

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RUDNER BRANCALHONI SAPLA

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

VERSÃO CORRIGIDA  
São Carlos  
2012



RUDNER BRANCALHONI SAPLA

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

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires.

Versão Corrigida  
São Carlos  
2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Atendimento ao Usuário do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S241t Sapla, Rudner Brancalhoni  
Tratamento físico químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio / Rudner Brancalhoni Sapla ; orientador Eduardo Cleto Pires. São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Em Hidráulica e Saneamento)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Vinhaça. 2. Tratamento físico químico.  
3. Biopolímero. 4. Coagulação. 5. Floculação.  
I. Título.





Dedico este trabalho aos meus pais, Oney e Elza, e a minha falecida avó, Antônia.



## AGRADECIMENTOS

À *Deus*, pela minha vida, por tudo que tem me ensinado e proporcionado a cada dia.

Aos meus pais, Oney e Elza, pelo amor incondicional e amizade, apoio a minha educação e formação e também a nunca deixar desistir dos meus objetivos.

Aos meus padrinhos, Edalmo e Maria Eunice, pela dedicação, paciência, educação e amor.

Ao meu irmão, Rubilan, pela amizade e carinho.

À minha amada, Milena Menegazzo Miranda, pelo amor, carinho, paciência e momentos passados juntos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação.

À Profa. Dra. Márcia Helena, pelas sugestões tão importantes neste trabalho.

Aos Professores, Dr. José Roberto Campos, Dr. Eugênio Foresti e Dr. Marco Antonio Penalva Reali, pelos ensinamentos transmitidos.

À Escola Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos Técnicos do Laboratório de Saneamento, Paulo e Júlio, à Técnica do Laboratório Biotace, Adriana, e à técnica do LATAR, Maria Teresa, pela colaboração na realização de análises.

Aos funcionários do SHS, em especial a Sá, Pavi e Rose pelos auxílios prestados.

À Maria Alice Menegazzo pela atenção, carinho e ajuda na tradução.

Por fim, agradeço aos meus amigos: Laércio, Biscuit, Américo, Verdi, Ratão, Paulo Maistro, Marcelo, Serjão, Rodolfo, Sapo, Juninho, Rafael Matias, Bruno Pessotto pela amizade, inúmeras risadas, festas e viagens.



## RESUMO

SAPLA, R. B. **Tratamento físico químico de vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio**. 2012. p.59. Dissertação (Mestrado), Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.

Este trabalho teve como objetivo a investigação da influência de um biopolímero experimental à base de cálcio, em desenvolvimento por uma empresa americana, no tratamento físico-químico da vinhaça, sendo investigada a remoção de carga orgânica e a concentração de compostos fertilizantes no lodo. O estudo do tratamento da vinhaça por meio da aplicação deste biopolímero possibilitaria, hipoteticamente, uma redução significativa da carga orgânica como tratamento inicial da vinhaça, além de concentrar os nutrientes presentes na vinhaça no lodo gerado para uso fertilizante. Foram realizados ensaios com outros coagulantes convencionais (sulfato ferroso, cloreto férrico e óxido de cálcio) para comparação com o biopolímero. Os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados em escala de laboratório com uso do equipamento Jar Test. Os ensaios foram divididos em três etapas. Na primeira etapa foram realizados ensaios aplicando-se determinadas dosagens de biopolímero e variando-se os tempos de coagulação, velocidades de agitação, além de realizar ou não a mistura lenta após a etapa de coagulação, a fim de verificar se estes parâmetros poderiam otimizar o processo de tratamento com a aplicação do biopolímero. Para segunda etapa do procedimento experimental foram realizados ensaios com os outros coagulantes: óxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico. Os ensaios com o cloreto férrico e o sulfato férrico foram realizados nas seguintes condições: velocidade de mistura rápida de 200 rpm por um período de tempo de 30 segundos e velocidade de mistura lenta de 80 rpm por um período de 20 minutos. Já os ensaios com óxido de cálcio foram realizados com apenas velocidade de mistura rápida de 200 rpm variando os períodos de tempo em 1, 5 e 10 minutos. O tempo de sedimentação para separação dos flocos formados foi de 2 horas para todas as etapas. O tratamento com biopolímero experimental apresentou resultados de remoção de matéria orgânica abaixo dos valores esperados, que era na faixa de 60% a 80%. Os resultados limitaram-se a valores de 10% a 35% de remoção de DQO. Porém, a remoção de turbidez atingiu valores elevados, próximos a 90%. Para os compostos relacionados à fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), o tratamento com biopolímero experimental obteve 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. Não houve diferença significativa na eficiência de remoção de DQO quando se alteram as condições operacionais de velocidade de agitação. Já o aumento no tempo de agitação diminuiu a eficiência de remoção de DQO.

**Palavras-chave:** vinhaça, tratamento físico-químico, biopolímero, coagulação, floculação.

## ABSTRACT

SAPLA, R. B. **Physical chemical treatment of distillery vinasse of ethanol with calcium-based biopolymer**. 2012. p.59. Dissertação (Mestrado), Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.

This work aimed to investigate the performance of an experimental biopolymer calcium-based, developed and supplied by an American company, on gross vinasse coagulation, flocculation and sedimentation as a physical chemical treatment on organic load removal and on fertilizer compounds concentration in sludge. The study of the vinasse treatment through the application of this biopolymer would allow, hypothetically a significant reduction of the organic load as vinasse initial treatment, besides concentrating the vinasse found nutrients in the sludge created for fertilizer use. Assays were performed with conventional coagulants (ferrous sulfate, ferric chloride and calcium oxide) for comparison between them and the biopolymer. Tests of coagulation, flocculation and sedimentation were carried out in laboratory scale using Jar Test equipment. The experiments were divided in three stages. In the first stage assays were performed applying certain dosages of biopolymer and varying the clotting time, rotational speeds in addition to performing or not performing the slow mixture after the clotting stage in order to check if these parameters could optimize the treatment process with the biopolymer application. For the second stage of the experimental procedure tests were developed with other coagulants: calcium oxide, ferric sulphate and ferric chloride. Tests with ferric chloride and ferric sulphate were performed under the following conditions: fast mixing speed of 200 rpm for a period of 30 seconds and slow mixing speed of 80 rpm for a period of 20 minutes. Considering the assays with calcium oxide, they were carried out using only rapid mixing speed of 200 rpm by varying the time periods at 1, 5 and 10 minutes. The sedimentation time to the formed flakes separation was two hours for all stages. Treatment with experimental biopolymer presented results of removal of organic matter below the expected values, which was in the range 60% to 80%. The results limited to values of 10% to 35% of COD clearance. However, the removal of turbidity reached high values near 90%. For compounds related to NPK (nitrogen, phosphorus and potassium) fertilization, the treatment with experimental biopolymer obtained the best efficiency of phosphorus removal (48,3) and TKN removal (17.2%) in comparison with the other coagulants, but showed no removal of potassium. There was no significant difference in COD removal efficiency when the operating conditions of agitation speed are changed. Regarding to the increase in the agitation time, it reduces the efficiency of COD removal.

Keywords: vinasse, physical chemical treatment, biopolymer, coagulation, flocculation

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 3.1</b> – Fluxograma básico da produção de álcool.....	<b>05</b>
<b>Figura 3.2</b> – Representação esquemática dos sistemas de aplicação e suas diferentes variações.....	<b>12</b>
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma do tratamento da vinhaça com aplicação do biopolímero.....	<b>21</b>
<b>Figura 4.4</b> – Biopolímero experimental.....	<b>24</b>
<b>Figura 5.1</b> – Resultados de remoção de DQO e Turbidez nos ensaios preliminares.....	<b>31</b>
<b>Figura 5.2</b> – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume de lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm, sem floculação e tempo de agitação de 60 segundos.....	<b>33</b>
<b>Figura 5.3</b> – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume do lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, com floculação.....	<b>35</b>
<b>Figura 5.4</b> – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume do lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 30 segundos e 5 minutos, sem floculação.....	<b>38</b>
<b>Figura 5.5</b> – Eficiência de remoção de DQO para para ensaios com velocidade de agitação rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 30, 60 e 300 segundos.....	<b>40</b>
<b>Figura 5.6</b> – Eficiência de remoção de DQO em função do pH final para o ensaio com mistura rápida de 200rpm, 300rpm, 400rpm e 500rpm.....	<b>42</b>
<b>Figura 5.9</b> – Remoção de DQO, turbidez, NTK, fósforo, sulfato, cloreto, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, lítio.....	<b>51</b>
<b>Figura 5.10</b> – Remoção de magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio, zinco, ST, SDT, SVT e SFT SST, SSV e SSF.....	<b>52</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Composição da vinhaça gerada a partir de diferentes mostos de cana de açúcar.....	<b>07</b>
<b>Tabela 3.2</b> – Composição da vinhaça gerada a partir de outros açúcares e amidos.....	<b>08</b>
<b>Tabela 4.1</b> – Variáveis a serem analisadas e métodos utilizados.....	<b>27</b>
<b>Tabela 5.1</b> – Caracterização das amostras de vinhaça coletadas na usina.....	<b>29</b>
<b>Tabela 5.2</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, sem floculação.....	<b>32</b>
<b>Tabela 5.3</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, com floculação.....	<b>34</b>
<b>Tabela 5.4</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 30 segundos, sem floculação.....	<b>36</b>
<b>Tabela 5.5</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 300 segundos, com floculação.....	<b>37</b>
<b>Tabela 5.6</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 30 segundos, 1 minuto e 5 minutos, sem floculação.....	<b>39</b>
<b>Tabela 5.7</b> – Resultados obtidos para mistura rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 60, ajustando o pH das amostras e sem floculação.....	<b>41</b>
<b>Tabela 5.8</b> – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando cloreto férrico.....	<b>44</b>
<b>Tabela 5.9</b> – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando cloreto férrico.....	<b>44</b>
<b>Tabela 5.10</b> – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando sulfato férrico.....	<b>45</b>
<b>Tabela 5.11</b> – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando sulfato férrico.....	<b>46</b>
<b>Tabela 5.12</b> – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando óxido de cálcio.....	<b>47</b>
<b>Tabela 5.13</b> - Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio.....	<b>49</b>

<b>Tabela 5.14</b> – Eficiências de remoção para tratamento físico químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio.....	<b>50</b>
--	-----------

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APP	Área de Preservação Permanente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
SHS	Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE	Estação de Tratamento de Água
LATAR	Laboratório Avançado de Tratamento de Águas residuárias
BIOTACE	Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
PAM	Poliacrilamida
RAFA	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SFT	Sólidos Totais Fixos
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
USP	Universidade de São Paulo
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{H}_2\text{CO}_3$	Ácido carbônico
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{NH}_3$	Amônia
~	Aproximadamente
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Bicarbonato de cálcio
$^\circ\text{B}_x$	Brix
Ca	Cálcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
cm	Centímetro
Pb	Chumbo
$\text{CaCl}_2$	Cloreto de cálcio
$\text{FeCl}_3$	Cloreto Férrico
Cl	Cloro
Cu	Cobre
Cr	Cromo
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
Fe	Ferro
$\text{PO}_4$	Fosfato
P	Fósforo
g	Grama
$^\circ\text{C}$	Graus Celsius
ha	Hectare
H	Hidrogênio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido de ferro
L	Litro
Li	Lítio
UV	Luz Ultravioleta
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
mg	Miligramas
mL	Mililitros

mm	Milímetros
Ni	Níquel
N	Nitrogênio
n°	Número
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
ZnO	Óxido de zinco
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
%	Porcentagem
K	Potássio
km	Quilômetro
rpm	Rotações por minuto
Na	Sódio
SO <sub>4</sub>	Sulfato
CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de cálcio
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	Sulfato férrico
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sulfato férrico anidro
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Sulfato férrico hidratado
V	Volume
Zn	Zinco



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>III</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELA .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>4</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	4
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1. VINHAÇA .....	5
3.1.1. <i>Característica da vinhaça</i> .....	6
3.1.2. <i>Alternativas de tratamento e utilização da vinhaça</i> .....	9
3.1.3. <i>Disposição da vinhaça no solo e seus impactos ambientais</i> .....	11
3.2. TRATAMENTO FÍSICO QUÍMICO .....	15
3.2.1. <i>Coagulantes</i> .....	17
3.3. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DA VINHAÇA .....	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
4.1. CONCEPÇÃO DO PROJETO .....	25
4.2. ÁGUA RESIDUÁRIA .....	26
4.3. EQUIPAMENTO PARA COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO .....	26
4.4. TIPOS DE COAGULANTES.....	26
4.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.5.1. <i>Ensaio Preliminares</i> .....	29
4.5.2. <i>Descrição da 1ª Etapa</i> .....	29
4.5.3. <i>Descrição da 2ª Etapa</i> .....	30
4.5.4. <i>Descrição da 3ª Etapa</i> .....	32
4.6. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	32
4.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA .....	35
5.2. RESULTADOS OBTIDOS COM OS ENSAIOS PRELIMINARES .....	36
5.3. RESULTADOS DA 1ª ETAPA .....	38
5.4. RESULTADOS DA 2ª ETAPA .....	50
5.5. RESULTADOS DA 3ª ETAPA .....	56
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>



# 1. Introdução

---

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com mais de sete milhões de hectares plantados, produzindo mais de 600 milhões de toneladas de cana-de-açúcar na safra 2010/2011, o que coloca o país na liderança mundial em produção de etanol (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior).

De acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento, na safra 2010/2011 foram produzidos no Brasil 27,6 bilhões de litros de álcool (8 bilhões de litros de anidro e 19,6 de hidratado), aumento de 7% em relação a safra 2009/2010 na qual foram produzidos 25,8 bilhões de litros. O setor sucroalcooleiro tem 437 unidades produtoras, sendo 168 produtoras de álcool, 16 de açúcar e 253 de açúcar e álcool.

A industrialização da cana-de-açúcar e de outras matérias primas para produção de álcool gera grandes quantidades de resíduos como bagaço, cinzas, vinhaça, entre outros, sendo que a maioria destes apresenta alto teor de matéria orgânica.

A vinhaça é um subproduto originário da fabricação de álcool. A produção e as características da vinhaça são altamente variáveis e dependem das matérias-primas e de vários aspectos do processo de produção. Podem ser gerados até 20 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido e o potencial poluidor da vinhaça pode exceder, em termos de demanda química de oxigênio (DQO) o valor de 100 g/L. Apresenta, ainda, pH baixo (em torno de 4,5), elevada temperatura (da ordem de 80°C a 90°C) e grande quantidade de sais minerais, com destaque ao potássio (Wilkie *et al*, 2000).

A vinhaça é um poluente potencial de recursos hídricos por dois aspectos principais. Primeiro, porque é altamente colorido, bloqueando a luz de rios e córregos e impedindo a oxigenação por meio da fotossíntese, portanto, seria prejudicial à vida aquática. Segundo, por possuir elevadas cargas de poluição com demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em torno de 52 g/L e 25g/L, respectivamente. Se for disposta no solo, sem qualquer controle, reduz a alcalinidade e as culturas podem ser destruídas (López-López *et al*, 2010). A vinhaça também pode inibir a germinação das sementes, devido à liberação de possíveis componentes fitotóxicos (Nalleli, 2004).

Uma instalação de etanol de tamanho médio produzindo 10<sup>6</sup> litros de etanol por ano gera vinhaça com um nível equivalente de poluição de esgoto doméstico de uma cidade com população de 500.000 habitantes (Wilkie *et al*, 2000).

Uma alternativa adotada para disposição final da vinhaça é a fertirrigação de solos para aproveitamento dos minerais. Os efeitos poluidores dessa atividade podem ser minimizados com o tratamento adequado, que dependendo do processo adotado, pode resultar no aproveitamento da carga orgânica contida neste resíduo para geração de energia ou dos nutrientes presentes na vinhaça para fertilização de solos (Madejon *et al*, 2001)..

A disposição da vinhaça no solo pode alterar as características do mesmo promovendo modificações em suas propriedades químicas, favorecendo o aumento da disponibilidade de alguns elementos para as plantas. Por outro lado, a vinhaça também pode promover modificações das propriedades físicas do solo, de duas formas distintas: essas alterações podem melhorar a agregação, ocasionando a elevação da capacidade de infiltração da água no solo e, conseqüentemente, aumentar a probabilidade de lixiviação de íons, de forma a contaminar as águas subterrâneas quando em concentrações elevadas ou de promover a dispersão de partículas do solo, com redução da sua taxa de infiltração de água e elevação do escoamento superficial, com possível contaminação de águas superficiais. Pelo fato de haver diferentes tipos de solo e composições de vinhaça, os resultados dos trabalhos são bastante variáveis; contudo, existe consenso de que sua disposição deve ser efetuada de acordo com a capacidade do solo em trocar e reter íons (Silva *et al*, 2006).

No Brasil há, desde 1978, uma portaria do Ministério de Estado do Interior nº 323 que proibiu a partir da safra de 1979/80, o lançamento direto de vinhaça em qualquer corpo hídrico, pelas destilarias de álcool instaladas no país.

No ano de 2005, no estado de São Paulo, foi homologada a Norma Técnica CETESB P4.231 intitulada “Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola”, que tem como objetivo estabelecer os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira no processamento de cana-de-açúcar, no estado de São Paulo. Pela norma, as usinas têm prazos limites para adequarem suas atividades às exigências, dentre as quais podemos destacar: a área a ser utilizada para a aplicação de vinhaça no solo não deverá estar contida no domínio das Áreas de Preservação Permanente – APP ou de reserva legal, a dosagem para a aplicação de vinhaça para enriquecimento do solo agrícola deverá ser calculada considerando a profundidade e a fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse elemento pela cultura, a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da Capacidade de Troca Catiônica e quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração média pela cultura, que é de 185kg de K<sub>2</sub>O por hectare por corte, entre outras exigências.

Um estudo feito pela CETESB (1978) mostrou que o processo físico-químico, dentre as tecnologias existentes na época, era o que apresenta maior potencial de tratamento da vinhaça. Desta maneira, procura-se reduzir a DQO do efluente por meio de coagulação e floculação. O sobrenadante sai do processo com a DQO em menor concentração, e o lodo gerado, que possui matéria orgânica concentrada, pode ser aproveitado como fertilizante (Gonçalves & Silva, 2000).

O processo físico-químico por coagulação-floculação é o método mais utilizado para tratar a vinhaça de tequila em escala piloto e industrial no México. Em escala industrial, é utilizado para remover sólidos suspensos e sólidos coloidais com eficiência de 20 a 30%. Entretanto, esse processo apresenta o inconveniente de gerar maior quantidade de lodo, além de aumento dos custos para as doses de coagulante ou polímero (López-López *et al*, 2010).

A importância do estudo do tratamento físico químico da vinhaça pode ser justificada em função da avaliação da concentração de nutrientes no lodo que se poderia conseguir com este tipo de processo, tornando-se um importante insumo agrícola e aumentando a área de abrangência para transporte econômico deste material. Além disso, o tratamento físico químico precedendo o tratamento biológico, objetivando a redução da carga orgânica afluenta, poderá proporcionar menores dimensões destas unidades e, possivelmente, economia nos custos de implementação das estações de tratamento.

Neste contexto, esta pesquisa visa à investigação do desempenho de um biopolímero experimental, desenvolvido e fornecido por uma empresa americana, na coagulação, floculação e sedimentação da vinhaça bruta como tratamento físico-químico na remoção de carga orgânica e na concentração de compostos fertilizantes no lodo. O estudo do tratamento da vinhaça por meio da aplicação deste biopolímero possibilitaria, hipoteticamente, uma redução significativa da carga orgânica como tratamento inicial da vinhaça, além de concentrar os nutrientes presentes na vinhaça no lodo gerado para uso fertilizante.

## 2. Objetivo

---

### 2.1. Objetivo Geral

Estudar o processo físico químico no tratamento da vinhaça por meio de coagulação, floculação e sedimentação aplicando biopolímero experimental, obtido pela reação entre um polissacarídeo extraído de algas e óxido de cálcio, desenvolvido por uma empresa americana e coagulantes convencionais (sulfato ferroso, cloreto férrico e óxido de cálcio) para efeito de comparação.

