

BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DA VINHAÇA: APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO BIOGÁS

Ana Carolina Stocco Baldacin

(Bacharel em Química pela FACP – Faculdade de Paulínia)

Glaucia Maria Ferreira Pinto

(Pós-Doutora em Engenharia Química, Doutora em Ciências, Mestre em Química Analítica e Graduada em Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Professora e Coordenadora de Curso na FACP - Faculdade de Paulínia glaucia.maria.facp@gmail.com)

RESUMO: A biodigestão anaeróbia de vinhaça, que é um resíduo proveniente de destilarias de usinas que produzem etanol, tem como produto o biogás, que é em sua maior parte constituído pelo gás metano (CH₄) que pode ter seu aproveitamento na produção de energia elétrica. Nesse trabalho se estuda a problemática ambiental do lançamento da vinhaça e seus impactos no solo, rios e lençóis freáticos; visto que se trata de um efluente que possui grande potencial poluidor devido ao seu elevado conteúdo de matéria orgânica. A demanda química de oxigênio deste efluente está entre 25000 à 60000 mg L⁻¹, a solução é ácida e de temperatura elevada na saída dos destiladores. O processo de biodigestão anaeróbia é descrito por várias etapas como a hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese. Existem alguns fatores que podem influenciar a atividade anaeróbia e comprometer sua eficiência, como a temperatura do digestor, pH, necessidade nutricional e toxicidade do meio. O reator utilizado pode ser de diversos tipos, porém estudaram-se somente os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA ou UASB), lagoa anaeróbia e reator anaeróbio de leito expandido/fluidizado. Portanto o processo de biodigestão da vinhaça se torna adequado, já que ocorre uma melhoria da qualidade do efluente a ser reutilizado no solo como fundo nutritivo, redução de acidez, diminuição da temperatura e remoção de enxofre; outro benefício da biodigestão da vinhaça é descrita no texto sendo a geração de energia elétrica.

PALAVRAS-CHAVE: Biodigestão anaeróbia, vinhaça, DQO, efluente, biogás, energia elétrica.

1. Introdução

O crescimento populacional e a industrialização trouxeram benefícios e até mesmo melhoria na qualidade de vida, mas também resultaram no aumento da quantidade de efluentes gerados com alta carga orgânica; que são capazes de causarem grandes impactos ambientais negativos, como a contaminação hídrica e contaminação do solo. Conseqüentemente cada vez mais se torna necessário o aperfeiçoamento das práticas de tratamentos existentes para que a melhoria na eficiência da remoção da carga orgânica seja alcançada.

Como base para estudo nesse trabalho optou-se por abordar a biodigestão anaeróbia da matéria orgânica presente no efluente das destilarias de usinas produtoras de álcool, a vinhaça, que é rica em concentração de matéria orgânica, com parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO) entre 25.000 à 60.000 mg L⁻¹ e com potencial hidrogeniônico ácido; sendo que na maioria das usinas a vinhaça não recebe tratamento algum e é utilizada no solo como um complemento nutritivo, prática essa que recebe o nome de fertiirrigação.

O processo de biodigestão anaeróbia possui várias etapas como a hidrólise, na qual a matéria orgânica complexa é hidrolisada em materiais dissolvidos mais simples; a acidogênese, na qual os produtos solúveis da fase anterior são metabolizados pelas bactérias fermentativas, resultando em compostos mais simples, que são posteriormente excretados; a acetogênese, que utilizam bactérias acetogênicas para oxidar os produtos gerados na etapa anterior resultando em H₂, CO₂ e acetato; a metanogênese, na qual os produtos da etapa anterior são transformados em CH₄ e CO₂; sendo que as metanogênicas que produzem metano a partir do ácido acético são chamadas de acetoclásticas e as que produzem metano a partir de CO₂ e H₂ são as hidrogenotróficas. Caso o efluente a ser tratado contenha compostos de enxofre (que é o caso da vinhaça) ainda ocorre a fase chamada de sulfetogênese, onde sulfatos, sulfitos e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfetos devido ao sulfato funcionar como acceptor de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos (CHERNICHARO, 2007; LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Existem alguns fatores que podem influenciar a atividade anaeróbia e comprometer sua eficiência, como a temperatura do digestor, pH, necessidade nutricional e toxicidade do meio.

Os sistemas anaeróbios são classificados em sistemas convencionais que são operados com baixas cargas orgânicas volumétricas e em sistemas de altas taxas que como o nome já diz, são operados com altas taxas orgânicas volumétricas que podem ser subdivididos em dois grandes grupos de acordo com o tipo de crescimento da biomassa no sistema, são eles: sistemas com

crescimento aderido e sistemas com crescimento disperso. Porém no presente trabalho será abordado no sistema convencional as lagoas anaeróbias, no sistema de alta taxa com crescimento aderido o reator de leito expandido/fluidificado e no sistema de alta taxa com crescimento disperso o reator de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB ou RAFA).

A biodigestão anaeróbia além de melhorar as características da vinhaça, como redução do potencial de carga orgânica, redução de acidez, diminuição da temperatura e remoção de enxofre; ainda tem como produto principal o biogás.

O biogás é composto de aproximadamente 40 à 75% de metano, que possui um potencial calorífico grande, podendo ser utilizado para impulsionar motores a gás que conseguem transformar esse poder calorífico em energia elétrica e também vale ressaltar que o biogás é uma fonte de energia limpa e renovável (CHERNICHARO, 2007; LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Assim, o objetivo geral do presente trabalho é estudar a biodigestão anaeróbia da vinhaça para o aproveitamento energético do biogás produzido.

1-Efluentes Industriais E As Preocupações Ambientais

A utilização de água pelas indústrias ocorre devido a sua adição durante as etapas do processo, na fabricação do produto, lavagem de tubulações, esgotos sanitários, águas dos sistemas de resfriamento e geradores de vapor, entre outros. Com isso as águas acabam sendo contaminadas por resíduos do processo, dando origem aos efluentes líquidos.

Para que seja avaliado o potencial poluidor do efluente são necessárias que sejam realizadas análises diversas para que seja determinada a carga orgânica e a carga tóxica; quanto maior forem os valores, maior será o seu potencial de poluir (GIORDANO, 2004 e MENDES, 2005).

A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica que ultrapasse os padrões estabelecidos para a classe. Para isso, são consideradas as ações dos agentes físicos (sólidos em suspensões), agentes químicos (substâncias dissolvidas ou de fácil solubilização), agentes biológicos (micro-organismos) ou formas de energia (radiações e caloríficas) (GIORDANO, 2004).

Nas características físico-químicas dos efluentes são quantificados: os sólidos que são substâncias dissolvidas e em suspensão de composição orgânica e ou inorgânica; a matéria orgânica que são componentes que possuem C, H em sua composição e a matéria inorgânica.

Os sólidos podem ser classificados como fixos (composição inorgânica) ou voláteis (composição orgânica) (GIORDANO, 2004 e LUCENA, 2008).

A Figura 1 mostra um esquema da composição dos sólidos; sendo que os sólidos totais são divididos em sólidos suspensos, que possuem partículas com tamanho superior a 1,2 µm e em sólidos dissolvidos com partículas menores que 1,2 µm. Os sólidos suspensos são subdivididos em sólidos suspensos voláteis cuja composição é de matéria orgânica e em sólidos suspensos fixos, constituído de material inorgânico. Já os sólidos dissolvidos são subdivididos em sólidos dissolvidos voláteis sendo sua composição de matéria orgânica e em sólidos dissolvidos fixos constituídos de material inorgânico.

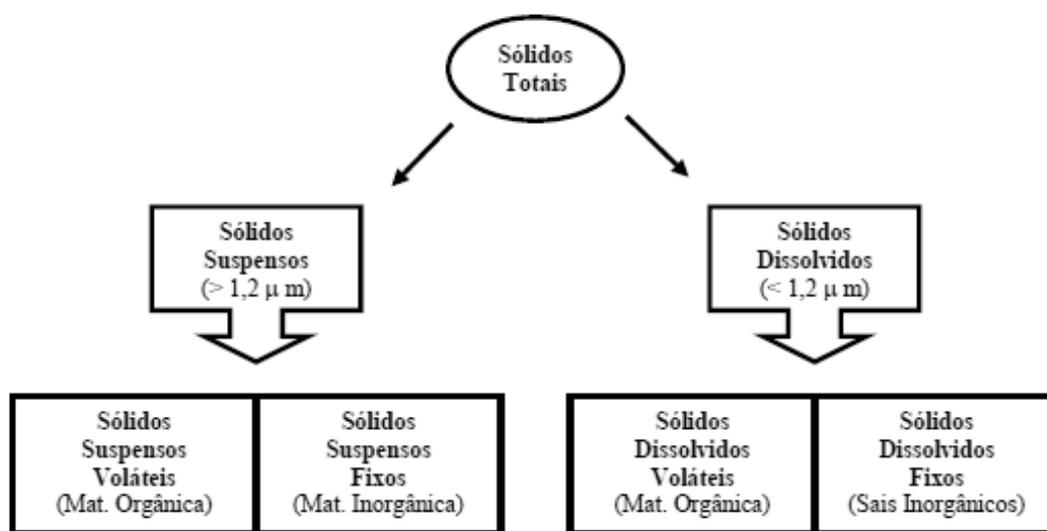


Figura 1 – Esquema de composição dos sólidos (GIORDANO, 2004).

