



NATHIELE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS FÍSICO-
QUÍMICOS DA VINHAÇA**

LAVRAS – MG

2020

NATHIELE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS FÍSICO-
QUÍMICOS DA VINHAÇA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Luciano Jacob Corrêa
Orientador

LAVRAS – MG

2020

NATHIELE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS FÍSICO-
QUÍMICOS DA VINHAÇA
EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF
PHYSICOCHEMICAL TREATMENTS OF VINASSE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Engenharia Química, para obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Luciano Jacob Corrêa
Orientador

LAVRAS – MG

2020

Dedico este trabalho a Deus, causa primordial de todas as coisas
Aos meus familiares, em especial, aos meus pais, pilares da minha formação
E aos meus amigos, que sempre estiveram do meu lado

AGRADECIMENTOS

À Deus por nunca ter me abandonado, principalmente nos momentos difíceis, por ser a essência da minha vida, autor do meu destino, meu guia, e ter permitido a realização deste sonho.

Aos meus pais, Celiana e William, pilares da minha formação como ser humano, por toda a motivação, apoio, lutas, amor e dedicação.

À minha irmã, Natália, e à toda minha família que sempre se orgulharam.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano Jacob Corrêa, por ser uma constante fonte de motivação e incentivo para a realização deste trabalho, e por sempre ter compartilhado e acrescentado conhecimentos importantes à minha formação.

Ao Prof. Dr. João Moreira Neto do DEG - UFLA, por todas as conversas, apoio, orientações, incentivos, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Sérgio Scherrer Thomasi do DQI – UFLA, por ter aceitado o convite de participar da banca, e por quem tenho grande admiração, não somente pelo seu perfil profissional, mas também pelo ser humano que é.

Aos meus supervisores de estágio, William Silvestre e Fabrício Neiva, que além de terem me oferecido suporte e amizade, contribuíram bastante para que eu tivesse um melhor entendimento da indústria fermentativa.

À minha orientadora de IC, Prof. Dr. Kátia Julia de Almeida do DQI – UFLA, por fazer parte da minha base profissional, por todo o incentivo à conquista de sonhos; e aos amigos de trabalho do Laboratório de Química Fundamental Inorgânica (LQFI).

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Engenharia e aos professores, que participaram desta formação.

A todos os meus amigos, que além de compartilharem sonhos, oferecem felicidade e apoio à minha caminhada, sempre me ajudam e nunca me deixam sozinha.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O etanol é considerado uma fonte de energia alternativa e renovável, já que contribui para a redução de impactos ambientais negativos. No entanto, a indústria sucroalcooleira ainda não pode ser considerada sustentável. E um dos aspectos que limita esta classificação de insustentabilidade compreende o gerenciamento da vinhaça, principal efluente agroindustrial gerado em sua produção. Cada litro de álcool produzido resulta na produção de 10 a 14 litros de vinhaça. Uma das formas de descarte deste resíduo é sua aplicação na fertilização de solos. Do ponto de vista econômico, é uma alternativa viável, porém a aplicação inadequada da vinhaça e a falta de controle da ferti-irrigação, principal destino deste efluente, pode acarretar problemas ambientais graves. Portanto, existe a necessidade de tratamento deste efluente para adequá-lo a suas diversas aplicações. O presente trabalho apresenta uma revisão que explora dados disponíveis em diferentes estudos realizados sobre tratamentos físico-químicos da vinhaça, especificamente, processos de coagulação-floculação e sedimentação. Foi realizada uma analogia dos dados para que pudesse ser feita uma discriminação dos efeitos que os diferentes tipos de coagulantes, metodologias aplicadas e condições de operação podem causar nas características da vinhaça. Diante dos trabalhos estudados, verificou-se que é possível obter melhora no padrão de ferti-irrigação da vinhaça submetendo-a ao tratamento físico-químico por coagulação/floculação, ou até mesmo permitir a sua utilização para fins não potáveis dentro da própria indústria.

Palavras-chave: Etanol. Tratamento da vinhaça. Coagulação/Floculação.

ABSTRACT

Ethanol is considered an alternative and renewable energy source, since it contributes to the reduction of negative environmental impacts. However, the sugar and alcohol industry cannot yet be considered sustainable. And one of the aspects that limits this unsustainability classification comprises the management of vinasse, the main agro-industrial effluent generated in its production. Each liter of alcohol produced results in the production of 10 to 14 liters of vinasse. One of the ways to dispose of this residue is its application in soil fertilization. From an economic point of view, it is a viable alternative, but the inadequate application of vinasse and the lack of control of ferti-irrigation, the main destination of this effluent, can cause serious environmental problems. Therefore, there is a need to treat this effluent to suit its various applications. The present work presents a review that explores data available in different studies carried out on physical-chemical treatments of vinasse, specifically, coagulation-flocculation and sedimentation processes. An analogy of the data was performed so that a discrimination could be made of the effects that different types of coagulants, applied methodologies and operating conditions can cause on the characteristics of vinasse. In view of the studies studied, it was found that it is possible to obtain an improvement in the ferti-irrigation pattern of vinasse by subjecting it to physical-chemical treatment by coagulation / flocculation, or even allowing its use for non-potable purposes within the industry itself.

Keywords: Ethanol. Vinasse treatment. Coagulation / Flocculation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo de fabricação do etanol a partir da cana-de-açúcar	6
Figura 2 - Processo de Coagulação	17
Figura 3 - Fluxograma do tratamento da vinhaça com aplicação de coagulante.....	20
Figura 4 - Remoção das características físico-químicas no clarificado para cada coagulante na vinhaça concentrada.....	22
Figura 5 - Remoção das características físico-químicas no clarificado para cada coagulante na vinhaça diluída.....	23
Figura 6 - Eficiência dos coagulantes após testes de coagulação/floculação utilizando a vinhaça 4.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características da vinhaça conforme o tipo de mosto	11
Tabela 2 – Valores médios das características físico-químicas das vinhaças concentrada e diluída, antes e após o tratamento de coagulação/floculação com tanino vegetal, quitosana e moringa.....	21
Tabela 3 – Parâmetros da vinhaça após tratamento com tanino vegetal.....	24
Tabela 4 - Valores médios das características físico-químicas da vinhaça 2, antes e após o pré-tratamento por coagulação/floculação com tanino vegetal.....	25
Tabela 5 - Resultados de redução após pré-tratamento da vinhaça 4 por coagulação/floculação com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25
Tabela 6 – Resultados obtidos para tratamento físico-químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio.....	30
Tabela 7 – Eficiência de remoção dos parâmetros nos ensaios 1 e 2.....	34
Tabela 8 – Faixas de eficiência de remoção dos parâmetros de DQO, cor e turbidez obtidas nos ensaios EFC ₁ a EFC ₂	35

LISTA DE SIGLAS

ANP	AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO
ARC	AÇÚCARES REDUTORES DA CANA
ATR	AÇÚCAR TOTAL RECUPERÁVEL
BNDES	BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL
CGEE	CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS
CONAB	COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO
CTBE	LABORATÓRIO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BIOETANOL
DBO	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
E2G	ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO
NTK	NITROGÊNIO TOTAL KJELDAHL
PROÁLCOOL	PROGRAMA NACIONAL DO ÁLCOOL
SSF	SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS
SST	SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS
SSV	SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS
ST	SÓLIDOS TOTAIS
STF	SÓLIDOS TOTAIS FIXOS
STV	SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS
SVT	SÓLIDOS VOLÁTEIS TOTAIS
UNICA	UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
Brix	Teor de sólidos solúveis por cento, em peso, de caldo
Ca	Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
Cd	Cádmio
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgânico total
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuO	Óxido de Cobre
EA	Ensaio Com amido
EFC	Ensaio com Cloreto Férrico
Fe	Ferro
Fe ₂ SO ₄	Sulfato férrico
FeCl ₃	Cloreto férrico
FeCl ₃ .6H ₂ O	Cloreto férrico hexahidratado
FTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
g	Gramas
h	Hora
HCl	Ácido clorídrico
K	Potássio
Kg	Quilograma
L	Litro
Li	Lítio
m	Metro
Mg	Magnésio
Mg	Miligrama
min	Minuto
ml	Mililitro
Mn	Manganês
N	Nitrogênio

Na	Sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
O ₂	Oxigênio
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Ácido fosfórico
Pb	Chumbo
PC	Pol
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Quitosana
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
SO ₂	Dióxido de Enxofre
t	Tonelada
TiO ₂	Dióxido de Titânio
v	Volume
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Indústria Alcooleira no Brasil.....	4
3.2. Etapas de Produção do Etanol.....	5
3.2.1. Recepção e controle de qualidade da matéria-prima.....	6
3.2.2. Limpeza da cana.....	7
3.2.3. Extração do caldo.....	7
3.2.4. Tratamento do Caldo.....	8
3.2.5. Evaporação do caldo.....	9
3.2.6. Cozimento e Centrifugação.....	9
3.2.7. Fermentação Alcoólica.....	9
3.2.8. Destilação.....	10
3.2.9. Controle de qualidade e armazenagem do produto final.....	10
3.3. Vinhaça.....	11
3.3.1. Características.....	11
3.3.2. Manejo e aplicações.....	12
3.3.3. Impactos Ambientais.....	13
3.3.4. Tratamentos.....	14
3.3.4.1. Tratamentos físico-químicos da vinhaça.....	16
3.3.4.1.1. Princípios da coagulação/floculação.....	17
4. METODOLOGIA.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
5.1. Tratamentos físico-químicos com etapas de coagulação/floculação.....	20
5.2. Tratamentos de vinhaça utilizando coagulantes naturais.....	20
5.3. Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação / floculação / fotocátalise.....	23
5.4. Tratamento físico-químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio.....	27
5.5. Adequação da vinhaça de cana-de-açúcar para reuso agrícola: avaliação de diferentes tecnologias de tratamento e potenciais impactos ambientais.....	33
6. CONCLUSÃO.....	36
7. SUGESTÕES.....	37
8. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

O etanol, um álcool de origem vegetal usado como combustível para veículos, é considerado uma fonte de energia alternativa e renovável, e por isso, tem mostrado grande potencial para amenizar a crise energética e os efeitos de poluição causados pelo uso dos combustíveis fósseis (GOMES et al., 2005). Sua produção não é somente ambientalmente favorável, mas também uma importante aliada da economia, principalmente nacional, pois seu crescimento vem sendo acompanhada de uma geração significativa de emprego e renda no país, constituindo-se em um importante vetor do desenvolvimento brasileiro (CARVALHO et al., 2013).

O etanol pode ser produzido utilizando-se matérias-primas tais como a cana-de-açúcar, milho, beterraba, mandioca, e já existem tecnologias que possibilitam esta produção com insumos residuais, como por exemplo, o próprio bagaço da cana. Quando gerado a partir da cana-de-açúcar, sua produção se baseia nas etapas de preparo da matéria-prima, extração do caldo, tratamento, fermentação e destilação. Nesta última etapa, pode-se obter o etanol hidratado, tendo como resíduo a vinhaça. Posteriormente, ele pode ser enviado para o processo de desidratação para a obtenção do etanol anidro (OLIVEIRA et al., 2014).

Apesar de ser um biocombustível e contribuir para a redução de impactos ambientais negativos, a indústria sucroalcooleira ainda não pode ser considerada sustentável. Um dos aspectos que limita esta classificação de insustentabilidade compreende o gerenciamento da vinhaça, principal efluente agroindustrial gerado em sua produção (PEREIRA et al., 2009). Cada litro de álcool produzido resulta na produção de 10 a 14 litros de vinhaça (RODRIGUES et al., 2012). Uma das formas de descarte deste resíduo é sua aplicação na fertilização de solos. Do ponto de vista econômico, é uma alternativa viável, já que em sua composição existe elevada quantidade de água e nutrientes necessários à recomposição dos solos agrícolas. As desvantagens da ferti-irrigação são a aplicação inadequada da vinhaça e a falta de controle desta prática, o que pode acarretar a poluição das águas superficiais e subterrâneas, alteração permanente do pH no meio, super fertilização, obstrução e desestabilização da estrutura dos solos, inclusive a salinização, comprometendo, portanto, sua capacidade produtiva (RODRIGUES, 2016). Surge daí a necessidade da coleta, tratamento e aplicação adequados à vinhaça.

Levando em consideração as características da vinhaça, principalmente a elevada quantidade de matéria orgânica presente em sua composição, diversas são as possibilidades de tratamento. Pode-se citar o processo de produção de biogás rico em metano, resultante de um

tratamento anaeróbico aplicado à vinhaça. Esta opção representa uma nova forma de obtenção de energia e é um caminho para o controle de poluição ambiental. Em contrapartida, este tipo de processo gera outros efluentes que também possuem aspectos e odores desagradáveis (RODRIGUES, 2016). Já os processos biológicos são amplamente aplicados em pesquisas envolvendo o tratamento da vinhaça, pois consistem em tecnologias consolidadas de tratamentos de efluentes, no entanto, seu potencial é subexplorado em plantas de larga escala (METCALF & EDDY, 2003). Outro tratamento que vem sendo muito estudado e aprimorado é a adequação da vinhaça em reatores anaeróbicos aplicando-se métodos físico-químicos convencionais, comumente os de coagulação-floculação, de modo a promover o reuso desta água residuária de forma ambientalmente segura, especialmente no que se diz respeito à ferti-irrigação (GIRARDI, 2009; SAPLA, 2012; RODRIGUES, 2016).