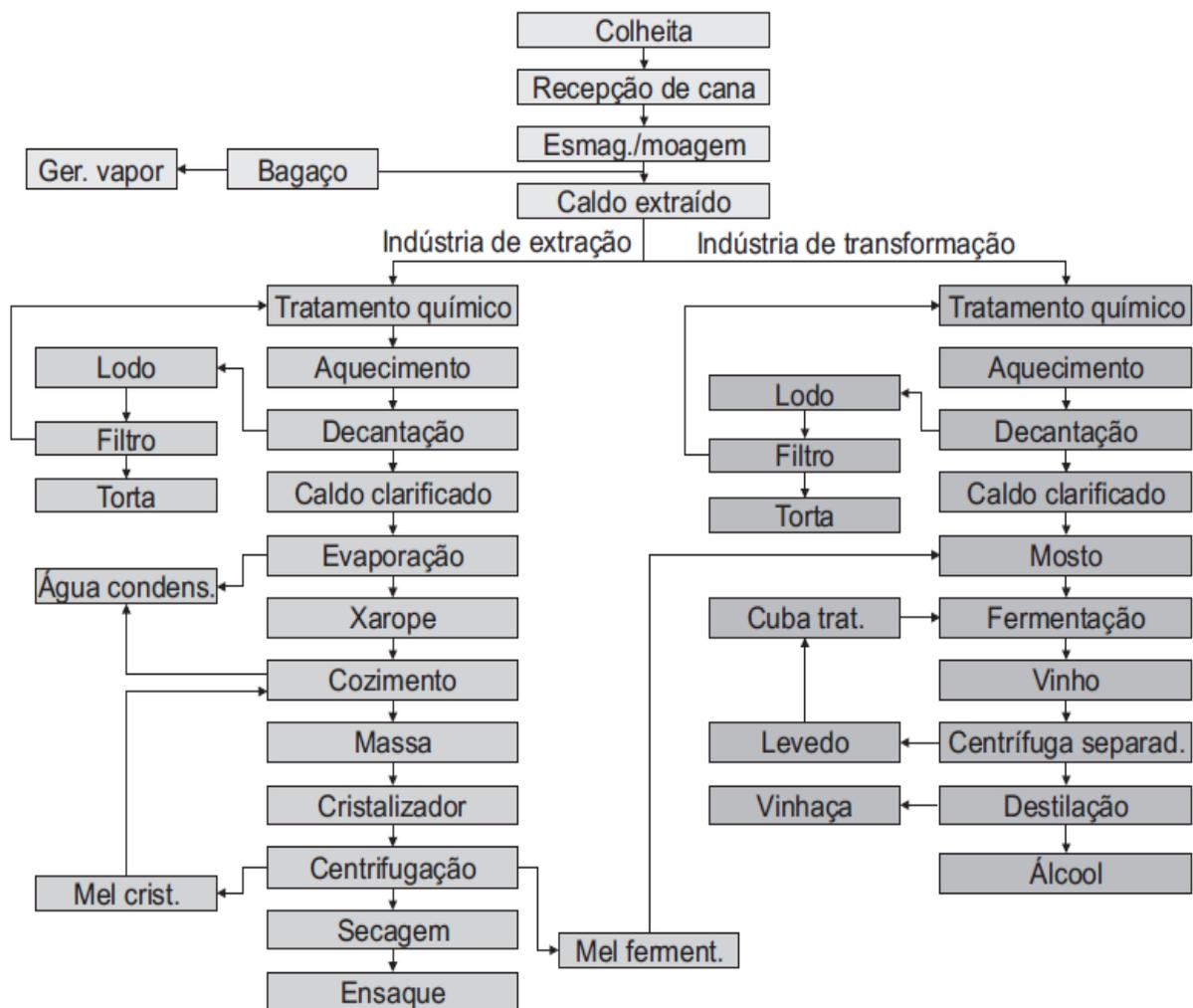
### 2.2. Objetivo Específico

- Estudar a remoção da carga orgânica no tratamento físico químico como tratamento inicial para reuso da vinhaça através da avaliação da remoção da demanda química de oxigênio (DQO);
- Estudar a remoção de macro e micro nutrientes presentes na vinhaça através de análises do sobrenadante e, possivelmente, concentração destes no lodo gerado após processo de tratamento físico químico e, assim, utilizar este lodo como fertilizante em regiões mais distantes. Foram realizadas as seguintes análises físico-químicas para verificar a remoção de macro e micro nutrientes do sobrenadante: sulfato; fósforo total, metais (potássio, sódio, lítio, cálcio, magnésio, zinco, chumbo, cromo total, cádmio, níquel, manganês, ferro total e cobre); e nitrogênio total Kjeldahl (NTK).

## 3. Revisão Bibliográfica

### 3.1. Vinhaça

Vinhaça (vinhoto, restila ou calda da destilaria) é a água residuária resultante da produção de álcool, após a fermentação do mosto e a destilação do vinho, conforme o fluxograma ilustrado na Figura 3.1. Normalmente, a produção de vinhaça é uniforme e constante e a quantidade produzida pela destilaria é determinada pelo teor alcoólico da fermentação (Leme, 2010).



**Figura 3.1** – Fluxograma básico da produção de álcool. Fonte: Dal Bem *et al*, 2006.

### 3.1.1. Característica da vinhaça

A vinhaça gerada da produção de álcool pode ser obtida a partir de mostos de matérias-primas à base de cana-de-açúcar, de amido ou materiais celulósicos (Wilkie *et al*, 2000). A vinhaça de cana-de-açúcar pode receber três diferentes denominações de acordo com sua origem: vinhaça de mosto de caldo, vinhaça de mosto de melaço e vinhaça de mosto misto. A cana-de-açúcar moída produz o mosto de caldo, o açúcar cristalizado, quando separado do mel final que o acompanha, produz o mosto de melaço, e a mistura dos dois produz o mosto misto (Bichara, 1988).

Portanto, a composição da vinhaça depende do tipo de matéria-prima empregada no preparo do mosto, da procedência ou localização da destilaria, da época de amostragem e do processo utilizado na fabricação do álcool (Wilkie *et al*, 2000). A vinhaça proveniente de mosto de melaço é, em geral, mais rica em material orgânico e elementos minerais que a de mosto misto e a de caldo, sendo que o potássio é o elemento mineral predominante, com teores razoáveis de cálcio e sulfato, e pobre em nitrogênio, fósforo e magnésio. Dos micronutrientes, o ferro aparece em maior concentração, seguido de manganês, cobre e zinco em pequenas concentrações (Silva & Orlando Filho, 1981). As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as características físicas e químicas da vinhaça a partir de diferentes mostos de cana-de-açúcar e de diversas matérias-primas, respectivamente.

De acordo com Leme (2010), em geral, a vinhaça é um resíduo composto com cerca de 93% de água e 7% de constituintes sólidos. Destes sólidos, cerca de 75% são substâncias orgânicas, enquanto os 25% restantes são minerais. A vinhaça sai da coluna de destilação com temperatura variando de 80°C a 90°C. Devido a esta alta temperatura de saída, a vinhaça não apresenta organismos patogênicos.

A vinhaça com altas concentrações de sólidos solúveis pode ser obtida quando a cana, beterraba, uva, agaves ou sorgo doce são usados para produção de álcool. A partir destas matérias-primas, 9 a 14 litros de resíduos podem ser obtidas por litro de álcool. Essas águas residuárias são ácidas (pH: 3,5 a 5) e têm um alto teor orgânico com valores de demanda química de oxigênio (DQO) de 50 a 150 g/L (Gamboa *et al*, 2011).

Outras características importantes da vinhaça incluem cor, teor de metais pesados e a presença de compostos orgânicos. Efluentes altamente coloridos podem causar impactos ambientais negativos, se lançados nas águas de superfície, pois podem afetar o crescimento normal da flora aquática (Wilkie *et al*, 2000).

**Tabela 3.1** – Composição da vinhaça gerada a partir de diferentes mostos de cana de açúcar.

Referência	Tipo de Mosto	pH	DBO (g/l)	DQO (g/l)	N <sub>total</sub> (g/l)	P <sub>total</sub> (g/l)	K (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)
Van Handel e Catunda (1994)	Caldo	3,50	12,00	25,00	0,40	-	0,20	0,8
Driessen <i>et al.</i> , (1994)	Caldo	3,50	15,00	22,00	0,40	0,06	-	0,40
Costa <i>et al.</i> , (1986)	Caldo	4,20	16,50	33,00	0,70	0,09	1,74	0,76
Callander e Badford, (1983)	Caldo	3,90	-	26,00	1,19	0,32	2,10	1,47
Lampoglia e Rossel, (1997)	Caldo	4,10	11,00	24,00	0,45	0,65	0,11	1,65
Lampoglia e Rossel, (1997)	Misto	4,50	19,80	45,00	0,60	3,70	0,10	4,00
Costa <i>et al.</i> , (1986)	Misto	4,50	19,80	45,00	0,71	0,09	3,82	3,73
Souza <i>et al.</i> , (1992)	Melaço	3,90	-	31,50	0,37	0,03	1,30	0,42
Costa <i>et al.</i> , (1986)	Melaço	4,60	25,00	65,00	1,61	0,13	6,50	6,40
de Menezes (1989)	Melaço	4,10	25,80	48,00	0,82	0,16	-	-
Harada <i>et al.</i> , (1996)	Melaço	4,10	30,00	120,00	1,60	0,06	1,92	4,60
Sheehan e Greenfield, (1980)	Melaço	4,20	35,70	77,70	1,78	0,17	8,90	4,36
Driessen <i>et al.</i> , (1994)	Melaço	3,90	39,00	100,00	1,03	0,03	7,00	9,50
Goyal <i>et al.</i> , (1996)	Melaço	4,10	60,00	98,00	1,20	1,50	1,20	5,00
Sanchez Riera, (1985)	Melaço	4,80	-	100,00	2,50	0,30	1,75	0,70
Casarini <i>et al.</i> , (1987)	Melaço	4,20	-	24,60	0,81	0,03	1,98	0,61
Lampoglia e Rossel, (1997)	Melaço	4,60	25,00	65,00	1,03	6,40	0,20	5,60
de Bazua <i>et al.</i> , (1991)	Melaço	5,00	27,50	64,00	1,30	-	-	2,80

Fonte: Wilkie *et al.*, 2000

Compostos fenólicos (taninos e ácidos húmicos) oriundos da matéria-prima, melanoidinas da reação de Maillard de açúcares com proteínas, caramelos de açúcares superaquecidos, e furfurais de hidrólise ácida podem contribuir para a cor do efluente. Além disso, esses compostos são conhecidos como inibidores de fermentação microbiana no rúmen

dos animais, bem como para o tratamento biológico da vinhaça. Além disso, melanoidinas são conhecidas por serem mutagênicas (Wilkie *et al*, 2000).

Por meio da Tabela 3.1 observa-se que é evidente que a vinhaça de mosto de melão apresenta níveis mais elevados de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), relação DQO/DBO, fósforo, potássio e sulfato, enquanto que a vinhaça de mosto de caldo apresenta níveis mais baixos de DQO e DBO. Observa-se, também, uma relação média DQO/DBO igual a 2,17 em 14 estudos já realizados, ou seja, uma grande quantidade de matéria orgânica passível de ser removida por tratamento biológico.

**Tabela 3.2** – Composição da vinhaça gerada a partir de outros açúcares e amidos.

Referência	Matéria prima	pH	DBO (g/l)	DQO (g/l)	N <sub>total</sub> (g/l)	P <sub>total</sub> (g/l)	K (g/l)	SO <sub>4</sub> (g/l)
Ilangovan <i>et al</i> (1993)	Agave (tequila)	3,4	-	66,3	-	-	0,29	0,88
Kitamura <i>et al</i> (1996)	Cevada	3,7- 4,1	83	97	6,00	-	-	-
De Menezes (1989)	Mandioca	3,5	31,4	81,1	0,65	0,124	-	-
Hammond <i>et al</i> (1996)	Banana	-	-	53,7	1,53	0,15	-	-
Ganapathi (1984)	Milho	3,3-4,0	26,9	64,5	0,755	1,17	-	-
Dahab e Young (1981)	Milho	-	43,1	59,4	0,546	0,228	-	0,299
Driessen <i>et al</i> (1994)	Uva (vinho)	3,5-4,0	-	30	0,45	0,065	-	0,25
Borja <i>et al</i> (1993)	Uva (vinho)	3,8	-	40	-	0,13	-	-
Vlissidis e Zouboulis (1993)	Uva (vinho)	4,2	16,3	27,5	0,65	-	-	0,12
Stadlbauer <i>et al</i> (1992)	Pera	3,4-3,8	-	47,5	-	-	-	0,157
Temper <i>et al</i> (1985)	Batata	4,8	-	58,0	2,1	-	-	-
Wulfert e Weiland (1985)	Batata	-	-	39,0	1,0	0,43	4,0	-
De Menezes (1989)	Sorgo dode	4,5	46,0	79,9	0,80	1,99	-	-

Fonte: Wilkie *et al*, 2000

Com relação aos metais pesados presentes na vinhaça, principalmente cobre, ferro, manganês e zinco, quando aplicados no solo, tendem a ser imobilizados de alguma forma, gerando concentração acumulativa. Certos elementos (zinco e cobre), dependendo da concentração, poderão ser tóxicos a plantas e animais, resultando na redução do crescimento e produção. Portanto, a concentração desses elementos no solo é o fator mais importante a avaliar, tanto em termos de massa total aplicada quanto em sua distribuição vertical no solo (Leme, 2010).

### 3.1.2. Alternativas de tratamento e utilização da vinhaça

Devido ao aumento no controle na disposição da vinhaça, conforme citado anteriormente, e com aumento da produção de álcool e, conseqüentemente, de vinhaça, surgiram diversas iniciativas na procura de tecnologias para tratamento deste resíduo.

Segundo López-López *et al* (2010) há estações de tratamento (ETEs) com base somente em processos biológicos ou físico-químicos e também com combinações de ambos sendo implantadas para tratamento de vinhaça proveniente da produção de tequila no México. De acordo com os autores, as ETEs que utilizam os processos anaeróbios parecem ser as mais adequadas para o tratamento da vinhaça, entretanto, existem alguns fatores técnicos e financeiros que devem ser considerados antes da implementação de uma tecnológica para solução deste problema ambiental.

López-López *et al* (2010) apresentam os seguintes processos que podem ser utilizados para tratamento da vinhaça:

- Pré-tratamento para baixar a temperatura de 90 para 40°C e aumentar o pH em tanques de armazenamento ou lagoas em condições ambiente;
- Tratamento primário através de lagoas de sedimentação para remoção de sólidos sedimentáveis ou flotação com ar dissolvido para remoção de sólidos suspensos;
- Processo físico-químico utilizando coagulação e floculação;
- Processos biológicos através de digestão anaeróbia com capacidade de remover até 95% de DQO;
- Oxidação com ozônio que tem sido usado para remoção de cor, fenóis e pesticidas.

Segundo Leme (2010), as alternativas de utilização da vinhaça são:

- Produção de proteína celular através da fermentação aeróbia;
- Produção de gás metano através da fermentação anaeróbia em biodigestores;

- Concentração até 60° Bx para ser usada como componente de ração animal ou usar como adubo concentrado na agricultura ou queima para produção de fertilizante;
- Disposição na forma bruta no solo, em áreas de socarias de cana, para substituição parcial ou total dos adubos minerais. Sendo a alternativa mais adotada nos dias atuais.

O tratamento anaeróbio pode ser operado com sucesso em altas cargas orgânicas e o biogás gerado pode ser utilizado para a geração de energia. Além disso, baixas necessidades de nutrientes e produção de lodo estabilizado são outros benefícios associados.

Satyawali e Balakrishnan (2008) realizaram uma revisão sobre os avanços no tratamento de águas residuais de destilaria nas duas últimas décadas e as tecnologias emergentes neste domínio. Os autores destacam as seguintes tecnologias para tratamento de vinhaça:

- Processos anaeróbios: O alto conteúdo orgânico da vinhaça torna o tratamento anaeróbio atraente em comparação direta com o tratamento aeróbio. Além disso, 50% da DQO é convertido em lodo após o tratamento aeróbio. Em contraste, o tratamento anaeróbio converte mais de metade da DQO em biogás. O desempenho e a eficiência do tratamento do processo anaeróbio podem ser influenciados tanto pela fonte de inóculo como pela alimentação pré-tratada. Em particular, o tratamento térmico de águas residuais pode resultar na degradação rápida da matéria orgânica conduzindo a menor tempo de residência hidráulico, maior taxa de carregamento e de redução DQO. Além disso, o conteúdo de metano e poder calorífico do biogás produzido a partir de sistemas termofílicas foram maiores.

- Processos aeróbios: O efluente após o tratamento anaeróbio da vinhaça ainda tem carga orgânica elevada e cor marrom escura, por isso é geralmente seguido por um tratamento secundário aeróbio. A etapa mais comum de pós-tratamento anaeróbio é o processo de lodo ativado, onde os esforços de pesquisas são direcionados para melhorias na configuração e desempenho do reator.

- Processos físico-químicos: As águas residuárias de destilaria após tratamento biológico por ambos os métodos, anaeróbico e aeróbico, podem ainda ter uma DBO de 250-500 mg/L (Mall e Kumar, 1997). Além disso, embora o tratamento biológico resulte em remoção significativa de DQO, o efluente ainda mantém a cor escura (Inanc et al., 1999). Neste contexto, várias opções de tratamento físico-químicas têm sido exploradas, dentre elas: adsorção, coagulação/floculação, processos de oxidação e membranas têm sido analisados com especial ênfase na descoloração de efluentes.

Embora essas técnicas sejam eficazes tanto para a remoção de cor, bem como redução na carga orgânica, a geração de lodo e disposição final é uma restrição na coagulação/floculação e adsorção. Além disso, o custo de produtos químicos, adsorventes e membranas é um impedimento para a adoção destes métodos (Rajor et al., 2002). Operações de membrana como microfiltração/ultrafiltração para o tratamento de vinhaça são caracterizadas pela incrustação significativa da membrana, o que limita a sua aplicabilidade (Jain e Balakrishnan, 2004).

Obviamente, dependendo da matéria-prima e do processo utilizado para a produção de destilado, a composição da vinhaça obtida também irá variar e, conseqüentemente, os seu resultados de tratamento. Devido à variação na concentração e diversidade de componentes da vinhaça, os resultados obtidos após o tratamento destes resíduos pode ser altamente variável. O uso de métodos de tratamento combinado de resíduos poderia lidar com essas variações (Robles-González *et al.*, 2012).

Experiências com o tratamento deste conjunto de resíduos indicam as seguintes tendências: (i) digestão anaeróbia, complementados por tratamentos químicos oxidantes (ex. ozonização) são usualmente empregados como pré-tratamentos, (ii) o tratamento aeróbio isolado e combinado com o ozônio, que foram direcionados para remover compostos fenólicos e de cor foram aplicados com sucesso, (iii) tratamentos físico-químicos, tais como tratamento Fenton, eletro-oxidação, oxidantes e assim por diante, que são agora principalmente estudados na fase de escala de laboratório, têm demonstrado uma remoção significativa de recalcitrantes de compostos orgânicos, (iv) pré-tratamento fúngico com tratamento químico seguido de oxidação (O<sub>3</sub>) ou digestão anaeróbia, esta combinação parece dar resultados atraentes, (v) vinhaça pode ser co-compostada com resíduos sólidos orgânicos, particularmente com aqueles das atividades agrícolas e agroindustriais (Robles-González *et al.*, 2012).

### *3.1.3. Disposição da vinhaça no solo e seus impactos ambientais*

A constituição da vinhaça, rica em água e minerais, e as dificuldades técnicas e econômicas envolvidas em seu tratamento são as razões atribuídas com maior frequência para justificar a adoção e a ampla difusão da prática de fertirrigação como destino final da vinhaça. Esta é a técnica amplamente adotada pela agroindústria canavieira nacional, observadamente a partir da década de 80 em substituição ao lançamento do resíduo em cursos d'água, a qual

consiste na infiltração da vinhaça *in natura* (ou não tratada) no solo, com objetivo de fertilizá-lo e, ao mesmo tempo, de irrigar a cultura da cana-de-açúcar. A fertirrigação é empregada como substituto ao uso da fertilização química, constituindo uma fonte de nutrientes minerais, principalmente de potássio (Corrazza, 2000).

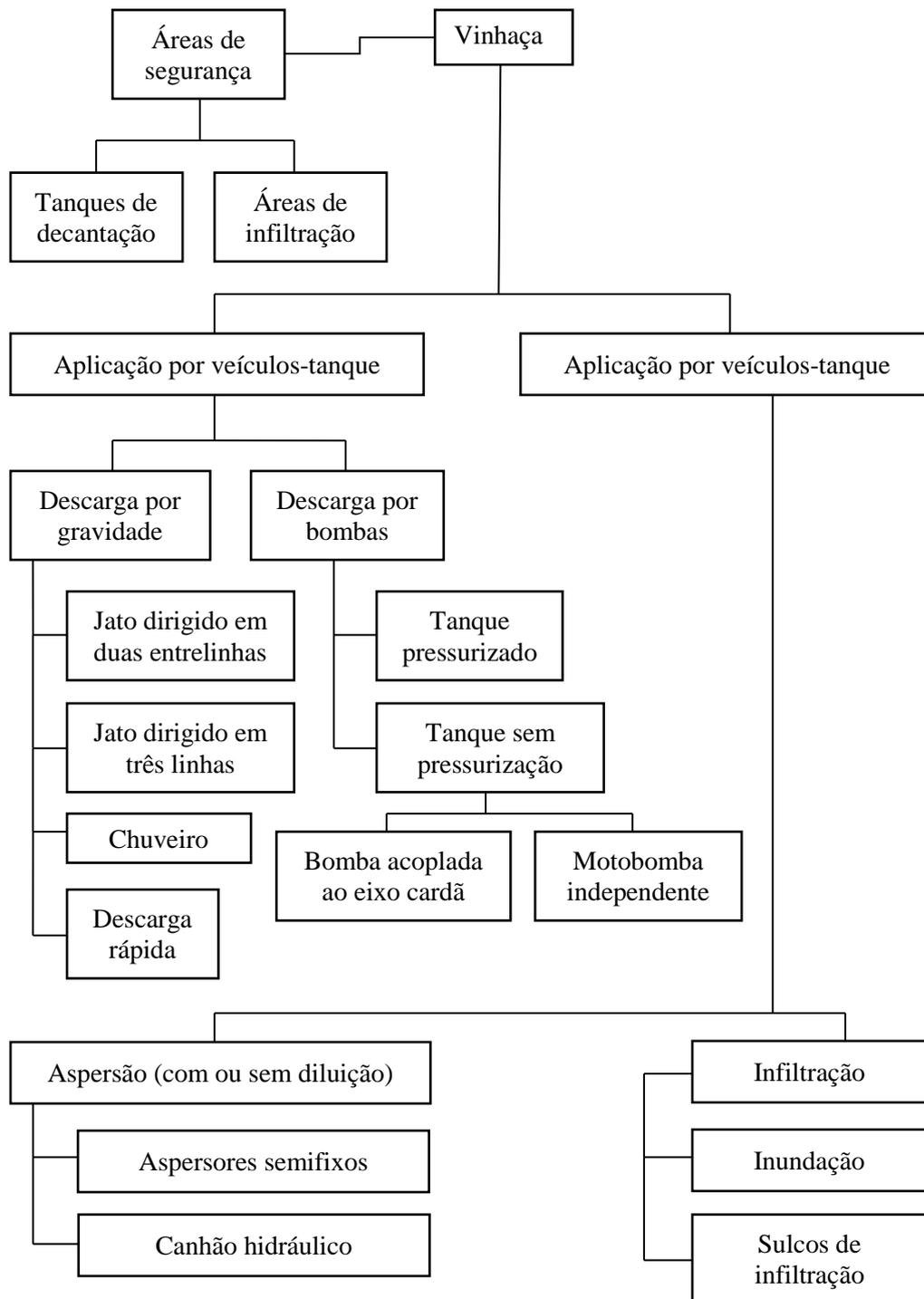
No Brasil, a disposição da vinhaça no solo na forma de fertirrigação é feita por sistemas de irrigação por aspersão (autopropelido com carretel giratório), caminhão extensão e caminhões-tanque, além de sistemas de disposição por sulcos ou curva de infiltração que ainda são usados para pequenas áreas. A dosagem de aplicação, de forma geral, nas agroindústrias não é padronizada e varia principalmente conforme a disponibilidade da área de aplicação, do teor de potássio e dos custos de aplicação (Leme, 2010). A figura 3.2 mostra uma representação esquemática dos sistemas de aplicação e suas diferentes variações.

