla et al., 2009). Quanto ao milho e à mandioca não são verificadas diferenças significativas.

Tabela 5.9 Consumo de energia relativo ao processo produtivo de etanol, a partir de diferentes matérias-primas.

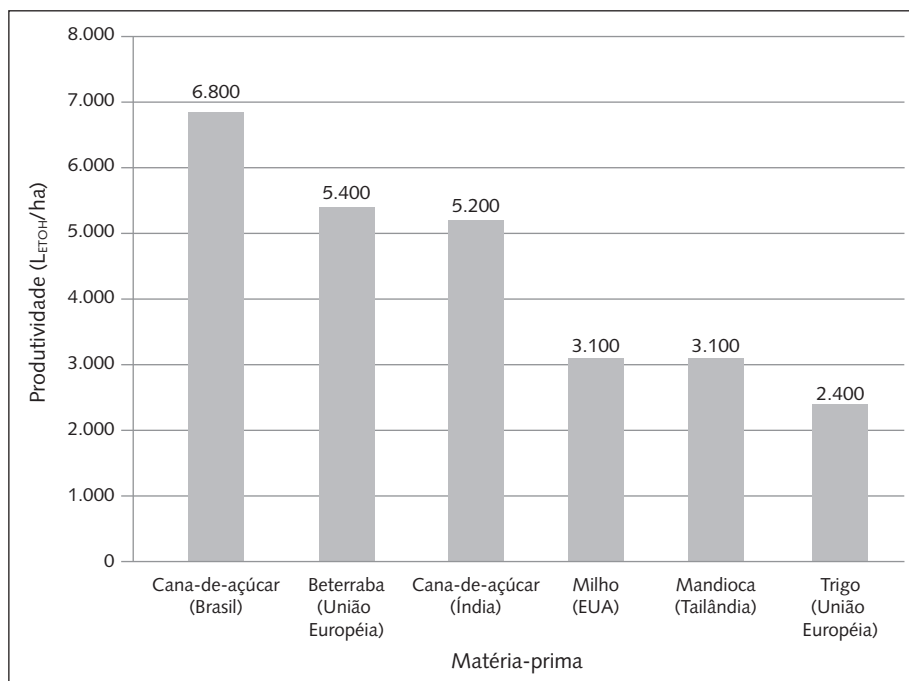
Processos e operações	Matéria-prima da produção de etanol									
	Cana-de-açúcar			Milho			Mandioca			
	Prakash, Henham e Bhat (1998)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla et al. (2009)	Shapouri, Duffield e Wang (2003)	Pimentel e Patzek (2005)	Salla et al. (2010)	Dai et al. (2006)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007a)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007b)
Produção da matéria-prima	nd	8,01	4,20 ^a	1,80	6,02	10,34	7,80	4,34	3,91	4,24
Produção de etanol	17,83	18,28	28,87	19,40	14,35	13,87	11,80	11,90	6,69	10,15
Operações de transporte	nd	2,30	nd	0,20	1,07	1,57	0,10	0,46	1,46	1,46
Consumo total	17,83	28,59	33,07	21,40	21,45	25,78	19,70	16,69	12,06	15,85

^a Inclui o consumo energético associado às operações de transporte.

nd = Dado não disponível.

Com relação à etapa de cultivo da matéria-prima, dois fatores também exercem grande influência no consumo energético total do processo produtivo do etanol. O primeiro se relaciona à produtividade da lavoura, para a qual elevados valores implicam menores consumos de energia, considerando uma maior quantidade de matéria-prima produzida (e passível de conversão) para igual área cultivada – a influência da produtividade no balanço de energia é evidenciada nas análises baseadas na unidade MJ/ha. Partindo da Figura 5.1, verifica-se a produtividade associada com a cadeia produtiva do etanol, para diferentes matérias-primas. Como comparação, nota-se que a produtividade da cana-de-açúcar na agroindústria brasileira é, em muito, superior à das demais matérias-primas, contudo, tendo em vista a discrepância entre os dados de consumo energético apresentados na Tabela 5.9, infere-se que o nível tecnológico utilizado no processo produtivo, sobretudo nas destilarias, representa um dos principais fatores limitantes à capacidade de recuperação de energia do gás metano, gerado a partir da digestão anaeróbia da vinhaça.

Figura 5.1 Produtividade de etanol associada a diferentes matérias-primas.



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

O aporte de insumos, necessários ao crescimento da matéria-prima, exerce importante influência na análise energética da produção de etanol, tendo em vista o consumo de energia associado à própria cadeia produtiva dos agroquímicos. É pertinente, aqui, comparar o consumo de insumos nas culturas de cana-de-açúcar e de milho, uma vez que no caso desse último, o esgotamento do solo ocorre de maneira mais significativa. Khatiwada e Silveira (2009) e Salla et al. (2009) indicam gastos energéticos, respectivamente, iguais a $1,3 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$ e $0,9 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$, relacionados ao consumo de insumos no cultivo da cana-de-açúcar, enquanto o valor associado à cultura do milho chega a $6,1 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$ (Salla et al., 2010), ou quase 5,5 vezes superior. Como consequência, tal discrepância se reflete sobremaneira no consumo energético total da etapa de produção da matéria-prima, cujos valores médios, calculados a partir dos dados reportados na Tabela 5.9, são iguais a $4,7 \pm 3,1 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$ (cana-de-açúcar) e $8,0 \pm 2,2 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$ (milho).

Com base nos dados do potencial energético associado à digestão anaeróbia da vinhaça e do consumo energético na produção de etanol, procurou-se apresentar a capacidade de recuperação de energia do gás metano para processos produtivos específicos, tendo em vista o emprego de diferentes matérias-primas. São mostrados, de início, dados referentes à produção de álcool a partir da cana-de-açúcar (caldo, melaço e mistura caldo+melaço ou mosto misto). As produções provenientes do milho e da mandioca também são estudadas, adiantando-se o uso do potencial energético da digestão anaeróbia oriunda do processamento do milho para a análise no caso da mandioca, considerando as semelhanças no processo produtivo do etanol para as duas matérias-primas.

As Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12 trazem os respectivos resultados calculados para a CRE_{CH_4} em relação ao processo produtivo do etanol a partir do caldo, do melaço e da mistura caldo+melaço de cana-de-açúcar. Uma análise geral dos valores das três tabelas indica a significativa influência da quantidade de matéria orgânica presente na vinhaça sobre a capacidade de recuperação de energia do gás metano, igual a $3,5 \pm 1,0\%$, $9,8 \pm 2,7\%$ e $5,3 \pm 1,5\%$, na ordem, para o emprego de caldo de cana, melaço e mosto misto, utilizando-se como referência o consumo energético total verificado nos processos produtivos.