A matéria orgânica presente no efluente na fração de sólidos voláteis também pode ser medida através da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que mede o quanto de oxigênio será necessário para que os micro-organismos presentes consigam degradar a matéria orgânica presente. Juntamente, utiliza-se a demanda química de oxigênio (DQO) para medir a matéria orgânica, sendo que a DQO trata-se da quantidade de oxigênio que será necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica ali presente. Outra alternativa para medir a matéria orgânica muito utilizada na análise de águas limpas ou efluentes de reuso é medir o carbono orgânico total.

Nos corpos receptores como os hídricos, quando a matéria orgânica é biodegradada causa diminuição da concentração de oxigênio dissolvido (OD) resultando na diminuição da qualidade da

água ou até mesmo inviabilizando a vida aquática (GIORDANO, 2004 e PERALTA-ZAMORA,1997).

Limites de descarte de efluentes industriais com alto potencial poluidor segundo a Resolução CONAMA

Para que os efluentes possam ser lançados diretamente nos corpos receptores antes deverão ser devidamente tratados para que possam obedecer as condições padrões que são exigidas e que se encontram dispostas na Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011).

As condições de lançamentos são as seguintes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff.
- d) vazão máxima de lançamento de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor
- e) óleos e graxas: óleos minerais até 20 mg/L e óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L;
- f) ausência de materiais flutuantes;
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO (CONAMA, 2011)

A Tabela 1 apresenta os padrões de lançamento de efluentes inorgânicos, mostrando os limites de parâmetros permitidos para o lançamento.

Dentre as concentrações de lançamentos apresentadas, a do nitrogênio amoniacal total é o parâmetro que possui o maior valor permitido, sendo de 20,0 mg/L. Dentre as maiores concentrações permitidas estão também a de ferro dissolvido com limite máximo de 15,0 mg/L, fluoreto total com 10,0 mg/L e com concentrações de 5,0 mg/L estão o bário total e boro total. Entre os parâmetros de menor concentração permitida está o mercúrio total com 0,01 mg/L, o segundo menor é de 0,1 mg/L sendo do cromo hexavalente e prata total.

Tabela 1: Padrões de lançamentos de efluentes inorgânicos

<i>Parâmetros inorgânicos</i>	<i>Valores máximos (mg/L)</i>
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre (Destilável por ácidos fracos)	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,3
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2011

A Tabela 2 apresenta os padrões de lançamentos de efluentes orgânicos, estabelecendo os limites de concentrações permitidas para o lançamento.

Dentre as concentrações de lançamentos apresentadas, a do xileno é a concentração que possui o maior valor permitido, sendo de 1,6 mg/L.; depois aparecem o tolueno e o benzeno com

valores iguais de 1,2 mg/L. Entre as concentrações de menor concentração permitida tem-se o de estireno com 0,07 mg/L, na seqüência aparece os fenóis totais com 0,5 mg/L.

Tabela 2: Padrões de lançamentos de efluentes orgânicos

<i>Parâmetros orgânicos</i>	<i>Valores máximos (mg/L)</i>
Benzeno	1,2
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)	1,0
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Tolueno	1,2
Xileno	1,6

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2011

Vinhaça

Durante o processo de fabricação de álcool as usinas geram um subproduto conhecido como vinhaça, que também pode ser chamada de caldo, tiborna, restilo, garapão ou vinhoto (MACHADO; FREIRE, 2009).

A quantidade de vinhaça gerada na destilação do etanol é considerada grande, pois para cada litro de álcool produzido 10 a 14 litros de vinhaça são gerados; o que faz com que a vinhaça seja considerada o principal resíduo com capacidade poluidora das usinas produtoras de etanol, isso devido as suas características e composição química.

As usinas também geram outros subprodutos como o bagaço, a torta de filtro e o melaço. O bagaço é proveniente da moagem da cana e pode ser utilizado como combustível nas caldeiras para a geração de energia. Já a torta de filtro que é constituída por lama provenientes da clarificação

do caldo de cana, pode ser utilizada na recuperação de solos com baixa fertilidade, devido à sua alta concentração de fósforo e matéria orgânica. Já o melaço que é proveniente da cristalização do açúcar e que após diluição é chamado de mosto, pode ser utilizado na fermentação com intuito de produzir álcool (SIQUEIRA, 2008 e SANTOS, 2009).

Características e composição químicas da vinhaça

Segundo Rodrigues et al (2012) a vinhaça é composta de sólidos orgânicos e minerais provenientes do vinho da destilação; possui também resíduos de açúcares, álcool e compostos voláteis.

A vinhaça é rica em nutrientes como potássio, fósforo, cálcio, amônia, alumínio, cloreto, ferro, magnésio, manganês, enxofre e elevado conteúdo de matéria orgânica, com valor de DQO entre 25000 à 60000 mg.L⁻¹, baixo pH (variando de 3,7 a 5,0) e temperatura elevada na saída dos destiladores (aproximadamente 80°C) (MACHADO; FREIRE, 2009 e SZYMANSKI; BALBINOT; SCHIRMER, 2010).

Se comparada com o esgoto doméstico, observa-se que a concentração de matéria orgânica da vinhaça, em termos de DQO, pode chegar a cem vezes maiores do que do esgoto doméstico que possuem valores de DQO variando entre 250 a 1000 mg/L (MACHADO; FREIRE, 2009).

Segundo Machado e Freire (2009) o tipo do mosto que é utilizado no processo de fermentação pode ser proveniente de composições diferentes, conseqüentemente a vinhaça que é um subproduto da destilação do álcool também sofrerá alterações em sua composição. As composições do mosto podem ser as seguintes:

- a) Mosto constituído somente de melaço (subproduto da produção de açúcar);
- b) Mosto constituído somente de caldo de cana;
- c) Mosto de composição mista, sendo parte de caldo e parte de melaço.

Quando o mosto é constituído somente de caldo a vinhaça é menos concentrada se comparada com as duas outras possibilidades. A composição da vinhaça também pode ser variável devido o tipo de cana utilizada, da maturação, tipo de solo e do tipo e condições de funcionamento dos equipamentos de destilação utilizado (MACHADO; FREIRE, 2009 e RODRIGUES et al, 2012).

Agente poluidor e fertilizante

Devido à grande concentração de nutrientes a vinhaça é aproveitada pelas usinas sendo utilizada para realizar a fertirrigação do solo.

A fertirrigação é uma técnica onde são utilizados os mesmos equipamentos da irrigação. Nessa técnica adubos são aplicados juntamente com a água de irrigação, onde a dosagem e o fracionamento dos fertilizantes que são aplicados são realizados de acordo com a necessidade do solo. Nas vantagens pode-se citar a economia da mão-de-obra, redução da lixiviação do solo, melhor distribuição dos nutrientes de acordo com o perfil do solo, possibilidade de parcelamento das adubações e conseqüentemente aumento da eficiência da utilização dos nutrientes pelas plantas. (DUENHAS, 2002 e MOTA, 2001).

Na fertirrigação utilizando a vinhaça o volume aplicado também varia de acordo com as necessidades nutricionais do solo em questão. Com isso consegue-se uma economia, pois parte da utilização de fertilizantes químicos é substituída pela vinhaça (ROGRIGUES et al, 2012).

A vinhaça é considerada um dos efluentes industriais com grande potencial poluidor, devido à grande presença de matéria orgânica; logo sua utilização no solo deve ser cautelosa, pois pode causar alterações no solo, contaminar lençóis freáticos e mananciais superficiais.

Quando elevadas concentrações de matéria orgânica coloidal estão presentes em águas de lençóis freáticos, rios ou de mananciais, a matéria orgânica sofre um processo de decomposição que implica no consumo do oxigênio presente no meio, chamado de processo de oxidação; comprometendo assim a potabilidade da água (SOUZA et al, 2009; SZYMANSKI; BALBINOT; SCHIRMER, 2010 e ROGRIGUES et al, 2012).

Devido ao grande potencial poluidor, desde 1979 o descarte direto de vinhaça em rios, oceanos e lagos ficou proibido; a partir de então passou a ter certo controle em relação à fertirrigação; buscando novas alternativas de tratamento e formas de disposição mais controladas (MACHADO; FREIRE, 2009).

Existem várias maneiras de eliminação desse efluente legalmente, como a sua adição a massa de cimento, ração animal, fabricação de tijolos e geração de biogás através de biodigestão anaeróbia (MACHADO; FREIRE, 2009 e ROGRIGUES et al, 2012).

Digestão Anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia consiste na ação de diferentes tipos de micro-organismos que, na ausência de oxigênio, transformam compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídeos em produtos mais simples, como por exemplo, metano e dióxido de carbono. A digestão anaeróbia tem sido muito utilizada no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, incluindo despejos de animais, lixo urbano e efluentes industriais, como por exemplo, a vinhaça.

A digestão anaeróbia constantemente vem evoluindo e os sistemas mais modernos têm mostrado maior eficiência quanto à porcentagem de remoção de matéria orgânica em um período de tempo menor e também mais vantajoso no processo de digestão se comparado com os processos aeróbios (com presença de oxigênio).