De acordo com Leme (2010), estima-se que atualmente na Região Centro-Sul do Brasil a aplicação de vinhaça por sistema de aspersão tenha expandido para uma área de aproximadamente 400.000 ha, sendo dispersa sobre as superfícies de 818.000 km<sup>2</sup> do aquífero Guarani e de 315.000 km<sup>2</sup> do aquífero Bauru.

Segundo Viana (2006), os principais motivos para grande propagação desta prática são:

- Baixo investimento inicial requerido (tanques de decantação, caminhões, e atualmente bombas e dutos);
- Baixo custo de manutenção (pouco pessoal, diesel e eletricidade gerada localmente);
- Rápida disposição da vinhaça no solo (sem necessidade de grandes reservatórios reguladores);
- Ganhos compatíveis com o investimento (há lucros com a reciclagem do potássio no solo e o retorno do investimento é bastante rápido);
- Fecha o ciclo interno que envolve a parte agrícola e a industrial no mesmo setor, diminuindo a dependência de insumos externos (fertilizante);
- Não envolve uso de tecnologia complexa;
- Aumento da produtividade da safra e da produtividade na fabricação do açúcar.

A vinhaça se for lançada no curso d'água, devido ao seu caráter poluente, provoca a redução de oxigênio, causando a morte de peixes e de plantas, sendo prejudicial à vida aquática e dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável (Girardi, 2009). No Brasil há uma portaria do Ministério de Estado do Interior nº 323 que proibiu a partir da safra de 1979/80, o lançamento direto de vinhaça em qualquer corpo hídrico, pelas destilarias de álcool instaladas no país.



**Figura 3.2** – Representação esquemática dos sistemas de aplicação e suas diferentes variações. Fonte: Leme (1993)

A vinhaça pode ser reciclada como fertilizante, devido à sua matéria orgânica, N, e K. No entanto, a aplicação direta de vinhaça é restringida pela sua elevada salinidade e de alta densidade (Madejon *et al*, 2001), além disso, um subproduto pode afetar negativamente a estrutura do solo, absorção de nutrientes e crescimento e qualidade da cultura devido à sua alta concentração de cátions monovalentes (Tejada e Gonzalez, 2001).

Estes problemas podem ser superados pela co-compostagem da vinhaça com outros resíduos sólidos. Co-compostagem de vinhaça com resíduos agrícolas atende a dois objetivos: eliminação de resíduos e reciclagem de componentes de resíduos. Além disso, compostos de vinhaça pode ser usado como uma alternativa para fertilizantes minerais (Madejon *et al*, 2001).

A alta concentração de potássio na vinhaça é o principal responsável pela deterioração das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo após a adição de vinhaça ao solo sob condições áridas, favorecendo a erosão do solo, assim como uma diminuição na biomassa microbiana do solo e na produtividade agrícola (Tejada e Gonzalez , 2005) .

Glória e Orlando Filho (1983) especificam os seguintes efeitos da vinhaça no solo: elevação do pH; aumento da disponibilidade de alguns íons; aumento da capacidade de troca catiônica; aumento da capacidade de retenção de água; e melhoria da estrutura física do solo.

Apesar das vantagens proporcionadas pela fertirrigação, restam questionamentos quanto à proteção dos recursos naturais, sobretudo no que diz respeito a seus efeitos de longo prazo. Há divergências sobre salinização do solo e contaminação de aquíferos subterrâneos. Se os efeitos da descarga da vinhaça sobre os mananciais de superfície são bastante conhecidos a ponto de não provocarem mais discussões, o mesmo parece não ocorrer com os impactos ambientais de sua disposição no solo (Corrazza, 2000).

A aplicação sem critérios de dosagem da vinhaça ao solo pode causar deficiência de manganês e inibição da germinação das sementes, gerando resultados diferentes daqueles esperados (Navarro *et al.*, 2000). Infelizmente, não se dispõe de estudos que ofereçam um mapa da situação atual sobre a fertirrigação, detalhando os volumes de vinhaça aplicados. Por isso, faz-se necessário um tratamento prévio adequado para este efluente ser lançado como fertilizante ao solo. A dosagem adequada de aplicação de vinhaça varia segundo o tipo de solo e segundo as variedades de cana (Santana, 2006).

Tejada *et al* (2008), realizaram um estudo para fins de restauração de um solo semi-árido localizado perto de Sevilha (Guadalquivir Valley, Andaluzia, Espanha), onde foram aplicados durante um período de quatro anos vinhaça de beterraba (BV), um adubo verde constituído por *Trifolium pratense* L. decomposto (TP) e compostagem com vinhaça beterraba (taxa de 1:1, (TP + BV) e taxa 2:1, (TP + BV)) a uma taxa de 10 t de matéria orgânica por hectare.

A aplicação de vinhaça de beterraba fresco sob condições secas causou uma diminuição nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e na densidade da cobertura vegetal, apesar de ter um elevado conteúdo de matéria orgânica. Talvez o aumento de cátions

monovalentes ( $\text{Na}^+$ , particularmente) é responsável por este comportamento. A aplicação de adubo verde constituído por plantas leguminosas (*T. pratense* L.) teve um efeito positivo nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e, portanto, este lixo orgânico pode ser considerado uma boa estratégia para recuperação de áreas semi-áridas. Quando BV foi co-compostados com o estrume verde mencionado anteriormente, principalmente, a uma taxa de 2 (adubo verde): 1 (vinhaça de beterraba), um aumento nas propriedades físicas e biológicas do solo foi obtido. Este tratamento orgânico também favorece o aparecimento de vegetação espontânea, que vai proteger o solo e vai contribuir para a sua restauração. Consequentemente, a adição de vinhaça beterraba co-compostagem com esse adubo verde pode ser considerada uma boa estratégia para recuperação de áreas semi-áridas (Tejada *et al*, 2008).

### **3.2. Tratamento físico químico**

O tratamento físico-químico de águas residuárias industriais tem sido empregado, na maioria das vezes, em nível primário, precedendo o tratamento biológico, objetivando a redução da carga orgânica afluyente e, conseqüentemente, obtendo-se menores dimensões das unidades ou pela dificuldade de tratar por meio biológico (Metcalf & Eddy, 2004; Nunes, 2008).

Os processos convencionais (coagulação e floculação) de tratamentos físico-químicos objetivam aglutinar partículas em estado coloidal ou suspensas presentes nas águas residuárias, de maneira que formem aglomerados maiores, mediante adição de coagulantes, objetivando a redução de sólidos em suspensão e coloidais, carga orgânica e de alguns tipos de poluentes prioritários da fase líquida, transferindo-as para a fase sólida formada (Cavalcanti, 2009).

Este método de tratamento tem encontrado um sucesso limitado por causa da sua falta de consistência no cumprimento dos requisitos de descarga, altos custos com produtos químicos, manuseio e disposição dos grandes volumes de lodo resultantes da adição de produtos químicos e numerosos problemas operacionais. O tratamento físico-químico é usado mais extensivamente para o tratamento de águas residuárias industriais. Dependendo dos objetivos do tratamento, as dosagens químicas necessárias e taxas de aplicação devem ser determinadas em testes de bancada ou escala piloto (Mecalf & Eddy, 2004).

Os ensaios destinam-se à obtenção de informações para o dimensionamento de estações de tratamento de efluentes industriais, obtendo-se dados como tipos e dosagens de reagentes, gradientes de velocidade, tempos de detenção, volumes e características de lodo, desempenho de processo para remoção de poluentes específicos.

A coagulação é um processo que consiste essencialmente na desestabilização das partículas coloidais e suspensas, através de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, em que acontecem as reações químicas do coagulante – usualmente um sal de alumínio ou de ferro – com a água e as impurezas presentes. Os íons metálicos, positivamente carregados, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio podendo coordenar até seis moléculas de água ao redor, liberando os átomos de hidrogênio (aumentando a concentração de íon  $H^+$ ) e reduzindo pH de suspensão. Este processo denomina-se hidrólise, e os produtos formados constituem-se as espécies hidrolisadas, podendo culminar, dependendo da dosagem, no precipitado de hidróxido do metal; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas ou dos precipitados para o contato com as impurezas, de maneira que formem aglomerados maiores, os quais podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração.

O processo de coagulação é realizado em unidades de mistura rápida, as quais podem ser hidráulicas (calha parshall, difusores, etc.), mecânicas (câmara com agitadores) e especiais (misturadores estáticos). A coagulação é influenciada por diversos fatores em maior ou menor importância. Dentre estes fatores podemos citar: tipo de coagulante; dosagem de coagulante; alcalinidade e pH; forma, tamanho e número de partículas; temperatura; tempo de detenção e gradiente de velocidade; e a presença intensa de matéria orgânica.

Depois de desestabilizadas, as partículas coloidais têm que se moverem dentro do líquido para haver contato umas com as outras e aglutinarem-se. Para tal, fornecem-se condições, em termos de tempo e agitação, para que ocorram os choques entre as partículas. Este é o processo que nós definimos como floculação.

A floculação é uma operação unitária que sucede à mistura rápida e consiste no agrupamento das partículas desestabilizadas através de um conjunto de fenômenos físicos, de modo que formem aglomerados maiores, denominados flocos, a serem removidos nas unidades seguintes.

O processo de aglomeração das partículas coloidais é dependente da duração e da quantidade de energia aplicada (gradiente de velocidade). Esta energia aplicada pode ser transmitida por meios hidráulicos, mecânicos e/ou pneumáticos, assim como na mistura rápida, a diferença é que na floculação a intensidade é muito menor (Richter, 2009).

Para descrições detalhadas sobre a coagulação e floculação, ver o *Industrial Waste Treatment Handbook* (Woodward, 2001), *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (Hiemenz *et al.*, 1997) e *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (Metcalf & Eddy, 2004).

### 3.2.1. Coagulantes

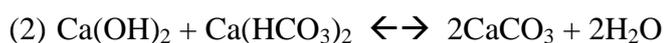
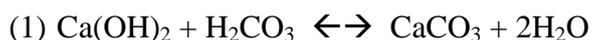
Coagulante é uma substância química que quando adicionadas na água ou a um despejo industrial desestabilizam partículas coloidais para que flocos sejam formados. Coagulantes típicos incluem polímeros sintéticos e naturais, sais metálicos (ferro e alumínio) e hidróxido de cálcio (cal) (Metcalf & Eddy, 2004).

A característica fundamental para um coagulante ser empregado no tratamento consiste na capacidade de precipitados ou espécies hidrolisadas, em dissociação no meio aquoso, de desestabilizar ou envolver as partículas suspensas e coloidais. Outro aspecto relevante refere-se à quantidade e característica do lodo gerado no tratamento (Libâneo, 2008).

De acordo com Di Bernardo *et al* (2011), não existem dosagem ótima de coagulante e tampouco pH ótimo de coagulação, termos geralmente usados na prática, o que existe é um par de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação” considerado apropriado, que é selecionado em função de alguns aspectos, como por exemplo, a não necessidade de uso de alcalinizante ou acidificante, os custos de produtos químicos.

#### 3.2.1.1. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Quando somente a cal é adicionada como um coagulante, os princípios de clarificação são explicados pelas seguintes reações para o ácido carbônico:



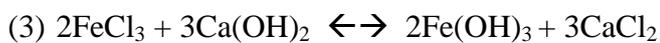
Uma suficiente quantidade de cal tem que ser, portanto, adicionada para combinar com todo ácido carbônico disponível e com o bicarbonato para produzir carbonato de cálcio. Geralmente, é requerido muito mais cal quando usada sozinha do que quando combinada com sulfato de ferro (Metcalf & Eddy, 2004).

### 3.2.1.2. CLORETO FÉRRICO

O cloreto férrico é um coagulante cuja principal característica é possuir alto teor de  $\text{Fe}^{+3}$ , trabalha com pH tão baixo como 4 e tão alto como 11 e é bastante corrosivo.

Pode ser fornecido sob três formas: como cristais hidratados ( $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) amarelo ou marrom, como cristais anidros ( $\text{FeCl}_3$ ) de cor verde escuro e como solução de 35% a 45% .

Se cal é adicionada para suplementar a alcalinidade natural da água residuária, a seguinte reação pode ser considerada como ocorrendo:



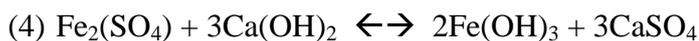
Comercialmente é vendido sob forma líquida, com cor marrom escuro, densidade de  $1,44\text{g}/\text{cm}^3$  e  $\text{pH} < 0,5$ . A solubilidade em água é total. É fornecido em carro-tanque ou bombonas de plástico de 50L. O lodo proveniente da coagulação com ferro é muito corrosivo e tem uma cor marrom escuro.

### 3.2.1.3. SULFATO FÉRRICO

O sulfato férrico é também um coagulante, cuja principal característica é seu alto teor de  $\text{Fe}^{+3}$ , se encontra em sua forma anidra como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , mas mais comumente em sua forma hidratada como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

A adição de um alcalino (cal ou soda) em combinação com o coagulante, resulta em uma faixa mais ampla de pH que se pode trabalhar desde 3.5 até 11.

A reação global que ocorre quando sulfato férrico e cal são adicionados em águas residuárias pode ser representada com segue:



Comercialmente, também, é vendido sob forma líquida, na cor marrom escuro límpida, densidade de  $1,55\text{g}/\text{cm}^3$  e  $\text{pH} < 0,5$ . A solubilidade em água é total. O sulfato férrico é fornecido em carro-tanque ou em bombonas.

#### 3.2.1.4. POLÍMERO

Polímeros orgânicos são compostos de elevada massa molecular formados pela associação de unidades químicas unidas por ligações covalentes denominadas monômeros. Os polímeros que possuem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos na superfície dos colóides são chamados de polieletrólitos.

As unidades monoméricas que constituem o polímero podem ter sítios com carga elétrica positiva ou negativa. Quando a carga dominante é positiva, o polieletrólito é denominado catiônico. Para predomínio de carga negativa é chamado de polieletrólito aniônico. Para polímeros sem carga ou com muito pouca carga são ditos não iônicos. Devido à presença dessas cargas, os polieletrólitos têm propriedades similares aos eletrólitos minerais, assim, são solúveis e conduzem eletricidade (Richter, 2009).

Polieletrólitos podem ser dividido em duas categorias: naturais e sintéticos. Polieletrólitos naturais importantes abrangem polímeros de origem biológica e estes de produtos amiláceos tais como derivados celulósicos e alginatos. Já os sintéticos consiste de monômeros simples que são polimerizados em substâncias de alto peso molecular (Metcalf & Eddy, 2004).

Os polímeros catiônicos são flocculantes efetivos quando aplicados a sólidos em suspensão carregados negativamente, tais como os oriundos de água bruta, emulsões oleosas, efluentes de indústrias têxteis, de papel e celulose, de usinas de açúcar, de álcool e de cervejarias, além de efluentes contendo produtos químicos orgânicos. Os polímeros aniônicos são usualmente aplicados em efluentes de galvanoplastia, siderúrgica, processos metalúrgicos e outros efluentes com sólidos em suspensão carregados positivamente. Já os polímeros “não-iônicos” são utilizados para floculação de despejos contendo suspensão ácida em associação com flocculantes inorgânicos (Cavalcanti, 2009).

### 3.3. Tratamento físico-químico da vinhaça

Por meio do tratamento físico-químico procura-se reduzir a carga orgânica da vinhaça com a coagulação/floculação e posterior separação dos sólidos contidos no líquido antes do tratamento biológico.

Uma dessas tecnologias é a transferência iônica usando polímeros onde partículas finas típicas da vinhaça poderiam ser coaguladas e flocculadas (Covarubias e Luna, 2007).

Covarubias e Luna (2007) realizaram um estudo para avaliar a viabilidade a aplicação de um floculante catiônico de um polímero poliácridamida (PAM) para reduzir indicadores de contaminação aquática por vinhaça de tequila. Um experimento inicial observou os efeitos sobre a vinhaça de cinco diferentes concentrações de PAM (20, 60, 100, 140 e 180 mg / L) em duas temperaturas 25°C e 90°C. Em um segundo experimento, vinhaça de empresas diferentes foram tratadas com 200 mg/L de PAM. Em um terceiro experimento, o estudo de floculação foi realizado em uma pequena fábrica de tequila usando 4.500 litros de vinhaça a partir de três alambiques com 200 mg/L de floculante. Para separação dos sólidos floculados foi utilizada uma peneira cilíndrica rotativa em escala piloto construída em aço oxidado com aberturas de 2mm.

Covarubias e Luna (2007) concluíram que nas concentrações de sólidos sedimentáveis (SS) da vinhaça tratada, houve efeito significativo, devido à temperatura e concentração de PAM, assim como uma interação entre os dois fatores. A eficiência de remoção de sólidos totais (ST) foi afetada pela temperatura e concentração de PAM e nenhuma interação havia entre a temperatura e a concentração de coagulante. Já a concentração de DQO nas amostras de vinhaça, só foi afetada pela concentração de coagulante e não pela interação da temperatura e concentração de coagulante. Para vinhaça com um SS de 400 mg/L ou menos se espera que uma adição de 200 mg/L do PAM gere ótimos valores de remoção de SS e valores relativamente aceitáveis de ST, SST e DQO. Em 25°C, a remoção de DQO foi entre 9% e 24% e em 90°C entre 15 e 22%, dependendo da concentração de PAM, sendo que as concentrações elevadas tiveram as melhores eficiências de remoção.

Heredia *et al* (2005) aplicaram um processo integrado Fenton-coagulação/floculação para a depuração de vinhaça de destilaria de vinho. Este estudo avaliou o processo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), envolvendo oxidação em uma primeira etapa e coagulação/floculação (usando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como base precipitante). Os experimentos foram realizados em um reator agitado de 250 ml de vidro, com entradas de amostragem e medição de temperatura. A temperatura foi mantida constante a 30°C em todos os casos. Volumes de amostras de 150 mL foram tratadas da seguinte forma: a) uma dose de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foi adicionado, b) uma dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado (o tempo de reação de Fenton foi de 3 h para todos os casos), c) sub amostras foram retiradas em 1 min e 3 horas e suas DQOs foram medidas, d) no líquido restante, o pH foi ajustado para 8,5 pela adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , d) a mostra foi agitada por 10 min a 100 rpm, e) o sobrenadante foi decantado por um dia, e sua DQO foi medida.

Na prática, em escala real, o tempo de decantação seria muito elevado, o que resultaria em unidades de decantação de grandes dimensões.

Heredia *et al* (2005) obtiveram uma remoção de DQO de 74% para seguintes condições ótimas de operação do processo:  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/L}$  usando uma relação de concentração ideal  $[H_2O_2]_o:[Fe^{2+}]_o = 15 \text{ mol/mol}$ .

Gonçalves e Silva (2000) desenvolveram uma metodologia para o tratamento de vinhaça, utilizando coagulação e floculação. Foram avaliadas as influências das variáveis individuais e/ou combinadas sobre a variável de resposta, remoção de DQO. De acordo com os dados obtidos, observou-se que a remoção varia em função do pH no meio e dos parâmetros de mistura rápida, e em relação à rotação e tempo para mistura lenta, seus efeitos foram desprezíveis. Os melhores resultados ocorreram para óxido de cálcio e sulfato ferroso, com valores de pH próximos a 12,4, cuja remoção foi de 52 e 44% respectivamente.

Bichara (1988) estudou o tratamento físico-químico da vinhaça utilizando coagulação, floculação e sedimentação com aplicação de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) por meio de ensaios em equipamento conhecido como Jar Test. Os resultados demonstraram que houve significativa influência da concentração do coagulante utilizado, em função do pH e que a velocidade e o tempo de agitação influenciaram consideravelmente na formação e sedimentação dos flocos. Os resultados de remoção de DQO ficaram na faixa de 30 a 40%.

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. Os testes de coagulação/floculação foram realizados com os coagulantes: tanino vegetal e  $FeCl_3$ . Os testes fotocatalíticos foram realizados, empregando-se radiação UV, avaliando-se a presença dos catalisadores:  $TiO_2$  P25,  $TiO_2$  Kronos, ZnO e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (em suspensão) e  $TiO_2$  Kronos suportado em lâminas de vidro. Os resultados mostraram que o coagulante natural remove cerca de 50% da DQO, 85% da cor e até 97% da turbidez. A fotocatalise combinada ao processo de coagulação/floculação removeu 67% da DQO em 48 h de irradiação na presença do fotocatalisador  $TiO_2$  P25. Esses tratamentos permitem ainda reduzir a toxicidade da vinhaça previamente clarificada de 77,8% para 13,3% (Mortalidade de *Artemia salina*).