Tabela 5.10 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de caldo de cana.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
	Prakash, Henham e Bhat (1998)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla et al. (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,01	4,20 ^a	1,80
CRE _{CH4} (%)	nc	10,42	19,87	46,39
Produção de etanol	17,83	18,28	28,87	19,40
CRE _{CH4} (%)	4,68	4,57	2,89	4,30
Operações de transporte^b	nd	2,30	nd	0,20
CRE _{CH4} (%)	nc	36,30	nc	417,50
Consumo total	17,83	28,59	33,07	21,40
CRE _{CH4} (%)	4,68	2,92	2,53	3,90

^a Inclui o consumo energético associado às operações de transporte.

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

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 0,83 MJ/L_{EtOH} – Referência: DQO da vinhaça = 30,4 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 5.11 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de melão de cana.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
	Prakash, Henham e Bhat (1998)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla et al. (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,01	4,20 ^a	1,80
CRE _{CH4} (%)	nc	29,08	55,43	129,39
Produção de etanol	17,83	18,28	28,87	19,40
CRE _{CH4} (%)	13,06	12,74	8,07	12,01
Operações de transporte^b	nd	2,30	nd	0,20
CRE _{CH4} (%)	nc	101,26	nc	1.164,50

continuação

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
	Prakash, Henham e Bhat (1998)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla et al. (2009)
Consumo total	17,83	28,59	33,07	21,40
CRE _{CH4} (%)	13,06	8,15	7,04	10,88

^a Inclui o consumo energético associado às operações de transporte.

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

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 2,33 MJ/L_{EtOH} – Referência: DQO da vinhaça = 84,90 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 5.12 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mosto misto.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
	Prakash, Henham e Bhat (1998)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	Khatiwada e Silveira (2009)	Salla et al. (2009)
Processamento da matéria-prima	nd	8,01	4,20 ^a	1,80
CRE _{CH4} (%)	nc	15,64	29,82	69,61
Produção de etanol	17,83	18,28	28,87	19,40
CRE _{CH4} (%)	7,03	6,85	4,34	6,46
Operações de transporte ^b	nd	2,30	nd	0,20
CRE _{CH4} (%)	nc	54,48	nc	626,50
Consumo total	17,83	28,59	33,07	21,40
CRE _{CH4} (%)	7,03	4,38	3,79	5,86

^a Inclui o consumo energético associado às operações de transporte.

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

nd = Dado não disponível.

nc = Valor não calculado.

Potencial energético do metano: 1,25 MJ/L_{EtOH} – Referência: DQO da vinhaça = 45,80 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Considerando as três etapas específicas da cadeia produtiva do etanol analisadas, as operações de transporte permitem a obtenção dos melhores valores para a CRE_{CH_4} , embora sejam verificadas significativas variações nos valores, devido aos diferentes aspectos considerados por cada autor na estimativa do consumo energético para as operações. Com relação à etapa de beneficiamento da cana-de-açúcar, também são verificados valores expressivos para a CRE_{CH_4} , variando de $25,3 \pm 18,6\%$ (caldo) a $71,3 \pm 52,0\%$ (melaço). Conforme discutido, o baixo aporte de insumos necessário ao crescimento da cana-de-açúcar representa um aspecto positivo do ponto de vista do consumo energético.

No caso dos gastos associados aos processos desenvolvidos nas destilarias, que incluem, por exemplo, as etapas de fermentação e destilação, os valores relativos à capacidade de recuperação de energia se mostraram pouco expressivos, variando de $4,1 \pm 0,8\%$ (caldo) a $11,5 \pm 2,3\%$ (melaço). O consumo de energia verificado na destilação e nos processos de adequação da matéria-prima à fermentação caracteriza esta etapa da cadeia produtiva do etanol como o principal fator limitante ao potencial energético do gás metano. Os melhores valores estão associados ao processo produtivo do etanol a partir do melaço, indicando-lhe diversas vantagens, quanto a aspectos ambientais, econômicos e energéticos. Do ponto de vista econômico, destaca-se a associação entre as produções de açúcar e etanol, fato que representa ganhos significativos ao setor sucroalcooleiro, devido ao elevado valor do açúcar no mercado externo, como já visto. A economia decorrente da não aquisição da energia gerada a partir do metano é outra das vantagens econômicas. Com relação às vantagens ambientais e energéticas, faz-se referência, aqui, àquelas inerentes à aplicação da digestão anaeróbia no tratamento de águas residuárias, vistas ao longo do trabalho.

Em termos financeiros, tendo em vista a tarifa de energia para a classe de consumo industrial (254,87 R\$/MWh), os potenciais energéticos calculados para as vinhaças de caldo de cana, melaço e mosto misto representariam economias respectivas de R\$ 0,06, R\$ 0,16 e R\$ 0,09 por litro de etanol produzido. Considerando uma destilaria de escala relativamente grande, com capacidade produtiva de 365.000 m³ de etanol ao ano (Dias et al., 2011), a economia anual apresentaria valores na faixa de R\$ 21,9 milhões a R\$ 58,4 milhões, caracterizando a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça como uma alternativa de extrema atratividade para o setor sucroalcooleiro, tendo em vista as vantagens detalhadas no parágrafo anterior.

Destaca-se que, no caso dos processos produtivos baseados no emprego da cana-de-açúcar, o potencial energético da digestão anaeróbia tende a complementar o potencial energético decorrente da queima do bagaço, cujo valor corresponde a cerca de $21,8 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$ (Nguyen; Gheewala; Garivait, 2008). Desta maneira, considerando os valores de consumo total reportados nos trabalhos de Prakash, Henham e Bhat (1998), Nguyen, Gheewala e Garivait (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla et al. (2009), a associação da queima do bagaço à aplicação da digestão anaeróbia à vinhaça, inclusive para o menor potencial energético calculado ($0,83 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$, caldo de cana), resultaria em uma capacidade de recuperação média de energia aproximada de 95%, caracterizando uma cadeia produtiva praticamente autossuficiente do ponto de vista energético. Ressalta-se que, neste caso, não se incluiu o conteúdo energético do etanol na análise, indicando que o potencial energético dos resíduos gerados compensa quase todo o consumo de energia verificado nas etapas do processo produtivo. A próxima seção traz um estudo específico, com base na associação dos potenciais energéticos do gás metano e do bagaço na indústria sucroalcooleira brasileira, considerando dados obtidos nos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo, Seabra e Silva (2008).

Com relação à CRE_{CH_4} relacionada à produção de etanol a partir do milho e da mandioca, a análise dos dados das Tabelas 5.13 e 5.14 indica uma situação semelhante àquela verificada no caso do emprego do melaço de cana-de-açúcar, ainda com uma ligeira vantagem para esta, tendo em vista as maiores concentrações de matéria orgânica presentes no melaço. Baseando-se no consumo total da produção, a CRE_{CH_4} nos casos do milho e da mandioca corresponde, na ordem, a $7,5 \pm 1,0\%$ e $11,4 \pm 2,1\%$. Quanto a ambas, destaca-se a maior capacidade de recuperação de energia em relação à produção de etanol das destilarias.