No sistema anaeróbio a maior parte da matéria orgânica é convertida em biogás, cerca de 70 a 90%, pequena parte do material orgânico é convertida em biomassa microbiana, cerca de 5 a 15%, sendo este o lodo excedente e entre 10 a 30% de matéria orgânica deixa o reator sem ter sido degradada. Já nos sistemas aeróbios a degradação biológica está entre 40 a 50% com conversão em biogás, grande parte da matéria orgânica, 50 a 60% é convertida em biomassa, constituindo-se assim o lodo excedente do sistema e cerca de 10 a 30% de matéria orgânica deixa o sistema sem degradação (CHERNICHARO, 2007; LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Entre as vantagens dos tratamentos anaeróbios em relação aos aeróbios podem ser destacadas que nos processos anaeróbios não é consumida energia, pelo contrario, é capaz de produzir metano que pode ser utilizado como fonte de energia; não é necessária a adição de substâncias químicas no processo; quando em condições favoráveis altas taxas podem ser aplicadas, sendo necessário o uso de pequeno espaço; baixa produção de lodo; o lodo anaeróbio pode ser conservado sem alimentação, por vários meses sem que ocorra grave deterioração de sua atividade. Já entre as desvantagens podem ser destacadas a alta sensibilidade das bactérias a algumas condições ambientais, como pH, temperatura, necessidade nutricional, compostos tóxicos, sobrecargas orgânicas e hidráulicas; longo processo de partida, caso não seja utilizado um inoculo já adaptado as condições e a produção de forte odor (CHERNICHARO, 2007; LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Etapas da digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia é constituído por várias etapas, como a hidrólise, a acidogênese, a acetogênese, a metanogênese e dependendo do efluente a ser tratado e caso contenha compostos de enxofre, o processo de digestão anaeróbia pode conter também a fase de sulfetogênese (LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

A Figura 2 mostra um esquema representando as etapas da biodigestão anaeróbia, sendo que as etapas serão abordadas nos próximos itens.

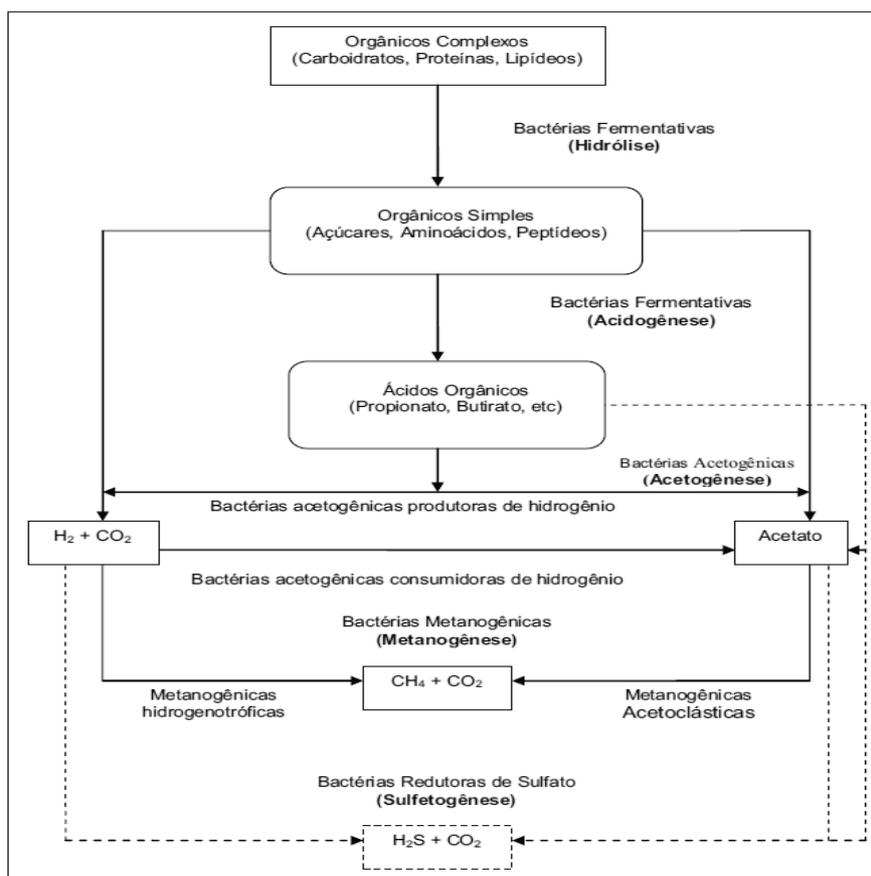


Figura 2 – Esquema representando as principais etapas do processo da biodigestão anaeróbia (SIQUEIRA, 2008).

A Figura 2 mostra que os compostos orgânicos mais complexos como os carboidratos, proteínas e lipídios são hidrolisados em compostos orgânicos mais simples como açúcares, aminoácidos e peptídeos; que em seguida são metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogênicas em ácidos orgânicos como o acético, o propiônico e o butírico. Em seguida as bactérias

acetogênicas transformam os produtos da etapa anterior em H_2 , CO_2 e acetato, na seqüência a metanogênese que resultará na formação do CH_4 através de dois grupos de bactérias: as metanogênicas acetoclásticas que utilizam o acetato e o metanol e as hidrogenotróficas que metabolizam o H_2 e o CO_2 e por fim a sulfetogênese que através das bactérias redutoras de sulfato produzira sulfeto.

Hidrólise

Nesta fase a matéria orgânica particulada complexa (polímeros, carboidratos, proteínas e lipídios) é hidrolisada em materiais dissolvidos mais simples, (moléculas menores como açúcares, aminoácidos, peptídeos e ácidos graxos de cadeia longa) com o auxílio de enzimas extracelulares (celulases, amilases, proteases e lípases), produzidas por bactérias pertencentes a gêneros (grupos) como *Clostridium sp*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus*, *Vibrio* e *Bacterioides*.

Esses materiais dissolvidos conseguem atravessar as paredes celulares dos microorganismos fermentativos (LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Consegue-se essa conversão devido à ação de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas.

As bactérias fermentativas e hidrolíticas, por possuírem tantos membros anaeróbios facultativos quanto anaeróbios obrigatórios, conseguem remover as pequenas concentrações de O_2 que são introduzidas no reator durante a alimentação com o substrato. Sendo que os membros anaeróbios facultativos podem viver e crescer sem oxigênio, mas caso o oxigênio se encontre presente no meio também pode ser utilizado. Já no caso dos membros anaeróbios obrigatórios ou estritos a presença de oxigênio causa toxicidade causando a morte das bactérias (LUCENA, 2008).

Acidogênese

Os produtos solúveis da etapa anterior, hidrólise, como açúcares, aminoácidos, peptídeos e ácidos graxos de cadeia longa são metabolizados dentro das células das bactérias fermentativas, resultando em compostos mais simples que são excretados pelas células.

A maior parte da concentração formada é de ácidos graxos voláteis (AGV) como o ácido acético, propiônico, butírico e outros ácidos de cadeia curta. Logo esse grupo de bactérias recebe o nome de bactérias fermentativas acidogênicas.

Nessa etapa também são produzidos alcoóis, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia, sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas (FARIA, 2012 e SIQUEIRA, 2008).

Em uma digestão anaeróbia regular, a principal rota para a metanogênese é via acetato, CO₂ e H₂, e esses produtos da fermentação podem ser usados diretamente pelas archaeas metanogênicas.

Os micro-organismos acidogênicos são os que mais se beneficiam em termos energéticos. Devido a isso eles são os que possuem tempo de geração menor (~30 minutos) e maiores taxas de crescimento. Portanto, a etapa de acidogênese somente será limitante do processo caso o seu substrato não tenha sido hidrolisado facilmente.

A alta atividade das bactérias acidogênicas pode resultar em problemas para o reator, pois ácidos orgânicos apesar de serem precursores para a produção de metano, em altas concentrações podem causar estresse nos micro-organismos e conseqüentemente diminuir a produção de metano.

Quando o consumo de H₂ é inibido pelas metanogênicas tem-se como resultado o aumento da pressão parcial de hidrogênio no reator, logo ocorre a inibição da degradação dos ácidos graxos de cadeia longa, resultando acúmulo de AGV e queda no pH do meio, ocasionando colapso do reator (LUCENA, 2008 e CHERNICHARO, 2007).

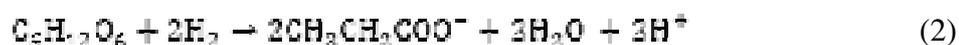
Alguns exemplos de espécies pertencentes as bactérias fermentativas e que também são responsáveis pela etapa da hidrólise são os gêneros *Clostridium* (espécie anaeróbia que consegue sobreviver em ambientes adversos) e *Bacteroids* (presentes em tratos digestivos e que degradam açúcares e aminoácidos). Outras espécies de bactérias fermentativas são os gêneros: *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Propionilacterium* e *Streptococcus*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Desulphovibrio*, *Corynebacterium*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* e *Escherichia* (LUCENA, 2008 e WEBER, 2006).

A maioria das bactérias acidogênicas são anaeróbias estritas ou obrigatórias; que não vivem na presença de oxigênio; porém aproximadamente 1% são bactérias facultativas; que podem viver na presença de oxigênio; e que podem oxidar o substrato por via oxidativa. Isso se torna importante, pois as bactérias anaeróbias estritas acabam sendo protegidas do possível oxigênio presente no meio (ALESSI, 2005).