Diante do exposto, a presente revisão explora dados disponíveis em diferentes estudos realizados sobre tratamentos físico-químicos da vinhaça, especificamente, processos de coagulação-floculação e sedimentação. A analogia destes dados é realizada de forma a contribuir para a discriminação dos efeitos que diferentes tipos de coagulantes, metodologias aplicadas e condições de operação podem causar nas características da vinhaça.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi apresentar um levantamento bibliográfico detalhado sobre tratamentos aplicados à vinhaça, visando-se a melhora no padrão de ferti-irrigação deste efluente, ou até mesmo a sua utilização para fins não potáveis dentro da própria indústria. Explorou-se o desenvolvimento de diferentes estudos sobre tratamentos físico-químicos da vinhaça.

Os objetivos específicos consistiram em:

- Fazer uma analogia entre estudos já realizados a fim de se avaliar as vantagens e desvantagens associadas a cada processo de coagulação-floculação otimizado.
- Avaliar o potencial dos diferentes tipos de coagulantes utilizados, as metodologias aplicadas em cada estudo, as condições operacionais, tais como: tipo de equipamento utilizado, concentração e volume de amostra testados, velocidade de agitação do equipamento, bem como os resultados obtidos pelo uso de cada tipo de tratamento aplicado à vinhaça.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Indústria Alcooleira no Brasil

No Brasil, os primeiros estímulos à produção e consumo do etanol como combustível ocorreram devido à crise no setor açucareiro no início do século XX, período em que a economia capitalista também foi abalada pela crise mundial de 1929 (SOUSA et al., 2013). O primeiro passo para a consolidação deste importante setor na economia brasileira foi o estabelecimento da obrigatoriedade da mistura de etanol à gasolina importada, na proporção mínima de 5% (PAMPLONA, 1984) a partir do Decreto nº 19.717, de 1931. Entretanto, o incentivo mais significativo ao setor sucroenergético brasileiro foi dado em 1975 pelo lançamento do Proálcool, o Programa Nacional do Álcool, o qual estimulou não apenas a produção, mas também o desenvolvimento tecnológico (LEAL, 2010; GARCIA et al., 2015). Com know-how brasileiro, foram construídas destilarias, as quais transformaram o excesso da produção de cana-de-açúcar em etanol anidro, usado como aditivo (24%) na gasolina, sem a necessidade de nenhuma modificação nos motores dos veículos (FERREIRA, 2006). Este programa ajudou a diminuir a dependência das importações do petróleo. Desde 2006, o Brasil é autossuficiente no abastecimento deste combustível fóssil. Além disso, vale ressaltar que as condições naturais brasileiras são extremamente favoráveis para a produção de biocombustíveis (KOHLHEPP, 2010).

O aumento da demanda mundial por etanol aliado às grandes áreas cultiváveis e condições climáticas favoráveis à cana-de-açúcar, contribuíram para que o Brasil se tornasse um país importante para a exportação dessa commodity. Estima-se que o Brasil e os Estados Unidos representam cerca de 72% da produção mundial de etanol, o que corresponde a aproximadamente 35,4 bilhões de litros de etanol (ANTERO et al., 2019). O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, tendo processado mais de 640 milhões de toneladas na safra 2017/18, por meio de 365 usinas no país e cerca de 70.000 produtores rurais de cana-de-açúcar. Por isso, ocupa uma posição de destaque na produção mundial de etanol, sendo o 2º maior produtor e exportador de etanol (CASTRO, 2018).

Segundo os dados lançados pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), na safra de cana-de-açúcar 2019/2020, O Brasil alcançou a maior produção de etanol da história, com um total de 35,6 bilhões de litros provenientes da cana-de-açúcar e do milho. Isso representa um acréscimo de 7,5% em comparação à safra de 2018/2019. Do ponto de vista da utilização do etanol no país, a oferta do etanol hidratado no mercado interno permitiu que o Brasil economizasse com custos associados à importação de gasolina. Em 2018, o Brasil tinha

uma frota de automóveis flex-fuel da ordem de 27 milhões de veículos, ou seja, cerca de 73% da frota de automóveis, e de 4 milhões de motos flex, o que corresponde a 30% da frota de motocicletas (CASTRO, 2018).

A produção nacional de etanol é realizada tanto pelo sistema tradicional, que é a produção de primeira geração, na qual o etanol é produzido, principalmente, a partir do caldo da cana-de-açúcar, quanto pela produção de segunda geração, na qual o etanol é proveniente de matéria-prima celulósica, tais como a palha e o bagaço da cana. Esta vem sendo desenvolvida de forma sistêmica desde 2010 no país, envolvendo o Governo, firmas privadas nacionais e estrangeiras e instituições de pesquisa (MILANEZ et al., 2015; ANSANELLI et al., 2016). A rede formada pelas empresas em torno do etanol celulósico no Brasil é bastante complexa e heterogênea, incluindo diversos atores de diferentes setores, como setor financeiro público (BNDES), laboratórios e universidades públicas - Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol (CTBE), Instituto Agrônomo de Campinas, Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroenergético (Ridesa) -, empresas de tecnologia e pesquisa privadas - CTC, Vignis -, empresas do setor sucroenergético - GranBio, Raízen -, grupos internacionais - *Beta Renewables*, *Novozymes*, *DSM* etc. -, associações representativas - Unica4 - e diversos atores não humanos - leveduras, enzimas, cana-energia, cogeração, bagaço, palha, entre outros. As tentativas de se produzir E2G no país partem da GranBio, da Raízen e do CTC. Somadas, essas empresas possuem plantas com uma capacidade instalada de 125 milhões de litros de E2G por ano, o que torna o Brasil o quarto país do mundo em capacidade instalada de segunda geração, atrás somente dos Estados Unidos, China e Canadá. No entanto, apenas cerca de 10% desse potencial anual foi produzido até o ano passado, e o maior problema para a operação dessas plantas ainda são dificuldades na etapa de pré-tratamento (LORENZI et al., 2019).

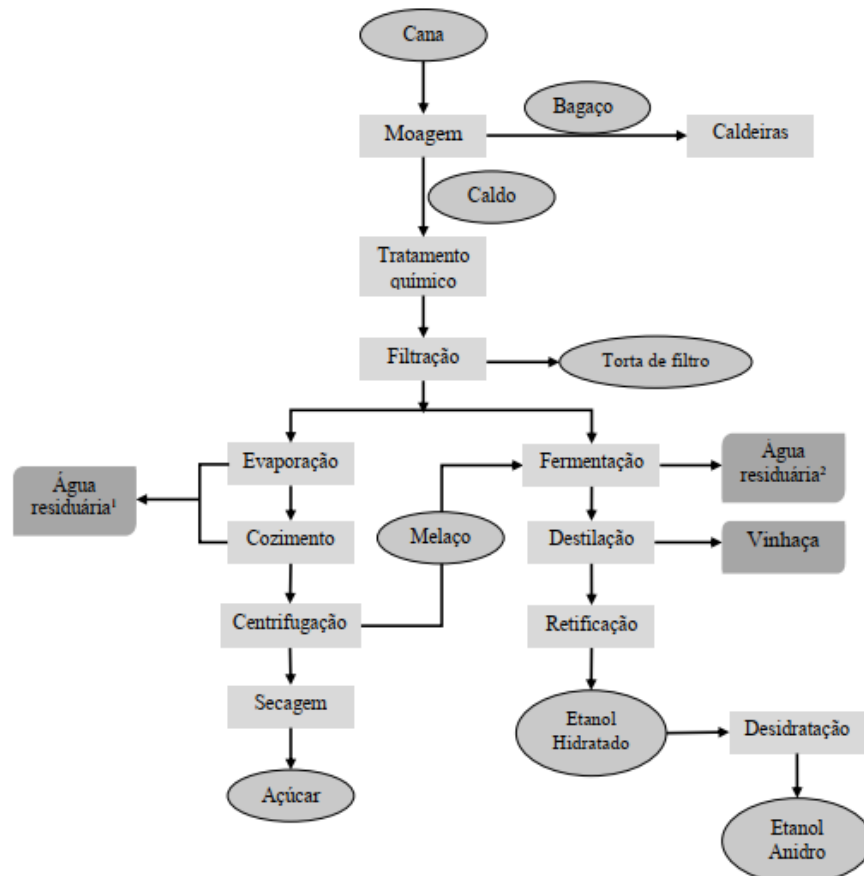
3.2. Etapas de Produção do Etanol

O etanol pode ser produzido a partir de qualquer biomassa que contenha quantidade significativa de amido ou açúcares (BNDES; CGEE, 2008). As matérias-primas amiláceas mais comumente utilizadas englobam os grãos e cereais (milho, trigo, cevada). Dentre as matérias-primas açucaradas, é destacado o uso de beterraba e cana-de-açúcar, sendo que esta é a mais aplicada no país, tendo, portanto, ampla importância na produção brasileira de etanol (RODRIGUES, 2016).

O etanol pode ser obtido por via sintética e por via fermentativa (LIMA, 1975), no entanto, a segunda é a mais empregada e dita como a mais importante para a obtenção deste produto. O processo produtivo do etanol consiste em uma série de etapas que envolve desde a

recepção da matéria prima até o armazenamento do produto final, conforme está representado na Figura 1:

Figura 1 - Fluxograma do processo de fabricação do etanol a partir da cana-de-açúcar.



¹Água residuária proveniente dos condensadores/multijatos;

²Água residuária proveniente do resfriamento do caldo/dornas

Fonte: Adaptado de BNDES; CGEE, 2008 e ELIA NETO, 2005.

3.2.1. Recepção e controle de qualidade da matéria-prima

A recepção da matéria-prima se inicia pesando-se o caminhão de cana que chega à usina para a realização do controle agrícola e industrial. O peso total dos colmos é o resultado da diferença entre o peso do caminhão antes e após o descarregamento na usina. Após a pesagem, retira-se uma determinada quantidade de amostra da matéria-prima com o auxílio de uma sonda horizontal ou oblíqua, que é introduzida em pontos estratégicos no veículo (PAYNE, 1989). Essa amostra é levada para o laboratório e é submetida a testes de controle de qualidade da matéria-prima. Avalia-se a concentração total de açúcares (sacarose, glicose e frutose) recuperáveis no processo industrial, expressa em kg por tonelada de cana. A amostra a ser

analisada é preparada em aparelhos desintegradores, e com o material obtido, analisa-se o brix (teor de sólidos solúveis por cento, em peso, de caldo), o pol (PC), a leitura sacarimétrica do caldo, a pureza aparente do caldo (Q), os açúcares redutores da cana (ARC). Conhecendo-se a pol da cana e os açúcares redutores (ARC), determina-se o ATR (açúcar total recuperável) (CONSECANA-SP, 2006).

3.2.2. Limpeza da cana

Antes de se realizar a extração do caldo, a cana passa pelo processo de limpeza, que ocorre pela lavagem da cana em uma esteira rolante aplicando-se água, que é posteriormente acumulada em tanques e tratada para ser reutilizada (TSUNODA et al. 2003), ou pelo método de lavagem a seco, o qual reduz a utilização de água (RODRIGUES & GARCEZ, 2015).

3.2.3. Extração do caldo

A extração do caldo consiste na separação do colmo em caldo e fibra. Existem duas formas de se realizar esta etapa, seja por meio da moagem em moendas, ou da difusão em difusores. Aqui, gera-se como resíduo o bagaço da cana, o qual é utilizado como matéria-prima na produção de celulose, chapas de aglomerado e ração animal, entretanto, sua aplicação mais comum é no processo de cogeração de energia a partir de sua queima em fornos de caldeiras (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

Quando o processo de extração acontece pela moagem da cana, ela é anteriormente preparada por picadores que trituram os colmos para a abertura das células, o que possibilita melhor eficiência de extração do caldo. Após o preparo, a cana é enviada à moenda, onde é desfibrada e exposta a rolos submetidos a uma pressão de aproximadamente 250 kg/cm², expulsando-se o caldo do interior das células. Este processo acontece repetidamente, dependendo da quantidade de rolos presentes. Como o bagaço sempre retém uma parte do caldo, aplica-se água à massa fibrosa para diluir o açúcar retido por um processo chamado de embebição, aumentando-se a eficiência da extração. Pode-se extrair até 96% do açúcar contido na cana, sendo que a capacidade e eficiência de moagem é influenciada pelos métodos de preparo da cana, pela eficiência de alimentação da moenda, pelo tamanho e tipo dos cilindros da moenda, e outros fatores (GONÇALVES et al., 2015).

Já quando se fala de extração do caldo por meio da difusão, trata-se de um processo de remoção da sacarose adsorvida ao material fibroso pela diluição e remoção por lixiviação ou lavagem num processo contracorrente em difusores. É um processo caracterizado pela ocorrência de transferência de massa de açúcar entre o interior das células da cana e a água.

Visando-se reduzir a quantidade de água, já que um volume alto gerado nesta etapa pode interferir negativamente em etapas posteriores, realiza-se uma operação de retorno do caldo diluído extraído até que o bagaço se apresente exaurido ao máximo, e lavagem com água fresca. O líquido obtido é usado na lavagem anterior por ser um pouco mais rico e, assim sucessivamente. Esse retorno pode ser efetuado de 5 a 20 vezes, dependendo do grau de esgotamento desejado (GONÇALVES et. al., 2015). O difusor apresenta uma eficiência de extração de até 98%. Seu uso apresenta algumas vantagens, como baixo custo de manutenção, baixo consumo de energia, obtenção de caldos mais puros, alta extração de sacarose, menor desgaste. No entanto, o bagaço resultante do uso de difusores carrega mais impurezas, e como é, geralmente, encaminhado para queima em caldeiras, existe maior exigência de limpeza das mesmas devido à pior qualidade do bagaço (ALCARDE, SD).