Deve-se destacar que os valores calculados na presente obra têm significativa discrepância se comparados à capacidade de recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia estimada por Khanal (2008), Agler et al. (2008) e Cassidy, Hirl e Belia (2008), respectivamente iguais a 65%, 51% e 60%. Baseando-se nos valores de potencial energético obtidos a partir de Prakash, Henham e Bhat (1998) ($6,8 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$), Nguyen, Gheewala e Garivait (2007) ($6,7 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$) e Khanal (2008) ($5,8 \text{ MJ/L}_{\text{EtOH}}$), é provável que os números da capacidade de recuperação de energia estejam superavaliados, devido à eficiência de conversão

energética considerada nas estimativas. Conforme apresentado na Tabela 5.8, os valores calculados para a CRE_{CH_4} , considerando uma eficiência de conversão energética de 100%, são semelhantes aos reportados nos trabalhos citados.

Tabela 5.13 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de milho.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})		
	Shapouri, Duffield e Wang (2003)	Pimentel e Patzek (2005)	Salla et al. (2010)
Processamento da matéria-prima	6,02	10,34	7,80
CRE_{CH_4} (%)	27,52	16,03	21,26
Produção de etanol	14,35	13,87	11,80
CRE_{CH_4} (%)	11,55	11,95	14,05
Operações de transporte^a	1,07	1,57	0,10
CRE_{CH_4} (%)	154,23	105,61	1.658,00
Consumo total	21,45	25,78	19,70
CRE_{CH_4} (%)	7,73	6,43	8,42

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

Potencial energético do metano: 1,66 MJ/L_{EtOH} – Referência: DQO da vinhaça = 60,25 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Tabela 5.14 Potencial energético da digestão anaeróbia aplicada à vinhaça de mandioca.

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})		
	Dai et al. (2006)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007a)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007b)
Processamento da matéria-prima	4,34	3,91	4,24
CRE_{CH_4} (%)	38,24	42,40	39,10
Produção de etanol	11,9	6,69	10,15
CRE_{CH_4} (%)	13,94	24,78	16,33
Operações de transporte^a	0,46	1,46	1,46
CRE_{CH_4} (%)	362,80	113,56	113,56

continuação

Processos e operações	Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})		
	Dai et al. (2006)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007a)	Nguyen, Gheewala e Garivait (2007b)
Consumo total	16,69	12,06	15,85
CRE _{CH₄} (%)	9,93	13,75	10,46

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

Potencial energético do metano: 1,66 MJ/L_{EtOH} – Referência: DQO da vinhaça = 60,25 g/L; Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Com base nos valores obtidos para o potencial energético do gás metano, pode-se inferir, também, sobre o incremento no balanço de energia² esperado para o processo produtivo do etanol, a partir da implantação de plantas de tratamento anaeróbio nas usinas (Tabela 5.15). Considerando o valor de 21,22 MJ/L para o poder calorífico inferior do etanol, estimaram-se acréscimos variando na faixa de 4% a 11% no balanço de energia da sua cadeia produtiva, partindo do gás metano gerado na via anaeróbia. Comparando-se tais valores com dados reportados na literatura, verifica-se uma considerável diferença na magnitude do incremento no balanço de energia. Na análise energética descrita por Agler et al. (2008), o incremento estimado atingiu cerca de 35% (de 1,26 para 1,70). No caso de Lee et al. (2011), o valor reportado foi ainda mais significativo, com um incremento de 1,26 para 1,80, ou seja, superior a 40% – os dois estudos se fundamentaram na produção de etanol a partir do milho.

Destaca-se, por seu lado, o incremento no balanço de energia calculado com dados apresentados por Murphy e Power (2008), cujos estudos foram baseados na produção de etanol a partir do trigo: considerando a substituição da secagem (evaporação) da vinhaça pela aplicação da digestão anaeróbia ao seu tratamento, o balanço de energia se elevaria de 1,61 para 2,84, ou seja, um aumento aproximado de 77%. Mais uma vez, a diferença verificada a partir da comparação dos valores se explica pela eficiência de conversão energética con-

2. Neste caso, o balanço de energia é representado pela razão entre o conteúdo energético do combustível (acrescido ou não do potencial energético dos resíduos) e o consumo energético decorrente de sua produção.

siderada nas estimativas, lembrando que no caso deste trabalho procura-se estabelecer uma abordagem próxima da capacidade real dos sistemas de produção de energia.

Com relação aos dados da Tabela 5.15, destaca-se, ainda, que em 50% dos casos apresentados, o balanço de energia associado à produção de etanol (desconsiderando-se o tratamento anaeróbio da vinhaça) se caracterizou como negativo, tendo em vista a obtenção de valores inferiores a 1,00. Tal fato representa um dos principais pontos discutidos em relação à seleção do etanol como fonte alternativa de energia substituta dos combustíveis fósseis, considerando as características necessárias para caracterizar a viabilidade da cadeia produtiva de um biocombustível.³ Nos estudos de Shapouri, Duffield e Wang (2003) e Salla et al. (2009), entretanto, a inserção do potencial energético do gás metano já seria suficiente para tornar o processo produtivo autossuficiente do ponto de vista energético.

Considerando os estudos de Pimentel e Patzek (2005), Nguyen, Gheewala e Garivait (2008) e Khatiwada e Silveira (2009), nem mesmo o potencial energético do gás metano permitiria a obtenção de processos autossuficientes, ressaltando que nos casos de Nguyen, Gheewala e Garivait (2008) e Khatiwada e Silveira (2009) é verificada a possibilidade do emprego do bagaço na geração de energia, fato que resulta em ganhos energéticos de extrema significância.

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

3. Como observado nos capítulos iniciais, a viabilidade da produção de um biocombustível deve levar em consideração, além de benefícios ambientais, a obtenção de um ganho líquido de energia (um balanço energético positivo entre a energia consumida no processo produtivo e a gerada), a competitividade do ponto de vista econômico e o alcance de uma produção em grande escala sem afetar a produção de alimentos (Hill et al., 2006).

Tabela 5.15. Incremento esperado no balanço de energia do processo produtivo do etanol, a partir da digestão anaeróbia da vinhaça.

Referência	Consumo energético total (MJ/L _{EtOH})	Balanço de energia ^a	Balanço de energia ^b				
			Cana-de-açúcar			Milho	Mandioca
			Caldo	Melaço	Mosto misto		
Prakash, Henham e Bhat (1998)	17,83	1,19	1,24	1,32	1,26	nc	nc
Nguyen, Gheewala e Garivait (2008)	28,59	0,74	0,77	0,82	0,79	nc	nc
Khathiwada e Silveira (2009)	33,07	0,64	0,67	0,71	0,68	nc	nc
Salla et al. (2009)	21,40	0,99	1,03	1,10	1,05	nc	nc
Shapouri, Duffield e Wang (2003)	21,45	0,99	nc	nc	nc	1,07	nc
Pimentel e Patzek (2005)	25,78	0,82	nc	nc	nc	0,89	nc
Salla et al. (2010)	19,70	1,08	nc	nc	nc	1,16	nc
Dai et al. (2006)	16,69	1,27	nc	nc	nc	nc	1,37
Nguyen, Gheewala e Garivait (2007a)	12,06	1,76	nc	nc	nc	nc	1,90
Nguyen, Gheewala e Garivait (2007b)	15,85	1,34	nc	nc	nc	nc	1,44

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

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

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

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

nc Valor não calculado.