Girardi (2009) realizou experimentos de coagulação e floculação utilizando polímeros naturais (quitosana, moringa e tanino). Os experimentos foram realizados em Jar-Test em temperatura de aproximadamente  $25^\circ C$ , com amostras de 200mL de vinhaça, com variação de concentração dos coagulantes. As amostras foram sujeitas a um período inicial de mistura rápida (100rpm), em seguida mistura lenta (50rpm) e repouso para sedimentação de 24 horas. Foram feitos testes de cor, turbidez, pH, DQO, sólidos e alguns macronutrientes e metais com o sobrenadante das amostras.

Para este estudo, o tempo de decantação também foi elevado, sendo inviável a prática deste em escala real, o que resultaria em grandes volumes de unidades de sedimentação.

Os resultados mostraram que os coagulantes naturais removeram cerca de 45% da DQO, 93% da cor e até 98% da turbidez. Os sólidos foram removidos acima de 75%, os metais ferro e cobre 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 (Girardi, 2009).

Meza-Pérez *et al.* (1996) realizaram estudos de coagulação e floculação como pós tratamento de efluente de um reator anaeróbio que tratava vinhaça de tequila. Os testes foram realizados no laboratório em Jar-Test. Os reagentes utilizados na coagulação e floculação e oxidação foram como se segue: permanganato de potássio, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato de alumínio, peróxido de hidrogênio, hidróxido de cálcio e um coagulante da marca "COLFLOC", testados individualmente e em misturas, variando a dose e do pH da vinhaça.

Segundo os autores, os resultados obtidos mostraram que os coagulantes mais apropriados são: sulfato de alumínio, cloreto férrico, colfloc e permanganato de potássio, e misturas de sulfato de alumínio-cloreto férrico, sulfato de alumínio-colfloc, e colfloc-permanganato de potássio, mas, considerando aspectos econômicos, o sulfato de alumínio foi o mais atraente (2,5 g/L) com eficiências de remoção de 70% para a cor e de 37% para a DQO e a combinação sulfato de alumínio-cloreto férrico (1,5-1,0 g/L), uma vez que removeram a cor em 82% e a DQO em 41%, sendo que ambos os testes foram realizados em pH 6,0.

Linerio-Gil e Guzmán-Carrillo (2004) utilizaram 5 mg/L de sulfato de alumínio, mais 1,5 mg/L de um polímero comercial no processo de coagulação e floculação para tratamento de vinhaça bruta e este processo removeu apenas 25% demanda química de oxigênio do (DQO).

Migo *et al.* (1993) utilizou um floculante comercial inorgânico, um polímero de hidroxissulfato férrico com uma fórmula química  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ , para o tratamento físico químico das águas residuárias de melaço após tratamento biológico.

O tratamento resultou em cerca de 87% de descoloração de efluentes biodigerido, mas o excesso de floculante prejudicou o processo devido ao aumento da turbidez e teor de carbono orgânico total (COT).  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{AlCl}_3$  foram testados também quanto a descoloração do

efluente biodigerido e mostrou eficiência de remoção semelhantes. Cerca de 93% de redução de cor e de redução 76% no COT foram alcançados quando qualquer um dos coagulantes,  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{AlCl}_3$ , foi utilizado. O processo era independente do cloreto e concentração de íons de sulfato, mas foi adversamente afetado pela alta concentração de fluoreto. Entretanto, na presença de concentração elevada floculante (40 g/L), a adição de 30 g/L de CaO melhorou do processo de descoloração, resultando em remoção de cor de 93%. Isto foi atribuído à capacidade de íons de cálcio para desestabilizar as melanoidinas carregadas negativamente, ainda mais, a formação de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) que também precipita os íons de fluoreto (Mingo et al, 1993).

Pandey *et al.* (2003) usou coagulantes convencionais e não convencionais no tratamento físico químico de efluentes de destilaria após serem tratados biologicamente. Coagulantes convencionais, como sulfato ferroso, sulfato férrico, e alumínio foram usados durante o estudo. O sulfato ferroso em combinação com cal foi considerado ótimo removendo 78,50 por cento de DQO com remoção eficiente de cor. Além disso, auxílio de polieletrólito comercialmente disponível, Percol 47 foi considerado adequado para a redução de sulfato ferroso de  $20 \text{ gL}^{-1}$  para  $10 \text{ gL}^{-1}$ , produzindo a mesma qualidade de efluente, sem afetar a eficiência global do tratamento. Coagulantes não convencionais como efluentes de uma indústria de ferro de decapagem que é rico em íons de cloreto e ferro e efluentes de indústria de processamento de minério de titânio contendo significativas quantidades de íons de sulfato e ferro também foram avaliados. O efluente de decapagem de ferro removeu 86,8 e 92,5 por cento de DQO e DBO, respectivamente, do efluente tratado biologicamente da destilaria.

O tratamento de vinhaça de tequila foi realizado por um processo de floculação-coagulação utilizando poli- $\gamma$ -glutâmico (PGA). Os resultados mostraram que a utilização de PGA (250-300 ppm), combinada com hipoclorito de sódio e filtração de areia removeu cerca de 70% da turbidez e reduziu a demanda química de oxigênio (DQO) em 79,5% com o benefício extra de remoção de cor. PGA mostrou a sua melhor atividade floculante com pH 2,5-3,5 e uma temperatura de 30-55°C. Tal tratamento pode ser uma solução para as pequenas empresas de tequila para as quais outras soluções para lidar com sua vinhaça podem não ser economicamente viáveis (Carvajal-Zarrabval *et al.*, 2012).

Yavuz (2007) estudou o tratamento electroquímico de águas residuais de destilaria de álcool usando elétrodo de ferro com e sem a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os efeitos da concentração de sulfato de sódio como eletrólito de suporte, a densidade de corrente, o pH e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na eficiência de remoção foram investigados. Como resultado do estudo eletrofenton (EF), foram alcançados eficiência de remoção de DQO de 92,6% para uma DQO inicial de

4985 mg/L e eficiência de remoção de COT de 88,7% para um COT inicial de 1507 mg / L para o álcool pré-tratado destilaria de águas residuais com as adições de 0,3 M NaSO<sub>4</sub> e 60.000 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 4. Por outro lado, a electrocoagulação (EC) sozinha foi ineficaz em todas as condições experimentais estudadas. De acordo com os resultados obtidos, em contraste com a CE, o processo de EF é muito eficiente para o tratamento de águas residuais do álcool destilaria que tem elevada concentração de refratários matérias orgânicas.

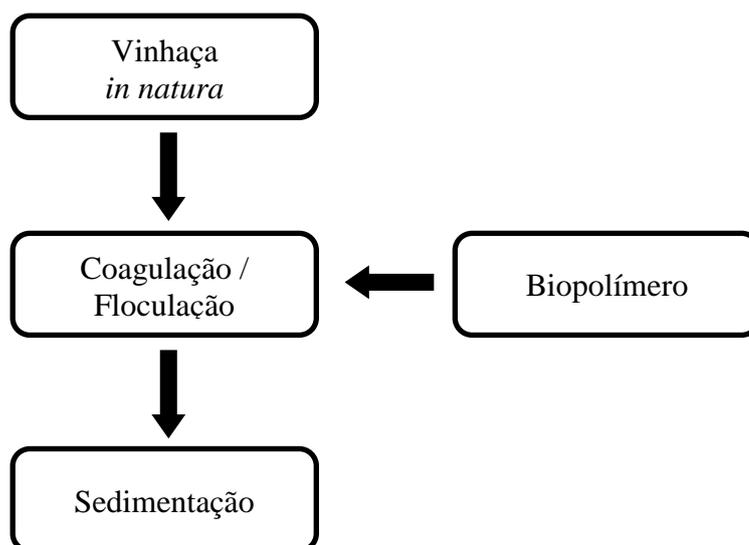
## 4. Materiais e Métodos

---

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos que foram utilizados, assim como os procedimentos de acompanhamento e avaliação do desempenho do sistema de tratamento empregado neste trabalho.

### 4.1. Concepção do projeto

Esta pesquisa estudou os efeitos da aplicação do biopolímero experimental fornecido por uma empresa americana no tratamento físico-químico da vinhaça. A figura 4.1 apresenta o fluxograma do projeto de tratamento da vinhaça.



**Figura 4.1** – Fluxograma do tratamento da vinhaça com aplicação do biopolímero

O tratamento físico-químico da vinhaça com aplicação do biopolímero experimental foi realizado no equipamento conhecido como “Jar Test”, no qual foram avaliados e variados os seguintes parâmetros: gradiente de velocidade, tempo de mistura, dosagem do coagulante e pH das amostras antes da aplicação do coagulante. Foram ainda realizados testes com hidróxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico para comparar com o biopolímero.

A parte experimental desse trabalho foi realizada nos Laboratórios de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE), de Tratamento Avançado e Reúso de Água

(LATAR) e de Saneamento do Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (SHS/EESC/USP).

## **4.2. Água residuária**

A vinhaça *in natura* com alta carga orgânica proveniente da produção de álcool utilizando cana-de-açúcar como matéria prima foi a água residuária empregada nesta pesquisa.

A vinhaça foi coletada na Usina São Martinho, localizada no município de Pradópolis-SP e armazenada em geladeira (aproximadamente 4°C) para evitar alterações de suas características.

Após cada coleta, foram realizadas algumas análises físico-químicas para determinar as características principais da vinhaça: pH; demanda química de oxigênio (DQO); sólidos totais (ST), sólidos totais dissolvidos (STD), 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); nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl (NTK).

## **4.3. Equipamento para coagulação e floculação**

Para realizar a coagulação e floculação com a aplicação do polímero natural e os outros coagulantes foram utilizados dois tipos de Jar Test, um deles foi o da *Tecnal Milan*, modelo *JT 102/6* e o outro equipamento utilizado foi o da Nova Ética, modelo 218LD8. Cada Jar Test consiste basicamente de seis cubas quadradas de acrílico transparente com volume de até 2 litros, com regulador de velocidade de rotação das hastes, hastes reguláveis para altura desejável e dosador simultâneo de reagentes.

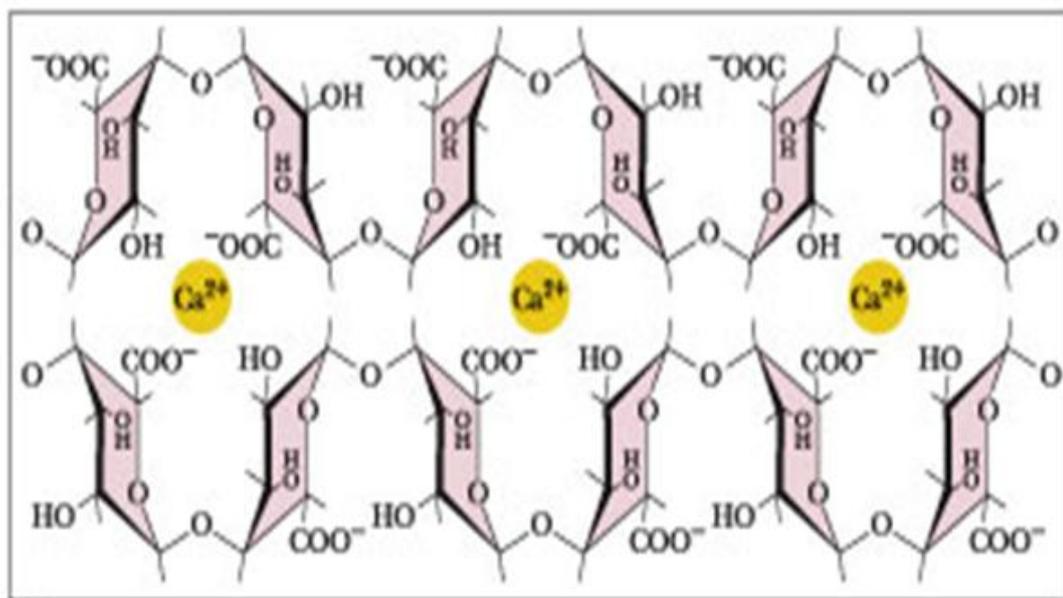
## **4.4. Tipos de Coagulantes**

Para este projeto foi empregado como coagulante um polímero orgânico natural desenvolvido por uma empresa americana. A escolha por este agente coagulante se deu pelo fato deste possibilitar, baseado em testes preliminares realizados pelo fornecedor, uma

redução considerável da carga orgânica após tratamento físico-químico, podendo melhorar as condições de tratamento em reatores biológicos, além de potencializar a produção de metano, por meio da eventual inibição da sulfetogênese, e a concentração de nutrientes presentes na vinhaça no lodo gerado pelo tratamento físico químico.

O biopolímero consiste de um produto de base natural, obtido pela reação enzimática entre um polissacarídeo extraído de algas e oxido de cálcio. Trata-se de uma tecnologia versátil, onde em função do tratamento a ser executado é definido o peso molecular do polissacarídeo obtido. Essa etapa é extremamente importante, pois em função do tipo de nutrição, condição de luminosidade tem um tamanho de cadeia. Esse polissacarídeo, devido a essa questão de cadeia, pode ter característica anfótero, 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.

A tecnologia é baseada no conceito de geração de um polieletrólito a partir da extração e indução enzimática de micro algas da espécie “SPIRILLIUM CALCIUM”, tendo a função catiônica devido a formação de um complexo via oxidação com oxido de cálcio. De uma forma simplificada, os íons de cálcio têm a característica de formar agregados, os quais pelo aumento do pH, fazem com que o polissacarídeo formado pelas micro algas, funcionem com uma tela que arrastam as partículas orgânicas ou minerais fazendo o processo de floculação. Abaixo uma foto do processo que ocorre nos tratamentos com essa tecnologia. Na Figura 4.2 temos a estrutura do polieletrólito depois de formado.



**Figura 4.2** - Estrutura do polieletrólito

Além deste, foram testados outros coagulantes conhecidos e comercializados para comparar a eficiência do biopolímero experimental em relação a estes, que são os seguintes: óxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico.



**Figura 4.3** – Biopolímero experimental

#### **4.5. Procedimento experimental**

Os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados nos equipamentos citados anteriormente. Este consiste basicamente em adicionar certo volume de vinhaça nas seis cubas que compõem o equipamento, respeitando o volume máximo permitido. Em seguida, inicia-se a agitação rápida da vinhaça através das palhetas até uma rotação (ou gradiente de velocidade) desejada. Então, inicia-se a operação de coagulação adicionando-se quantidades conhecidas de coagulante nas cubas que contêm vinhaça.

Após determinado intervalo de tempo, esta rotação é alterada para um valor menor que o anterior, sendo assim termina-se a fase de coagulação e inicia-se a floculação. Mantém-se o meio agitado, por esta nova rotação, durante um determinado intervalo de tempo até a agitação ser totalmente interrompida, terminando-se a fase de floculação.

A fase subsequente foi a de sedimentação do efluente floculado no próprio equipamento de Jar Test, para separação dos flocos formados do líquido. Os ensaios foram divididos em três etapas. Todos os ensaios foram realizados com a vinhaça em temperatura próxima a 20°C.

### 4.5.1. Ensaio Preliminares

Foram realizados ensaios preliminares para determinar o intervalo de concentrações de polímero natural que seriam utilizados na pesquisa, para isso, as amostras foram sujeitas a agitação rápida (coagulação) com velocidade de mistura de 400 rpm por um período de um minuto e após este período iniciou-se a floculação com velocidades de 80 rpm por um período de 20 minutos. Em seguida a coagulação e floculação as amostras permaneceram em repouso por 2 horas e então foram analisadas. Foram testadas dosagens de polímero no intervalo 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. A tabela 4.1 apresenta as condições operacionais utilizadas nesta etapa.

**Tabela 4.1** – Condições operacionais na etapa preliminar

	Velocidade Mistura rápida (rpm)	Tempo Mistura rápida (segundos)	Velocidade Mistura lenta (rpm)	Tempo Mistura lenta (minutos)	Tempo Sedimentação (horas)
Ensaio Preliminar	400	60	80	20	2

### 4.5.2. Descrição da 1ª Etapa

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. Nesta etapa, também, foi utilizado o 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 2 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.

**Tabela 4.2** – Condições operacionais na 1ª etapa

	Velocidade Mistura rápida (rpm)	Tempo Mistura rápida (segundos)	Velocidade Mistura lenta (rpm)	Tempo Mistura lenta (minutos)	Tempo Sedimentação (horas)	pH inicial
Ensaio 01	300	60	-	-	2	4,6
Ensaio 02	400	60	-	-	2	4,6
Ensaio 03	500	60	-	-	2	4,6
Ensaio 04	300	60	80	20	2	4,6
Ensaio 05	400	60	80	20	2	4,6
Ensaio 06	500	60	80	20	2	4,6
Ensaio 07	300	30	-	-	2	4,6
Ensaio 08	400	30	-	-	2	4,6
Ensaio 09	500	30	-	-	2	4,6
Ensaio 10	300	300	-	-	2	4,6
Ensaio 11	400	300	-	-	2	4,6
Ensaio 12	500	300	-	-	2	4,6
Ensaio 13	200	30	-	-	2	4,6
Ensaio 14	200	60	-	-	2	4,6
Ensaio 15	200	300	-	-	2	4,6
Ensaio 16	200	60	-	-	2	6,0
Ensaio 17	200	60	-	-	2	7,0

#### 4.5.3. Descrição da 2ª Etapa

Para segunda etapa do procedimento experimental foram realizados ensaios com os outros coagulantes: óxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico.

Os ensaios com o cloreto férrico ( $2\text{FeCl}_3$ ) e o sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ ) foram realizados nas seguintes condições: velocidade de mistura rápida de 200 rpm 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 óxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) 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 óxido 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 2 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, já que havia a necessidade de economizar vinhaça para se realizar todos os ensaios, e o Jar Test utilizado foi o da marca Tecnal Milan, por ser possível agitar amostras de um litro somente neste equipamento.

**Tabela 4.3** – Condições operacionais na 2ª etapa

	Velocidade Mistura rápida (rpm)	Tempo Mistura rápida (segundos)	Velocidade Mistura lenta (rpm)	Tempo Mistura lenta (minutos)	Tempo Sedimentação (horas)	pH inicial
Ensaio 18 ( $2\text{FeCl}_3$ )	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 19 ( $2\text{FeCl}_3$ )	200	30	80	20	2	6,0
Ensaio 20 ( $2\text{FeCl}_3$ )	200	30	80	20	2	7,0
Ensaio 21 ( $2\text{FeCl}_3$ )	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 22 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ )	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 23 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ )	200	30	80	20	2	6,0
Ensaio 24 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ )	200	30	80	20	2	7,0
Ensaio 25 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ )	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 26 ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	200	60	-	-	2	4,6
Ensaio 27 ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	200	300	-	-	2	4,6
Ensaio 28 ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	200	600	-	-	2	4,6

#### 4.5.4. Descrição da 3ª Etapa

Após obter os 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, óxido de cálcio, sulfato férrico e cloreto férrico) neste trabalho. Foram realizados novos ensaios com os melhores resultados considerados e, a seguir, realizadas 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.

**Tabela 4.4** – Condições operacionais na 3ª etapa

	Velocidade Mistura rápida (rpm)	Tempo Mistura rápida (segundos)	Velocidade Mistura lenta (rpm)	Tempo Mistura lenta (minutos)	Tempo Sedimentação (horas)	pH inicial
Ensaio 29 (Biopolímero)	200	30	-	-	2	4,6
Ensaio 30 (2FeCl <sub>3</sub> )	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 31 (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ))	200	30	80	20	2	4,6
Ensaio 32 (Ca(OH) <sub>2</sub> )	200	60	-	-	2	4,6

#### 4.6. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas de monitoramento para avaliar o comportamento do tratamento físico químico da vinhaça foram: pH; demanda química de oxigênio (DQO); sólidos totais (ST), sólidos totais dissolvidos (STD), 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); nitrogênio amoniacal e nitrogênio total Kjeldahl (NTK).

As análises foram realizadas nos Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR), Laboratório de Saneamento, Laboratório de Processos Biológicos e Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (SHS-EESC-USP) de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (2005).

**Tabela 4.1** – Variáveis a serem analisadas e métodos utilizados

Variáveis	Unidade	Método	Nº método	Referência
pH		Potenciômetro	4500 – H+B	APHA, 2005
Turbidez	NTU	Nefelométrico	2130	APHA, 2005
DQO	mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Colorimétrico	5220 D	APHA, 2005
NTK	mgNL <sup>-1</sup>	Kjeldahl	4500- N <sub>NTK</sub> B	APHA, 2005
N-amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	Titulométrico	4500- NH <sub>3</sub> BC	APHA, 2005
Fósforo	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .L <sup>-1</sup>	Ácido ascórbico	4500-P E	APHA, 2005
Sulfato	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .L <sup>-1</sup>	Cromatografia de íons	-	-
Cloreto	mg Cl .L <sup>-1</sup>	Cromatografia de íons	-	-
Sódio	mg Na .L <sup>-1</sup>	Fotometria de chama	3500-Na B	APHA, 2005
Potássio	g K .L <sup>-1</sup>	Fotometria de chama	3500-K B	APHA, 2005
Metais*	mg.L <sup>-1</sup>	Espectrofotométrico	3111	APHA, 2005
Sólidos**	g/L	Gravimétrico	2540	APHA, 2005

\* ST, STD, SVT,SFT,SST, SSV e SSF \*\* Demais metais, exceto sódio e potássio

Conhecendo-se o volume final da amostra e as dimensões laterais da cuba, mediu-se a altura total da amostra e a altura da interface lodo-sobrenadante e então calculou-se a porcentagem do lodo através da seguinte equação:

Equação 4.1: 
$$\% \text{lodo} = \frac{V_{\text{lodo}}}{V_{\text{total}}} \times 100$$

$V_{\text{lodo}}$ : volume do lodo (litro);

$V_{\text{total}}$ : volume total da amostra após aplicação do coagulante (litro).