As equações químicas de 1 a 3 representam essa etapa.



Glicose acetato



Glicose propionato



Glicose butirato

A reação de conversão de glicose para ácido acético ocorre preferencialmente, uma vez que essa reação fornece as bactérias acidogênicas um maior rendimento de energia para o crescimento, além de prover substrato ao grupo posterior, das metanogênicas acetoclásticas, para a produção de metano. As demais reações, de formação de ácido butírico e propiônico são as respostas das bactérias a acumulação de hidrogênio durante sobrecargas. O desvio do metabolismo da glicose em direção ao ácido butírico reduz tanto a produção de H₂ quanto o teor de ácido no sistema. A formação de ácido propiônico requer o consumo de H₂, e assim há o controle do potencial redox durante as sobrecargas (BARROS, 2012).

Acetogênese

As bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase anterior (acidogênica) em substrato adequado para as archaeas metanogênicas, produzindo o H₂, CO₂ e acetato; por ação das bactérias homoacetogênicas que produzem acetato a partir de H₂/CO₂ ou de compostos orgânicos multicarbonados (ex.: açúcares) e das bactérias sintróficas, também chamadas produtoras obrigatórias de hidrogênio.

Da DQO biodegradável total as acidogênicas convertem 50% em propionato e butirato, que posteriormente são decompostos pelas bactérias acetogênicas em acetato e hidrogênio.

a) Metanogênicas acetoclásticas ou acetotróficas: produzem metano a partir do ácido acético ou metanol, de acordo com as equações química 7 e 8. São responsáveis por aproximadamente 70% da produção de metano e pela maior remoção de DQO do sistema (LUCENA, 2008).



As acetoclásticas possuem lento crescimento, de no mínimo 2 a 3 dias e pertencem a dois gêneros principais (LUCENA, 2008).

a₁) *Methanosaeta* (formato de filamento) que em altas concentrações de acetato possuem baixo crescimento, como exemplo tem-se a *Methanothrix*.

a₂) *Methanosarcina* (formato de cocos) que em altas concentrações de acetato sua afinidade é de 5000 vezes maior para o crescimento (LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

Nota-se que uma ou outra espécie irá predominar dependendo da concentração de acetato no reator (LUCENA, 2008 e SIQUEIRA, 2008).

As bactérias metanogênicas acetoclásticas representam o elo mais fraco de toda a cadeia de degradação, no que respeito à sua resistência a condições adversas, tais como choques orgânicos e hidráulicos e presença de substâncias tóxicas (CAVALEIRO, 1999).

b) Metanogênicas hidrogenotróficas: produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, de acordo com a equação química 9; são responsáveis por 30% da produção de metano (LUCENA, 2008).



As hidrogenotróficas possuem rápido crescimento com tempo de geração mínimo de 6 horas. Sua presença contribui para manter as concentrações de hidrogênio dissolvido baixas nos reatores anaeróbios, contribuindo para a degradação de propionato e butirato.

Os gêneros presentes nesse grupo são: *methanobacterium*, *methanospirillum* e *methanobrevibacter* (ALESSI, 2005 e LUCENA, 2008).

As Archaeas metanogênicas representam um grupo de microrganismos polifilético (que não compartilha o mesmo ancestral) compreendendo 3 Ordens, com 8 Famílias e 21 gêneros. Apresentam morfologia comum às células procarióticas, com forma de bacilos de diferentes tamanhos, cocos, sarcinas e filamentos. A Ordem *Methanobacteriales* compreende a Família *Methanobacteriaceae*, com os gêneros *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter* e *Methanosphaera*, contendo 18 espécies; e a Família *Methanothermaceae*, com o gênero *Methanothermus* e duas espécies. A Ordem *Methanococcales* congrega as Famílias *Methanococcaceae*, gênero *Methanococcus*, com 7 espécies; *Methanomicrobiaceae*, com os gêneros *Methanoculleus*, *Methanogenium*, *Methanolacinia*, *Methanomicrobium* e *Methanospirillum*, com 13 espécies; *Methanocorpusculaceae*, gênero *Methanocorpusculum*, com 5 espécies; *Methanoplanaceae*, gênero *Methanoplanus*, com duas espécies; *Methanosarcinaceae*, com os gêneros *Methanococcoides*, *Methanohalobium*, *Methanohalophilus*, *Methanolobus*, *Methanopyrus*, *Methanosaeta*, *Methanosarcina*; e *Methanotherix*, com 19 espécies (VAZOLLER, MANFIO e CANHOS).

Dependendo da composição química do efluente a ser tratado, caso contenha compostos de enxofre, o processo de digestão anaeróbia pode conter a fase de sulfetogênese que é a redução de sulfato e formação de sulfetos (LUCENA, 2008).

Sulfetogênese

Nesse processo sulfatos, sulfitos e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfetos; sendo que na produção de sulfetos o sulfato e outros componentes a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. A redução de SO_4^{2-} ocorre porque este é o aceptor terminal de elétrons no processo de degradação de matéria orgânica por síntese de energia.

Esse processo ocorre devido à ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, chamadas de bactérias redutoras de sulfato (BRS) ou de bactérias sulforredutoras (ALESSI, 2005 e SIQUEIRA, 2008).

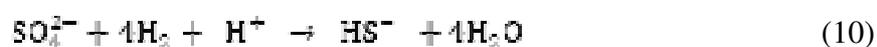
As sulforredutoras quando na presença de sulfatos passam a competir com os microrganismos fermentativos, acetogênicos e metanogênicos pelos substratos disponíveis no meio. Essa competição entre as bactérias se torna mais acentuada quando ocorre aumento da concentração relativa de SO_4^{2-} em relação à concentração de DQO (SIQUEIRA, 2008).

As sulforredutoras são capazes de utilizar vários tipos de substratos entre eles toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, vários ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos e vários compostos fenólicos; sendo divididas em dois grandes grupos:

Bactérias sulforredutoras que oxidam seus substratos de forma incompleta até o acetato. Exemplos de gêneros *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfotomaculum* e *Desulfovibrio* (ALESSI, 2005).

Bactérias sulforredutoras que oxidam seus substratos, inclusive o acetato, completamente até o gás carbônico. Exemplos de gêneros *Desulfobacter postgatei*, *Desulfotomaculum acetoxidans*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Desulfonema* (ALESSI, 2005).

Conforme mostra a equação química 10



Fatores que influenciam a atividade anaeróbia

Existem alguns fatores que podem influenciar na atividade anaeróbia e conseqüentemente no desempenho do reator anaeróbio; dentre eles serão abordados alguns como temperatura, pH, necessidade nutricional e toxicidade do meio (FARIA, 2012).

Temperatura

A temperatura é muito importante e decisiva no processo de fermentação do biodigestor, pois afeta a velocidade das reações químicas e bioquímicas envolvidas no processo (influenciando o processo de degradação biológica), o volume de biogás produzido e também de biofertilizantes (ALESSI, 2005 e FARIA, 2012).

Os micro-organismos não possuem mecanismos de controle de temperatura interna, logo a temperatura do interior da célula é determinada pela temperatura ambiente. As archaeas metanogênicas tem maior sensibilidade em relação às variações de temperaturas (ALESSI, 2005).

Os reatores podem ser operados em várias faixas de temperaturas, sendo que as faixas de temperatura associadas com o crescimento microbiano e a eficiência do processo podem ser

classificadas como: faixa psicrófila entre 4 à < 20 °C, faixa mesófila entre 20 a 40 °C e faixa termófila entre 45 a 70 °C (FARIA, 2012 e SOLOMON, 2007).

Os digestores normalmente são projetados para trabalhar na faixa mesófila, sendo que no Brasil isso se torna vantajoso, pois essas temperaturas são as próximas da ambiente.

A faixa de operação termófila é muito interessante, pois aumenta a taxa e o grau de decomposição da matéria orgânica, resultando em menor tempo de detenção hidráulica; porém também possui desvantagens devido ao alto consumo de energia para manter o digestor aquecido, produzem efluente com qualidade baixa e devido ao fato da vulnerabilidade das bactérias, principalmente das metanogênicas (FARIA, 2012 e PINTO, 1999).

Em baixas temperaturas como da faixa psicrófila a digestão anaeróbia também é possível, porém a eficiência e a carga orgânica diminuem; nota-se que a cada 5°C de queda de temperatura há também queda de 34% da atividade dos micro-organismos (FARIA, 2012 e SOLOMON, 2007).

As bactérias podem sofrer um choque quando o reator é exposto a uma mudança de temperatura por um período curto de tempo, conseqüentemente a digestão é prejudicada. Apesar do fato de que temperaturas mais elevadas tragam uma melhor eficiência para o reator, o mais importante é que uma temperatura constante seja administrada dentro do reator, devido à sensibilidade do processo a mudanças bruscas de temperatura. Isso resultaria em um desnível entre as duas maiores populações microbianas e conseqüentemente o processo terá falhas, recomenda-se que no máximo 2 °C sejam variados ao longo do dia (FARIA, 2012 e SOLOMON, 2007).

Influência do pH

A mudança de pH afeta diretamente a atividade das enzimas alterando suas estruturas protéicas, modificando suas estruturas e como conseqüência suas características são perdidas, aumentando ou diminuindo a toxicidade de inúmeros compostos.