3.2.4. Tratamento do Caldo

O tratamento do caldo é constituído por algumas etapas que visam a eliminação máxima de impurezas grosseiras, como o bagacilho, e partículas coloidais; preservar os nutrientes, por exemplo, as vitaminas, açúcares, fosfatos, sais minerais e aminoácidos livres; minimizar os contaminantes microbianos; e maximizar a taxa de sedimentação. A etapa de purificação do caldo é uma das mais importantes para se obter resultados satisfatórios na fabricação do etanol, sendo assim, a cal representa o papel de principal agente clarificante, razão pela qual sua qualidade é importante e deve ser controlada com todo o rigor (GONÇALVES et al., 2015). O tratamento do caldo para produção do etanol envolve o peneiramento, a calagem, o aquecimento, a decantação, a concentração e o resfriamento. O peneiramento é realizado em peneiras e hidrociclones a fim de se reduzir o bagacilho, areia e terra do caldo. Posteriormente, na caleação, ocorre a adição de um leite de cal que promove a floculação, facilitando-se, conseqüentemente, a decantação das impurezas. O pH do caldo decantado é ideal quando atinge a faixa entre 5,6 e 5,8, pois não provoca remoção significativa de nutrientes, além de favorecer a redução do número de microrganismos contaminantes. O caldo é então aquecimento a uma temperatura variante entre 103 e 105°C em aquecedores verticais, ou horizontais tubulares, para se reduzir a contaminação microbiana. Subseqüentemente, as impurezas são separadas do caldo, por meio da gravidade, em decantadores. Também, utiliza-se um filtro para se separar as impurezas do caldo, o qual segue para o evaporador, e as impurezas que ficam retidas no filtro, passam a constituir um material denominado torta de filtro. Esse resíduo rico em minerais (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e matéria orgânica, principalmente proteínas e lipídeos, pode ser utilizado para alimentação animal ou ainda como adubo

(ALCARDE, SD). A próxima etapa é a clarificação do caldo. Segundo Mezaroba e colaboradores (2010), existem cinco métodos utilizados no processo de clarificação do caldo de cana. Pode-se citar a caleação ou calagem, aplicação de cal virgem (CaO) para limpar e clarificar o caldo; a sulfitação, uso de anidrido sulfuroso (SO₂) para a diminuição do pH e viscosidade do caldo, auxílio na formação de complexos com açúcares redutores, preservação do caldo contra alguns microrganismos e prevenção do amarelamento do açúcar; a fosfatação, pela utilização de ácido fosfórico (P₂O₅) para a remoção de materiais corantes e parte dos coloides do caldo; a carbonatação, a qual aplica anidrido carbônico (CO₂) para complementar a clarificação; e o uso de óxido de magnésio para que as impurezas sejam removidas sem afetar o teor de sacarose.

3.2.5. Evaporação do caldo

Antes de passar pelo processo de concentração final em evaporadores, o caldo passa por uma pré-evaporação para se elevar o brix do caldo clarificado e gerar vapor vegetal a partir da água existente no caldo. Na evaporação, o caldo é transformado em xarope, e sua concentração deve estar entre 60 e 70° brix, sendo recomendado 65° brix, no qual ainda não existem cristais de açúcar. A quantidade de água removida na evaporação é cerca de 80% em peso do caldo. Nesta etapa, comumente ocorre um decréscimo no pH de valores próximos a 0,3 (PAULINO, SD).

3.2.6. Cozimento e Centrifugação

O xarope resultante do processo de evaporação passa por cozedores e sai na forma de massa cozida, na qual a sacarose apresenta-se parcialmente cristalizada. Logo após sair do cozimento, essa massa segue para a etapa da centrifugação. A centrífuga faz o processo de separação entre o melaço e os cristais de sacarose (GONÇALVES et al., 2015). O melaço segue para o processo de fermentação para a produção do álcool, e os cristais de sacarose passam por um processo de secagem para se obter o açúcar.

3.2.7. Fermentação Alcoólica

Nesta etapa do processo, o melaço ou caldo clarificado são transformados em álcool, gerando-se o vinho. A fermentação é dividida em três fases, a preliminar, tumultuosa e final. A primeira se inicia a partir do contato entre o melaço e as leveduras, caracterizando-se pela intensa ocorrência de multiplicação celular. Essa fase dura entre 4 e 6 horas e resulta em uma produção elevada de células de poder fermentativo máximo. Na segunda, observa-se a formação

de bolhas resultantes do desprendimento do dióxido de carbono formado na reação química de fermentação. Há um aumento rápido da temperatura, e enquanto a densidade do melão é reduzida, o teor alcoólico e a acidez aumentam. Um dos fatores que contribuem para este aumento de acidez e diminuição do pH é a formação de ácidos, como a do dióxido de carbono, que é quimicamente classificado como um óxido ácido. Este processo tem uma duração de 12 a 16 horas. Já na fase final, quase todo o açúcar presente é consumido, e observa-se uma diminuição da intensidade de desprendimento do dióxido de carbono, oriundo da fase anterior. Após cada processo de fermentação, há uma etapa de centrifugação do vinho formado, para que haja a separação da levedura e do vinho, o qual é encaminhado para a destilação. Em algumas usinas, quando esta levedura não serve mais para o processo de fermentação, ou já está no final da safra, este resíduo do processo fermentativo é secado para ser comercializado, principalmente como ração animal (SCHMIDELL et al., 2001).

3.2.8. Destilação

Na destilação, alimenta-se o equipamento com o vinho proveniente da fermentação e ao final desta operação obtém-se o álcool hidratado, que é comercializado como combustível e deve apresentar um teor alcoólico volumétrico entre 95 e 96°GL (JARDIM, 2014; ANP, 2015). Se encaminhado para o processo de desidratação, obtém-se o etanol anidro, cujo teor alcoólico é superior a 99°GL. O processo de destilação ocorre em uma sequência de colunas de destilação, retificação e desidratação. Ao se destilar o vinho, juntamente ao etanol recuperado na forma hidratada, tem-se como resíduo a vinhaça, que deve ter teor alcoólico nulo.

3.2.9. Controle de qualidade e armazenagem do produto final

Para ser aprovado nos testes de qualidade e poder ser comercializado, verifica-se se as características do produto, tais como limpidez, pureza, homogeneidade, massa específica, teor alcoólico e pH, estão de acordo com os padrões de validação de qualidade estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015). Por último, o etanol produzido passa por medidores de vazão e é enviado a grandes tanques de armazenagem.

Além da vinhaça, a produção de etanol gera uma série de resíduos sólidos e líquidos, sendo estes resultantes da água de lavagem de cana, água de resfriamento dos equipamentos, efluente dos multijatos e condensadores, efluente do resfriamento da destilaria, efluente do tratamento dos gases de combustão da caldeira a bagaço, condensados dos vapores de escape e vegetais, água de lavagem de pisos e equipamentos.

3.3. Vinhaça

3.3.1. Características

A vinhaça, também conhecida como vinhoto, vinhote, caldas, restilo, tiborna, caxixi ou garapão, é um efluente gerado no processo de destilação do etanol e possui coloração escura e odor desagradável. Sua composição é muito variável, pois depende se ela foi proveniente do caldo de cana fermentado, ou do mosto fermentado, seja ele misto ou de melação (GIRARDI, 2009). Além disto, a concentração da vinhaça varia diariamente de usina para usina, já que depende também das distintas propriedades da cana utilizada no processo de moagem, como variedades, índices de maturação, tipologia e nível de fertilidade do solo em que ela foi cultivada (GIRARDI, 2009). No entanto, ela é caracterizada por possuir composição básica de aproximadamente 93% de fase aquosa e 7% de sólidos em suspensão, tendo alta concentração de matéria orgânica biodegradável e não-biodegradável, e nutrientes como potássio e enxofre, e baixa concentração de micronutrientes, tais como, cálcio, cobre, manganês e zinco (LUDOVICE, 1996; MOHANA et al., 2009). Este efluente também apresenta baixo pH (entre 3,5 – 4,5) devido à formação, em rotas metabólicas paralelas, de ácidos orgânicos na etapa de fermentação e também à utilização de ácido sulfúrico nas dornas de fermentação como agente bactericida. Um dos grandes inconvenientes da vinhaça consiste nos altos valores de demanda bioquímica (DBO) e química (DQO) de oxigênio, sendo que esta pode chegar a 100 g.L⁻¹, valor muito superior à DQO dos esgotos sanitários (WILLINGTON & MARTEN, 1982; WILKIE et al., 2000; KAPARAJU et al., 2010). A Tabela 1 a seguir apresenta dados complementares de caracterização da vinhaça.

Tabela 1 - Características da vinhaça conforme o tipo de mosto.

Parâmetro	Melação	Caldo	Misto
pH	4,2 - 5,0	3,7 - 4,6	4,4 - 4,6
Temperatura (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
DBO (mg/L O₂) ⁽¹⁾	25.000	6000 - 16500	19800
DQO (mg/L O₂) ⁽²⁾	65000	15000 - 33000	45000
Sólidos totais (mg/L)	81500	23700	52700
Sólidos voláteis (mg/L)	60000	20000	40000
Sólidos fixos (mg/L)	21500	3700	12700
Nitrogênio (mg/L N)	450 – 1610	150 – 700	480 – 710
Fósforo (mg/L P₂O₅)	100 – 290	10 – 210	9 – 200

Potássio (mg/L K₂O)	3740 – 7830	1200 - 2100	3340 – 4600
Cálcio (mg/L CaO)	450 – 5180	130 – 1540	1330 – 4570
Magnésio (mg/L MgO)	420 – 1520	200 – 490	580 – 700
Sulfato (mg/L SO₄)	6400	600 – 760	3700 – 3730
Carbono (mg/L C)	11200 – 22900	5700 – 13400	8700 – 12100
Relação C/N	16 - 16,27	19,7 - 21,07	16,4 - 16,43
Matéria orgânica (mg/L)	63400	19500	3800
Substâncias redutoras (mg/L)	9500	7900	8300

(1) DBO: Demanda bioquímica de oxigênio.

(2) DQO: Demanda química de oxigênio.

Fonte: Marques (2006).

3.3.2. Manejo e aplicações

Devido aos altos teores de nitrato, potássio e matéria orgânica, a vinhaça é comumente utilizada como fertilizante nas lavouras de cana-de-açúcar, em dosagens controladas. Sua aplicação pode modificar as propriedades físico-químicas do solo, favorecendo o aumento da disponibilidade de alguns elementos para as plantas, contribuindo, portanto, para o aumento de benefícios econômicos, já que ela substitui, parcialmente, a adubação mineral necessária ao solo. Essa ferti-irrigação pode elevar a produtividade agrícola e também eliminar o problema imediato de poluição hídrica superficial (SILVA et al., 2006).

Além do uso da vinhaça como fertilizante, ela também pode ser submetida a outros processos de reaproveitamento, tais como o processo de secagem, o qual possibilita a sua comercialização como ração animal; o processo produtivo de proteínas unicelulares a partir de fermentação aeróbica de microrganismos; e a geração de metano para a produção de biogás a partir da fermentação anaeróbia de bactérias metanogênicas, ou seja, a biodigestão anaeróbica da vinhaça (CAMHI, 1979). Esta última opção tem sido foco de muitos estudos, já que o biogás é uma fonte de energia de muito interesse nos últimos anos. Além de possibilitar uma redução significativa da carga orgânica da vinhaça, pois a maior parte da DBO é convertida a biogás, é uma forma de se elevar o pH a um valor próximo de 7, deixando este efluente com caráter bem menos corrosivo, e por fim, ajuda a manter os mesmos teores de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) da vinhaça *in natura*, conservando o seu poder fertilizante (PRADA et al., 1998). Segundo Lamonica (2006), o setor sucroalcooleiro possui um grande potencial de geração de excedentes de energia elétrica utilizando-se resíduos como o bagaço e/ou a palha da cana-de-

açúcar como combustível para a queima em fornos de caldeiras, porém o potencial de produção de energia elétrica com a utilização do biogás produzido pela biodigestão da vinhaça com motores também é de grande importância financeira para este setor.

3.3.3. Impactos Ambientais

Desde a existência do homem na Terra, existe uma dependência da humanidade quanto à natureza e é perceptível o quanto ela vem se intensificando nos últimos anos. O ser humano explora os recursos naturais a fim de obter suprimentos necessários à demanda humana quanto à alimentação, economia, fontes de energia, desenvolvimento de novas tecnologias, etc. Por outro lado, existe uma preocupação à cerca da grande degradação ambiental e problemas socioambientais que vem se agravando nas últimas décadas (SCHELP, 2005). A relação entre o homem e o meio ambiente provavelmente nunca esteve tão crítica (DE ALBUQUERQUE, 2007). Uma consequência disso, é o problema da escassez de água, que é acentuado pela falta de tratamento de esgotos e de efluentes industriais e agroindustriais e o desperdício deste recurso, principalmente na irrigação agrícola. Diante da elevada demanda por água potável e conflitos pelos usos múltiplos deste recurso, as indústrias têm estabelecido medidas para a realização do tratamento de água, esgoto e resíduos, assim como o tratamento e aproveitamento dos efluentes (BERTONCINI, 2008).