#### **4.7. Análises estatísticas**

Os dados foram analisados através do software estatístico GraphPad Prism versão 4.00 para Windows (GraphPad Software, San Diego-California, USA). Diferenças significativas foram determinadas por análise de variância (One-way ANOVA) seguida de teste Tukey para múltiplas comparações. Diferenças estatisticamente significativas foram consideradas quando  $P < 0,05$ .

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização da vinhaça

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da caracterização da vinhaça realizada após cada coleta. Foram realizadas três coletas, em maio, julho e setembro de 2011.

**Tabela 5.1** – Caracterização das amostras de vinhaça coletadas na usina.

Parâmetros	Unidade	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
pH	-	4,6	4,6	4,6
Turbidez	NTU	2800	6440	6850
DQO	g/L O <sub>2</sub>	29,7	38,1	40,7
NTK	mg N .L <sup>-1</sup>	188,7	758	853
N. Amoniacal	mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	12,8	48	55
Fósforo	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .L <sup>-1</sup>	243	21	147
Sulfato	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .L <sup>-1</sup>	1.145	1.200	1.865
<b>Metais</b>				
Sódio	mg Na .L <sup>-1</sup>	920	970	1.079,5
Potássio	mg K .L <sup>-1</sup>	4.675	5.525	4.675
Lítio	mg Li .L <sup>-1</sup>	0,0	0,0	0,0
Cálcio	mg Ca .L <sup>-1</sup>	1.153	1.675	1.144
Magnésio	mg Mg .L <sup>-1</sup>	293	336	312
Zinco	mg Zn .L <sup>-1</sup>	0,3	0,1	0,3
Chumbo	mg Pb .L <sup>-1</sup>	0,4	0,4	0,2
Cromo total	mg Cr .L <sup>-1</sup>	0,1	0,0	0,1
Cádmio	mg Cd .L <sup>-1</sup>	0,1	0,1	0,1
Níquel	mg Ni .L <sup>-1</sup>	0,3	0,232	0,121
Manganês	mg Mn .L <sup>-1</sup>	4,2	3,5	5,5
Ferro total	mg Fe .L <sup>-1</sup>	14,7	12,6	18,2
Cobre	mg Cu .L <sup>-1</sup>	0,5	0,5	0,6
<b>Sólidos</b>				
STD	g/L	26,8	29,2	31,7
ST	g/L	32,0	37,1	39,5
SVT	g/L	18,8	24,4	25,3
STF	g/L	13,2	12,7	14,2
SST	g/L	5,2	7,9	7,8
SSV	g/L	3,6	6,7	6,5
SSF	g/L	1,6	1,2	1,3

De acordo com Tabela 5.1, notam-se as variações nas características das amostras coletadas em épocas diferentes. Esta variação pode ser devida a constituição das diferentes culturas de cana-de-açúcar, que são resultados de vários fatores como tempo de colheita, variedade cultivada, tipo de solo local, condições climáticas, tecnologias de processamento da cana, e outros. Observa-se que os valores DQO, pH, sulfato, nitrogênio, potássio e fósforo medidos neste trabalho estão próximos dos valores encontrados por Wilkie *et al.* (2000) (Tabela 3.1).

Observa-se que a vinhaça proveniente do processamento de cana-de-açúcar é um resíduo orgânico em que aproximadamente 65% dos sólidos totais são substâncias voláteis. É também importante observar que essa água residuária contém muitos sais dissolvidos com alta concentração de enxofre, cálcio, sódio e potássio, o qual é um dos principais nutrientes associados à salinização do solo.

## 5.2. Resultados obtidos com os ensaios preliminares

Os resultados dos ensaios preliminares para determinar o intervalo de concentrações de biopolímero experimental que seria utilizado na pesquisa estão apresentados na Figura 5.1. Lembrando que nestes ensaios as amostras foram sujeitas a agitação rápida (coagulação) com velocidade de 400 rpm por um período 1 minuto e após este período iniciou-se a floculação com velocidades de 80 rpm por um período de 20 minutos. Em seguida as amostras permaneceram em repouso por 2 horas para sedimentação e então foram analisadas. Os ensaios preliminares foram realizados com a vinhaça da 1ª coleta.

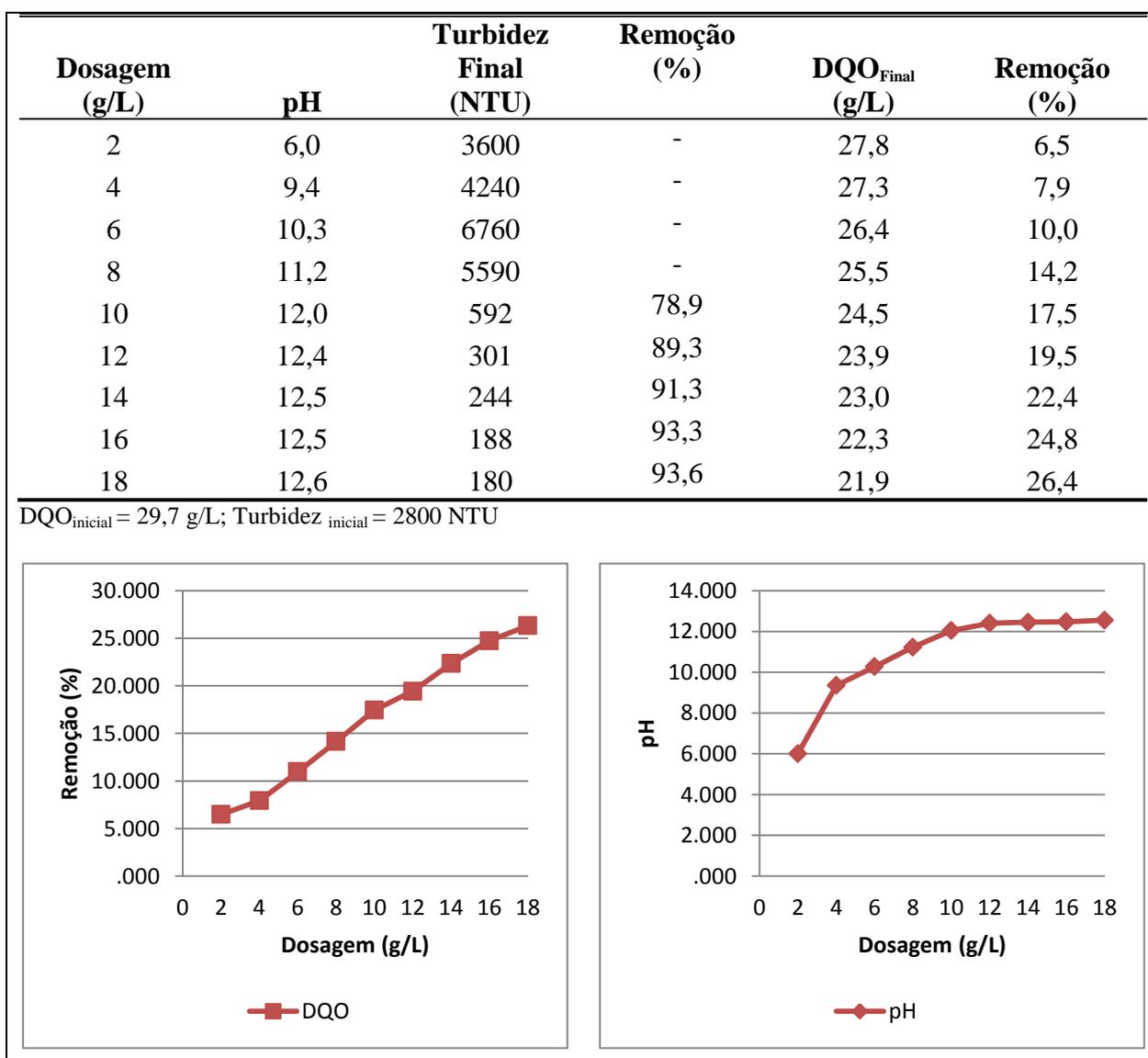
No intervalo de 0,1 a 1 grama de biopolímero por litro de vinhaça verificou-se que não houve formações de flocos, portanto não foram realizadas análises para estas amostras. De acordo com a Figura 5.1 é possível observar que a turbidez aumenta no intervalo das dosagens de 2 a 8 g/L e que a remoção de DQO foi baixa e que os melhores resultados de remoção de DQO e Turbidez ocorreram a partir da dosagem de 10 g/L.

Através dos valores de pHs obtidos após a coagulação e floculação da vinhaça foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 5.1. Observa-se na curva do pH em função da dosagem do biopolímero, que para os valores de concentração superiores a 12 g/L de biopolímero, não há variações significativas nos valores de pH, limitando a valores ente 12 a 12,55, e que os melhores resultados para remoção de DQO ocorreram para esta faixa de valores de pH. Nota-se que o aumento das dosagens não proporcionou um aumento acentuado

na remoção de matéria orgânica. Por razões econômicas e levando-se em consideração as melhores eficiências de remoção de DQO, decidiu-se não realizar novos ensaios preliminares com concentrações mais altas de biopolímero e proceder aos ensaios das etapas posteriores com dosagens no intervalo de 10 a 18 g/L.

Devido aos altos valores de turbidez e DQO foram necessárias diluições das amostras para realizar as análises, o que pode causar erros na leitura, principalmente de turbidez.

Durante os ensaios preliminares e os posteriores não se conseguiu realizar a diluição do biopolímero, o que dificultou sua aplicação. Observou-se que ocorria incrustação do biopolímero no recipiente no qual se preparava a solução, o que poderá ser uma desvantagem na sua aplicação em escala real.



**Figura 5.1** – Resultados de remoção de DQO e Turbidez nos ensaios preliminares

### 5.3. Resultados da 1ª Etapa

Durante a 1ª etapa do procedimento experimental foram variados os intervalos de tempo de coagulação e os gradientes de velocidade e as dosagens do biopolímero foram fixadas em 10, 12, 14, 16 e 18 g/L de biopolímero. As velocidades de rotação para mistura rápida e os intervalos de tempo foram variados conforme indicados no item 4.5.2. Para os ensaios em que foram realizadas mistura lenta, a velocidade de rotação foi fixada em 80 rpm por um período de 20 minutos. Em todos os ensaios o tempo de sedimentação foi de 2 horas e, a seguir, 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. Foram realizados 17 ensaios no total.

Os três primeiros ensaios foram realizados com velocidades para mistura rápida de 300rpm, 400rpm e 500rpm, mantendo-se o tempo de agitação em 60 segundos. Para estes ensaios não foram realizados floculação. Após a mistura rápida cessava-se imediatamente a agitação e deixavam-se as amostras em repouso por 2 horas para ocorrer a sedimentação dos flocos formados.

A tabela 5.2 apresenta as eficiências obtidas para remoção de DQO e turbidez, os valores de pH das amostras após a aplicação do biopolímero e volume de lodo gerado.

Conforme apresentado na Tabela 5.2 e Figura 5.2, nota-se que não houve diferença significativa na eficiência de remoção de DQO quando se comparam os valores das mesmas dosagens para as três velocidades de agitação rápida. Por exemplo, quando se compara a amostra na qual foi aplicada dosagem de 10 g/L de biopolímero e velocidade de mistura rápida de 300 rpm com as outras amostras que também foram aplicadas dosagens de 10g/L, mas velocidades diferentes.

Ocorreu diferença significativa entre os valores de remoção de DQO quando se comparou os valores entre as diferentes dosagens com mesma velocidade de agitação, ou seja, entre as diferentes dosagens do mesmo ensaio.

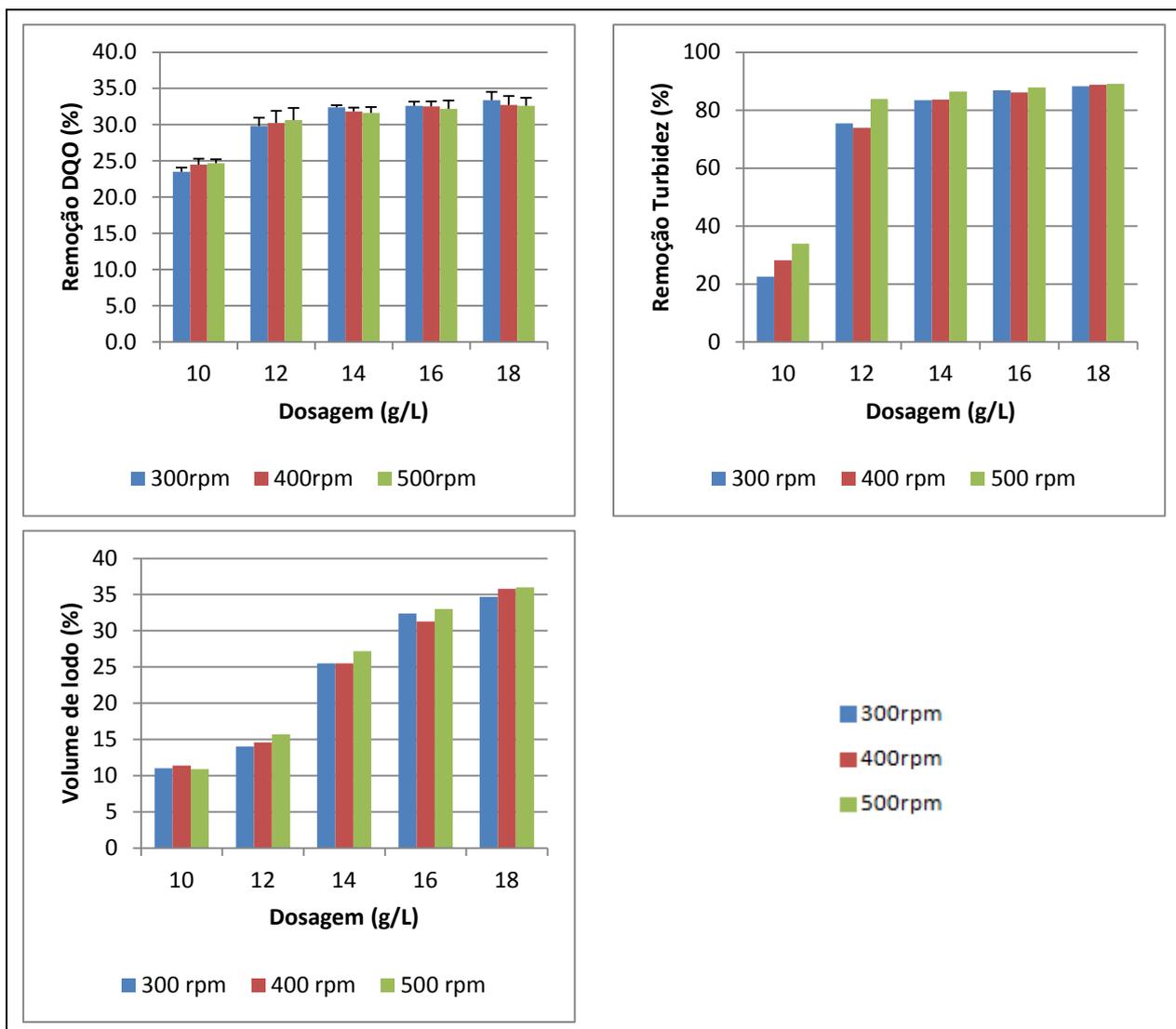
Observa-se que a partir da dosagem de 12 g/L as eficiências de remoção de DQO apresentaram os melhores resultados e que os valores ficaram próximos, ficando na faixa de 30% a 33% de eficiência de remoção. As eficiências de remoção de turbidez tiveram, também, melhores resultados a partir da dosagem de 12 g/L e foram semelhantes para as diferentes velocidades. Nas velocidades de 400 e 500 rpm não houveram diferenças significativas entre as dosagens de 12, 14, 16 e 18g/L para remoção de DQO.

**Tabela 5.2** – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, sem floculação.

Velocidade (rpm)	Dosagem (g/L)	pH <sub>final</sub>	Turbidez final (NTU)	DQO final (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
300	10	11,6	2.170	22,7	22,5	23,5 ± 0,6 <sup>a*</sup>	11,0
	12	12,3	690	20,8	75,4	29,8 ± 1,1 <sup>b</sup>	14,0
	14	12,4	450	20,1	83,4	32,4 ± 0,3 <sup>bc</sup>	25,5
	16	12,5	370	20,0	86,8	32,6 ± 0,6 <sup>bc</sup>	32,4
	18	12,5	329	19,8	88,3	33,4 ± 1,1 <sup>c</sup>	34,7
400	10	11,3	2010	22,4	28,2	24,6 ± 0,8 <sup>a</sup>	11,4
	12	12,2	730	20,7	73,9	30,3 ± 1,7 <sup>b</sup>	14,6
	14	12,5	460	20,3	83,6	31,8 ± 0,6 <sup>b</sup>	25,5
	16	12,6	390	20,1	86,1	32,5 ± 0,7 <sup>b</sup>	31,3
	18	12,6	315	20,0	88,8	32,7 ± 1,3 <sup>b</sup>	35,8
500	10	11,8	1850	22,4	33,9	24,7 ± 0,6 <sup>a</sup>	10,9
	12	12,4	450	20,6	83,9	30,6 ± 1,7 <sup>b</sup>	15,7
	14	12,5	380	20,3	86,4	31,6 ± 0,8 <sup>b</sup>	27,2
	16	12,6	340	20,1	87,9	32,2 ± 1,1 <sup>b</sup>	33,0
	18	12,6	306	20,0	89,1	32,6 ± 1,1 <sup>b</sup>	36,0

DQO<sub>inicial</sub>: 29,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 2800 NTU. \*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro, entre as dosagens da mesma velocidade de agitação.

Observa-se também que o aumento na dosagem gerou uma maior quantidade de lodo, comparando-se a dosagem de 12 g/L com a dosagem de 18 g/L verifica que houve um aumento percentual em torno de 3% para remoção de DQO enquanto que o volume de lodo aumentou aproximadamente 20% para os três ensaios.



**Figura 5.2** – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume de lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm, sem floculação e tempo de agitação de 60 segundos .

Em seguida foram realizados ensaios mantendo-se os tempos e velocidades para agitação rápida iguais aos ensaios anteriores, mas, após a mistura rápida, foi aplicada a mistura lenta (floculação) com as condições já citadas anteriormente. A vinhaça proveniente da segunda coleta foi utilizada nestes ensaios.

Os resultados obtidos com aplicação do biopolímero experimental para as diferentes velocidades utilizadas na mistura rápida e com posterior mistura lenta são apresentados na Tabela 5.3, que apresenta as eficiências obtidas para remoção de DQO e turbidez, os valores de pH das amostras após a aplicação do biopolímero e volume de lodo gerado.

**Tabela 5.3** – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, com floculação.

Velocidade (rpm)	Dosagem (g/L)	pH <sub>Final</sub>	Turbidez Final (NTU)	DQO Final (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
300	10	11,3	2.930	31,3	54,5	18,0 ± 0,2 <sup>a</sup>	13,8
	12	12,0	1.800	28,9	72,0	24,1 ± 0,4 <sup>b</sup>	16,1
	14	12,3	890	27,8	86,2	27,1 ± 0,6 <sup>c</sup>	27,4
	16	12,4	680	27,3	89,4	28,3 ± 0,9 <sup>c</sup>	34,6
	18	12,5	605	27,0	90,6	29,2 ± 0,7 <sup>c</sup>	37,5
400	10	11,1	3.100	30,9	51,9	19,0 ± 0,9 <sup>a</sup>	12,7
	12	11,9	2.390	30,0	62,9	21,4 ± 2,0 <sup>b</sup>	15,0
	14	12,2	1.250	27,6	80,6	27,7 ± 0,9 <sup>c</sup>	26,9
	16	12,4	830	27,2	87,1	28,6 ± 0,2 <sup>c</sup>	33,4
	18	12,5	750	26,8	88,4	29,7 ± 1,1 <sup>c</sup>	37,2
500	10	11,0	3.030	30,9	53,0	18,9 ± 0,3 <sup>a</sup>	13,2
	12	12,0	2.180	29,7	66,1	22,1 ± 1,0 <sup>b</sup>	15,7
	14	12,3	990	27,6	84,6	27,5 ± 0,4 <sup>c</sup>	28,2
	16	12,4	740	27,1	88,5	28,9 ± 0,2 <sup>c</sup>	34,0
	18	12,4	630	26,7	90,2	29,8 ± 0,4 <sup>c</sup>	37,0

DQO<sub>inicial</sub>: 38,1 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6440 NTU. \*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro, entre as dosagens da mesma velocidade de agitação.