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

5.3.1. Balanço de energia da produção de etanol no Brasil

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

A análise da capacidade de recuperação de energia associada ao gás metano, para o caso em questão, é apresentada a partir da Tabela 5.16, de modo a se destacar valores extremamente favoráveis, se comparados aos já apresentados. Considerou-se, de novo, o potencial energético de vinhaças oriundas do processamento de caldo de cana, melaço e mosto misto, baseando-se na possibilidade de associação das produções de açúcar e etanol.

Verifica-se, de início, uma considerável diferença no consumo de energia ao se compararem os valores dos trabalhos de Macedo (1998) e Macedo, Seabra

e Silva (2008) e nos de Prakash, Henham e Bhat (1998), Nguyen, Gheewala e Garivait (2008), Khatiwada e Silveira (2009) e Salla et al. (2009), indicando que grande parte da energia consumida na produção de etanol provém de fontes renováveis. Comparando-se os valores médios do consumo total nos processos, observa-se que apenas 11% correspondem ao emprego de combustíveis fósseis, o que reforça a ideia de que até para balanços de energia (ligeiramente) desfavoráveis, a parcela de energia renovável utilizada na produção de etanol a partir da cana, somada ao seu conteúdo energético, torna viável a sua produção do ponto de vista energético.

Concentrando a análise nos dados apresentados na Tabela 5.16, nota-se que o consumo relacionado à etapa de produção da cana-de-açúcar (média de $2,4 \pm 0,1$ MJ/L_{EtOH}) apresenta magnitude semelhante aos valores apresentados por Khatiwada e Silveira (2009) ($4,2$ MJ/L_{EtOH}) e Salla et al. (2009) ($1,8$ MJ/L_{EtOH}). Assim, para tal caso, são verificados valores para a CRE_{CH₄} análogos aos obtidos antes, variando na faixa de $34,6 \pm 2,2\%$ (média para o caldo de cana) a $96,4 \pm 6,0\%$ (média para o melaço de cana). Pressupondo que a etapa inclui gastos referentes à produção e ao transporte de insumos, bem como à operação de máquinas no cultivo da lavoura (baseadas na utilização de derivados do petróleo), a similitude entre os valores pode ser criteriosamente justificada. Sobre a etapa da produção de cana-de-açúcar, nota-se, também, uma tendência de aumento no consumo de energia ao longo do tempo, relacionada à previsão de expansão da área de cultivo de cana-de-açúcar nos próximos anos.

Tabela 5.16 Potencial energético da digestão anaeróbia na cadeia produtiva brasileira do etanol.

Processos e operações		Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
		Macedo (1998)	Macedo, Seabra e Silva (2008)		
		Safra (1996/1997)	Safra (2002)	Safra (2005/2006)	Safra (2020)
Produção da cana-de-açúcar		2,22	2,45	2,44	2,58
CRE _{CH₄} (%)	Vinhaça de caldo	37,56	34,05	34,26	32,39
	Vinhaça de melaço	104,77	94,98	95,57	90,34
	Vinhaça de mosto misto	56,37	51,10	51,42	48,60

continuação

Processos e operações		Consumo de energia (MJ/L _{EtOH})			
		Macedo (1998)	Macedo, Seabra e Silva (2008)		
		Safra (1996/1997)	Safra (2002)	Safra (2005/2006)	Safra (2020)
Produção de etanol		0,54	0,57	0,27	0,26
CRE _{CH₄} (%)	Vinhaça de caldo	154,63	145,22	305,86	319,92
	Vinhaça de melaço	431,30	405,04	853,11	892,34
	Vinhaça de mosto misto	232,04	217,91	458,97	480,08
Consumo total		2,76	3,03	2,71	2,84
CRE _{CH₄} (%)	Vinhaça de caldo	30,22	27,59	30,81	29,41
	Vinhaça de melaço	84,29	76,94	85,94	82,04
	Vinhaça de mosto misto	45,35	41,39	46,24	44,14

Potencial energético do metano: Caldo de cana = 0,83 MJ/L_{EtOH}; Melaço de cana = 2,33 MJ/L_{EtOH}; Mosto misto = 1,25 MJ/L_{EtOH} – Referência: Eficiência de remoção de DQO = 75%; Eficiência do rendimento de metano = 75%; Eficiência de conversão energética = 30%.

Com relação à etapa de produção do etanol nas destilarias, para todos os tipos de matérias-primas estudadas, ou seja, caldo, melaço e mosto misto, o potencial energético da digestão anaeróbia é capaz de suprir por completo o consumo energético. Comparando-se as safras de 1996/1997-2002 e de 2005/2006-2020, prevê-se uma redução no consumo de energia fóssil de cerca de 50% para tal etapa da cadeia produtiva, associada a melhorias no nível de tecnologia empregada e ao consequente aumento na produtividade do processo. Como resultado, podem-se obter capacidades de recuperação de energia variando de 850% a 890% para o melaço de cana, resultando em significativa quantia de energia excedente disponível para comercialização. A situação, bastante favorável do ponto de vista energético, é explicada pela utilização da eletricidade gerada a partir da queima de bagaço ou da energia hidrelétrica nos equipamentos instalados nas destilarias, fato que implica sensível redução no consumo de combustíveis fósseis.

Em uma última análise, a CRE_{CH₄} média referente ao consumo total de combustíveis de origem fóssil na produção de etanol atingiu, na ordem, 29%,

82% e 44% para o emprego de caldo de cana, melação e mosto misto nos processos produtivos. Comparando-se à CRE_{CH_4} associada ao consumo total de energia na produção do etanol (3%, 10% e 5%, para o caldo de cana, melação e mosto misto), independente da origem da fonte energética, ressalta-se a significativa melhora do balanço de energia. Os valores obtidos apresentam magnitude semelhante à obtida por Granato (2003), cujo estudo indicou a capacidade da energia produzida a partir da digestão anaeróbia para suprir em torno de 63% do total da parcela de energia adquirida da concessionária, na usina estudada. Mais uma vez, os melhores cenários associados ao uso do melação como matéria-prima favorecem sua escolha como opção ao reaproveitamento energético da vinhaça.

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

6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Face às limitações associadas à disponibilidade de água potável, bem como de combustíveis de origem fóssil, previstas para as próximas décadas, o reaproveitamento de águas residuárias a partir da aplicação da digestão anaeróbia tende a representar uma alternativa de extrema atratividade ao setor agroindustrial brasileiro, sobretudo à indústria sucroalcooleira, com vistas à associação de aspectos favoráveis, tanto do ponto de vista ambiental como em relação a fatores energéticos e econômicos.