A bactérias metanogênicas tem seu crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, porém também se consegue estabilidade da produção de metano numa faixa mais ampla de pH que pode variar entre 6,0 e 8,0. A produção de metano pode ser totalmente inibida em pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3.

O pH ótimo depende muito do substrato utilizado e também do tipo de micro-organismo envolvido; como por exemplo para a degradação do substrato formiato a faixa de pH considerada ótima esta entre 6,8 a 7,3, já para o acetato de 6,5 a 7,1 e para o propionato entre 7,2 a 7,5.

Já as bactérias produtoras de ácidos tem seu crescimento ótimo na faixa de pH de 5,0 a 6,0 e são bem menos sensíveis a variância do pH, podendo se mostrarem ativas em valores muito baixos como 4,5. Concluindo-se que na prática a produção de ácidos em um reator continuará livremente mesmo após o fim da produção de metano; isso resultaria no azedamento do reator.

Quando o processo esta estável as bactérias formadoras de ácidos fracionam a matéria orgânica e produzem ácidos voláteis, nota-se então aumento da acidez do meio e conseqüentemente redução do pH. As bactérias metanogênicas ao agirem transformam os ácidos em metano e assim o pH do meio se eleva, estabilizando assim o sistema (CHERNICHARO, 2007; FARIA, 2012 e SOLOMON, 2007).

Outro fator que faz com que o pH do reator se eleve é a concentração de amônia, que aumenta quando proteínas começam a serem digeridas. Outro fator que atua de modo a estabilizar o pH do meio é o bicarbonato, pois a concentração do íon bicarbonato é proporcional a concentração de CO₂ e ao pH. Portanto, se as bactérias do primeiro grupo produzir mais alimentos do que as metanogênicas conseguem consumir, o CO₂ liberado fará com que aumente a concentração de bicarbonato impedindo a queda do pH (PINTO, 1999).

Em um sistema fechado conforme ocorre a degradação de matéria orgânica a tendência é que o pH se eleve, onde terá o maior pico de produção de metano. Já caso o pH torne-se muito ácido a melhor maneira de restaurá-lo é interrompendo a alimentação por alguns dias, isso resultará em tempo para que as metanogênicas reduzam a concentração de ácidos voláteis; outra alternativa para não cessar a alimentação é utilizar hidróxido de cálcio para restabelecer o pH do sistema (PINTO, 1999).

Necessidade nutricional

As necessidades nutricionais dos micro-organismos envolvidos nos processos biológicos de tratamentos de esgotos são estabelecidas levando em conta a composição química das células microbianas. Como essa composição não é conhecida exatamente, as necessidades nutricionais são estimadas com base na composição empírica das células microbianas. Essa suposição leva em conta

que as células apresentam composição química similar e são formadas por tipos similares de compostos, necessitando assim dos mesmos elementos e proporções.

Os esgotos sanitários (domésticos) apresentam os nutrientes e concentrações adequadas para o crescimento microbiano; sendo que a única possível exceção é o ferro. Já os efluentes industriais são mais específicos em composição, e rotineiramente necessitam de suplementação de nutrientes para que a degradação seja ótima (ALESSI, 2005; CHERNICHARO, 2007 e SOLOMON, 2007).

Na Tabela 3 é possível observar a composição química das metanogênicas, sendo que a unidade é expressa em g/Kg de sólidos suspensos totais, SST.

Tabela 3: Composição química dos micro-organismos metanogênicos

<i>Macronutrientes</i>		<i>Micronutrientes</i>	
Elemento	Concentração (g/Kg SST)	Elemento	Concentração (g/Kg SST)
Nitrogênio	65	Ferro	1,8
Fósforo	15	Níquel	0,100
Potássio	10	Cobalto	0,075
Enxofre	10	Molibdênio	0,060
Cálcio	4	Zinco	0,060
Magnésio	3	Manganês	0,020
		Cobre	0,010

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO, 2007.

* SST (sólidos suspensos totais)

Os macronutrientes presentes na composição química das metanogênicas estão apresentados na Tabela 3, e como nota-se o nitrogênio é o nutriente inorgânico requerido em maior concentração para o crescimento dos micro-organismos. Sendo que a amônia e o nitrogênio orgânico liberado durante a degradação são as principais fontes de nitrogênio que os micro-organismos utilizam.

Já a incorporação do fósforo deve ser 1/5 a 1/7 daquela estabelecida para o nitrogênio, os micro-organismos são capazes de utilizar o ortofosfato inorgânico proveniente do crescimento das células, através de enzimas chamadas de fosfatases.

O enxofre deve ser incorporado na mesma proporção do fósforo, a maioria dos micro-organismos utiliza o sulfeto como fonte de enxofre, embora algumas utilizem a cisteína, que é obtida através da redução do sulfato inorgânico a sulfeto reagindo com o aminoácido serina para formar o aminoácido cisteína.

É recomendado uma relação de DQO:N:P de 1000:5:1 para a degradação de efluentes constituídos principalmente de ácidos orgânicos voláteis e de 350:5:1 para a degradação de efluentes mais complexos, como carboidratos (CHERNICHARO, 2007).

Segundo Chernicharo (2007), para que os organismos metanogênicos sejam estimulados nutricionalmente, seguem em ordem decrescente de importância os nutrientes necessários: nitrogênio, enxofre, fósforo, ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B₁₂.

Toxicidade

Para que a degradação de efluentes orgânicos por meio de processo biológico seja eficiente é preciso que o ambiente seja favorável para os micro-organismos, isto é, que no mesmo exista controle ou até mesmo a eliminação de materiais tóxicos. Sendo que qualquer composto em altas concentrações pode ser considerado como tóxico.

Na presença de toxinas os micro-organismos acetogênicos e metanogênicos podem ser facilmente inibidos, devido ao fato de que somente pequenas concentrações desse substrato sejam convertidas em células e devido ao elevado tempo que as acetogênicas e as metanogênicas levam para serem geradas. Desde que sejam elevados os tempos de residência de sólidos e diminuído o tempo de residência dessas toxinas no sistema, minimizando assim a toxicidade do meio; os micro-organismos possuem capacidades de se adaptarem as concentrações inibidoras.

Para o controle de toxicidade pode-se controlar os materiais tóxicos do sistema através de remoção desses do substrato, diluição do substrato até que fique abaixo do limite de toxicidade, através de formação de complexos insolúveis ou de precipitação e antagonização da toxicidade através do uso de outro composto (ALESSI, 2005; CHERNICHARO, 2007 e SOLOMON, 2007).

Toxicidade pelos sais

A toxicidade pelos sais é associada ao cátion do sal; estudos indicam em ordem crescente de inibição, com base na concentração molar do cátion: Na^+ $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$, NH_4^+ $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, K^+ $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, Ca^{2+} $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$, Mg^{2+} $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$. Porém estudos mais recentes mostram que desde que a biomassa seja adaptada essas concentrações inibidoras podem estar em patamares bem mais elevados (ALESSI, 2005 e CHERNICHARO, 2007).

Toxicidade pela amônia

A digestão de substratos ricos em compostos protéicos e uréia resultam na produção de bicarbonato de amônia que é benéfica ao reator devido ao fato de ser fonte de nitrogênio e de funcionar como tampão para as mudanças de pH.

Quando em elevadas concentrações os íons amônio (NH_4^+) e a amônia livre (NH_3) podem se tornarem inibidores. Tanto o íon amônio quanto a amônia livre se apresentam em equilíbrio com a concentração de cada uma dependendo do pH do meio.

Estudos demonstram que as concentrações de amônia livre acima de 150 mg/L são tóxicas as archaeas metanogênicas, já o limite permitido de íon amônio é de 3000 mg/L (ALESSI, 2005 e CHERNICHARO, 2007).

Toxicidade por sulfeto

No tratamento anaeróbico a toxicidade por sulfeto é um problema com grande potencial, devido à redução biológica dos sulfatos e de compostos orgânicos que contenham enxofre e também pela degradação de compostos ricos em proteínas.

A redução de sulfato leva a formação de H_2S , que se dissocia na água de acordo com a temperatura e o pH do meio; sendo que a forma não dissociada (H_2S) é o principal componente dissolvido em valores de pH abaixo de 7; já a forma dissociada (HS^-) predomina em pH maiores que 7 e a concentração de sulfeto livre (S^{2-}) é desprezível na faixa de pH de tratamento de esgotos.

Reatores anaeróbios com grande capacidade de retenção de biomassa, como exemplo os reatores UASB e filtros biológicos conseguem suportar concentrações maiores de sulfetos como 170 mg H₂S/L. Em concentrações acima de 200 mg H₂S/L os sulfetos passam a serem bastante tóxicos, porém podem ser tolerados desde que a operação do sistema seja contínua e se alguma adaptação for propiciada a biomassa. Concentrações de 50 a 100 mg H₂S/L são toleradas sem que haja necessidade de adaptação da biomassa (ALESSI, 2005 e CHERNICHARO, 2007).

Tipos de reatores anaeróbios

São descritos alguns dos principais sistemas anaeróbios utilizados para o tratamento de esgotos ou efluentes industriais; sendo que os mesmos foram classificados em dois grupos: sistemas convencionais e sistemas de alta taxa; conforme mostra a Figura 3.