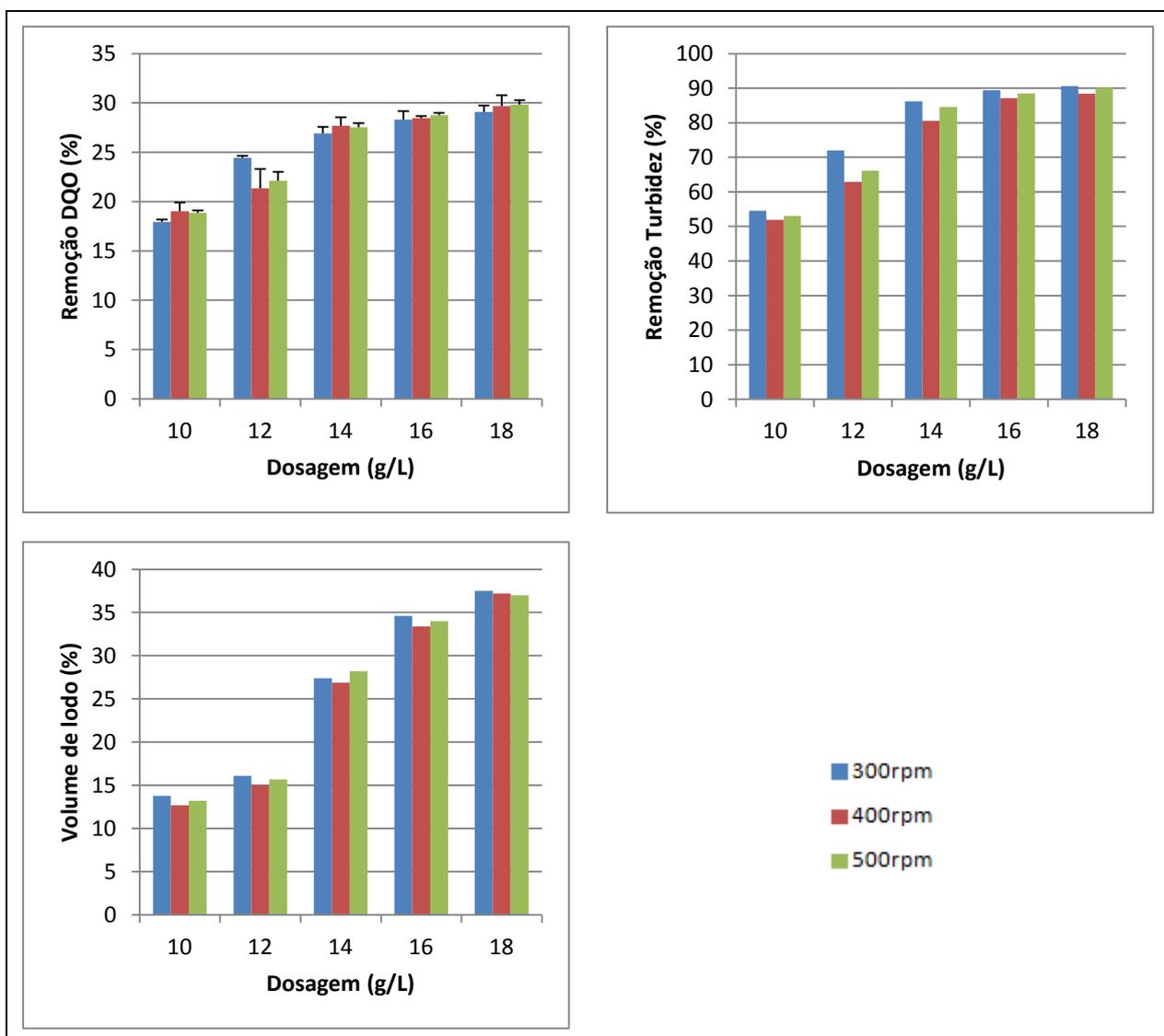
A partir dos dados obtidos na Tabela 5.3 e na Figura 5.3, podemos observar que, assim como os resultados apresentado na Tabela 5.2 e na Figura 5.2, as eficiências de remoção de DQO foram semelhantes para as três velocidades de agitação rápida, não havendo diferença significativa.

Nota-se, também, que os melhores resultados para remoção de DQO foram obtidos para as dosagens de 14, 16 e 18 g/L e que estes valores não tiveram diferenças significativas, ficando na faixa de 27% a 30% de eficiência, mostrando que o aumento da dosagem não estava melhorando significativamente a remoção de DQO.

As eficiências de remoção de turbidez tiveram melhores resultados a partir da dosagem de 14 g/L. Nota-se que o volume de lodo gerado, assim como ocorreu nos ensaios anteriores, foi maior quanto maior foi a dosagem de biopolímero aplicada no tratamento.

Provavelmente, este aumento do volume de lodo que se verificou nos ensaios anteriores se justifique pelo elevado aumento de concentração de biopolímero aplicado e a ineficiência

no aumento de remoção de DQO com o aumento da concentração se deva ao biopolímero ser natural, o que deve acarretar em aumento da DQO dissolvida no sobrenadante.



**Figura 5.3** – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume do lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 60 segundos, com floculação.

Observa-se que com a aplicação da mistura lenta não houve melhora nos resultados de eficiência de remoção de DQO em relação aos ensaios anteriores. Notou-se, também, que durante a mistura lenta os flocos formados estavam se depositando no fundo das cubas, então, diante destes fatos, decidiu-se realizar os próximos ensaios com aplicação do biopolímero sem a floculação.

Posteriormente foram realizados ensaios com as mesmas velocidades já trabalhadas e variando os tempos de agitação em 30 segundos e 5 minutos (300 segundos). As Tabelas 5.4 e

5.5 e Figura 5.4 apresentam os resultados de pH, remoção de turbidez e DQO e volume gerado obtidos nestes ensaios. Nestes ensaios foi utilizada a vinhaça proveniente da terceira coleta.

**Tabela 5.4** – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 30 segundos, sem floculação.

Velocidade (rpm)	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
300	10	10,5	3410	34,6	50,2	15,0 ± 0,1 <sup>a*</sup>	14,0
	12	11,2	1890	33,2	72,4	18,4 ± 2,5 <sup>ab</sup>	17,6
	14	12,1	1010	31,1	85,2	23,6 ± 1,6 <sup>bc</sup>	31,6
	16	12,3	610	29,7	91,1	27,1 ± 0,8 <sup>cd</sup>	34,0
	18	12,4	550	28,7	92,0	29,4 ± 0,8 <sup>d</sup>	38,1
400	10	10,5	3930	34,4	42,6	15,5 ± 0,8 <sup>a</sup>	13,4
	12	11,4	1990	32,5	71,0	20,2 ± 0,8 <sup>b</sup>	16,8
	14	12,1	1090	30,9	84,1	24,2 ± 0,8 <sup>c</sup>	29,9
	16	12,4	680	29,6	90,1	27,4 ± 1,2 <sup>cd</sup>	35,1
	18	12,5	610	29,2	91,1	28,3 ± 0,8 <sup>d</sup>	37,8
500	10	10,5	3660	34,6	46,6	14,9 ± 1,6 <sup>a</sup>	13,8
	12	11,3	2100	33,0	69,3	19,0 ± 0,8 <sup>ab</sup>	16,5
	14	12,2	1080	31,2	84,2	23,3 ± 0,4 <sup>bc</sup>	29,5
	16	12,3	620	29,4	91,0	27,7 ± 0,8 <sup>cd</sup>	34,4
	18	12,5	580	29,0	91,5	28,8 ± 1,6 <sup>d</sup>	37,0

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU. \*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro, entre as dosagens da mesma velocidade de agitação.

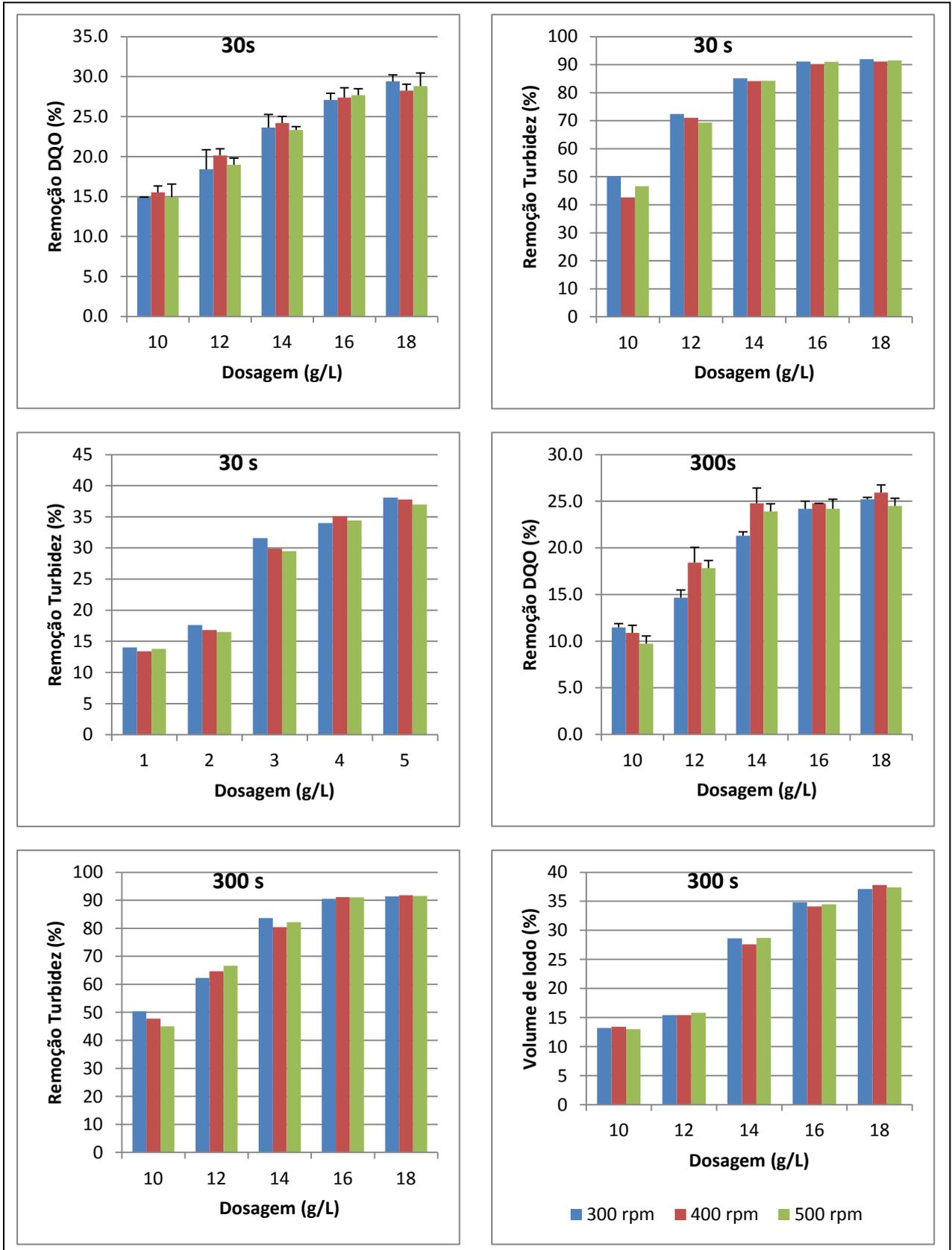
Por meio das análises dos resultados apresentados na Tabela 5.4, verifica-se que os melhores resultados para remoção de DQO foram obtidos para dosagens de 16 e 18 g/L de biopolímero, sendo que estes também ficaram semelhantes entre as mesmas dosagens para as três velocidades aplicadas e que não houve diferença significativa entre eles. Para este ensaio, também não houve diferença significativa na remoção de DQO comparando os valores das amostras com mesmas dosagens, ou seja, a aplicação de diferentes velocidades de agitação não resultou efetivamente em vantagem ou desvantagem no tratamento.

**Tabela 5.5** – Resultados obtidos para mistura rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 300 segundos, com floculação.

Velocidade (rpm)	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
300	10	10,4	3400	36,0	50,4	11,5 ± 0,4 <sup>a</sup>	13,2
	12	11,6	2580	34,7	62,3	14,7 ± 0,8 <sup>b</sup>	15,4
	14	12,1	1120	32,0	83,6	21,3 ± 0,4 <sup>c</sup>	28,6
	16	12,3	650	30,9	90,5	24,2 ± 0,8 <sup>d</sup>	34,8
	18	12,4	590	30,4	91,4	25,4 ± 0,2 <sup>d</sup>	37,1
400	10	11,0	3580	36,3	47,7	10,9 ± 0,8 <sup>a</sup>	13,4
	12	11,9	2420	33,2	64,7	18,4 ± 1,6 <sup>b</sup>	15,4
	14	12,4	1340	30,6	80,4	24,8 ± 1,6 <sup>c</sup>	27,6
	16	12,5	610	30,4	91,1	25,4 ± 0,2 <sup>c</sup>	34,1
	18	12,6	560	30,1	91,8	25,9 ± 0,7 <sup>c</sup>	37,8
500	10	11,0	3770	36,7	45,0	9,70 ± 1,7 <sup>a</sup>	13,0
	12	11,9	2290	33,4	66,6	17,8 ± 1,6 <sup>b</sup>	15,8
	14	12,3	1220	31,0	82,2	23,9 ± 2,1 <sup>bc</sup>	28,7
	16	12,5	620	30,9	91,0	24,2 ± 1,5 <sup>bc</sup>	34,5
	18	12,5	580	30,7	91,5	24,5 ± 0,4 <sup>c</sup>	37,4

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU. \*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro, entre as dosagens da mesma velocidade de agitação.

Na Tabela 5.5, verifica-se que os melhores resultados para remoção de DQO, também, foram obtidos para dosagens de 16 e 18 g/L de biopolímero, sendo que estes também ficaram semelhantes para as três velocidades aplicadas e que houve diferença significativa entre estas dosagens. Observa-se que ao manter as amostras por um tempo maior de agitação para mistura rápida ocorreu menor eficiência de remoção de matéria orgânica em relação ao ensaio com velocidade de agitação de 30 segundos.



**Figura 5.4** – Resultados de eficiência de remoção de DQO e Turbidez e volume do lodo gerado para ensaios com velocidade de agitação rápida de 300, 400 e 500 rpm e tempo de agitação de 30 e 300 segundos, sem floculação.

As eficiências de remoção de turbidez tiveram, também, melhores resultados a partir da dosagem de 16 g/L com redução de aproximadamente 90%. Pode-se notar que quantidade de volume de lodo gerado continuou apresentando aumento conforme se aumentava a dosagem de biopolímero experimental aplicado. Vale ressaltar que a busca foi por condições que reduzissem a DQO a valores próximos a 70% e que gerassem uma menor quantidade de lodo.

Então, decidiu-se realizar mais três ensaios com velocidade de mistura lenta de 200 rpm e variando os tempo de agitação em 30, 60 e 300 segundos. Os resultados para estes ensaios são apresentados na Tabela 5.6 e Figura 5.5.

**Tabela 5.6** – Resultados obtidos para mistura rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 30 segundos, 1 minuto e 5 minutos, sem floculação.

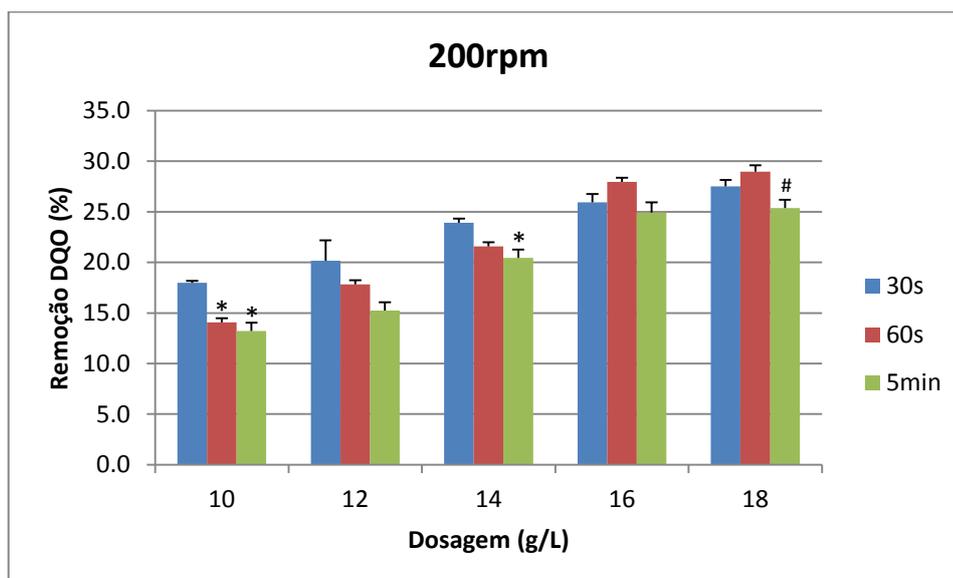
Tempo	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
30 seg.	10	10,5	2860	33,4	58,2	17,8 ± 0,15 <sup>a*</sup>	14,3
	12	11,2	1710	32,5	75,0	20,1 ± 1,45 <sup>ab</sup>	17,4
	14	12,1	990	31,0	85,5	23,9 ± 0,30 <sup>bc</sup>	29,1
	16	12,3	600	30,1	91,2	25,9 ± 0,55 <sup>c</sup>	35,2
	18	12,3	550	29,3	92,0	28,0 ± 0,45 <sup>c</sup>	37,4
60 seg.	10	10,3	3100	34,9	54,7	14,4 ± 0,30 <sup>a</sup>	13,6
	12	11,0	2150	33,4	68,6	17,8 ± 0,32 <sup>b</sup>	17,2
	14	12,0	1040	31,8	84,8	21,9 ± 0,29 <sup>c</sup>	28,5
	16	12,2	610	29,2	91,1	28,3 ± 0,30 <sup>d</sup>	33,8
	18	12,3	580	28,5	91,5	30,0 ± 0,45 <sup>d</sup>	36,8
300 seg.	10	10,4	3400	35,3	50,4	13,2 ± 0,60 <sup>a</sup>	13,2
	12	11,6	2580	34,5	62,3	15,2 ± 0,55 <sup>a</sup>	15,5
	14	12,1	1120	32,4	83,6	20,4 ± 0,53 <sup>b</sup>	28,2
	16	12,3	650	30,6	90,5	24,9 ± 0,70 <sup>c</sup>	33,5
	18	12,4	610	29,8	91,1	26,8 ± 0,55 <sup>c</sup>	37

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU. \*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade de erro, entre as dosagens da mesma velocidade de agitação.

A análise dos resultados mostrados anteriormente permite inferir que os valores residuais de DQO e turbidez vão diminuindo com o aumento da dosagem de biopolímero experimental, representando assim, aumento da eficiência de remoção nos parâmetros citados, mas que a partir de certa dosagem do biopolímero a aumento na eficiência de remoção de

matéria orgânica (DQO) não é significativa, evidenciado em todos os ensaios anteriores, nos quais não existiram diferenças significativas entre as dosagens de 16 e 18g/L.

Através das análises dos resultados já obtidos podemos observar que os melhores resultados foram obtidos quando o pH atingiu valores entre 12 e 12,5, mas que para isto ocorrer foi necessário aplicar grandes quantidades de biopolímero, o que resultou, também, em maiores volumes de lodo.



**Figura 5.5** – Eficiência de remoção de DQO para ensaios com velocidade de agitação rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 30, 60 e 300 segundos. \*Diferenças significativas quando comparado com o tempo de 30 segundos para dosagens de 10g/L. # Diferença significativa quando comparado com o tempo de 60 segundos para dosagens de 18g/L.

A figura 5.5 mostra que houve diferença significativa para eficiência de remoção de DQO para: dosagens de 10g/L e tempos de agitação de 60 e 300 segundos em relação a dosagem de 10g/L e tempo de agitação de 30 segundos, dosagem de 14g/L e tempo de agitação de 300 segundos em relação à dosagem de 14g/L e tempo de agitação de 30 segundos e dosagem de 18g/L e tempo de agitação de 300 segundos em relação à dosagem de 18g/L e tempo de agitação de 60 segundos.

De forma geral, observa-se que o tempo de agitação diminui a eficiência de remoção de DQO, provavelmente por ocasionar a ruptura dos flocos devido ao tempo excessivo de agitação e que as diferentes velocidades de agitação aplicadas não influenciaram na otimização do tratamento.

Na sequência foram realizados ensaios ajustando os pHs das amostras. A tabela 5.7 apresenta os valores obtidos através destes ensaios realizados com velocidade de 200 rpm e

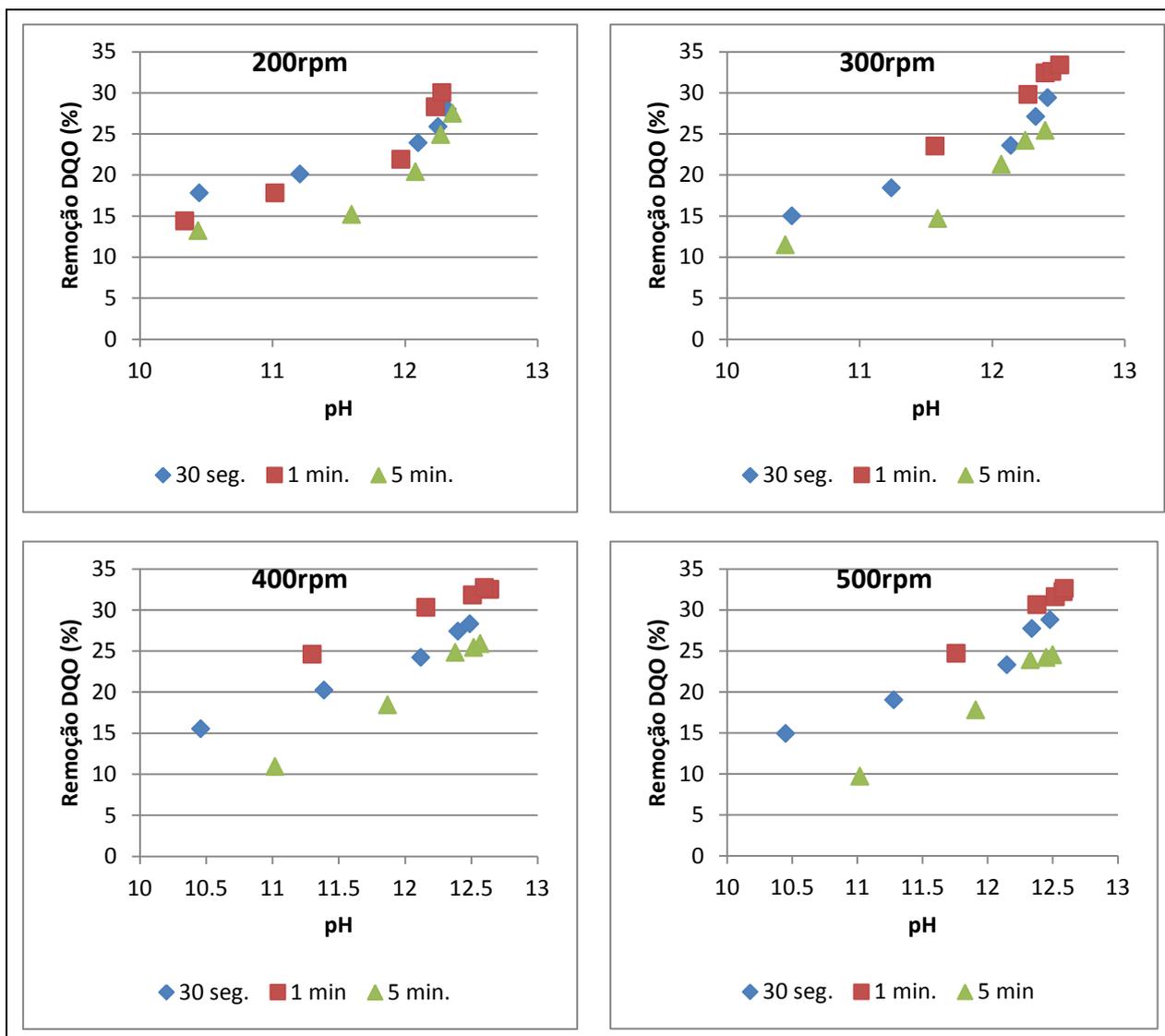
tempo de agitação de 60 segundos. As amostras tiveram seus pHs ajustados para 6,0 e 7,0. Para ajustar o pH para 6,0 foi necessário aplicar 10 mL/L de solução de NaOH (solução a 20%) e para ajustar o pH para 7,0 foi necessário aplicar 13 mL/L de solução de NaOH (solução a 20%).