As usinas sucroalcooleiras fazem parte do grupo de agroindústrias que mais consomem água. Segundo a consultoria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UNICA, o consumo médio de água na safra de 2016/2017 foi de 0.91 m³/t cana (ELIA NETO, 2019). Apesar do elevado consumo de água, em contrapartida, é uma produção caracterizada por gerar um elevado volume de vinhaça, efluente empregado quase que na sua totalidade para irrigação da cultura da cana-de-açúcar (COMITÊ PCJ, 2003). Assim, o uso de vinhaça em solos brasileiros configura-se, atualmente, como o maior exemplo de reuso da água, pois, anteriormente aos anos 80, ela foi considerada um dos principais fatores de poluição das bacias dos rios (GIRARDI, 2009).

Apesar da sua alta capacidade de reutilização, por ter caráter poluente, a vinhaça tem sido foco de estudos referentes aos impactos ambientais que pode causar. A aplicação deste efluente aos solos leva à diminuição da atividade bacteriana no meio, ao aumento da população de fungos, à redução significativa da atividade das bactérias fixadoras de nitrogênio do gênero *Rhizobium* e *Azotobacter* (JUWARKAR & DUTTA, 1990), à inibição da nodulação e fixação de nitrogênio (RAMANA et al., 2002). Por exemplo, em um estudo desenvolvido por Pathak et al. (1999), verificou-se que o emprego da vinhaça biometanizada diluída elevou a

produtividade de trigo e arroz, e levou a um aumento do carbono orgânico e do teor de potássio disponível nos solos, bem como à melhora na condutividade hidráulica, densidade aparente e conteúdo de água disponível no solo. No entanto, também provocou o aumento da condutividade elétrica no solo, o que indica que, com aplicações de grandes volumes deste efluente em longo prazo, pode haver salinização do meio, fator que induz à redução de produtividade.

Alguns fatores, como a alta carga orgânica, o baixo pH da vinhaça e a alta temperatura com que ela sai da coluna de destilação são ditos como fatores problemáticos quando se trata da sua disposição (TBW, 2000). E apesar dos benefícios da ferti-irrigação, as desvantagens associadas a este manejo da vinhaça são as formações de propriedades indesejadas no solo, como por exemplo, a elevação da capacidade de infiltração de água, promovendo, conseqüentemente, a dispersão de partículas do solo. Isso pode provocar um aumento da ocorrência de fenômenos de lixiviação de íons, ou seja, de escoamento superficial, fator que causa a contaminação de águas superficiais (SILVA, 2006).

Segundo Fuess e Garcia (2014), a aplicação inadequada da vinhaça ao solo e a falta de controle desta prática podem ocasionar a obstrução e super-fertilização dos solos, comprometendo sua capacidade produtiva, além de prejudicar os corpos d'água que eventualmente possam ser atingidos. Cita-se também problemas como a salinização e obstrução dos poros do solo, desestabilização da estrutura do solo devido às altas concentrações de sódio e potássio, possível acidificação do solo e recursos hídricos, alteração permanente do pH no meio, além de eventuais riscos à saúde humana e culturas agrícolas.

3.3.4. Tratamentos

Segundo a Norma Regulamentadora – NR 15, é estabelecido que resíduos líquidos e sólidos produzidos por processos e operações industriais devem ser convenientemente tratados, e/ou retirados dos limites da indústria, de forma a evitar riscos à saúde e à segurança dos trabalhadores (BRASIL, 1990). Diante dos impactos ambientais causados pela aplicação da vinhaça bruta, e das exigências legais quanto ao seu destino, alguns autores destacam a necessidade de tratamento deste efluente para que sua reutilização seja ambientalmente e economicamente favorável.

Existem diversos tipos de tratamentos aplicados à vinhaça com a finalidade de se reduzir seu potencial poluidor, e possibilitar, conseqüentemente, a realização do seu manejo, seja para a ferti-irrigação, seja para outros fins, sem que haja impactos ambientais tão acentuados. Pode-se citar os tratamentos que envolvem processos biológicos, que, apesar de terem potencial

subexplorado em plantas de larga escala, têm sido aprimorados para serem aplicados no tratamento de vinhaça, já que comumente apresentam uma tecnologia consolidada para o tratamento de efluentes. O emprego destes processos biológicos visa a biodegradabilidade da matéria presente na vinhaça a fim de se obter produtos simples, o desenvolvimento de flocos e biofilme a partir da incorporação de sólidos coloidais, a transformação de nutrientes e a remoção de compostos orgânicos (METCALF & EDDY, 2003).

Dentre as opções de tratamento biológico disponíveis, destacam-se os sistemas anaeróbios e os sistemas aeróbios de tratamento. A digestão anaeróbia é dada como um processo eficiente para o tratamento de rejeitos e para a produção de energia limpa e renovável. Ela acontece pela ação de microrganismos, na ausência de oxigênio, e consiste na transformação da matéria orgânica em uma mistura gasosa, constituída principalmente por CH₄ e CO₂ (ANNACHHATRE, 1996; WILKIE, 2008). Sua aplicação envolve pouca produção de sólidos, baixo consumo de energia, custos operacionais pequenos e baixo consumo de nutrientes. No entanto, a remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos é insatisfatória, e existe a possibilidade de geração de maus odores e problemas de corrosão, pois gera-se um efluente com aspectos desagradáveis (LETTINGA et al., 1984; MOHANA et al., 2009). São exemplos de sistemas de tratamento anaeróbios aplicados à vinhaça, reportados em trabalhos da literatura (SATYAWALI, 2008; MOHANA et al, 2009):

- reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA ou UASB);
- reatores de leito fixo;
- reatores de leito fluidizado;
- reatores híbridos;
- lagoas anaeróbicas.

Já no processo de digestão aeróbia, ocorre o mesmo que na digestão anaeróbia, entretanto, a ação dos microrganismos acontece na presença de oxigênio e o principal composto constituinte do biogás gerado é o CO₂. De modo geral, a produção de biogás a partir vinhaça fornece uma fonte alternativa de energia e, conseqüentemente, reduz os gases do efeito estufa. Dentre os sistemas aeróbios empregados para o tratamento de vinhaça, pode-se citar as wetlands, e também sistemas utilizando-se fungos, bactérias, algas e cianobactérias como biocatalisadores (MOHANA et al., 2009). Visando-se aumentar a eficiência do tratamento, principalmente a diminuição da concentração de matéria orgânica (DBO e DQO) e cor, algumas empresas associam os processos anaeróbicos e aeróbicos (Mohana et al., 2009).

Outra ação que visa reduzir os problemas causados pelo elevado volume de vinhaça gerado, é o processo de evaporação do líquido até que a concentração de sólidos passe de 10

para 60%, tornando-se possível a sua utilização como combustível para a destilação do álcool. Apesar de existir uma perda significativa de energia na evaporação da vinhaça, os custos dos equipamentos necessários à evaporação podem ser rapidamente recuperados, e as cinzas resultantes desse processo podem ser utilizadas como fertilizantes sem danos ambientais (SZMRECSÁNYI, 1994).

Outra forma de se realizar um processo de degradação da vinhaça é pela radiação solar. Estudos mostram que a luz solar pode ser utilizada no tratamento de águas industriais residuais como a vinhaça, com resultados satisfatórios. No trabalho desenvolvido por Santana e Machado (2008), os resultados da degradação da vinhaça sob radiação solar utilizando os catalisadores TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ apresentaram remoção de carbono orgânico total (COT) de 45 e 55%, respectivamente, enquanto que o TiO_2 impregnado em esferas de vidro mostrou 53% de redução de COT. Os autores consideraram estes resultados excelentes, uma vez que a vinhaça é um efluente industrial recalcitrante. Os autores enfatizaram que a aplicação da radiação solar pode ser vantajosa, por ser um processo barato, e que a fotocatalise heterogênea pode ser considerada uma opção eficaz para o tratamento da vinhaça. Chaudhari et al. (2007) evidenciaram a eficiência da catálise térmica (termólise catalítica) como um processo para o tratamento de águas residuais de destilarias. O tratamento numa temperatura de 140°C , com 3kg/m^3 de CuO e pH inicial igual a 2, resulta em uma remoção máxima de 60% de DQO. O processo de termólise catalítica resulta na formação de resíduos sólidos e num chorume com boas características de filtração. O resíduo pode ser utilizado como combustível em fornos de combustão para recuperar seu conteúdo energético e as cinzas contendo cobre podem ser misturadas com adubação orgânica e utilizada como um adubo rico em nutrientes na agricultura e horticultura.

3.3.4.1. Tratamentos físico-químicos da vinhaça

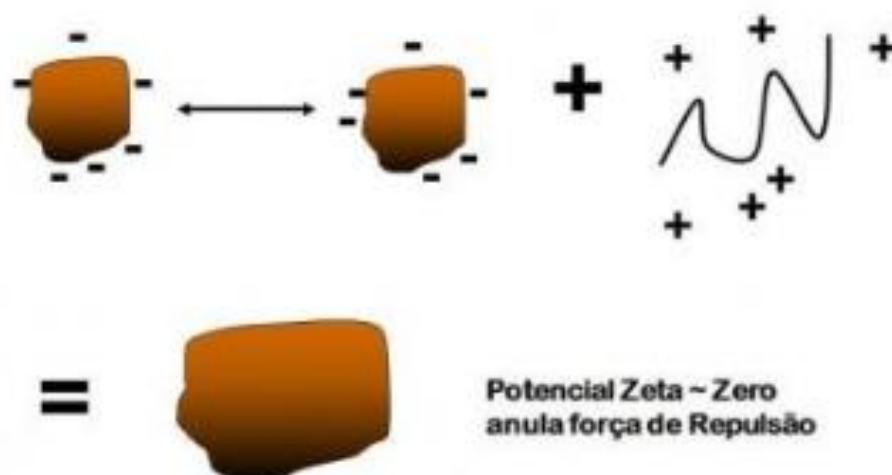
Quando se fala em melhorias do padrão de reutilização da vinhaça, os tratamentos físico-químicos merecem destaque. Estes processos são reconhecidos por serem eficazes na remoção de matéria orgânica e alguns nutrientes do efluente tratado. Sua aplicação também possibilita a redução nos parâmetros de cor e turbidez, já que promove a remoção de melanoidinas, as quais consistem em polímeros de alto peso molecular responsáveis pelo aspecto marrom da vinhaça (MOHANA et al., 2009). Alguns dos processos físico-químicos aplicáveis ao tratamento da vinhaça que podem ser citados são as operações de adsorção e de oxidação, processo de coagulação-floculação e filtração por membranas.

Tratando-se especificamente dos tratamentos que envolvem etapas de coagulação/floculação, existem vários estudos capazes de permitir a confiabilidade na determinação dos parâmetros ótimos de efluentes submetidos a este processo. Entretanto, devido à necessidade de se alcançar alta eficiência no tratamento da vinhaça, diversos estudos foram desenvolvidos, levando-se em consideração os distintos fatores que influenciam nesta etapa de operação, a fim de se aprimorar os resultados obtidos na aplicação deste tipo de tratamento. Anteriormente à abordagem desses diversos estudos, apresentou-se uma breve explicação referente aos fenômenos de coagulação/floculação.

3.3.4.1.1. Princípios da coagulação/floculação

Ao adicionar um coagulante em uma suspensão coloidal, provoca-se a desestabilização de partículas pela redução das forças que provocam a separação delas (Potencial Zeta), conduzindo, conseqüentemente, a uma aglomeração pelo estabelecimento de contato entre essas partículas. Logo, ocorre a formação de partículas de tamanho microscópico, ou seja, formação de flocos em função da atração eletrostática. Portanto, a coagulação consiste essencialmente na introdução de um coagulante no meio líquido, o qual promove a neutralização das cargas, geralmente eletronegativas, dos coloides presentes, levando-se à formação de uma partícula de tamanho maior e que tenha maior tendência a se sedimentar (GIRARDI, 2009). A Figura 2 ilustra esse processo de atração eletrostática.

Figura 2 - Processo de coagulação.



Fonte: Selma Cubas

A floculação é uma etapa de aglomeração de partículas subsequente à coagulação, e é efetuada por uma ação mecânica de agitação no meio a fim de se criar gradientes de velocidade capazes de provocar colisões mais frequentes entre as partículas do coagulante e aquelas existentes em suspensão e em estado coloidal no meio. Estes contatos promovem o aumento de tamanho e densidade dos flocos, facilitando-se a sua sedimentação, fator que resulta em uma clarificação e purificação mais eficiente do efluente (GIRARDI, 2009; RODRIGUES, 2016; SAPLA, 2012).

Geralmente, para a remoção de impurezas no tratamento de efluentes, aplica-se os processos de coagulação/floculação de forma associada, visando-se elevar o grau de aglomeração destas partículas que se encontram em suspensões finais (ou em estado coloidal), ou até mesmo dissolvidas. Quando os flocos já estão agregados, os mesmos começam a sedimentar, e ao terem contato com outros no fundo do sedimentador, ocorre a formação de lodo. Além disso, a geração de flocos maiores também facilita o processo de separação de impurezas por filtração (GIRARDI, 2009; RODRIGUES, 2016; SAPLA, 2012).