Para o melhor entendimento dos tipos de reatores tornam-se necessários alguns conceitos básicos como:

a) Carga hidráulica volumétrica é a quantidade (volume) de efluente aplicado diariamente ao reator, por unidade de volume do mesmo; conforme mostra a equação 1.

$$CHV = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Onde:

CHV: carga hidráulica volumétrica (m³ / m³.d);

Q= vazão (m³/d);

V= volume total do reator (m³).

b) Tempo de detenção hidráulica é o inverso da carga hidráulica volumétrica; conforme mostra a equação 2.

$$t = \frac{1}{CHV} \quad \text{OU} \quad t = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

Onde:

t: tempo de detenção hidráulica .

c) Carga orgânica volumétrica é a quantidade (massa) de matéria orgânica aplicada diariamente ao reator, por unidade de volume do mesmo; conforme mostra a equação 3.

$$Cv = \frac{Q \cdot So}{V} \quad (3)$$

Onde:

Cv: carga orgânica volumétrica (kgDQO/m³.d);

Q: vazão (m³/d);

So: concentração de substrato efluente de entrada (afluente) (kgDQO/m³);

V: volume total do reator (m³);

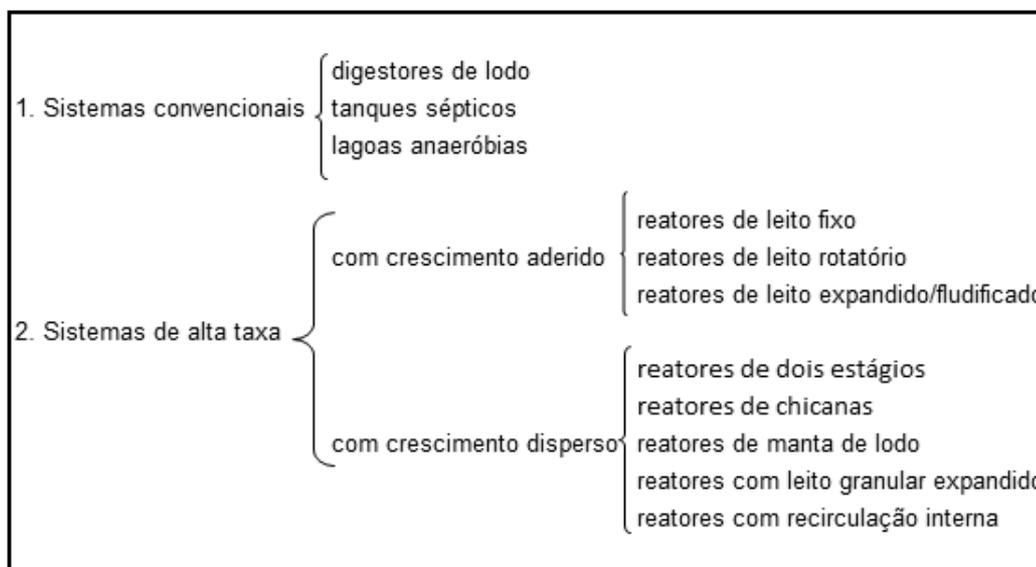


Figura 3 – Classificação dos principais sistemas anaeróbios (CHERNICHARO, 2007).

Conforme mostra a Figura 3 os sistemas de tratamento como os digestores de lodo, os tanques sépticos e as lagoas anaeróbias são classificados como sistemas convencionais.

Os chamados “sistemas convencionais” são reatores que são operados com baixas cargas orgânicas volumétricas, sendo que esses não possuem mecanismos de retenção de grandes quantidades de biomassa com elevada atividade. Nesses sistemas por operarem com baixas cargas volumétricas, torna-se necessário que o tempo de detenção hidráulica seja elevado, a fim de garantir a permanência de biomassa no sistema por tempo suficiente para o seu crescimento; uma vez que esse sistema é ausente de mecanismos de retenção de sólidos.

Já para os reatores anaeróbios serem operados com baixos tempos de detenção hidráulica e elevados tempos de retenção celular, os mesmos necessitam de mecanismos de retenção de biomassa, configurando-se assim, os sistemas de alta taxa, que como o próprio nome diz são operados com altas cargas orgânicas volumétricas (ALESSI, 2005; CHERNICHARO, 2007 e FARIA 2012).

Conforme mostra a Figura 3 eles podem ser classificados em dois grandes grupos, de acordo com o tipo de crescimento de biomassa no sistema; são eles: sistemas com crescimento aderido, como os reatores de leito fixo, de leito rotativo ou de leito expandido/fluidizado; ou em sistema de crescimento disperso, como os reatores de dois estágios, de chicanas, de manta de lodo, com leito granular expandido ou com recirculação interna.

A presença de flocos ou grânulos de micro-organismos inteiramente livres é o conceito de crescimento microbiano disperso, já o conceito de crescimento microbiano aderido implica no crescimento de micro-organismos agregados a um material inerte, o que leva a formação de um filme biológico (ALESSI, 2005; CHERNICHARO, 2007 e FARIA 2012).

Neste trabalho, a lagoa anaeróbia é destacada como representativa do sistema convencional; o reator de leito expandido/fluidizado representa o sistema de alta taxa com crescimento aderido e o reator de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB ou RAFA) representa o sistema de alta taxa com crescimento disperso.

Lagoa anaeróbia

As lagoas anaeróbias são normalmente combinadas com as lagoas facultativas (conhecida como sistema australiano) sendo uma alternativa para o tratamento de esgotos domésticos em países que possuem clima tropical, devido à alta temperatura; mas também são utilizadas em tratamento de efluente com alta concentração de matéria orgânica, como é o caso da vinhaça.

As lagoas anaeróbias também são classificadas como reatores de baixa carga orgânica volumétrica, devido ao fato de serem muito profundas (e pouco largas) e conseqüentemente possuírem elevado tempo de detenção hidráulica. A profundidade tem a finalidade de impedir que o oxigênio produzido pela camada superficial seja transmitido as camadas inferiores.

Para que sejam garantidas as condições de anaerobiose no sistema é lançado efluente em grande quantidade por unidade de volume da lagoa; conseqüentemente o consumo de oxigênio será

superior ao reposito pelas camadas superficiais. A superfície da lagoa é pequena e com isso o oxigênio que é produzido pelas algas e o proveniente da aeração atmosférica são considerados desprezíveis

Devido aos grandes volumes e as elevadas profundidades não existe a necessidade de remoção do lodo depositado no fundo da lagoa enquanto essa camada estiver abaixo de metade da capacidade da lagoa, visto que as taxas de acumulações são muito pequenas.

O local para a implementação da lagoa deve ser escolhido com cautela sendo afastados das áreas residenciais devido a emissão de maus odores provenientes da liberação de gás sulfídrico e também devido a proliferação de insetos.

A eficiência da remoção de DBO é de 50 a 60%, resultando em uma DBO efluente ainda elevada; sendo necessária a implementação de lagoa facultativa como forma de tratamento (CHERNICHARO, 2007 e BIBLIOTECA DIDÁTICA DE TECNOLOGIA AMBIENTAL).

Reator de leito expandido/fluidificado

O desenvolvimento dos processos anaeróbios de leito expandido e fluidificado trouxeram muitos benefícios em relação a difusão do substrato no reator, visto que anteriormente era um problema existente nos processos de leito estacionário.

Nos processos de leito expandido e fluidificado a biomassa cresce em filmes de espessura reduzida, aderidos a partículas de tamanho muito pequeno, diferente dos processos de leito estacionário, que apresentam o biofilme com espessura consideravelmente maior aderido a um meio suporte maior.

Entre os benefícios estão à eliminação de entupimentos devido à expansão e fluidificação, aumento da retenção de biomassa, aumento de contato da biomassa com o substrato; conseqüentemente o tempo de detenção hidráulica torna-se menor.

Podem ser caracterizados dois sistemas entre expansão e fluidificação; sendo o reator anaeróbio de leito expandido e o reator anaeróbio de leito fluidizado (CHERNICHARO, 2007 e SIQUEIRA, 2008).

A Figura 4 mostra a representação esquemática de um reator de leito expandido/fluidificado.

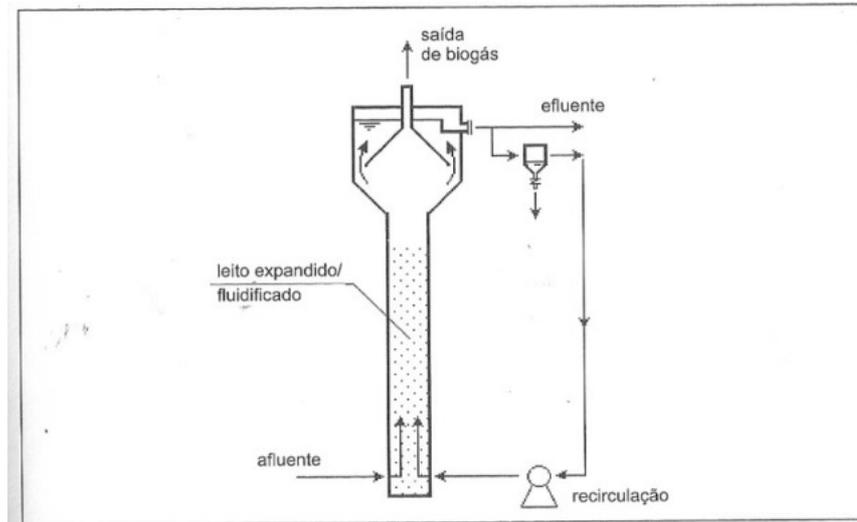


Figura 4 – Representação esquemática de um reator anaeróbico de leito expandido/fluidificado (CHERNICHARO, 2007).