O estudo do potencial energético do gás metano gerado a partir da aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de vinhaça resultou na estimativa de uma capacidade média aproximada de recuperação de energia de 7% em relação ao consumo energético total do processo produtivo do etanol. O valor se mostrou sensivelmente inferior àqueles apresentados em trabalhos que abordam o tema, porém, neste caso, foram baseados em condições reais das plantas industriais de tratamento e produção de energia.

Levando em consideração que diversos autores remetem balanços de energia negativos associados à produção de etanol, a partir dos valores de incremento energético calculados neste trabalho foi possível verificar a obtenção da autossuficiência energética para diversos tipos de processos produtivos, baseados no emprego de diferentes tipos de matérias-primas. Tendo em vista que a caracterização da viabilidade da cadeia produtiva de um biocombustível se baseia, dentre outros fatores, na obtenção de balanços de energia positivos, conclui-se que o incremento no balanço de energia da produção de etanol decorrente do potencial energético do gás metano deve ser caracterizado como um fator de incentivo à instalação de plantas de tratamento anaeróbio nas usinas de álcool. Com relação aos aspectos financeiros, a redução dos gastos com a aquisição de energia junto às concessionárias poderia atingir valores anuais superiores a R\$ 20 milhões, denotando outro aspecto positivo no emprego da digestão anaeróbia ao tratamento da vinhaça e à consequente seleção do etanol como fonte alternativa de energia substituta de combustíveis fósseis.

A análise de cada fase do processo produtivo do etanol permitiu a associação de maiores consumos de energia aos processos e operações empregados, em específico, na etapa de conversão da matéria-prima em etanol. A energia passível de geração a partir do gás metano poderia suprir parcelas pouco significativas dos gastos energéticos associados à etapa – de cerca de 4% (para o caldo de cana) a 18% (para a mandioca), baseando-se em valores médios. Destaca-se o elevado consumo de energia demandado pela etapa de tratamento do caldo, prévia à fermentação para o processo produtivo do etanol a partir da cana-de-açúcar, em especial ao se considerar as demais matérias-primas estudadas (milho e mandioca). A partir das análises, e considerando as características da indústria sucroalcooleira no Brasil, baseada no massivo emprego da cana-de-açúcar, pode-se concluir que o tratamento do caldo representa um dos principais fatores limitantes ao potencial energético do gás metano gerado a partir da digestão anaeróbia da vinhaça. Entretanto, tal dificuldade pode ser eliminada com facilidade (ou objeto de significativa mitigação) ao se considerar o potencial energético associado à queima do bagaço nas usinas, caracterizada como um aspecto comum a quase todas as plantas produtivas de etanol brasileiras. A associação dos potenciais energéticos do bagaço e do gás metano permitiria a obtenção de capacidades mínimas de recuperação de energia equivalentes a 90%, tornando o processo produtivo do etanol praticamente autossuficiente sem se considerar o poder calorífico do etanol, ou seja, baseando-se apenas no reaproveitamento energético dos resíduos e águas residuárias geradas nas plantas industriais. Os resultados mostraram que o consumo de combustíveis fósseis nas destilarias poderia ser cessado, indicando até a obtenção de quantidades de energia excedente disponível para a comercialização.

Partindo deste estudo, podem-se identificar inúmeros fatores que influenciam de maneira significativa o potencial energético do gás metano gerado na via anaeróbia, sobretudo aqueles referentes à conversão da matéria orgânica no processo. Assim, para um melhor aproveitamento de tal potencial, verifica-se a necessidade de aplicação de estudos em plantas de tratamento de escala plena, que possibilitam a quantificação direta das parcelas de energia recuperada a partir da operação dos reatores. Considerando os resultados apresentados em estudos do exterior, que indicam cenários energéticos, em geral, bastante favoráveis se comparados àqueles obtidos no atual estudo, inclusive sem a comple-

mentação do potencial energético de outros resíduos, a aplicação da digestão anaeróbia ao tratamento de águas residuárias, decerto, tende a resultar em expressivos ganhos energéticos, ambientais e econômicos na agroindústria brasileira. Em particular no setor sucroalcooleiro, tendo em vista as previsões de crescimento associadas à produção de etanol nas próximas décadas, o processo de tratamento anaeróbio pode ser classificado como uma eficiente alternativa ao gerenciamento da vinhaça, ao permitir o adequado reaproveitamento de volumes cada vez mais significativos da água residuária.

BIBLIOGRAFIA

ACHARYA, B. K.; MOHANA, S.; MADAMWAR, D. Anaerobic treatment of distillery spent wash – a study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4621-26. 2008.

AGARWAL, R. et al. Removal of melanoidin present in distillery effluent as a major colorant: a review. *Journal of Environmental Biology*, v. 31, p. 521-28. 2010.

AGLER, M. T. et al. Thermophilic anaerobic digestion to increase the net energy balance of corn grain ethanol. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 17, p. 6723-29. 2008.

_____. et al. Anaerobic digestion of brewery primary sludge to enhance bioenergy generation: a comparison between low- and high-rate solids treatment and different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5842-51. 2010.

AHN, Y. H.; MIN, K. S.; SPEECE, R. E. Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater. *Water Research*, v. 35, n. 18, p. 4267-76. 2001.

ALVARADO-LASSMAN, A. et al. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3009-15. 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.

AMON, T. et al. Biogas production from maize and dairy cattle manure – influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 118, p. 173-82. 2007.

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

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

ANGELIDAKI, I.; AHRING, B. K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 38, p. 560-64. 1993.

ANGENENT, L. T. et al. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*, v. 22, n. 9, p. 477-85. 2004.

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. 4648-54. 2002.

ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 16, p. 161-66. 1996.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 152-61. 2005.

ARTURO, M. P.; ROBERTO, B. M.; KUPPUSAMY, I. Floculación-coagulación como pos tratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25, 1996, Cidade do México. *Proceedings...* Cidade do México, México, 1996.

ATHANASOPOULOS, N. Anaerobic treatment of beet molasses alcoholic fermentation wastewater in a downflow filter. *Resources and Conservation*, v. 17, p. 147-50. 1987.

BÁEZ-VÁSQUEZ, M. A.; DEMAIN, A. L. Ethanol, biomass, and Clostridia. In: WALL, J. D.; HARWOOD, C. S.; DEMAIN, A. (Eds.). *Bioenergy*, p. 49-54. Washington D. C.: ASM Press, 2008.

BANU, J. R. et al. Treatment of spent wash in anaerobic mesophilic suspended growth reactor (AMSGR). *Journal of Environmental Biology*, v. 27, n. 1, p. 111-17. 2006.

BARBER, W. P.; STUCKEY, D. C. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Research*, v. 33, n. 7, p. 1559-78. 1999.

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*. 1. ed. Rio de Janeiro, 2008. 316 p.

BOCHER, B. T. et al. 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. 321-29. 2008.

BOOPATHY, R.; TILCHE, A. Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 785-90. 1991.