Existem alguns fatores que influenciam o processo de coagulação/floculação, dentre eles, pode-se citar a espécie e quantidade de coagulante aplicada, o teor e tipo da cor e turbidez, já que estas características estão ligadas à constituição do resíduo, ao pH do meio, às condições operacionais como tempo e velocidade de agitação/mistura, a temperatura, e outras características, como a presença de matéria orgânica e inorgânica (GIRARDI, 2009; RODRIGUES, 2016; SAPLA, 2012).

4. METODOLOGIA

Desenvolveu-se um trabalho teórico a partir da exploração de estudos sobre o tratamento físico-químico da vinhaça dando ênfase àqueles que têm etapas de floculação-coagulação. Avaliou-se as vantagens e desvantagens associadas à otimização do processo de coagulação-floculação feita por diferentes autores. Além disso, verificou-se o potencial dos diferentes coagulantes utilizados, as metodologias aplicadas em cada estudo, as condições operacionais, tais como tipo de equipamento usado, concentração e volume de amostra testados, e velocidade de agitação do equipamento, e os resultados obtidos pelo emprego de cada tipo de tratamento aplicado à vinhaça.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Tratamentos físico-químicos com etapas de coagulação/floculação

Os estudos apresentados a seguir mostram os efeitos da aplicação de diferentes coagulantes e condições operacionais no tratamento físico-químico da vinhaça. A Figura 3 apresenta o fluxograma geral do projeto de tratamento da vinhaça abordada pelos autores.

Figura 3 – Fluxograma do tratamento da vinhaça com aplicação de coagulante.



Fonte: Do autor (2020).

5.2. Tratamentos de vinhaça utilizando coagulantes naturais

Girardi (2009) desenvolveu um estudo com a finalidade de se aplicar um tratamento físico-químico à vinhaça, empregando-se processos de coagulação/floculação, utilizando diferentes coagulantes naturais para a obtenção de um material concentrado (lodo). Por possuírem vantagens relacionadas à maior biodegradabilidade e à manutenção de propriedades de fertilizantes ao lodo, foram utilizados como coagulantes a quitosana, a moringa e o tanino.

Este trabalho reporta experimentos de coagulação/floculação realizados no equipamento *Jar-Test* simples, Milan – Modelo JT 101/6 de seis provas, com regulador de rotação das hastes misturadoras, em temperatura ambiente aproximada de 25°C. Para se determinar a melhor dosagem de coagulantes para os testes, em ensaios preliminares, utilizou-se amostras de 200mL de vinhaça bruta, tanto em sua forma original, que foi denominada de vinhaça concentrada, quanto diluída, e foi feita a adição de coagulante variando-se a sua concentração. Também foi realizada a caracterização tanto da vinhaça bruta original, quanto da vinhaça bruta diluída.

Nos experimentos de coagulação/floculação realizados no *Jar-Test*, em cada um dos béqueres contendo 200mL de vinhaça, para o tanino, foram aplicadas soluções de 10% (v/v)

obtidas da diluição de suspensões comerciais de tanino Tanfloc[®]. Para a quitosana, nos béqueres contendo 200mL de vinhaça, foram adicionadas variadas dosagens da solução preparada de coagulante natural quitosana (2%Q 1%HCl) de forma sucessiva. E em relação à moringa, a solução utilizada foi de 5% moringa necessariamente preparada e utilizada no dia, para que não houvesse perda as propriedades de coagulação da moringa. Para uma solução de 100mL, pesou-se 5g de semente de moringa sem casca e então triturada no liquidificador com 100mL de água destilada. Em seguida, filtrou-se e utilizou-se somente o filtrado para os testes. Com o agente coagulante quitosana, os testes de coagulação e floculação foram conduzidos com a vinhaça sem corrigir pH. Para a utilização do coagulante moringa, as amostras de vinhaça tiveram o pH corrigido com NaOH, para o valor de aproximadamente 7,0. Para o agente tanino, as amostras de vinhaça foram testadas com o pH original, ou seja, em torno de 4,5 e 5,1.

A partir da adição do coagulante, as amostras foram sujeitas à agitação rápida (100rpm) por um tempo de 1min; após este período, as amostras foram agitadas de forma menos vigorosa (50rpm) por 30min. Após a coagulação/floculação, as amostras permaneceram em repouso por um período de 24h, e então foram analisadas para a obtenção dos parâmetros cor, turbidez, pH, DQO, sólidos totais, alguns macronutrientes e metais. A Tabela 2 apresenta um resumo dos resultados obtidos pela ação de cada tipo de coagulante em comparação com os dados de caracterização da vinhaça bruta tanto concentrada quanto diluída.

Tabela 2 - Valores médios das características físico-químicas das vinhaças concentrada e diluída, antes e após o tratamento de coagulação/floculação com tanino vegetal, quitosana e moringa.

Descrição	Concentrada				Diluída			
	<i>In natura</i>	Clarificada			<i>In natura</i>	Clarificada		
		Tanino	Quitosana	Moringa		Tanino	Quitosana	Moringa
pH	5,1	4,59	4,9	4,66	5,3	4,66	5,92	4,53
DQO (mgO ₂ /L)	70000	41800	38500	45500	15000	11000	9700	11000
Cor (PtCo APHA)	65000	6000	14300	31000	15000	950	1700	3600
Turbidez (FTU)	23000	452	800	4600	4000	49	200	560
Sólidos Tot.(ST)(mg/L)	14500	968	2880	1805	1890	156	1500	232
Cálcio (mg/L)	1000	495	701	754	880	355	495	524
Cobre (mg/L)	2,7	0,1	0,284	0,845	0,8	0	0,204	0,105
Ferro (mg/L)	172	7,6	33	54	93	1,3	27	15
Fósforo (mg P ₂ O ₄ /L)	130	63	67	94	10	1	1	6,9
Magnésio (mg/L)	400	260	273	296	218	117	138	146
Manganês (mg/L)	12	10	11	10	10	4,9	5	4,7
Nitrogênio (mg/L)	420	140	255	240	380	112	180	208

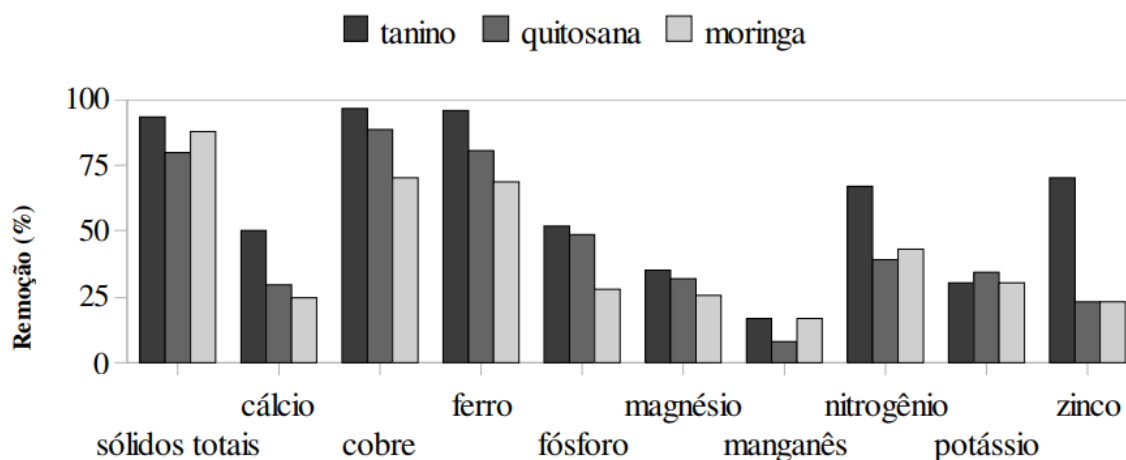
Potássio (mg/L)	3000	2100	1976	2100	2300	1470	1578	1667
Zinco (mg/L)	3	0,9	2,3	2,3	0,6	0,4	0,4	0,5

Fonte: Adaptada de Girardi (2009)

Avaliando-se o processo de coagulação/floculação pelo uso dos três coagulantes naturais para o tratamento da vinhaça, pode-se concluir que o tratamento aplicado pelo uso da quitosana foi o que removeu maior quantidade de matéria orgânica (expressa em DQO), cerca de 45% para a vinhaça concentrada e 36% para a vinhaça diluída. O coagulante natural tanino obteve uma remoção de cor e turbidez muito eficiente. Para a vinhaça concentrada a remoção de cor foi de 91% e para vinhaça diluída 93%. A remoção da turbidez excedeu a cor, tanto na vinhaça concentrada quanto na diluída, a remoção foi de 98%. O tratamento da vinhaça utilizando a moringa como coagulante natural, foi o tratamento que menos gerou lodo, cerca de 4% do volume total. Para cada 1000mL de vinhaça in natura, mais 250mL da dosagem do coagulante, dando um volume total de 1250mL, apenas 50mL foi o lodo úmido gerado, sendo seco, resultando em 6,3g. Os coagulantes naturais removem cerca de 45% da DQO, 93% da cor e até 98% da turbidez.

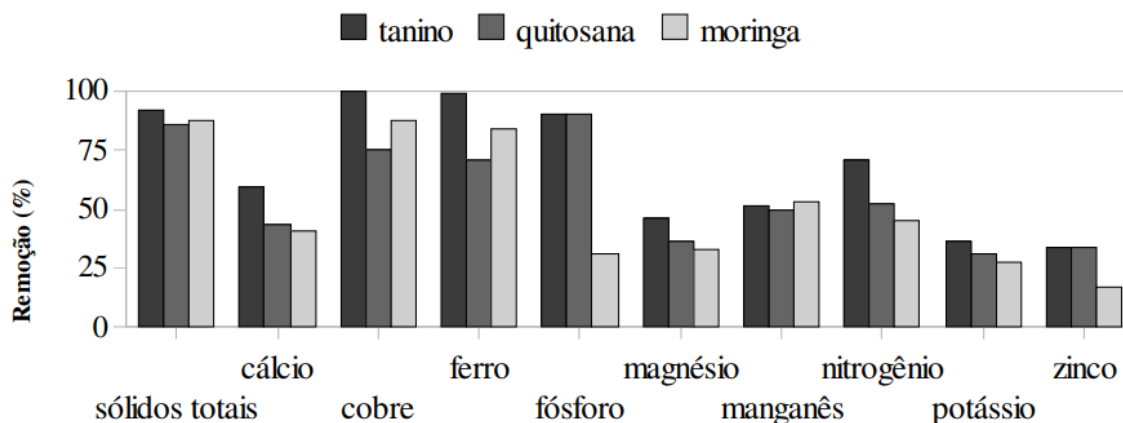
A remoção nos valores de parâmetros físico-químicos, de metais e de nutrientes da vinhaça com relação ao clarificado, utilizando-se os três coagulantes naturais está mostrada na Figura 4 para vinhaça bruta original (dosagem de 250mL/L) e na Figura 5 para a vinhaça bruta diluída (dosagem de 100mL/L).

Figura 4 - Remoção das características físico-químicas no clarificado para cada coagulante na vinhaça original (concentrada).



Fonte: Girardi (2009)

Figura 5 - Remoção das características físico-químicas no clarificado para cada coagulante na vinhaça bruta diluída.



Fonte: Girardi (2009)

Os resultados mostram que independente do coagulante natural utilizado no tratamento da vinhaça, observou-se a remoção de sólidos, macronutrientes e metais. Observou-se que os sólidos apresentaram remoção superior a 75%, a remoção dos metais ferro e cobre foi de aproximadamente 70%, e remoções inferiores a 50% para o cálcio, magnésio, manganês e zinco. Para os compostos relacionados a fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), mais de 50% do nitrogênio e do fósforo foram incorporados no lodo e um teor menor para o potássio, cerca de 30%, permitindo a utilização desta tecnologia para produção de lodo para fertilização de solos e o reuso de águas.

Uma questão que deve ser abordada em relação a este estudo, é o fato de não terem sido consideradas as mesmas condições experimentais para todos os coagulantes. Por exemplo, o estudo da ação dos coagulantes em diferentes valores de pH pode ter levado a resultados dependentes não somente do comportamento destes coagulantes, mas também que tenham sido influenciados pelo próprio pH. Portanto, para fins de comparação, é importante que se analise os resultados obtidos em experimentos feitos em mesma condição.

5.3. Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação / floculação / fotocatalise

Souza (2010) avaliou a concentração da vinhaça por meio da coagulação/floculação, sendo o clarificado tratado por fotocatalise. Também, foi analisada a degradação fotocatalítica da vinhaça in natura e diluída, cuja descrição não será abordada aqui. Os experimentos de

coagulação/floculação foram realizados em equipamento *Jar-Test* simples, Milan – Modelo JT 101/6 de seis provas, com regulador de rotação das hastes misturadoras, em temperatura ambiente. Utilizou-se dois tipos de coagulantes, o tanino vegetal (Tanfloc SG) e o cloreto férrico hexa-hidratado. A partir da adição do coagulante, as amostras foram mantidas sob mistura rápida (100 rpm por 1 min.), seguida de mistura lenta (50 rpm por 30 min.). Posteriormente, as amostras permaneceram em repouso por um período de 24h e então foram analisadas. O sobrenadante foi analisado em termos de DQO, cor, turbidez e sólidos suspensos. Os testes de coagulação/floculação com os 2 coagulantes foram conduzidos com o pH original da vinhaça, ou seja, entre 3,5 e 4,5.