Conforme mostra a Figura 4 o reator anaeróbico de leito expandido/fluidificado consiste em um fluxo ascendente do afluente, que entrará em contato com o filme biológico presente nas partículas suporte. O efluente e o biogás produzidos serão coletados na parte superior do reator, sendo que o efluente após passar por um decantador ainda poderá recircular novamente no sistema (CHERNICHARO, 2007 e SIQUEIRA, 2008).

Reator anaeróbico de leito expandido (crescimento aderido)

O reator de leito expandido possui estrutura cilíndrica, empacotada cerca de 10% do volume com partículas suporte inerte. As partículas suportes podem ser constituídas de vários materiais, sendo eles: areia, cascalho, antracito, PVC e resinas; com diâmetros de 0,3 a 3,0 mm, sendo um pouco maiores do que as utilizadas em reatores de leito fluidificado.

O biofilme cresce aderido nas partículas, que devido à velocidade ascensional provocam a expansão das mesmas, podendo expandir ainda mais de acordo com o aumento da recirculação empregada no processo. A expansão é mantida em um nível onde cada partícula conserve sua posição em relação às outras partículas ali presentes; mantendo de 10 a 20% de expansão em relação ao leito.

Esse reator foi o primeiro considerado capaz de tratar esgotos diluídos a temperatura ambiente; sendo que sua eficiência é grande quando o esgoto possui concentrações baixas, na faixa

de 150 a 600 mgDQO/L e em tempo de detenção hidráulica mínimo entre 30 a 60 minutos; obtendo eficiência de remoção da DQO de cerca de 60 a 70% e com formação de biomassa de elevada atividade; com concentração de 30 gSSV/L; podendo assim ser considerado um efluente de grande qualidade em termos de DQO e sólidos suspensos (CHERNICHARO, 2007 e SIQUEIRA, 2008).

Reator anaeróbio de leito fluidificado

O reator anaeróbio de leito fluidificado possui funcionamento praticamente igual ao reator anaeróbio de leito expandido; sendo que a única diferença esta no tamanho das partículas do meio suporte que é menor no leito fluidificado e pelas suas taxas de expansão.

No reator de leito fluidificado a velocidade ascensional do líquido deve ser elevada de maneira suficiente para fluidificar o leito até o ponto, além do qual, a força gravitacional é igualada pela força de arraste ascensional; sendo que para isso é necessária elevada recirculação.

As partículas suporte não possuem posição fixa no leito, sendo que o grau de expansão varia de 30 a 100%; sendo que o diâmetro das partículas é menor (0,5 a 0,7 mm), em relação ao leito expandido; isso faz com que a expansão de partículas mais finas garanta uma área superficial maior para o crescimento de um biofilme uniforme.

A eficiência também é grande, pois em cargas orgânicas volumétricas elevadas de 20 a 30 KgDQO/m³.d utilizando despejos solúveis a remoção de DQO chega entre 70 a 90% (CHERNICHARO, 2007 e SIQUEIRA, 2008).

Reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB ou RAFA)

Esse tipo de reator teve origem na Holanda na década de 70, após estudos realizados pela equipe do professor Gatze Lettinga e receberam o nome de reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket); traduzindo para o português seria Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo. No Brasil algumas nomenclaturas para a identificação foram adotadas, entre elas estão: DAFA (digestor anaeróbio de fluxo ascendente), RAFA (reator anaeróbio de fluxo ascendente), RALF (reator anaeróbio de leito fluidificado) e RAFAALL (reator anaeróbio de fluxo ascendente através de leito de lodo); para a exploração do assunto nesse trabalho podia-se utilizar qualquer uma das nomenclaturas, porém foi adotada a nomenclatura RAFA.

Conforme mostra a Figura 5 o reator anaeróbio de fluxo ascendente consiste em um fluxo ascendente do afluente através de um leito de lodo denso e de elevada atividade. O perfil dos sólidos do reator varia bastante, sendo que próximo ao fundo do reator esta o lodo chamado de leito de lodo, que é muito denso e possui partículas granulares com grande capacidade de sedimentação e próximo ao topo do reator, chamado de manta de lodo, esta o lodo mais disperso e leve (CHERNICHARO, 2007).

A matéria orgânica passa tanto pelo leito de lodo quanto pela manta de lodo, sendo que a mistura do sistema se dá pelo fluxo ascensional do afluente e pelas bolhas de gás formado. O afluente entra no reator pelo fundo e o efluente sai pela parte superior, através de um decantador interno. Abaixo do decantador existe um dispositivo que separa os sólidos dos gases e tem como objetivo principal separar os gases que estão contidos na mistura líquida; com isso as partículas que se soltam da manta de lodo são retornadas ao processo através de sedimentação; porém parte das partículas mais leves acabam sendo descartadas no efluente e conseqüentemente descartadas do sistema. O tempo médio de residência de sólidos no reator é o necessário para o crescimento de micro-organismos produtores de metano, mesmo com baixo tempo de detenção hidráulica.

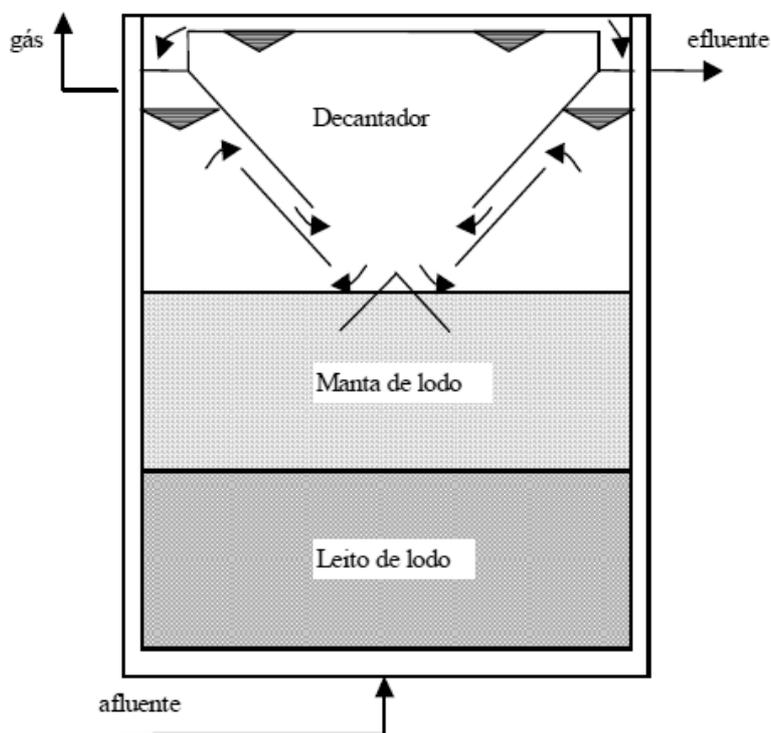


Figura 5 – Representação esquemática de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (PINTO,1999).

Esse tipo de reator é hábil em desenvolver biomassa de elevada atividade, sendo que ela pode se apresentar em formas variadas; como flocos ou de grânulos (1 a 5 mm de tamanho). A boa qualidade da produção da biomassa é alcançada através de uma cuidadosa partida do sistema, onde a seleção artificial é imposta; logo o lodo mais leve e de má qualidade é arrastado para fora do sistema e o de boa qualidade é retido no sistema. O lodo mais denso geralmente é formado no fundo do reator e possui concentração de sólidos totais em torno de 40 a 100 gSS/L.

Os projetos de reatores RAFA são considerados simples e não possui meio suporte para a retenção de biomassa, como é o caso dos reatores de leito expandido e de leito fluidificado (CHERNICHARO, 2007; PECORA, 2006 e SIQUEIRA, 2008).

Biogás: principal produto gerado através da biodigestão anaeróbia

O biogás é o produto formado através da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos e pode ser considerado como uma fonte alternativa de energia, contribuindo na solução de problemas ambientais, pois reduz os impactos da fonte poluidora.

A composição do biogás apresenta uma mistura de gases, que varia de acordo com o substrato biodigerido e de acordo com o biodigestor utilizado; sendo que o biogás produzido corresponde somente de 2,0 a 4,0% do peso da matéria orgânica utilizada no processo. A composição do biogás e suas respectivas porcentagens podem ser observadas na Tabela 4 que apresenta a composição da mistura gasosa do biogás (FARIA, 2012 e SALOMON, 2007).

Tabela 4: Composição da mistura gasosa do biogás

Gases	Porcentagem (%)
Metano (CH ₄)	40 – 75
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25 – 40
Hidrogênio (H ₂)	1 – 3
Nitrogênio (N ₂)	0,5 – 2,5
Oxigênio (O ₂)	0,1 – 1
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0,1 – 0,5
Amônia (NH ₃)	0,1 – 0,5
Monóxido de Carbono (CO)	0 – 0,1

Fonte: Adaptado de FARIA, 2012 e SALOMON, 2007.