**Tabela 5.7** – Resultados obtidos para mistura rápida de 200 rpm e tempo de agitação de 60, ajustando o pH das amostras e sem floculação.

pH Inicial	Dosagem (g/L)	pH Final	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
6,0	6	10,8	3370	36,3	50,8	10,8	7,0
	8	11,7	1770	33,2	74,2	18,4	14,8
	10	12,3	650	28,0	90,5	31,2	35,1
	14	12,7	330	28,7	95,2	29,5	33,7
7,0	6	11,2	2390	34,6	65,1	15,0	9,8
	8	12,2	1010	32,3	85,3	20,6	16,9
	10	12,4	550	27,4	92,0	32,7	36,5
	14	12,7	280	28,2	96,0	30,7	34,4

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU

Observa-se que os melhores resultados ocorreram para dosagem de 10g/L tanto para o pH inicial de 6,0 como para o pH inicial de 7,0, mostrando que o tratamento com aplicação do biopolímero experimental atinge melhores eficiências de remoção de DQO para uma certa quantidade de concentração e que a adição de mais coagulante não resulta na melhora da eficiência. Nota-se, também, que com o ajuste de pH houve uma redução da quantidade de biopolímero aplicado, mas, em contrapartida, houve a necessidade de utilizar grande quantidade de solução de NaOH para se ajustar o pH.



**Figura 5.6** – Eficiência de remoção de DQO em função do pH final para o ensaio com mistura rápida de 200rpm, 300rpm, 400rpm e 500rpm.

Através das análises de resultados apresentados anteriormente, podemos deduzir que a quantidade de biopolímero aplicado exerceu grande influência no tratamento, isto ficou evidenciado pelas análises estatísticas que mostraram que a maioria das diferenças significativas ocorreu quando se comparou os valores de remoção de DQO obtidos entre as diferentes dosagens.

Nota-se que foram necessárias aplicar altas concentrações para conseguir alcançar uma redução de DQO próximo a 30%, o que ainda ficou muito distante do percentual esperado, que era em torno de 70%. Na figura 5.6 é possível observar que os melhores resultados de eficiências de remoção de DQO foram obtidos após o pH final ultrapassar o valor de 12.

Analizando todos os resultados podemos observar que as melhores eficiências ocorreram no tratamento da vinhaça proveniente da 1ª coleta, no qual conseguiu uma

eficiência de 33,4% de remoção de DQO com velocidade de agitação de 300 rpm e tempo de agitação de 60 segundos para mistura rápida, sem mistura lenta e dosagem de 18 g/L. Nota-se as dosagens com 16 g/L e 18 g/L tiveram resultados próximos, sem diferença significativa, em todos os ensaios.

As diferenças existentes nas características das vinhaças coletadas podem ter interferido nas eficiências de remoção de DQO, por isso há a necessidade de se determinar as dosagens químicas necessárias e condições operacionais em testes de bancada ou escala piloto.

Comparando os resultados obtidos nesta pesquisa com os obtidos por Girardi (2009), os resultados referentes ao parâmetro de eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO) utilizando biopolímero experimental apresentaram valores inferiores aos obtidos com polímeros naturais, utilizados por Girardi(2009), aplicados a vinhaça concentrada.

Já em relação aos estudos realizados por Covarubias e Luna (2007), que realizaram um estudo para avaliar a viabilidade a aplicação de um floculante catiônico de um polímero poliácridamida (PAM) utilizando concentrações de 20, 60, 100, 140 e 180 mg/L em duas temperaturas 25°C e 90°C, o biopolímero apresentou melhores eficiências de remoção , alcançando valores próximos a 30% de remoção de DQO contra 24% do PAM , mas em contrapartida foi utilizado uma quantidade muito maior de biopolímero.

Com base nestes resultados cada destilaria terá que estabelecer a sua própria dose específica para o tratamento de vinhaça de acordo com a análise química e eficiência de remoção de DQO ou de outro parâmetro desejado. A falta de floculante pode resultar em uma sedimentação ineficiente e um excesso pode resultar em grande quantidade de lodo formado.

#### **5.4. Resultados da 2ª Etapa**

Os resultados para pH, remoção de DQO e turbidez e volume de lodo gerado nos ensaios com cloreto férrico estão apresentados na Tabela 5.8. Lembrando que nestes ensaios as amostras foram sujeitas a agitação rápida (coagulação) com velocidade de 200 rpm por um período 30 segundos e após este período iniciou-se a floculação com velocidades de 80 rpm por um período de 20 minutos. Em seguida as amostras permaneceram em repouso por 2 horas para sedimentação e então foram analisadas. Os ensaios foram realizados com a vinhaça proveniente da 3ª coleta.

Na Tabela 5.8, são apresentados os resultados das eficiências de remoção de DQO e porcentagem de volume gerado nos ensaios variando a dosagem de coagulante cloreto férrico.

Fora realizados ensaios variando a dosagem de 50mg/L a 10 g/L, mas na faixa de 50mg/L a 1g/L observou que durante os ensaios não houve formação de flocos, portanto, não se realizaram análises para estas amostras.

Observa-se que o melhor resultado obtido para remoção de DQO foi de 36,6%, entretanto, o volume de lodo gerado nesta dosagem foi elevado, alcançando 98% do volume total. Nota-se, também, que o ajuste no pH das amostras antes da aplicação do coagulante mostrou melhor resultado em relação ao ensaio sem ajuste de pH apenas no ensaio com dosagem de 2g/L e pH de 7,0 e que a partir do dosagem de 6,0g/L a produção de lodo foi elevada, acima de 45% do volume total.

Verifica-se que o pH final das amostras sofreu um redução com a aplicação do cloreto férrico, como era esperado.

**Tabela 5.8** – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando cloreto férrico

pH <sub>inicial</sub>	Dosagem (g/L)	pH <sub>final</sub>	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
Bruta (4,6)	2	4,5	3240	38,9	52,7	4,5	4,2
	4	4,4	2460	34,9	64,1	14,4	16,9
	6	4,2	1350	31,1	80,3	23,6	63,2
	8	4,0	790	30,1	88,5	25,9	91,3
	10	3,5	920	25,7	86,6	36,9	98,3
6,0	2	5,7	2710	40,0	60,4	1,6	1,4
	4	5,3	1880	37,7	72,6	7,4	11,2
	6	5,1	1290	34,6	81,2	14,9	47,8
	8	5,0	1020	32,0	85,1	21,3	87,1
	10	4,8	1350	30,6	80,3	24,8	95,5
7,0	2	6,5	3040	36,0	55,6	11,5	2,8
	4	5,9	2520	34,5	63,2	15,2	8,4
	6	5,5	2450	33,9	64,2	16,7	22,5
	8	5,3	1430	31,1	79,1	23,6	71,6
	10	5,2	1220	30,1	82,2	25,9	91,3

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez <sub>inicial</sub>: 6850 NTU

Sendo assim, decidiu-se realizar mais um ensaio com os mesmos parâmetros fixados e variando dosagens em 3,0 g/L, 3,5g/L, 4,5g/L, 5,0g/L e 5,5g/L, afim de buscar uma dosagem

que gerasse menor quantidade de lodo e remoção de DQO satisfatória. A Tabela 5.9 mostra os valores obtidos neste ensaio.

Analisando os resultados mostrados nas Tabelas 5.8 e 5.9, observamos que as dosagens de 4,5 g/L a 8 g/L apresentaram valores próximos para eficiência de remoção de DQO na faixa de 22 a 26%, mas apenas o tratamento com dosagem de 4,5g/L gerou uma quantidade de lodo abaixo de 50%, precisamente 37%.

**Tabela 5.9** – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando cloreto férrico

pH inicial	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
Bruta (4,6)	3,0	4,4	2540	35,4	62,9	13,0	11,0
	3,5	4,4	2060	34,9	69,9	14,2	15,1
	4,5	4,3	1310	31,6	80,9	22,3	37,0
	5,0	4,2	1090	31,5	84,1	22,6	60,3
	5,5	4,2	1000	31,4	85,4	22,9	72,7

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com ensaios realizados com o coagulante sulfato férrico na Tabela 5.10. Para estes ensaios os procedimentos foram realizados conforme descrito no item 4.5.3, iguais aos realizados com o coagulante cloreto férrico. São apresentados os resultados das eficiências de remoção de DQO e turbidez e porcentagem de volume gerado nos ensaios variando a dosagem de coagulante sulfato férrico.

Foram realizados ensaios variando as dosagens em: 50mg/L a 10g/L, mas na faixa de 50mg/L a 1g/L observou-se que durante os ensaios não houve formação de flocos, portanto, não se realizaram análises para estas amostras.

Assim como ocorreu com o cloreto férrico, os melhores resultados foram obtidos para o ensaio em que não houve ajuste de pH, conseguindo uma eficiência de remoção de DQO de 39,08% para a dosagem de 10g/L, entretanto, o volume de lodo gerado também foi elevado, aproximadamente 95%. Nota-se que o volume de lodo gerado no ensaio de tratamento da vinhaça sem ajuste de pH é superior a 50% do volume total para dosagens acima de 4g/L.

Observa-se que nos ensaios com ajuste pH houve reduções das eficiências de remoção de DQO em quase todas as dosagens em relação às mesmas do ensaio sem ajuste pH, exceto para o ensaio com pH de 6,0 e dosagem de 2g/L que teve uma eficiência de 12,98%.

**Tabela 5.10** – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando sulfato férrico

pH inicial	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
Bruta (4,6)	2	4,5	3360	35,9	50,9	11,7	2,7
	4	4,3	990	32,4	85,5	20,4	40,7
	6	4,1	420	27,8	93,9	31,6	87,8
	8	3,8	420	26,1	93,9	36,0	94,6
	10	3,4	340	24,8	95,0	39,0	94,6
6,0	2	5,4	3040	35,4	55,6	13,0	2,7
	4	5,2	2610	34,4	61,9	15,5	9,5
	6	5,0	1350	31,1	80,3	23,5	71,7
	8	4,8	650	28,8	90,5	29,1	89,2
	10	4,6	540	26,1	92,1	36,0	94,6
7,0	2	6,3	2920	36,7	57,4	9,9	1,3
	4	5,8	2650	35,9	61,3	11,7	5,4
	6	5,6	1650	33,1	75,9	18,6	17,4
	8	5,4	790	30,4	88,5	25,4	81,7
	10	5,2	660	29,1	90,4	28,5	92,4

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU

Verifica-se que o pH final das amostras sofreu um redução com a aplicação do sulfato férrico, igual ao que ocorreu nos ensaios com cloreto férrico.

Analisando os resultados anteriores decidiu-se realizar mais um ensaio sem ajuste de pH com os mesmos parâmetros fixados e variando dosagens em 3,0 g/L, 3,5g/L, 4,5g/L, 5,0g/L e 5,5g/L, afim de buscar uma dosagem que gerasse menor quantidade de lodo. A Tabela 5.11 mostra os valores obtidos neste ensaio.

**Tabela 5.11** – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando sulfato férrico

pH inicial	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
Bruta (4,6)	3,0	4,4	1620	35,7	76,4	12,4	19,7
	3,5	4,4	1120	33,6	83,6	17,3	36,5
	4,5	4,2	840	32,1	87,7	21,1	75,9
	5,0	4,2	610	31,9	91,1	21,7	78,7
	5,5	4,1	490	30,9	92,8	24,2	84,3

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU

Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados obtidos para remoção de DQO e Turbidez, pH e volume de lodo gerado nos ensaios realizados com o coagulante óxido de cálcio variando a dosagem de coagulante óxido de cálcio em: 1g/L a 20g/L. Para estes ensaios os procedimentos foram realizados conforme descrito no item 4.5.3.

Na faixa de 1g/L a 8g/L observou que durante os ensaios não houve formação de flocos, portanto, não se realizaram análises para estas amostras.

Observa-se que a eficiência de remoção de DQO e turbidez fica superior com o aumento das dosagens de óxido de cálcio. Por meio das análises dos resultados, verifica-se que o melhor resultado foi obtido com o menor tempo de agitação e dosagem de 20g/L. Nota-se que o volume de lodo gerado foi inferior a 20% em todos os ensaios.

Nota-se também que o óxido de cálcio apresentou remoções de turbidez e DQO inferiores aos outros coagulantes apesar da alta dosagem utilizada.

**Tabela 5.12** – Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando óxido de cálcio

Tempo de agitação	Dosagem (g/L)	pH	Turbidez (NTU)	DQO (g/L)	Remoção(%)		Volume do Lodo (%)
					Turbidez	DQO	
1 min.	10	9,7	6510	39,1	5,0	3,9	4,1
	12	10,8	5700	38,9	16,8	4,5	5,5
	14	11,1	5180	35,8	24,4	12,1	8,2
	16	11,7	2610	34,4	61,9	15,5	9,6
	18	12,2	1820	33,4	73,4	17,8	15,1
	20	12,5	1370	32,5	80,0	20,2	17,8
5 min.	10	9,2	4410	38,2	35,6	6,2	4,1
	12	9,8	4330	37,7	36,8	7,4	5,5
	14	10,4	4790	35,7	30,1	12,4	8,2
	16	10,8	4980	35,4	27,3	13,0	11,0
	18	11,2	3970	34,4	42,0	15,5	15,1
	20	12,1	3120	33,1	54,5	18,6	16,5
10 min.	10	9,6	4560	36,7	33,4	9,9	2,8
	12	9,8	4180	36,4	39,0	10,5	4,2
	14	10,2	4490	35,7	34,5	12,4	5,6
	16	10,6	4950	35,2	27,7	13,6	7,0
	18	10,9	4690	34,5	31,5	15,2	9,8
	20	11,9	3460	33,4	49,5	17,9	11,2

DQO<sub>inicial</sub>: 40,7 g/L; Turbidez<sub>inicial</sub>: 6850 NTU

Foi adotado o seguinte critério de decisão para a dosagem mais adequada ao efluente em questão: conjunto de dosagens de coagulante que promoveu remoção de DQO acima de 20%, juntamente com remoção significativa dos demais parâmetros e volume de lodo produzido abaixo de 50%.

Assim de acordo com tal critério, ficou definido que as dosagens de 4,5g/L de cloreto férrico, 4,0g/L de sulfato férrico e 20g/L de óxido de cálcio seriam utilizadas para realizar os ensaios e análises descritos no item 4.5.4.

## 5.5. Resultados da 3ª Etapa

Para esta etapa foram retidos os ensaios com o cloreto férrico, sulfato férrico, óxido de cálcio e biopolímero experimental para que fossem realizadas as análises descritas no item 4.5.4.

Os ensaios com cloreto férrico e sulfato férrico foram realizados com velocidade de agitação rápida de 200rpm, tempo de agitação de 30 segundos, floculação com velocidade de 80rpm e tempo agitação de 20 min e dosagens de 4,5g/L e 4,0g/L, respectivamente.

O ensaio com óxido de cálcio foi realizado com velocidade de agitação rápida de 200rpm, tempo de agitação de 1 minuto, sem floculação e dosagem de 20g/L.

Já, o ensaio com biopolímero foi realizado com velocidade de agitação rápida de 200rpm e tempo de agitação de 30 segundos, sem floculação e dosagens de 12g/L, 14g/L e 16g/L. A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos para as seguintes análises: pH; demanda química de oxigênio (DQO); sólidos totais (ST), sólidos totais dissolvidos (STV), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos fixos totais (SFT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF); sulfato; fósforo total; nitrogênio total Kjeldahl (NTK); cloreto; e metais (potássio, sódio, lítio, cálcio, magnésio, zinco, chumbo, cromo total, cádmio, níquel, manganês, ferro total e cobre).

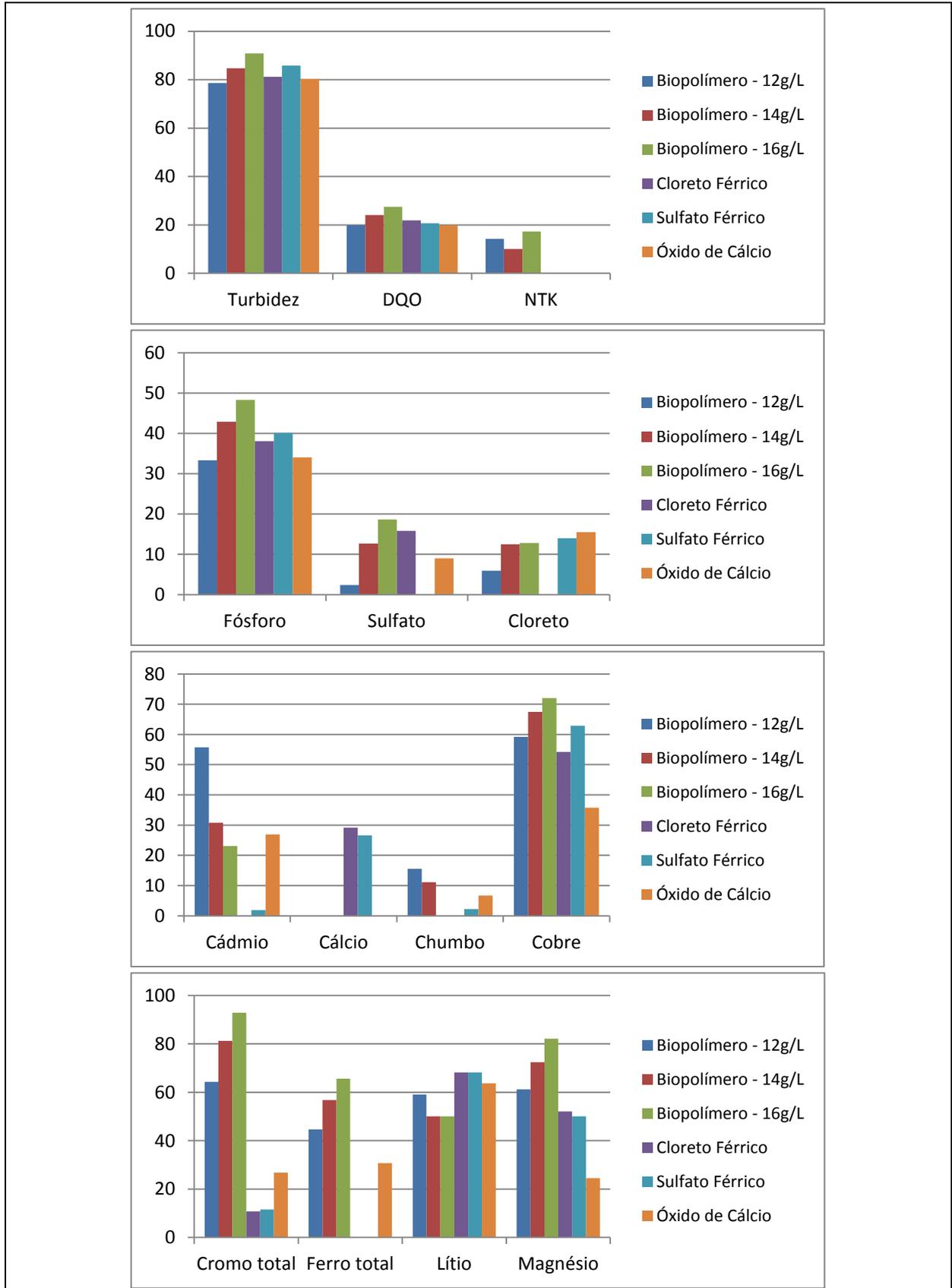
As eficiências de remoção para cada parâmetro citado acima estão apresentados nas Tabela 5.14 e nas Figuras 5.7 e 5.8.