Nos experimentos de coagulação/floculação realizados no *Jar-Test*, utilizaram-se amostras de vinhaça de 1 a 4, as quais foram caracterizadas antes de passarem pelo tratamento. Com o agente coagulante tanino, os testes de coagulação/floculação foram conduzidos aplicando-se, para 600mL de vinhaça, 150mL de solução do coagulante tanino vegetal 10% (v/v) obtido da diluição da suspensão comercial Tanfloc® SG. Quanto ao coagulante FeCl₃.6H₂O, a adição foi feita diretamente nas amostras de vinhaça sem nenhuma diluição, evitando-se assim um aumento do volume de efluente a ser degradado. Foram testadas diferentes concentrações deste coagulante: 3,0; 6,0; 9,0; e 12,0 gramas para 1000mL de vinhaça.

A determinação de cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos foram feitos pelos métodos estabelecidos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), sendo os resultados com unidades, PtCo-APHA, FTU, mgO₂.L⁻¹ e mg.L⁻¹, respectivamente. As análises foram realizadas no espectrofotômetro Hach DR/2010, com os seguintes comprimentos de onda: Cor em 455nm, turbidez em 860nm e DQO em 600nm. O pH das amostras foi monitorado utilizando-se pHmetro digital Digimed.

A Tabela 3 mostra os resultados da redução de parâmetros após o tratamento com o tanino vegetal.

Tabela 3 – Parâmetros da vinhaça após tratamento com tanino vegetal.

Amostra	Cor (455 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
Vinhaça 1 <i>in natura</i>	85%	97%	45%
Vinhaça 2 <i>in natura</i>	84%	90%	40%
Vinhaça 3 <i>in natura</i>	87%	93%	41%
Vinhaça 4 <i>in natura</i>	80%	90%	45%

Fonte: Souza (2010)

Neste trabalho, o tanino mostrou-se eficaz na redução da DQO, da turbidez e da cor do efluente. As características físico-químicas da vinhaça 2 pré-clarificada com tanino vegetal no processo de coagulação/floculação encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores médios das características físico-químicas da vinhaça 2, antes e após o pré-tratamento por coagulação/floculação com tanino vegetal.

Descrição	<i>In</i>	
	<i>natura</i>	Clarificada
pH	4,74	4,7
DQO (mgO ₂ /L)	51540	31060
Cor (PtCo APHA)	24600	3900
Turbidez (FTU)	3095	316
Sólidos Tot.(ST)(mg/L)	12500	968
Cálcio (mg/L)	1000	475
Cobre (mg/L)	2,7	0,1
Ferro (mg/L)	172	6,8
Fósforo (mg P ₂ O ₄ /L)	130	56
Magnésio (mg/L)	400	210
Manganês (mg/L)	12	8
Nitrogênio (mg/L)	420	120
Potássio (mg/L)	3000	2000
Zinco (mg/L)	3	0,8

Fonte: Souza (2010)

A geração de lodo no pré-tratamento de coagulação/floculação empregando o coagulante natural Tanfloc[®] SG, utilizando 1000 mL de vinhaça, foi de aproximadamente 300 mL. Verificou-se a ocorrência de remoção considerável de sólidos suspensos e carga orgânica.

A eficiência da coagulação/floculação empregando-se cloreto férrico hexahidratado foi estudada para a vinhaça 4, em diferentes concentrações. Na Tabela 5, estão apresentados os resultados utilizando diferentes concentrações do coagulante FeCl₃.6H₂O.

Tabela 5 - Resultados da coagulação/floculação da vinhaça com o FeCl₃.6H₂O.

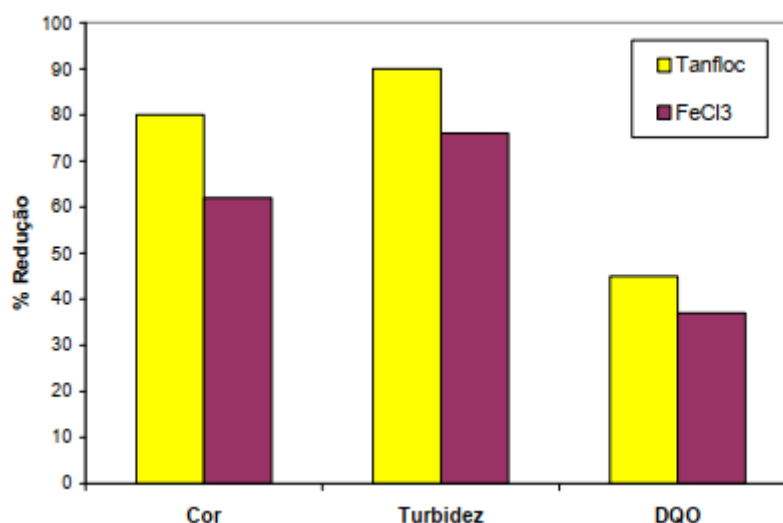
Concentração (g L ⁻¹)	Cor (455 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
3	62%	76%	37%
6	51%	76%	20%
9	23%	78%	14%
12	10%	78%	19%

Fonte: Souza (2010)

Verifica-se que, utilizando uma concentração de apenas 3 g.L⁻¹ obtém-se uma boa redução dos parâmetros analisados quando comparados com concentrações superiores, ou seja, cerca de 60 % da cor, 76 % da turbidez e cerca de 40 % da DQO foram reduzidos, valor este semelhante ao encontrado para o pré-tratamento com tanino. Para as concentrações mais altas, nota-se que as amostras passam a adquirir uma tonalidade mais escura decorrente da cor do sal de ferro adicionado que passa a interferir nos resultados, pois nos testes utilizados a quantificação final ocorre por uma leitura de cor. Isso pode explicar a redução dos parâmetros medidos, no entanto com a concentração de 3 g.L⁻¹ já se alcança valores comparáveis com os obtidos nos experimentos com o coagulante Tanfloc[®].

Na coagulação com Tanfloc[®] foram adicionados 150 mL de solução coagulante em 600 mL de vinhaça, gerando 200 mL de lodo e um volume final de solução pré-clarificada de 550 mL, uma redução de 8,3 % do volume original da vinhaça. Já na coagulação com cloreto férrico, o mesmo foi acrescentado em pó, sem aumento efetivo de volume, neste caso houve uma redução de 25% (foram gerados 250 mL de lodo por 1000 mL de vinhaça). A Figura 6 compara a eficiência dos diferentes tipos de coagulantes utilizados, em termos de porcentagens de redução de cor, turbidez e DQO. Nota-se uma pequena diferença entre os dois coagulantes.

Figura 6 - Eficiência dos coagulantes após testes de coagulação/floculação utilizando a vinhaça 4.



Fonte: Souza (2010).

Os resultados mostraram que o coagulante natural removeu cerca de 50% da DQO, 85% da cor e até 97% da turbidez, mostrando-se mais eficiente se comparado ao FeCl₃.6H₂O. Porém,

essa diferença é pequena e, em termos gerais, a coagulação com cloreto férrico leva a uma redução de volume de cerca de 25%, portanto mais adequado ao uso em destilarias devido ao grande volume de vinhaça.

Neste trabalho, também não foram utilizadas as mesmas condições experimentais para a análise de comportamento de ambos os coagulantes analisados, como o volume de vinhaça utilizado em cada teste. Para fins de comparação, seria importante realizar os experimentos com iguais condições.

5.4. Tratamento físico-químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio

Sapla (2012) investigou a influência de um biopolímero experimental à base de cálcio, em desenvolvimento por uma empresa americana, no tratamento físico-químico da vinhaça, investigando-se a remoção de carga orgânica e a concentração de compostos fertilizantes no lodo. Este composto de cálcio consiste em um produto de base natural, obtido pela reação enzimática entre um polissacarídeo extraído de algas e óxido de cálcio. É um polissacarídeo que, em função das características de sua cadeia, pode apresentar propriedade de anfótero (substância capaz de reagir com comportamento ácido ou básico), não sendo um catiônico real mesmo devido à presença do cálcio. Ele funciona independente do meio iônico, tornando com isso um produto versátil aos encontrados no mercado mesmo de base natural. Foram realizados ensaios com outros coagulantes convencionais também, especificamente o sulfato ferroso, o cloreto férrico e o hidróxido de cálcio. Os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados em escala laboratorial, sendo os primeiros realizados em dois tipos de equipamentos *Jar Test*, um deles foi o da Tecnal Milan, modelo JT 102/6, e o outro foi o da Nova Ética, modelo 218LD8. Cada *Jar Test* consistia basicamente de seis cubas quadradas de acrílico transparente com volume de até 2 litros, com regulador de velocidade de rotação de hastes, hastes reguláveis para altura desejável e dosador simultâneo dos reagentes. Os ensaios foram divididos em três etapas posteriores à etapa preliminar.

A etapa preliminar, cujos ensaios foram realizados para se determinar o intervalo de concentrações de polímero natural que seriam utilizados na pesquisa. As amostras foram sujeitas à agitação rápida com velocidade de mistura de 400 rpm durante um minuto e à agitação lenta de 80 rpm por 20 minutos. Posteriormente, as amostras permaneceram em repouso por 2 horas e então foram analisadas. As dosagens de polímero testadas variaram entre 0,1 a 18 gramas por litro de vinhaça. Para estas amostras foram realizadas análises de DQO, turbidez e pH. Nesta etapa foi utilizado o *Jar Test* Nova Ética, que permite um melhor controle de

velocidade de rotação, além de velocidades superiores em relação ao outro equipamento. O volume de vinhaça utilizado nesta etapa foi de dois litros por cuba.

Na primeira etapa do procedimento experimental, foram variados os intervalos de tempo de coagulação e floculação, os gradientes de velocidade e as dosagens do polímero natural com a utilização do *Jar-Test* Nova Ética. As escolhas das concentrações do polímero natural, adequadas para os estudos posteriores, foram feitas em função da remoção de DQO e da concentração de dosagem. A partir deste ponto, foram realizados ensaios variando os tempos de mistura rápida e velocidades de rotação, além de realizar ou não a mistura lenta após a etapa de coagulação (mistura rápida), a fim de verificar se estes parâmetros poderiam otimizar o processo de tratamento. As velocidades de rotação para mistura rápida foram variadas em 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm e 500 rpm, por intervalos de tempo de 30 segundos, 1 minuto e 5 minutos. Para os ensaios em que foram realizados mistura lenta, esta foi fixada com velocidade de 80 rpm por um período de 20 minutos. Foram, também, realizados ensaios em que se ajustou o pH das amostras para 6,0 e 7,0 antes da aplicação do biopolímero. Em todos os ensaios, o tempo de sedimentação foi de duas horas, e realizadas análises de DQO, turbidez e pH do sobrenadante e medido o volume de lodo gerado. O volume de vinhaça utilizado nesta etapa foi de dois litros por cuba.

Na segunda etapa, foram realizados ensaios com os outros coagulantes: hidróxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico. Os ensaios com o cloreto férrico (2FeCl_3) e o sulfato férrico [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] foram realizados nas seguintes condições: velocidade de mistura rápida de 200rpm por um período de tempo de 30 segundos e velocidade de mistura lenta de 80 rpm por um período de 20 minutos. Foram testadas dosagens de sulfato férrico e cloreto férrico no intervalo entre 0,1 a 10 gramas por litro de vinhaça. Já os ensaios com hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] foram realizados com apenas velocidade de mistura rápida de 200 rpm variando os períodos de tempo em 1, 5 e 10 minutos, isto porque na mistura lenta verificou-se o depósito de sedimentos no fundo durante a agitação. Foram testadas dosagens de hidróxido de cálcio no intervalo entre 1 a 20 gramas por litro de vinhaça. Em todos os ensaios desta etapa o tempo de sedimentação foi de duas horas, e após este período foram realizadas as coletas dos sobrenadantes e realizadas as análises de DQO, turbidez e pH e medido o volume de lodo gerado. O volume de vinhaça utilizado nesta etapa foi de um litro por cuba, e o *Jar Test* utilizado foi o da marca Tecnal Milan.

Na última etapa, após a obtenção dos melhores resultados, levando-se em consideração a remoção de carga orgânica, volume de lodo produzido e dosagem de coagulante, do tratamento físico químico da vinhaça com os coagulantes usados (polímero natural, hidróxido

de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico), foram realizados novos ensaios. E por fim, realizou-se as seguintes análises: pH; demanda química de oxigênio(DQO);sólidos totais(ST), sólidos totais dissolvidos (STV), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos totais fixos (STF), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF); sulfato; fósforo total, metais (potássio, sódio, lítio, cálcio, magnésio, zinco, chumbo, cromo total, cádmio, níquel, manganês, ferro total e cobre); cloreto; e nitrogênio total Kjeldahl (NTK).O volume de vinhaça e o *Jar Test* utilizado nesta etapa foram os mesmos utilizados na 2ª etapa. Na Tabela 6, são apresentadas as eficiências de remoção para cada parâmetro citado acima.

Tabela 6 – Resultados obtidos para tratamento físico-químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e hidróxido de cálcio.