BORIES, A.; RAYNAL, J.; BAZILE, F. Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. *Biological Wastes*, v. 23, p. 251-67. 1988.

BORTONE, G. Integrated anaerobic/aerobic biological treatment for intensive swine production. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5424-30. 2009.

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

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

_____. Portaria n. 158, de 03 de novembro de 1980.

BRAUN, R.; HUSS, S. Anaerobic filter treatment of molasses distillery slops. *Water Research*, v. 16, p. 1167-71. 1982.

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

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

CASSIDY, D. P.; HIRL, P. J.; BELIA, E. Methane production from ethanol co-products in anaerobic SBRs. *Water Science and Technology*, v. 58, p. 789-93. 2008.

CASTRO-GONZÁLES, A.; ENRÍQUEZ-POY, M.; de BAZÚA, C. D. Design, construction and starting-up of an anaerobic reactor for the stabilisation, handling, and disposal of excess biological sludge generated in a wastewater treatment plant. *Anaerobe*, v. 7, p. 143-49. 2001.

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

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

CHAN, Y. J. et al. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 1-18. 2009.

CHANDRA, R.; SINGH, H. Chemical decolorization of anaerobically treated distillery effluent. *Indian Journal of Environmental Protection*, v. 19, n. 11, p. 833-37. 1999.

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

CHO, Y. K. Performance of a two-stage methane digester for alcohol stillage derived from sugarcane molasses. *Biotechnology Letters*, v. 5, n. 8, p. 555-60. 1983.

CIBIS, E. et al. Biodegradation of potato slops from a rural distillery by thermophilic aerobic bacteria. *Bioresource Technology*, v. 85, p. 57-61. 2002.

CIBIS, E.; KRZYWONOS, M.; MIŚKIEWICZ, T. Aerobic biodegradation of potato slops under moderate thermophilic conditions: effect of pollution load. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 679-85. 2006.

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

COSTA, F. J. C. B. et al. Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, v. 18, n. 12, p. 135-41. 1986.

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

DAI, D. et al. Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China. *Energy Conservation and Management*, v. 47, p. 1686-99. 2006.

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

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

DIAS, M. O. S. et al. Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production? *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8964-71. 2011.

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. 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. 122-34. 2009.

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

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

ESKICIOGLU, C. et al. Anaerobic digestion of whole stillage from dry-grind corn ethanol plant under mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 1079-86. 2011.

- ESPINOSA, A. et al. Effect of trace metals on the anaerobic degradation of volatile fatty acids in molasses stillage. *Water Science and Technology*, v. 32, n. 12, p. 121-29. 1995.
- FERREIRA, L. F. R. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, p. 132-37. 2011.
- GALBIATTI, J. A. et al. Estudo quali-quantitativo do biogás produzido por substratos em biodigestores tipo batelada. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 432-37. 2010.
- GARCIA, M. L.; ANGENENT, L. T. Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. *Water Research*, v. 43, p. 2373-82. 2009.
- GARCIA-CALDERON, D. et al. Anaerobic digestion of wine distillery wastewater in down-flow fluidized bed. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3593-600. 1998.
- GHOSH, M.; GANGULI, A.; TRIPATHI, A. K. Treatment of anaerobically digested distillery spentwash in a two-stage bioreactor using *Pseudomonas putida* and *Aeromonas* sp. *Process Biochemistry*, v. 37, p. 857-62. 2002.
- GOOD, P.; MOUDRY, R.; FLURI, P. Use of fixed film and CSTR reactor for anaerobic treatment of stillage of wood hydrolysate. *Biotechnology Letters*, v. 4, n. 9, p. 595-600. 1982.
- GOYAL, S. K.; SETH, R.; HANDA, B. K. Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 239-44. 1996.
- GRANATO, E. F. *Geração de energia através da biodigestão anaeróbica da vinhaça*. 2003. 130 f. Bauru. 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. 127-67. 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.
- GUNKEL, G. et al. Sugar cane industry as a source of water pollution – case study on the situation in Ipojuca river, Pernambuco, Brazil. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 180, p. 261-69. 2007.
- HARADA, H. et al. Anaerobic digestion of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology*, v. 55, p. 215-21. 1996.
- HASHEMIAN, S. J. et al. Anaerobic degradation of molasses stillage in a pilot UASB reactor. *Scientia Iranica*, v. 12, n. 3, p. 255-61. 2005.

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

HILL, J. 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. 11.206-10. 2006.

HUTNAN, M. et al. Anaerobic treatment of wheat stillage. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 17, n. 3, p. 233-41. 2003.

INANC, B.; CINER, F.; OZTURK, I. Colour removal from fermentation industry effluents. *Water Science and Technology*, v. 40, p. 331-38. 1999.

INCE, B. K. et al. Assessment of biogas use as an energy source from anaerobic digestion of brewery wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 126, p. 239-51. 2001.

JENKINS, J. W.; SWEETEN, J. M.; REDDELL, D. L. Land application of thin stillage from a grain sorghum feedstock. *Biomass*, v. 14, p. 245-67. 1987.

JHUNG, J. K.; CHOI, E. A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation. *Water Research*, v. 29, n. 1, p. 271-77. 1995.

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1275-84. 2003.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Applied Energy*, v. 87, p. 3779-83. 2010.

KARHADKAR, P. P.; HANDA, B. K.; KHANNA, P. Pilot-scale distillery spentwash biomethanation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 116, n. 6, p. 1029-45. 1990.

KENNEDY, K. J.; DROSTE, R. L. Anaerobic fixed-film reactors treating carbohydrate wastewater. *Water Research*, v. 20, n. 6, p. 685-95. 1986.

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

KHATIWADA, D.; SILVEIRA, S. Net energy balance of molasses based ethanol: the case of Nepal. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2515-24. 2009.

KOSTER, I. W.; KOOMEN, E. Ammonia inhibition of the maximum growth rate (μ_m) of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 28, p. 500-05. 1988.

_____. W.; LETTINGA, G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. *Agricultural Wastes*, v. 9, p. 205-16. 1984.

_____. Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, v. 25, p. 51-9. 1988.

KRZYWONOS, M. Decolorization of sugar beet distillery effluent using mixed cultures of bacteria of the genus *Bacillus*. *African Journal of Biotechnology*, v. 11, n. 14, p. 3464-75. 2012.

_____. et al. Thermo- and mesophilic aerobic batch biodegradation of high-strength distillery wastewater (potato stillage) – utilisation of main carbon sources. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2507-14. 2009.

_____. et al. Aerobic biodegradation of wheat stillage (distillery wastewater) at an elevated temperature – effect of solids separation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 49, n. 1, p. 1-6. 2010.

KUMAR, G. S.; GUPTA, S. K.; SINGH, G. Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor. *Water Research*, v. 41, p. 721-30. 2007.

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

LEAL, K. et al. A mesophilic digestion of brewery wastewater in an unheated anaerobic filter. *Bioresource Technology*, v. 65, p. 51-55. 1998.