**Tabela 5.13** - Resultados obtidos para tratamento físico químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio

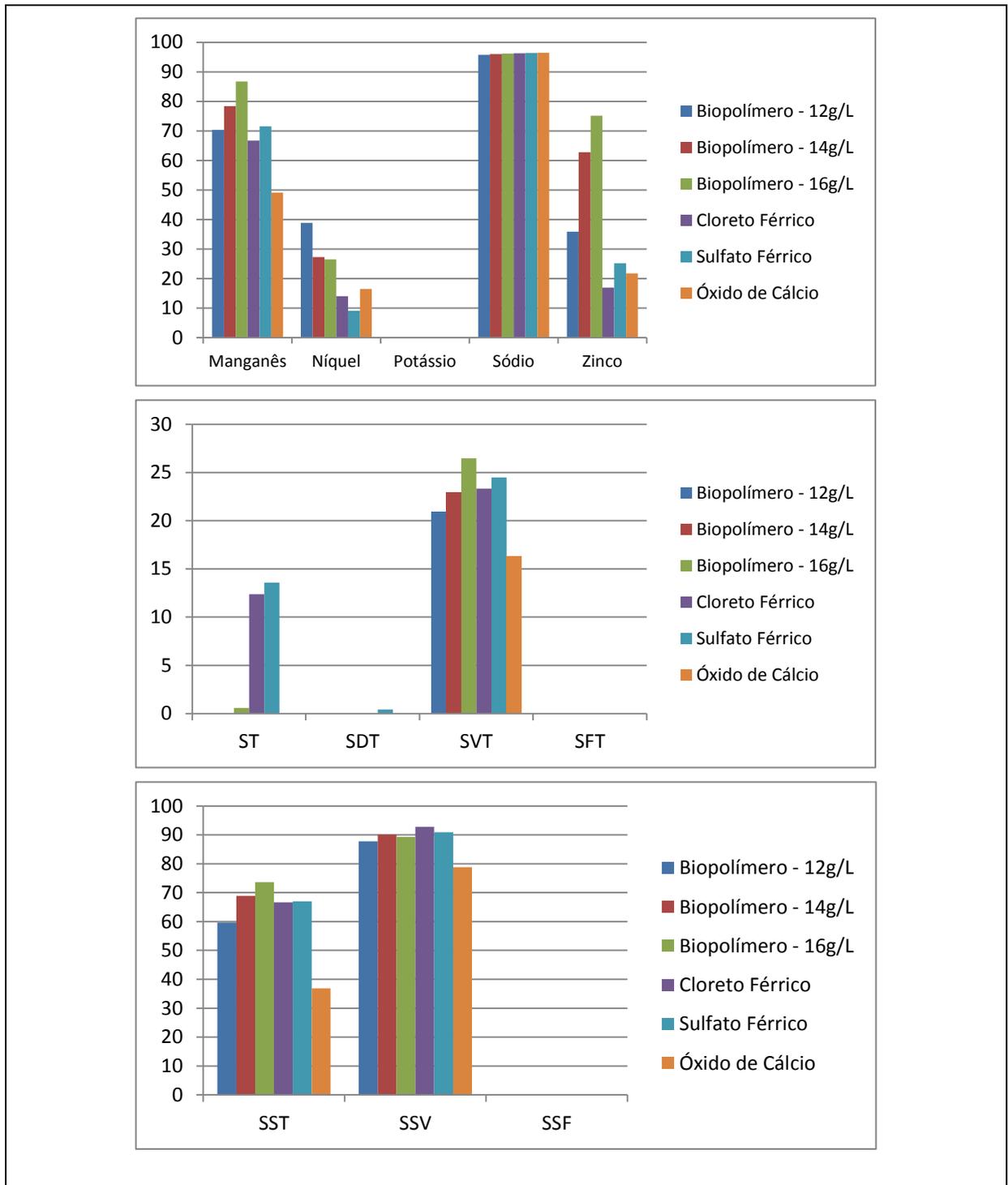
Parâmetros	Unidade	Vinhaça Bruta	Biopolímero			Cloreto férrico	Sulfato férrico	Óxido de cálcio
			12g/L	14g/L	16g/L			
pH	-	4,6	11,3	12,2	12,4	4,2	4,3	12,5
Turbidez	NTU	6850	1465	1050	630	1290	970	1350
DQO	g/L O <sub>2</sub>	40,7	32,6	30,9	29,5	31,8	32,3	32,6
NTK	mg N .L <sup>-1</sup>	853	731	767	706	853	853	855
Fósforo	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .L <sup>-1</sup>	147	98	84	76	91	88	97
Sulfato	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .L <sup>-1</sup>	1.865	1.821	1.629	1.518	1.570	3.404	1.697
Cloreto	mg Cl .L <sup>-1</sup>	2.620	2.464	2.292	2.285	3.724	2.253	2.214
Lodo	%	-	17,2	29,3	35,2	38,5	36,2	18,3
<b>Metais</b>								
Cádmio	mg Cd .L <sup>-1</sup>	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04
Cálcio	mg Ca .L <sup>-1</sup>	1.144	7.350	7.800	8.310	810	840	5.410
Chumbo	mg Pb .L <sup>-1</sup>	0,45	0,38	0,40	0,45	0,45	0,44	0,42
Cobre	mg Cu .L <sup>-1</sup>	0,59	0,24	0,19	0,17	0,27	0,22	0,38
Cromo total	mg Cr .L <sup>-1</sup>	0,11	0,04	0,02	0,01	0,10	0,10	0,10
Ferro total	mg Fe .L <sup>-1</sup>	18	10	8	6	886	708	12
Lítio	mg Li .L <sup>-1</sup>	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Magnésio	mg Mg .L <sup>-1</sup>	312	121	86	56	150	156	236
Manganês	mg Mn .L <sup>-1</sup>	5,5	1,7	1,2	0,8	1,8	1,6	2,8
Níquel	mg Ni .L <sup>-1</sup>	0,12	0,07	0,09	0,09	0,10	0,11	0,10
Potássio	mg K .L <sup>-1</sup>	4.680	4720	4650	4685	4675	4715	4655
Sódio	mg Na .L <sup>-1</sup>	1.079	45	43	41	40	39	38
Zinco	mg Zn .L <sub>1</sub>	0,30	0,19	0,11	0,07	0,24	0,22	0,23
<b>Sólidos</b>								
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	32,0	31,6	37,8
SVT	g/L	25,3	20,0	19,5	18,6	19,4	19,1	21,2
SFT	g/L	14,2	20,4	20,3	20,7	15,2	15,0	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	2,0	3,6

**Tabela 5.14** – Eficiências de remoção para tratamento físico químico utilizando biopolímero, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio

Parâmetros	Biopolímero			Cloreto férrico	Sulfato férrico	Óxido de cálcio
	12g/L	14g/L	16g/L			
Turbidez	79	85	91	81	86	80
DQO	20	24	28	22	21	20
NTK	14	10	17	0	0	0
Fósforo	33	43	48	38	40	34
Sulfato	2	13	19	16	+83	9
Cloreto	6	13	13	+42	14	15
<b>Metais</b>						
Cádmio	60	20	20	0	0	20
Cálcio	+542	+582	+626	29	27	+373
Chumbo	16	11	0	0	2	7
Cobre	59	68	71	54	63	36
Cromo total	64	82	91	9	9	9
Ferro total	44	56	67	+4822	+3833	33
Lítio	50	50	50	50	50	50
Magnésio	61	72	82	52	50	24
Manganês	69	78	85	67	71	49
Níquel	42	25	25	17	8	17
Potássio	+1	1	0	0	+1	1
Sódio	96	96	96	96	96	96
Zinco	37	63	77	20	27	23
<b>Sólidos</b>						
ST	+2	+1	1	12	14	+8
SDT	+18	+18	+17	+1	0	+19
SVT	21	23	26	23	25	16
SFT	+44	+43	+46	+7	+6	+52
SST	59	69	73	67	67	37
SSV	88	91	89	92	91	78
SSF	+85	+38	+8	+62	+54	+177



**Figura 5.7** – Remoção de DQO, turbidez, NTK, fósforo, sulfato, cloreto, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, cromo total, ferro total, lítio.



**Figura 5.8** – Remoção de magnésio, manganês, níquel, potássio, sódio, zinco, ST, SDT, SVT e SFT SST, SSV e SSF.

Os resultados mostram que para remoção da DQO o biopolímero experimental foi o mais eficiente para a dosagem de 16 g/L. Todavia, os coagulantes cloreto férrico e sulfato férrico obtiveram eficiências de remoção próximas às obtidas pelo biopolímero e com dosagens inferiores, 4,5 g/L e 4,0 g/L, respectivamente.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram que 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, podemos observar que há aumento de sólidos totais nas amostras tratadas com biopolímero e óxido 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 mostras 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, verificou-se que as amostras tratadas com biopolímero e óxido de cálcio apresentaram aumento elevado da concentração de cálcio, o que já era esperado. Quanto ao ferro total, notou-se que 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 não 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.

## 6. Conclusões e Sugestões

---

Com base nos resultados obtidos no tratamento físico químico da vinhaça utilizando biopolímero experimental e demais coagulantes, são possíveis as seguintes conclusões:

- O tratamento com biopolímero experimental apresentou resultados de remoção de matéria orgânica abaixo dos valores esperados, que era na faixa de 60% a 80%. Os resultados limitaram-se a valores entre 10% e 35%. Porém, a remoção de turbidez atingiu valores elevados, próximos a 90%.
- Não houve diferença significativa na eficiência de remoção de DQO quando se alteram as condições operacionais de velocidade de agitação. Já o aumento no tempo de agitação diminuiu a eficiência de remoção de DQO.
- Independente do coagulante utilizado, foram necessárias grandes quantidades para obter resultados de remoção de DQO acima de 10%. O aumento da dosagem não implicou em aumento significativo de remoção de DQO a partir de determinada dosagem. Sendo assim, fica evidente que os custos com produtos químicos serão elevados, o que tornaria este processo inviável.
- Os tratamentos com cloreto férrico e sulfato férrico despenderam menores dosagens que o biopolímero e o óxido de cálcio para se obter eficiências de remoção de DQO aproximadas.
- O tratamento físico químico, independente do coagulante, resultou na remoção de sólidos suspensos totais, mas em contrapartida aumentou a quantidade de sólidos dissolvidos, o que usualmente ocorre com este tipo de processo.
- O tratamento utilizando o cloreto férrico foi o que removeu maior quantidade de matéria orgânica (expressa em DQO) considerando os quatro coagulantes utilizados, cerca de 37%, porém a quantidade de lodo gerado foi muito grande, aproximadamente 95% para duas horas de sedimentação, o que torna inviável esta dosagem para este tipo de separação de fases.

- Independente do coagulante utilizado no tratamento da vinhaça, a quantidade de lodo gerado foi maior quanto maior a quantidade de coagulante aplicada no processo.
- Para os compostos relacionados à fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), o tratamento com biopolímero experimental obteve 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.
- O tratamento físico químico não atingiu os resultados esperados para concentração de nutrientes no lodo, principalmente para o mineral potássio, portanto seria inviável, em termos de qualidade de fertilização, utilizá-lo como insumo agrícola e, assim, aumentar o raio econômico de transporte deste material por unidade de nutriente.

Como sugestão, propõe-se:

- Com vistas a se buscar aumento da eficiência de remoção de DQO nesse tipo de aplicação, recomenda-se a realização de estudos com sais de ferro e sua associação com polímeros naturais.
- Realizar um estudo mais detalhado sobre a concentração de nutrientes no lodo, visando sua utilização como insumo agrícola, já que a concentração de alguns metais pode ser tóxica.
- Sugere-se uma análise econômica referente à aplicação dos coagulantes no pré-tratamento do afluente de reatores anaeróbios alimentados com vinhaça.
- Avaliar a ampliação de escala com temperatura elevada, visando verificar se o comportamento das variáveis, da remoção de DQO e nutrientes não é alterado nessas condições operacionais.
- Estudar outro tipo de processo para separação da fase sólida da líquida, como, por exemplo, a flotação.

## 7. Referências Bibliográficas

---

- Bichara, J. M. (1988). *Contribuição ao estudo do tratamento físico-químico da vinhaça: coagulação, floculação e sedimentação*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.
- Borja, R., Martin, A., Luque, M., Duran, M.M. (1993). Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater. *Process Biochemistry*, 28, p. 83±90.
- Callander, I. J., Barford, J. P. (1983). Anaerobic digestion of high sulphate cane juice stillage in a tower fermenter. *Biotechnol Lett*, 5(11), p. 755±60.
- Carvajal-Zarrabala, O., Nolasco-Hipólito, C., Barradas-Dermitz, D.M., Hayward-Jones, P.M., Aguilar-Uscangad, M.G., Bujang, K. (2008). *Journal of Environmental Management*, 95, p. 66-70.
- Casarini, D. C. P., de A Cunha, R.C., Maset Filho, B. (1987). Effects of irrigation with vinasse and the dynamics of its constituents in the soil: II - microbiological aspects. *Water Science and Technology*, 19(8), p. 167±76.
- Cavalcanti, J. E. W. A. (2009). *Manual de tratamento de efluentes industriais*. Engenho Editora Técnica Ltda. São Paulo, Brasil.
- Corraza, I. C. (2000). *Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas mais limpas numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre a disposição da vinhaça*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
- Costa, F. J. C. B, Rocha, B. B. M., Viana, C. E., Toledo, A. C. (1986). Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. *Water Science and Technology*, 18(12), p. 135±41.

- Covarubias, G. I.; Luna, F. P. (2007). Reduction of solids and organic load concentrations in tequila vinasses using a polyacrylamide (PAM) polymer flocculant. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23 (1), p.17-24.
- Dahab, M. F., Young, J. C. (1981). Energy recovery from alcohol stillage using anaerobic filters. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 11, p. 381±97.
- Dal Bem, A. J.; Koike, G. H. A.; Passarini, L. C. (2006). Modelagem e simulação para o processo industrial de fabricação de açúcar e álcool. *Revista Minerva*, 3(1), p. 33-46.
- De Bazua, C.D., Cabrero, M.A., Poggi, H.M. (1991). Vinasses biological treatment by anaerobic and aerobic processes: Laboratory and pilot-plant tests. *Bioresource Technology*, 35, p. 87±93.
- De Menezes, T. J. B. (1989). The treatment and utilization of alcohol stillage. In: Wise DL, editor. *International Biosystems*, 3, p. 1-14.
- Driessen W. J. B. M., Tielbaard, M. H., Vereijken, T. L. F. M. (1994). Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. *Water Science and Technology*, 30(12), p. 93-201.
- Gamboa, E. E.; Cortes, J.M.; Perez, L.B.; Maldonado, J.D.; Zarate, G.H.; Gaviria, L.A. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research*, 0(0), p. 1-16.
- Ganapathi G. (1984). *A Comprehensive Treatability Study on Alcohol Stillage Using Aerobic and Anaerobic Suspended Growth Systems*. PhD Dissertation in Civil Engineering, Oklahoma State University, Stillwater, OK.
- Girardi, F. (2009). *Tratamento da vinhaça utilizando coagulante natural*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.
- Glória, N. A.; Orlando Filho, J. *Aplicação de vinhaça como fertilizante*. São Paulo: Coopersucar, 1983. 38p.

- Gonçalves, C. A. S.; Silva, E. L. Tratamento Físico-Químico da Vinhaça. In: *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre. Anais, Ref. I-021. 2000.
- Goyal, S.K., Seth, R., Handa, B.K. (1996). Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash. *Bioresource Technology*, 56, p. 239±44.
- Hammond, J.B., Egg, R., Diggins, D., Coble, C.G. (1996). Alcohol from bananas. *Bioresource Technology*, 56(1), p. 125-155.
- Harada, H., Uemura, S., Chen, A. C., Jayadevan, J. (1996). Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresour Technol*, 55, p.215-236.
- Heredia, J. B. de; Dominguez, J. R.; Partido, E. (2005). Physico-chemical treatment for the depuration of winedistillery wastewaters (vinasses). *Water Science and Technology*, 51(1), p. 159–166.
- Ilangovan K, Noyola A. Availability of micronutrients during anaerobic digestion of molasses stillage using an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Environ Technol*, 14, p. 795-804.
- Inanc, B., Ciner, F., Ozturk, I., (1999). Color removal from fermentation industry effluents. *Water Science and Technology*, 40 (1), p. 331–338.
- Jain, S., Balakrishnan, M., 2004. Membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of anaerobically treated distillery effluent. *Euromembrane 2004*, Hamburg, Germany, 28 September–1 October 2004.
- Kitamura, Y., Maekawa, T., Tagawa, A., Hayashi, H., Farrell-Poe, K.L. (1996). Treatment of strong organic, nitrogenous wastewater by an anaerobic contact process incorporating ultrafiltration. *Applied Engineering in Agriculture*, 12(6), p. 709-723.

- Lampoglia, T.C., Rossel, C.E.V. Biodigestão de vinhaça com reatores de fluxo ascendente com manta de lodo, p. 53-56, s.d. 1997.
- Leme, E. J. A. (1993). Uso e tratamento de resíduos agroindustriais no solo. In: *Câmara, G.M.S., Oliveira, E.A.M. Produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"*, p. 147-173.
- Leme, E. J. A. (2010). *Manual Prático de Tratamento de Águas Residuárias*. EdUFScar. São Carlos, Brasil.
- Libâneo, M.:(2008). *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. Editora Átomo. Campinas, Brasil.
- Linerio-Gil, J. E.; Guzmán-Carrillo, A. (2004). Tratamiento de efluentes y aprovechamiento de residuos. In: *Gschaedler-Mathis AC (ed) Ciencia y tecnología del tequila; Avances y perspectivas. Centro de Investigación y Asistencia em Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ)*. Guadalajara, México, p. 258–284.
- Lopez-Lopez, A.; Davila-Vazquez, G.; León-Becerril, E.; Villegas-García, E.; Gallardo-Valdez, J. (2010). Tequila vinasses: generation and full scale treatment processes. *Environmental Science and Biotechnology*, 9(2), p. 109-116.
- Luksenberg, J. M.; Sá, A., Durso, M. N. Processo para a produção de álcool combustível, sem vinhoto. *Relatório Descritivo da patente de invenção*. Dyna Engenharia S.A., 1980.
- Madejón, E.; López, R.; Murillo, J. M.; Cabrera, F. (2001). Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 84 (1), p. 55-65.
- Mall, I.D., Kumar, V., 1997. Removal of organic matter from distillery effluent using low cost adsorbent. *Chemical Engineering World XXXII*, (7), 89–96.

- Mecalf & Eddy, Inc. (2004). *Wastewater Engineering, Treatment and reuse*. 4<sup>th</sup> ed.; McGraw Hill. New York, USA.
- Meza-Pérez, A.; Briones-Méndez, R.; Ilangovan, K. (1996). Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. In: *Proceedings of the XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Ciudad de México, México.
- Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio (2012). Recuperado em 10 de janeiro de 2012. <http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=999>
- Nallei G. M. A. T. (2004). *Compostaje de bagazo de agave con vinazas tequileras*. Tese de Mestrado. CUCEI. Universidad de Guadalajara, México.
- Navarro, A. R.; Sepúlveda, M. del C.; Rubio, M. C. (2000). Bio-Concentration of Vinasse from the Alcoholic Fermentation of Sugar Cane Molasses. *Waste Management*, 20, p. 581-583.
- Nunes, J. A. (2008). *Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais*. Info graphics Gráfica e Editora Ltda. Aracaju, Brasil.
- Richter, C. A. (2009). *Água: Métodos e tecnologia de tratamento*. Editora Blücher. São Paulo, Brasil.
- Robles-González, V., Galíndez-Mayera, J., Rinderknecht-Seijasb, N., Poggi-Varaldoc, H.M. (2012). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*, 157(4), p.524-546.
- Sanchez Riera F, Cordoba P, Sineriz F. Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 27(12), p. 1710-1716.

- Santana, V. S. (2006). *Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação Vis, UV e solar*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.
- Satyawali, Y., Balakrishnan, M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 86 (3), p.481-497.
- Sheehan, G.J., Greenfield P. F. (1980). Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, 14(3), p. 257±77.
- Silva, M. A. S. da; Griebeler, N. P.; Borges, L.C. (2007). Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(1), p. 108-114.
- Silva, G. M. A.; Orlando Filho, J. (1981). Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil. *Boletim Técnico Planalsucar*, v.8, p.5-22.
- Souza, M.E., Fuzaro, G., Polegato, A.R. (1992). Thermophilic anaerobic digestion of vinasse in pilot plant UASB reactor. *Water Science and Technology*, 25(7), p. 213±22.
- Souza, R. P. de (2010). *Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil.
- Stadlbauer, E.A., Achenbach, R., Doll, D., Jehle, B., Kufne, B., Oey, L. (1992). Design and performance of pulsed anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, 25(7), p. 351±60.
- Tejada, M., Gonzales, J.L. (2001). Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23(4), p. 336-347.

- Tejada, M., Gonzalez, J.L. (2005). Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23, pp. 336-347.
- Tejada, M., Gonzalez, J.L., García-Martínez, A.M., Parrado, J. (2008). Application of a green manure and green manure composted with beet vinasse on soil restoration: Effects on soil properties. *Bioresource Technology*, 99(11), p. 4949-4957.
- Temper, U., Winter, J., Wildenauer, F., Kandler, O. (1985). Feasability and efficiency of thermophilic methane fermentation with pig manure and potato stillage as substrates. In: Palz W, Coombs J, Hall DO, editors. *Energy From Biomass: 3rd E.C. Conference*. London: Elsevier, p. 609±13.
- Van Haandel, A.C., Catunda, P.F.C. (1994). Profitability increase of alcohol distilleries by the rational use of subproducts. *Water Science and Technology*, 29(8), p. 117-124.
- Viana, A.B. (2006). *Tratamento anaeróbico de vinhaça em reator UASB operando em temperatura termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
- Vlissidis, A., Zouboulis, A. I. (1993) Thermophilic anaerobic digestion of alcohol distillery wastewaters. *Bioresource Technology*, 43, p. 131±40.
- Wulfert, K., Weiland, P. (1985). Two-phase digestion of distillery slops using a fixed bed reactor for biomethanation. In: Palz W, Coombs J, Hall DO, editors. *Energy From Biomass: 3rd E.C. Conference*. London: Elsevier, 1985. p. 562±6.
- Wilkie, A. C., Riedesel, K. J. and Owens, J. M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19, p.63 -102.
- Yavuz, Y. (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Separation and Purification Technology*, 53(1), p. 135-140.