Parâmetros	Unidade	Vinhaça Bruta	Biopolímero			Cloreto Férrico	Sulfato férrico	Hidróxido de cálcio
			12g/L	14g/L	16g/L			
pH	-	4,6	11,3	12,2	12,4	4,2	4,3	12,5
Turbidez	NTU	6850	1465	1050	630	1290	970	1350
DQO	g/L O ₂	40,7	32,6	30,9	29,5	31,8	32,3	32,6
NTK	mg N .L ⁻¹	853	731	767	706	853	853	855
Fósforo	mg PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹	147	98	84	76	91	88	97
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	1865	1821	1629	1518	1570	3404	1697
Cloreto	mg Cl .L ⁻¹	2620	2464	2292	2285	3724	2253	2214
Lodo	%	-	17,2	29,3	35,2	38,5	36,2	18,3
Metais								
Cádmio	mg Cd .L ⁻¹	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04
Cálcio	mg Ca .L ⁻¹	1144	7350	7800	8310	810	840	5410
Chumbo	mg Pb .L ⁻¹	0,45	0,38	0,4	0,45	0,45	0,44	0,42
Cobre	mg Cu .L ⁻¹	0,59	0,24	0,19	0,17	0,27	0,22	0,38
Cromo total	mg Cr .L ⁻¹	0,11	0,04	0,02	0,01	0,1	0,1	0,1
Ferro total	mg Fe .L ⁻¹	18	10	8	6	886	708	12
Lítio	mg Li .L ⁻¹	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Magnésio	mg Mg .L ⁻¹	312	121	86	56	150	156	236
Manganês	mg Mn .L ⁻¹	5,5	1,7	1,2	0,8	1,8	1,6	2,8
Níquel	mg Ni .L ⁻¹	0,12	0,07	0,09	0,09	0,1	0,11	0,1
Potássio	mg K .L ⁻¹	4680	4720	4650	4685	4675	4715	4655
Sódio	mg Na .L ⁻¹	1079	45	43	41	40	39	38
Zinco	mg Zn .L ⁻¹	0,3	0,19	0,11	0,07	0,24	0,22	0,23
Sólidos								

ST	g/L	39,5	40,4	39,8	39,3	34,6	34,1	42,7
SDT	g/L	31,7	37,3	37,4	37,2	32	31,6	37,8
SVT	g/L	25,3	20	19,5	18,6	19,4	19,1	21,2
SFT	g/L	14,2	20,4	20,3	20,7	15,2	15	21,6
SST	g/L	7,8	3,2	2,4	2,1	2,6	2,6	4,9
SSV	g/L	6,5	0,8	0,6	0,7	0,5	0,6	1,4
SSF	g/L	1,3	2,4	1,8	1,4	2,1	2	3,6

Fonte: Souza (2010)

Os resultados mostram que para remoção da DQO o biopolímero experimental foi o mais eficiente para a dosagem de 16g/L. Todavia, os coagulantes cloreto férrico e sulfato férrico obtiveram eficiências de remoção próximas às obtidas pelo biopolímero e com dosagens inferiores, 4,5g/L e 4,0 g/L, respectivamente. O biopolímero experimental com dosagem de 16g/L foi o mais eficiente em vários parâmetros, tais como: DQO (28%), Turbidez (91%), NTK (17%), fósforo (48%), sulfato (19%), cobre (71%), manganês (85%), cromo total (91%), ferro total (67%), magnésio (82%), zinco (77%), SST (73%) e SVT (26%).

Quanto aos sólidos, pode-se observar que há aumento de sólidos totais nas amostras tratadas com biopolímero e hidróxido de cálcio, possivelmente, devido à grande quantidade que foi aplicada destes coagulantes. Nas amostras em que foi aplicado o biopolímero, houve aumento de sólidos totais no sobrenadante em 2,3% e 0,8% para as dosagens de 12 e 14g/L, respectivamente, e redução baixa pra dosagem de 16g/L, na ordem de 1%. Da mesma forma, a amostra tratada com óxido de cálcio apresentou aumento de sólidos totais de 8,2% no sobrenadante. Os coagulantes cloreto férrico e sulfato férrico apresentaram as melhores eficiências para remoção de sólidos totais, 12,4% e 13,6% respectivamente. Nota-se que em todas as amostras houve redução dos sólidos suspensos, sendo que destes, os voláteis apresentaram redução e os fixos, aumento.

Observa-se que as amostras tratadas com cloreto férrico apresentaram aumento na concentração de cloretos, e as tratadas com sulfato férrico apresentaram aumento na concentração de sulfatos, o que já era esperado para ambos os casos. Dentre os metais que apresentam maior concentração na vinhaça bruta, verifica-se que o metal sódio é o mais removido, superiores a 90% para todos os coagulantes. Em relação ao cálcio, notou-se que as amostras tratadas com biopolímero e hidróxido de cálcio apresentaram aumento elevado da concentração de cálcio, o que também já era esperado. Quanto ao ferro total, a aplicação de cloreto férrico e sulfato férrico elevaram suas concentrações nas amostras.

Especificamente para os compostos relacionados à fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), observa-se que houve remoção de nitrogênio apenas para as amostras tratadas com biopolímero (10% a 18%), o fósforo foi removido com todos os coagulantes com porcentagens variando de 33% a 49% e o potássio, praticamente, não apresentou remoção para nenhum coagulante utilizado. Em relação ao NTK, vale ressaltar que a redução deste parâmetro no sobrenadante pode significar que não houve uma concentração do nitrogênio no lodo, já que o pH, com a aplicação de biopolímero, atingiu valores para que ocorresse o processo de *air stripping*.

5.5. Adequação da vinhaça de cana-de-açúcar para reuso agrícola: avaliação de diferentes tecnologias de tratamento e potenciais impactos ambientais

Já no trabalho desenvolvido por Rodrigues (2016), buscou-se ajustar os melhores parâmetros de coagulação, mistura rápida, floculação e sedimentação para vinhaça anaerobicamente tratada e, dessa forma, verificar se o efluente final admite reuso, com ênfase na aplicação agrícola. Para a realização dos ensaios, utilizou-se o equipamento do tipo *Jar Test*, o qual possuía paletas giratórias com ajuste de rotação com mostrador digital, capazes de imprimir gradientes de velocidade entre de até 120.000 rpm. Os coagulantes testados foram as soluções de amido 2% (m/v) e cloreto férrico 40%, sendo que as faixas das dosagens de coagulante testadas foram, respectivamente, 1 a 120 mg.L⁻¹ e 1 a 25 g.L⁻¹. Para os ensaios realizados utilizando-se amido como coagulante, os parâmetros otimizados foram: gradiente de 500 rpm e tempo de mistura rápida igual a 10 s, gradiente de 50 rpm e tempo de 30 min na floculação e tempo de sedimentação de 20 minutos. Já nos ensaios com o cloreto férrico como coagulante, em cada ensaio se utilizou condições operacionais diferentes. Aqui, foram considerados os parâmetros otimizados do nono experimento: dosagem de solução de cloreto férrico 40% (1,6 g.L⁻¹), gradiente de 325 rpm e tempo de mistura rápida igual a 10 s, gradiente de 65 rpm e tempo de 20 min na floculação e tempo de sedimentação de 20 minutos. Isso porque no nono experimento foram considerados os parâmetros médios e ajustados em relação aos experimentos anteriores. E nos ensaios posteriores a este, foram avaliadas condições não interessantes a este trabalho, como as análises de vinhaças bruta, acidificada e metanizada, cujos resultados não foram abordados aqui. Os ensaios denominados EA₁₋₃ são referentes aos ensaios em que foi utilizado o amido como coagulante; os ensaios ECF₁₋₁₀ e ECF₁₁₋₁₃ são referentes aos ensaios com o coagulante cloreto férrico, e são designados de forma separada por terem sido realizados 10 testes em um laboratório, e os outros 3 testes em outro laboratório.

As amostras iniciais e finais dos ensaios em *Jar-Test* foram analisadas a partir de alguns parâmetros físico-químicos, buscando-se avaliar o desempenho dos processos de coagulação e floculação aplicados no efluente do reator anaeróbio. Os seguintes parâmetros foram analisados: pH, cor, turbidez e DQO, de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2012).

Os ensaios utilizando-se solução de amido como coagulante resultaram em eficiências de remoção consideravelmente instáveis. A Tabela 7 mostra estes resultados para cada parâmetro analisado referentes aos primeiros ensaios.

Tabela 7 – Eficiência de remoção dos parâmetros nos ensaios 1 e 2.

Parâmetros	Ensaio	Dosagem da solução de amido (mg.L ⁻¹)					
		1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
DQO	EA ₁	72,80	61,40	68,70	27,70	0,00	20,50
	EA ₂	0,00	26,40	7,90	96,60	34,10	79,50
Cor	EA ₁	30,00	25,00	25,00	30,00	22,50	10,00
	EA ₂	46,50	44,40	46,50	43,40	44,40	45,40
Turbidez	EA ₁	0,00	0,00	0,00	13,70	0,00	0,00
	EA ₂	19,40	21,20	14,70	0,00	0,00	10,60

Fonte: Adaptada de Rodrigues (2016).

Conforme observado na Tabela 7, para as dosagens de coagulante de 1,0 mg.L⁻¹ e 4,0 mg.L⁻¹, as eficiências de remoção de DQO variaram entre 0 – 72,8% e 27,7% e 96,6%, respectivamente. O mesmo padrão instável pode ser observado para as outras dosagens de coagulante. Somente as eficiências de remoção de cor resultaram em valores semelhantes, porém, pouco satisfatórios, assim como as eficiências de remoção de turbidez.

No EA₃, em que foram testadas dosagens de coagulante na faixa de 20-120 mg.L⁻¹, as remoções máximas de DQO e turbidez foram de 47,1 e 22,9 respectivamente. Porém, não observou-se remoção de cor. A baixa eficiência obtida no processo de coagulação utilizando-se solução de amido pode estar associada ao caráter não iônico do polímero testado, já que o mecanismo de pontes entre as partículas pode ter sido incapaz de desestabilizar as partículas coloidais presentes nas amostras de vinhaça. A ineficiência deste processo também pode estar relacionada à aplicação de velocidades de mistura insuficientes, visto que esta condição tende a impedir o contato entre as cadeias de polímero e as partículas coloidais.

Utilizando-se cloreto férrico como coagulante, obteve-se eficiências médias de cor, turbidez e DQO de 81,5; 87,2 e 42,7 respectivamente. A utilização de baixas concentrações deste coagulante não foi suficiente para desestabilizar as partículas presentes no efluente, não sendo efetivas para o seu tratamento. Já o seu excesso, possibilita a estabilização elétrica (repolimerização) das melanoidinas, resultando na elevação do parâmetro de cor. Observa-se que, as melhores eficiências de remoção ocorrem com a utilização da dosagem de 1,6 g.L⁻¹ de cloreto férrico, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Faixas de eficiência de remoção dos parâmetros de DQO, cor e turbidez obtidas nos ensaios EFC₁₋₉.

Parâmetros	Ensaio								
	EFC ₁	EFC ₂	EFC ₃	EFC ₄	EFC ₅	EFC ₆	EFC ₇	EFC ₈	EFC ₉
DQO	12.3-36.9	0-59.5	30.2-40.7	12.9-32.6	1.8-46.0	14.9-43.3	38.4-41.7	32.0-53.3	64.6 ± 2.5
Cor	0-79.0	0-78.4	14.6-95.1	36.1-80.7	65.9-72.0	63.3-78.9	78.8-82.4	64.7-80.9	51.2 ± 3.4
Turbidez	0-83.7	0-90.3	29.3-96.5	0-85.8	79.2-84.4	67.7-78.2	89.0-94.6	65.0-90.3	70.3 ± 3.6

Fonte: Adaptada de Rodrigues (2016).

Ainda analisando-se a Tabela 8, nota-se que as eficiências de remoção dos parâmetros analisados param de aumentar após 20 minutos de tempo de sedimentação. As eficiências de remoção de cor e turbidez também não são muito afetadas com a variação do tempo de floculação, no entanto, as eficiências de remoção de DQO atingem seus valores máximos com tempo de floculação igual a 20 minutos. Com relação ao gradiente de floculação, sua variação tampouco ocasionou efeitos significativos para a remoção de cor e turbidez da vinhaça, porém, no valor de 65 rpm, observa-se a melhor eficiência para remoção de DQO. É importante ressaltar que a característica (composição físico-química) da vinhaça a ser tratada é fator determinante para o ajuste da quantidade de coagulante utilizado e, conseqüentemente, para a obtenção de valores ótimos de eficiências de remoção.

Diante do exposto, observa-se que os tratamentos físico-químicos aplicando-se os processos de coagulação-floculação descritos acima foram, de modo geral, promissores para a obtenção de um fluido reutilizável. Observou-se que com a escolha correta do tipo e dosagem do coagulante, e das melhores condições operacionais do equipamento para o tratamento, é possível obter um material com caráter menos agressivo ao meio ambiente.

6. CONCLUSÃO

Do ponto de vista ambiental, o tratamento da vinhaça se mostra como uma alternativa viável e interessante diante dos impactos que seu manejo e disposição podem causar na ausência deste processo. Além disso, a adequação da vinhaça permite que seu caráter poluidor seja reduzido e que os nutrientes presentes neste efluentes sejam reaproveitados. Os tratamentos físico-químicos, especificamente aqueles que apresentam etapas de coagulação/floculação, têm sido explorados e apresentam resultados eficientes em função do tipo de coagulantes aplicados, das condições operacionais e da metodologia empregada em cada procedimento.