LEE, P. H. et al. Mesophilic anaerobic digestion of corn thin stillage: a technical and energetic assessment of the corn-to-ethanol industry integrated with anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 12, p. 1514-20. 2011.

LEITÃO, R. C. et al. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: a review. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1105-18. 2006.

LETTINGA, G.; REBAC, S.; ZEEMAN, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, v. 19, n. 9, p. 363-70. 2001.

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

LO, K. V.; LIAO, P. H.; GAO, Y. C. Anaerobic treatment of swine wastewater using hybrid UASB reactors. *Bioresource Technology*, v. 47, p. 153-57. 1994.

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

LU, Y. et al. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 12, p. 2889-95. 2009.

LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q. Enhanced treatment efficiency of an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) for cassava stillage with high solids content. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 107, n. 6, p. 641-45. 2009.

LUTOSLAWSKI, K. et al. Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of micro organisms: effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 11, p. 1823-30. 2011.

LYND, L. R. et al. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass to ethanol using thermophilic bacteria. In: WALL, J. D.; HARWOOD, C. S.; DEMAIN, A. (Eds.). *Bioenergy*, p. 55-74. Washington D.C.: ASM Press, 2008.

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

_____.; SEABRA, J. E. A.; SILVA, J. E. A. R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 582-95. 2008.

MAGALHÃES, E. A. et al. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 26, n. 1, p. 11-19. 2004.

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

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

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

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

McCARTY, P. L.; SMITH, D. P. Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 20, n. 12, p. 1200-06. 1986.

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

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

- MIGO, V. P. et al. Decolorization of molasses wastewater using an inorganic flocculant. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 75, n. 6, p. 438-42. 1993.
- MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 12-25. 2009.
- MORRIS, G. G.; BURGESS, S. Experience with the Anodek Process. *Water Pollution Control*, v. 83, n. 4, p. 514-19. 1984.
- MURPHY, J. D.; POWER, N. M. How can we improve the energy balance of ethanol production from wheat? *Fuel*, v. 87, p. 1799-806. 2008.
- NASS, L. L.; PEREIRA, P. A. A.; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: an overview. *Crop Science*, v. 47, p. 2228-37. 2007.
- NDEGWA, P. M. et al. Optimization of anaerobic sequencing batch reactors treating dilute swine slurries. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 48, n. 4, p. 1575-83. 2005.
- NDON, U. J.; DAGUE, R. R. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2455-66. 1997.
- NG, W. J.; CHIN, K. K. Treatment of piggery wastewater by expanded-bed anaerobic filters. *Biological Wastes*, v. 26, p. 215-28. 1988.
- NGUYEN, T. L. T.; GHEEWALA, S. H.; GARIVAIT, S. Energy balance and GHG-abatement cost of cassava utilization for fuel ethanol in Thailand. *Energy Policy*, v. 35, p. 4585-96. 2007a.
- _____. Full chain energy analysis of fuel ethanol from cassava in Thailand. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 11, p. 4135-42. 2007b.
- _____. Full chain energy analysis of fuel ethanol from cane molasses in Thailand. *Applied Energy*, v. 85, p. 722-34. 2008.
- NI, J. Q.; NAVEAU, H.; NYNS, E. J. Biogas: exploitation of a renewable energy in Latin America. *Renewable Energy*, v. 3, n. 6/7, p. 763-79. 1993.
- NICHOLS, N. N. et al. Production of ethanol from corn and sugarcane. In: WALL, J. D.; HARWOOD, C. S.; DEMAIN, A. (Eds.). *Bioenergy*, p. 3-15. Washington D.C.: ASM Press, 2008.
- NIKOLAEVA, S. et al. Treatment of piggery waste by anaerobic fixed bed reactor and zeolite bed filter in a tropical climate: a pilot scale study. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 405-09. 2002.

NISHIO, N.; NAKASHIMADA, Y. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 103, n. 2, p. 105-12. 2007.

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

NUDEL, B. C. et al. The use of single and mixed cultures for aerobic treatment of cane sugar stillage and SCP production. *Biological Wastes*, v. 22, n. 1, p. 67-73. 1987.

OLESZKIEWICZ, J. A. A comparison of anaerobic treatments of low concentration piggery wastewaters. *Agricultural Wastes*, v. 8, p. 215-31. 1983.

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

OLIVEIRA, R. A.; DUDA, R. M. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator anaeróbico operado em batelada sequencial. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 533-42. 2009.

PANDEY, R. A. et al. Treatment of biologically treated distillery effluent – a case study. *International Journal of Environmental Studies*, v. 60, n. 3, p. 263-75. 2003.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2321-34. 2007.

PARAWIRA, W. et al. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 593-99, 2005.

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. São Paulo. Dissertação [Mestrado em Energia] – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

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

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

POWER, N. M.; MURPHY, J. D. Which is the preferable transport fuel on a greenhouse gas basis: biomethane or ethanol? *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 1403-12. 2009.

- PRADA, S. M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 249-52. 1998.
- PRAKASH, R.; HENHAM, A.; BHAT, I. K. Net energy and gross pollution from bio-ethanol production in India. *Fuel*, v. 77, n. 14, p. 1629-33. 1998.
- PRASAD, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: use of optimum response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 804-11. 2009.
- RAJESHWARI, K. V. et al. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, p. 135-56. 2000.
- RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. *Floresta e Ambiente*, v. 8, n. 1, p. 120-29. 2001.
- REBAC, S. et al. High-rate anaerobic treatment of wastewater under psychrophilic conditions. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 8, n. 5, p. 499-506. 1995.
- RINTALA, J. High-rate anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 1, p. 69-74. 1991.
- ROSA, A. V. *Fundamentals of renewable energy processes*. 2nd. edition. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic, 2009. 844 p.
- RYZNAR-LUTY, A. et al. Aerobic biodegradation of vinasse by a mixed culture of bacteria of the genus *Bacillus*: optimization of temperature, pH and oxygenation state. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 17, n.1, p. 101-12. 2008.
- SALLA, D. A. et al. Avaliação energética da produção de etanol utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar. *Ciência Rural*, v. 39, n. 8, p. 2516-20. 2009.
- _____. et al. Estudo energético da produção de biocombustível a partir do milho. *Ciência Rural*, v. 40, n. 9, p. 2017-22. 2010.
- SALOMON, K. R. *Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade*. 2007. 219 f. Itajubá. Tese [Doutorado em Engenharia Mecânica] – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.
- _____.; LORA, E. E. S. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. *Biomassa & Energia*, v. 2, n. 1, p. 57-67. 2005.
- SÁNCHEZ, E. et al. Piggery waste treatment by anaerobic digestion and nutrient removal by ionic exchange. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 15, p. 235-44. 1995.

SÁNCHEZ, E. et al. Effect of influent substrate concentration and hydraulic retention time on the performance of down-flow anaerobic fixed bed reactors treating piggery wastewater in a tropical climate. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 817-29. 2005.