Através da exploração dos trabalhos envolvendo a coagulação/floculação em tratamentos físico-químicos da vinhaça, conclui-se que se pode obter resultados eficientes, aplicando-se um tratamento com:

1. Quitosana; dos coagulantes testados no experimento, foi o que removeu maior quantidade de matéria orgânica (expressa em DQO), cerca de 45% para a vinhaça concentrada e 36% para a vinhaça diluída.
2. Tanino vegetal; apresentou uma remoção de cor e turbidez muito eficiente. Para a vinhaça concentrada a remoção de cor foi de 91% e para vinhaça diluída 93%. A remoção da turbidez excedeu a cor, tanto na vinhaça concentrada quanto na diluída, a remoção foi de 98%.
3. Moringa; foi o tratamento que menos gerou lodo, cerca de 4% do volume total. Para cada 1000mL de vinhaça *in natura*, mais 250mL da dosagem do coagulante, dando um volume total de 1250mL, apenas 50mL foi o lodo úmido gerado, sendo seco, resultando em 6,3g.
4. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; no entanto, vale ressaltar que sua eficiência não é tão significativa quanto a dos outros coagulantes, tanto que ao comparar os resultados de remoção de DQO, cor e turbidez com o tanino, este apresenta resultados melhores.
5. Biopolímero a base de cálcio; a remoção de turbidez atingiu valores elevados, próximos a 90%. Para os compostos relacionados à fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), obteve-se as melhores eficiências de remoção de fósforo (48,3%) e de NTK (17,2%) em relação aos demais coagulantes, porém não apresentou remoção de potássio. No entanto, na remoção de DQO, os resultados limitaram-se a valores de 10% a 35% de remoção de DQO.
6. Solução de amido; os resultados obtidos mostraram a ineficiência deste coagulante para a vinhaça.

7. SUGESTÕES

- Avaliar a eficiência de diferentes tipos de coagulantes, sendo eles naturais ou não-naturais.
- Avaliar a eficiência de tratamento da vinhaça aplicando-se outras etapas associadas à coagulação/floculação, como um processo eletroquímico e a fotocatalise.
- Recomenda-se o estudo da ação dos coagulantes efetuando-se a ampliação de escala do equipamento, visando-se verificar se o comportamento das variáveis e da redução de parâmetros não é alterado nessas circunstâncias.
- Estudar a viabilidade econômica para utilização industrial destes tratamentos.

8. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000f837cz5r0z8kfsx007poik77p5zs9.html>>. Acesso em 06 de julho de 2020.

ALCARDE, A. R. Extração. Disponível em: <http://www.agencia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_103_22122006154841.html>. Acesso em 08 de julho de 2020.

ALCARDE, A. R. Tratamento do caldo. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canade-acucar/arvore/CONTAG01_104_22122006154841.html> Acesso em: 08 de julho de 2020.

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

ANSANELLI, S. L. M.; SENNA, P. P.; RIBEIRO, G.; CAMPOS, D. A. C. Sistemas de inovação ambiental em países em desenvolvimento: uma discussão a partir do desenvolvimento do etanol de segunda geração no Brasil. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Economia Política. UFABC – São Bernardo do Campo, junho de 2016.b

ANTERO, Romário Victor Pacheco; DA SILVA, Damiana Beatriz; DO VALE, Ailton Teixeira. Balanço energético da produção de etanol a partir da cana-de açúcar e aspectos da produção brasileira atual. Journal of Biotechnology and Biodiversity, v. 7, n. 3, p. 399-412, 2019.

BERTONCINI, Edna Ivani. Tratamento de efluentes e reuso da água no meio agrícola. Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária, v. 1, n. 1, p. 152-169, 2008.

BRASIL. Atividades e operações insalubres. Ministério do Trabalho. Gabinete do Ministro. Portaria n.º 3751, de 23 de novembro de 1990. Norma Regulamentadora 15. D.O.U. 26 de novembro 1990.

CAMHI, J. D., Tratamento do vinhoto, subproduto da destilação de álcool, Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, v.94, n 1, pp 18-23, 1979.

CARVALHO, Leidiane Coelho et al. Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, v. 9, n. 16, p. 530-543, 2013.

CASTRO, Bárbara Alves Araújo. Análise do setor sucroenergético do Triângulo Mineiro. SEBRAE Minas, 2018.

CHAUDHARI, S.; BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G. K. Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating Moringa oleifera seed coagulant. Journal of Hazardous Materials 142 pp 477-482; 2007.

CHIEPPE JÚNIOR, João Baptista. Tecnologia e Fabricação do Alcool. Inhumas: E-tec Brasil, 2012. 74 p. Disponível em: <http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifgo/tecnico_acucar_alcool/tecnologia_fabricacao_alcool.pdf>. Acesso em 08 de julho de 2020.

COMITÊ PCJ COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ 1993-2003. In: BELMONTE, W.; CASTANHO, A. (Eds.). Água. São Paulo: Foco, 2003. 135p.

CONSECANA-SP. Manual de Instruções. Disponível em: http://www.oricana.com.br/novosite/manual_consecana.pdf. Acesso em: 08 de julho de 2020.

DE ALBUQUERQUE, Bruno Pinto. As relações entre o homem e a natureza e a crise sócio-ambiental. 2007.

ELIA NETO, A. Captação e Uso de Água no Processamento da Cana-de-Açúcar, in: MACEDO, I. C. et al. A Energia da Cana-de-Açúcar: Doze estudos sobre a Agroindústria da Cana-de-Açúcar no Brasil e a sua Sustentabilidade. UNICA, 2005.

ELIA NETO, A. Painel 2: Experiências e Inovações na Gestão da Água – Cases e Perspectivas. Disponível em: <https://www.ciespcampinas.org.br/_libs/dwns/19380.pdf>. Acesso em: 11/08/2020.

FERREIRA, K.C. Caracterização estrutural do setor sucroalcooleiro goiano pós-desregulamentação. Goiânia, 2006. 107 f. Dissertações de mestrado – Programa de pós-graduação em Agronegócio, Universidade Federal de Goiás.

FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. Anaerobic digestion of stillage to produce bioenergy in the sugarcane-to-ethanol industry. Environ. Technol. 35, 333-339. 2014.

GIRARDI, Franciéle. Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais. 2009.

GOMES, Luis Fernando Souza et al. Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná. 2005.

GONÇALVES, Karoline Yoshiko et al. Processo produtivo do etanol hidratado a partir da cana de açúcar. Anais do IX EEPa, Encontro de Engenharia de Produção agroindustrial, 2015.

JUWARKAR, A.; DUTTA, S.A. Impact of distillery effluent application to land on soil microflora. Environmental Monitoring and Assessment 15: 201-210. 1990.

KAPARAJU, P.; SERRANO, M.; ANGELIDAKI, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor, Applied Energy, v. 87, p. 3779-3783. 2010.

KOHLHEPP, Gerd. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. Estudos avançados, v. 24, n. 68, p. 223-253, 2010.

LAMONICA, H. M. Potencial de geração de excedentes de energia elétrica com o biogás produzido a partir da biodigestão da vinhaça na indústria sucroalcooleira brasileira. In: 6º Encontro de Energia no Meio Rural e Geração Distribuída. 2006.

LEAL, M. R. L. V. Evolução tecnológica do processamento da cana-de-açúcar para etanol e energia elétrica. Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade. CORTEZ, LAB (Coordenador). São Paulo: Blucher, p. 561-575, 2010.

LETTINGA, G.; HOBMA, S.W.; HULSHOFF POL, L. W.; DE ZEEUW, W.; DE JONG, P.; GRIN, P. C.; ROERSMA, R.E.; HOBMA, S.W. High-rate anaerobic waste-water treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. *Biotechnol. and Gen. Engg. Rev.*, 2, 253-283. 1984.

LIMA, Urgel de Almeida; AQUARONE, Eugênio; BORZANI, Walter. *Biotecnologia: Tecnologia das Fermentações*. São Paulo: Edgard Blucher, p. 285, 1975.

LORENZI, Bruno Rossi; ANDRADE, Thales Haddad Novaes de. O ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO NO BRASIL: POLÍTICAS E REDES SOCIOTÉCNICAS. *Revista Brasileira de Ciências Sociais*, v. 34, n. 100, 2019.

LUDOVICE, M.T. Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Campinas, SP, 1996.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V. et al. (Org.). *Atualização em produção de cana-de-açúcar*. Piracicaba: CP 2, 2006. p. 369-375.

METCALF & EDDY, Inc; *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

MEZAROBA, S.; MENEGUETTI, C. C.; GROFF, A. M. Processos de produção do açúcar de cana e os possíveis reaproveitamentos dos subprodutos e resíduos resultantes do sistema. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 4, 2010. Campo Mourão/PR. Anais. Campo Mourão: 2010.

MILANEZ, A. Y. et al. De promessa a realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria da cana-de-açúcar: uma avaliação do potencial competitivo e sugestões de política pública. *BNDES Setorial*, 41. Rio de Janeiro: BNDES, março de 2015.

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.

NOVA CANA. Conab divulga levantamento final da safra de cana-de-açúcar 2019/20. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/safra/conab-divulga-levantamento-final-safra-cana-de-acucar-2019-20-230420>>. Acesso em 06 de julho de 2020.

OLIVEIRA, Lucas Mendes; SERRA, Juan Carlos Valdés; OLIVEIRA, Karine Beraldo Magalhães. Balanços energéticos da produção de etanol para diferentes matérias primas. *Geoambiente On-line*, n. 22, 2014.

PAMPLONA, Confúcio. Proálcool: impacto em termos técnico-econômicos e sociais do programa no Brasil. SOPRAL, 1984.

PATHAK, H.; JOSHI, H.C.; CHAUDHARY, A.; CHAUDHARY, R. KAIRA, N.; DWIWEDI, M.K. Soil amendment with distillery effluent for wheat and rice cultivation. *Water, Air and Soil Pollution* 113: 133-140. 1999.

PAULINO, JO.F.T. Produção de açúcar. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/Producao-de-Acucar-materialdeapoio.pdf>>. Acesso em: 08 de julho de 2020.

PAYNE, J.H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana; tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Nobel S.A., 1989.

PEREIRA, Marcelo Castro; ALQUINI, Fernanda; GÜNTHER, Wanda MR. FERTIRRIGAÇÃO COM VINHAÇA, ASPECTOS TÉCNICOS, AMBIENTAIS E NORMATIVOS. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, v. 18, 2009.

PRADA, S. M., GUEKEZIAN, M. e SUAREZ-IHA, M. E. V., Metodologia Analítica Para a Determinação de Sulfato em Vinhoto. *Química Nova*, vol.21, nº 3, p.249-252, maio/jun.1998.

RAMANA, S.; BISWAS, A.K.; KUNDU, S.; SAHA, J.K.; YADAVA, R.B.R. Effect of distillery effluent on seed germination in some vegetable crops. *Bioresour. Technol.* 82, 273-275, 2002.

RODRIGUES, Altair et al. Estimativa do potencial de geração de energia elétrica a partir da vinhaça. *Acta Iguazu*, v. 1, n. 2, p. 80-93, 2012.

RODRIGUES, Isabella Junqueira. Adequação da vinhaça de cana-de-açúcar para reuso agrícola: avaliação de diferentes tecnologias de tratamento e potenciais impactos ambientais. 2016.

RODRIGUES, Nadir; GARCEZ, Bruno (Ed.). Estudo mostra como usinas de cana podem reduzir consumo de água. 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2482285/estudo-mostracom-usinas-de-cana-podem-reduzir-consumo-de-agua>>. Acesso em: 08 de julho de 2020.

SANTANA, V. S.; MACHADO, N. R. C. F. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. *Catalysis Today* 133–135 pp 606–610, 2008.

SAPLA, R. B. de (2012). Tratamento físico-químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brasil.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. *J. Environ. Manage.* 86, 481-497. 2008.

SCHELP, D. A cegueira das civilizações. *Veja*, v. 38, n. 36, p. 102-108, 2005.

SCHMIDELL, Willibaldo et al. *Biotecnologia industrial-vol. 2: engenharia bioquímica*. Editora Blucher, 2001.

SELMAS Cubas. Coagulação. Disponível em: <https://docs.ufpr.br/~rtkishi.dhs/TH028/TH028_10_3_Tratamento_Coagulacao.pdf>. Acesso em 10 de julho de 2020.

SILVA, M. A. S. da, GRIEBELER, N. P., BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V. 11, n. 1, p. 108-114, 2006.

SOUSA, Julimária dos Santos et al. O setor sucroalcooleiro e a respectiva expansão do emprego formal nos municípios goianos durante o período de 2001 a 2010. 2013.

SOUZA, R. P. de (2010). Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.

SZMRECSÁNYI, T. Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo. *Revista Informações Econômicas*, São Paulo, v. 24, nº 10, outubro 1994.

TBW - Naturgerechte Technologien, Bau- und Wirtschaftsberatung. Anaerobic methods of distillery waste and wastewater treatment. *Technical Information W4e*. 2000.

TSUNODA, Edgar S et al. Sistema de Limpeza de Cana. 2003. Disponível em: <<http://www.isasertaozinho.com.br/congresso/pdf/at03-edgar-t-sistema-de-limpeza-de-cana.pdf>>. Acesso em: 08 de julho de 2020.

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

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

WILLINGTON, I.P.; MARTEN, G.G. Options for handling stillage waste from sugarbased fuel ethanol production, *Resources and Conservation*, v. 8, p. 111-129. 1982.