SÁNCHEZ RIERA, F.; CORDOBA, P.; SINERIZ, F. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 12, p. 1710-16. 1985.

SANTOS, A. C.; OLIVEIRA, R. A. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reatores anaeróbios horizontais seguidos de reator aeróbio em batelada sequencial. *Engenharia Agrícola*, v. 31, n. 4, p. 781-94. 2011.

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

SARTI, A. et al. Domestic sewage treatment in a pilot-scale anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). *Resources, Conservation and Recycling*, v. 51, p. 237-47. 2007.

SCHINK, B. Energetic aspects of methanogenic feeding webs. In: WALL, J. D.; HARWOOD, C. S.; DEMAIN, A. (Eds.). *Bioenergy*, p. 171-78. Washington D.C.: ASM Press, 2008.

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

SEGHEZZO, L. et al. A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, v. 65, p. 175-90. 1998.

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

SHAPOURI, H.; DUFFIELD, J. A.; WANG, M. The energy balance of corn ethanol revisited. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 46, n. 4, p. 959-68. 2003.

SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, v. 14, p. 257-77. 1980.

SHIGEMATSU, T. et al. 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. 4048-52. 2004.

SHIVAYOGIMATH, C. B.; RAMANUJAM, T. K. Treatment of distillery spentwash by hybrid UASB reactor. *Bioprocess Engineering*, v. 21, p. 255-59. 1999.

- SHRIHARI, S.; TARE, V. Anaerobic-aerobic treatment of distillery wastes. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 43, p. 95-108. 1989.
- SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 108-14. 2007.
- SINGH, S. S.; DIKSHIT, A. K. Optimization of the parameters for decolourization by *Aspergillus niger* of anaerobically digested distillery spentwash pretreated with poly-aluminium chloride. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 864-69. 2010.
- SINGH, K. S.; VIRARAGHAVAN, T. Start-up and operation of UASB reactors at 20 °C for municipal wastewater treatment. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 85, n. 6, p. 609-14. 1998.
- SIQUEIRA, L. M. *Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado*. 2008. 130 f. São Carlos. Dissertação [Mestrado em Engenharia Química] – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, v. 25, n. 7, p. 213-22. 1992.
- SOWMEYAN, R.; SWAMINATHAN, G. Evaluation of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3877-80. 2008a.
- _____. Performance of inverse anaerobic fluidized bed reactor for treating high strength organic wastewater during start-up phase. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6280-84. 2008b.
- SUMMERS, R.; BOUSFIELD, S. A detailed study of piggery-waste anaerobic digestion. *Agricultural Wastes*, v. 2, p. 61-78. 1980.
- THAUER, R. K.; JUNGERMANN, K.; DECKER, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, v. 41, n. 1, p. 100-80. 1977.
- TONDEE, T.; SIRIANUNTAPIBOON, S.; OHMONO, S. Decolorization of molasses wastewater by yeast strain, *Issatchenkia orientalis* n. SF9-246. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5511-19. 2008.
- USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Multimedia technical support document for the ethanol-for-fuel industry*: EPA 440/1-86/093. Washington, DC: Office of the Water Regulations and Standards, USEPA. 1986.
- _____. *Onsite wastewater treatment systems manual*: EPA 625/R-00/008. Washington, DC: Office of Water; Office of Research and Development, USEPA. 2002.

VLISSIDIS, A.; ZOUBOULIS, A. I. Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology*, v. 43, p. 131-40. 1993.

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

WIEGANT, W. M.; CLAASSEN, J. A.; LETTINGA, G. Thermophilic anaerobic digestion of high strength wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 9, p. 1374-81. 1985.

WILKIE, A. C. Biomethane from biomass, biowaste and biofuels. In: WALL, J. D.; HARWOOD, C. S.; DEMAIN, A. (Eds.). *Bioenergy*, p. 195-205. Washington D.C.: ASM Press, 2008.

_____; 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. 111-29. 1982.

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

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

XIANGWEN, S. et al. Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3182-86. 2008.

YEOH, B. G. Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Water Science and Technology*, v. 6, n. 6/7, p. 441-48. 1997.

YU, H.; GU, G. Biomethanation of brewery wastewater using an anaerobic upflow blanket filter. *Journal of Cleaner Production*, v. 4, n. 3-4, p. 219-23. 1996.

ZAYAS, T. et al. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 270-76. 2007.

ZUPANČIČ, G. D.; STRAŽIŠČAR, M.; ROŠ, M. Treatment of brewery slurry in thermophilic anaerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2714-22. 2007.

Esta obra apresenta uma avaliação qualitativa e quantitativa de produção de energia por meio do processo biotecnológico digestão anaeróbia a partir do tratamento de vinhaça, resíduo oriundo da produção do etanol. Aspectos fundamentais e aplicados são também apresentados sobre a produção de energia, permitindo ao estudante utilizar esta referência como um guia na sua própria construção de cenários energéticos em indústrias e usinas que podem utilizar a digestão anaeróbia como a biotecnologia para a mitigação de impactos ambientais relativos ao manejo de seus resíduos, utilizando-se os recursos naturais de forma racional. O tema recuperação e aproveitamento de energia tem ganhado destaque na área científica e tecnológica. Esta obra apresenta ao leitor um protocolo didático e detalhado para iniciantes, propiciando o aprendizado de fundamentos básicos para posterior aplicação em layouts de plantas produtivas para geração de subsídios de projeto. Portanto, este livro tem também como audiência consultores e engenheiros que trabalham com questões de meio ambiente referentes ao aproveitamento energético a partir do tratamento de efluentes.

LUCAS TADEU FUESS é graduado em Engenharia Ambiental pelo Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP/Câmpus de Rio Claro (2010), atualmente é mestrando (bolsista FAPESP) do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente (PPG-GMA), da mesma instituição. Foi bolsista de iniciação científica FAPESP. Desenvolveu atividades de monitoria/docência nas disciplinas: Desenho Básico e Sistemas de Tratamento de Água e de Resíduos para o curso de Engenharia Ambiental (IGCE/UNESP). Atua na área da Engenharia Sanitária e Ambiental, com ênfase nos temas: tratamento de águas residuárias (digestão anaeróbia), aproveitamento energético de resíduos, controle de poluição ambiental e recursos hídricos.

MARCELO LOUREIRO GARCIA é graduado em Engenharia Civil – EESC/USP (2003), mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento – EESC/USP (2006), Ph.D. em Engenharia Ambiental – School of Engineering – Washington University in Saint Louis (2008), e pós-doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento – EESC/USP (2010). Atualmente é professor assistente doutor do Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP/Câmpus de Rio Claro. Tem experiência na área de Saneamento da Engenharia Ambiental, com ênfase em tratamento de águas residuárias e suas diversas vertentes, como desenvolvimento de reatores, análise de processos biológicos, produção de energia, pós-tratamento e tratamento avançado, disposição de lodo, reúso de água, microbiologia e biologia molecular.

ISBN 978-85-7983-275-8



978 85 7983 275 8