Entre os gases presentes, em maiores proporções estão o metano (40 – 75%) e o dióxido de carbono (25 – 40%); em menores proporções estão presentes o hidrogênio (1 – 3%), o nitrogênio (0,5 – 2,5%), o oxigênio (0,1 – 1%), o ácido sulfídrico (0,1- 1%), a amônia (0,1- 0,5%) e o monóxido de carbono (0 - 0,1%); sendo que os gases presentes em menores quantidades influenciam na escolha da tecnologia de operação, limpeza e combustão do biogás (FARIA, 2012, SALOMON, 2007 e PECORA, 2006).

A presença do ácido sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio (H₂S) no biogás faz com que o biogás se torne um gás corrosivo, sendo necessários cuidados especiais com os materiais utilizados nos equipamentos do processo.

O limite de emissão de sulfetos no Brasil é estabelecido pela resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e não pode ultrapassar 1,0 mg/l S. A reação de S com O₂ gera óxidos como SO₂ e SO₃, que são perigosos poluentes atmosféricos e potenciais geradores de chuva ácida, devido a formação de ácido sulfúrico; conforme mostra as equações químicas 11 e 12.



Já as substâncias que contém enxofre, que são consideradas poluentes do ar podem ser classificadas como SO₂, SO₃, H₂S, sulfatos; no Brasil existem limites somente para o dióxido de enxofre (SO₂), sendo o padrão primário – 365 µg/m³ e o padrão secundário – 100 µg/m³ em 24 horas, que também é considerado produto da combustão do biogás e nocivos a saúde.

A amônia apesar de baixas concentrações também é corrosiva para o cobre, podendo emitir como produto da combustão os óxidos de nitrogênio também nocivos à saúde e ao ambiente (SALOMON, 2007).

O biogás não é tóxico para o organismo humano, mas é capaz de diluir o oxigênio presente no organismo, o que pode provocar a morte devido à asfixia.

Outra característica do biogás é sua grande estabilidade, tornando-o assim insolúvel em água; apresenta densidade maior do que a do ar, a densidade do biogás em relação ao ar é maior em 0,55 e durante a combustão não libera resíduo e sua chama não possui muita luminosidade, diferente da chama do metano que se apresenta luminosa (PECORA, 2006).

O biogás além de ser uma fonte renovável e um subproduto da degradação de um resíduo; também pode apresentar vantagens como: benefícios socioambientais, uma vez que sua utilização evita o lançamento de metano na atmosfera, visto que seu potencial de poluição global é de 21 vezes maior que o de CO₂; possibilidade de venda de eletricidade à rede, redução do consumo de combustíveis fósseis, que são os principais responsáveis pelo efeito estufa e como consequência pode trazer retorno financeiro (FARIA, 2012).

Cálculo da produção teórica de biogás e de metano

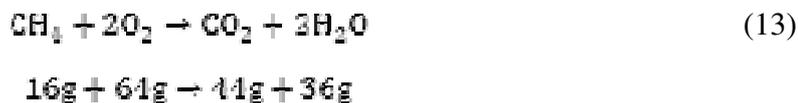
A produção teórica de biogás pode ser prevista a partir da estimativa da carga de DQO afluente ao reator, que é convertida em gás metano.

Resumidamente a determinação da parcela de DQO convertida em metano é dada pela equação 4.

$$DQO_{CH_4} = Q \cdot (\xi_0 - \xi) - Y_{abs} \cdot Q \cdot S_0 \quad (4)$$

Onde DQO_{CH₄} é a carga de DQO convertida em metano (KgDQOCH₄/d); Q é a vazão de esgoto afluente (m³/d); S₀ é a concentração de DQO afluente (KgDQO/m³); S é a concentração de DQO efluente (KgDQO/m³) e Y_{abs} é o coeficiente de produção de sólidos no sistema, em termos de DQO (0,11 a 0,23 KgDQO_{lodo} / KgDQO_{apl}).

A produção de CH₄, como já citado, é proporcional a quantidade de DQO consumida no reator; de acordo com a equação química 13.



A equação química 13 mostra que 1 mol de metano requer 2 moles de oxigênio para sua completa oxidação a gás carbônico e água; logo cada 16 gramas de CH₄ que é produzido e retirado da fase líquida corresponde a remoção de 64 gramas de DQO do despejo. Em condições normais de

temperatura e pressão isso corresponde a 350 mililitros de CH₄ para cada grama de DQO degradada (CHERNICHARO, 2007).

Para a conversão da massa de metano (KgDQOCH₄/d) em produção volumétrica (m³CH₄/d) pode-se utilizar as equações 5 e 6, que é a expressão geral que determina a produção teórica de metano por grama de DQO removida.

$$Q_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{f(T)} \quad (5)$$

Onde Q_{CH₄} é a produção volumétrica de metano (m³/d) e f(T) é o fator de correção para a temperatura operacional do reator (KgDQO/m³).

$$f(T) = \frac{P \cdot K_{DQO}}{R \cdot (273 + T)} \quad (6)$$

Na qual P é a pressão atmosférica (1 atm); K_{DQO} é a DQO correspondente a um mol de CH₄ (64 gDQO/mol); R é a constante dos gases (0,08206 atm.L/mol.K) e T é a temperatura operacional do reator (°C).

Através da produção teórica de metano, pode-se estimar a produção total de biogás, a partir do teor esperado de metano, conforme a equação 7.

$$Q_{biogás} = \frac{Q_{CH_4}}{C_{CH_4}} \quad (7)$$

Onde Q_{biogás} é a produção volumétrica de biogás (m³/d); Q_{CH₄} é a produção volumétrica de metano (m³/d) e C_{CH₄} é a concentração de metano no biogás, aproximadamente 40 a 75% (CHERNICHARO, 2007 e CASTRO, 2010).

Já segundo Granato, 2003 e Szymanski, 2010 para a determinação da produção de biogás (PB), é necessário determinar também a carga orgânica (CO) e a quantidade de energia do biogás (GEB); para isso utilizam-se as equações 8 e 10, onde:

A equação para a determinação da CO esta descrita abaixo, onde de acordo com Granato, 2003 e Szymanski, 2010 a DQO média é de

$$CO = Q \times DQO \quad (8)$$

Onde:

CO = carga orgânica (kg.DQO/dia);

DQO = 40.000 mg/l, valor médio.

Q = vazão de vinhaça gerada (m³)

Já a produção de biogás (PB) pela digestão anaeróbia da vinhaça pode ser prevista a partir da equação 9 .

$$PB = CO \times E \times F \quad (9)$$

Onde:

E = eficiência de remoção de DQO do processo, considerado de 70%, segundo Granato, 2003.

F = fator de conversão de biogás por DQO removida, considerado 0,45.N.m³/kg DQO removida (GRANATO, 2003 e SZYMANSKI, 2010).

E a quantidade de energia contida no biogás (GEB) é dada pela equação 10.

$$GEB = PB \times PCIB \quad (10)$$

Onde:

PCIB = poder calorífico inferior do biogás, considerado de 5.100 kcal/Nm³

PB= produção diária de biogás (m³ dia⁻¹)

(GRANATO, 2003 e SZYMANSKI, 2010).

Poder calorífico do biogás

O poder calorífico inferior (PCI) é utilizado para determinar o potencial teórico de energia contido em uma determinada fonte de combustível. A Tabela 5 apresenta o PCI de diferentes gases em duas unidades de medida, kcal/m³ e kJ/m³, sendo que para realizar a conversão de kcal para kJ basta considerar que 1 kcal corresponde a 4,19 kJ.

Tabela 5: Poder Calorífico Inferior (PCI) de diferentes gases

Gás	PCI (kcal/m ³)	PCI (kJ/m ³)
Metano	8500	35558
Biogás	5500	23027
Propano	22000	92109
Butano	28000	117230
Gás Natural	7600	31819

Fonte: Adaptado de FARIA, 2012 e SALOMON, 2007.

O valor de PCI em kcal/m³ do butano mostra que dentre os gases apresentados é o que possui maior energia, sendo 28000 kcal/m³; em segundo lugar esta o propano com 22000 kcal/m³, na seqüência o metano com 8500 kcal/m³, o gás natural com 7600 kcal/m³ e o biogás que possui potencial energético de acordo com a concentração de metano que possui em sua composição, visto que o metano é o principal componente do biogás e quando sua proporção apresenta 60% de metano, seu poder calorífico é de 5500 kcal/m³.

A presença de substâncias não combustíveis no biogás como água e dióxido de carbono prejudicam o processo de queima, diminuindo a eficiência; pois quando presentes no processo de combustão acabam absorvendo parte da energia gerada; visto que o CO₂ é a forma mais oxidada do carbono e não consegue mais ser queimado. Quanto mais elevada é a concentração de impurezas no biogás, menor será o poder calorífico.

O poder calorífico do biogás bruto em kWh/m³ é de aproximadamente 6 kWh/m³, levando em conta de que 1 kcal corresponde a 1,16.10⁻³ kWh; já o poder calorífico do metano (biogás tratado) é de aproximadamente 9,86 kWh/m³; comprovando assim que o metano é o principal componente do biogás que pode ser utilizado como combustível; porém o poder calorífico também depende da eficiência dos equipamentos empregados no uso energético do gás.

A umidade presente no biogás influencia diretamente no processo de combustão, podendo afetar a temperatura da chama, limites de inflamabilidade, queda do poder calorífico e da taxa ar combustível do biogás (PECORA, 2006, SALOMON, 2007 e FARIA, 2012).

Tratamento (limpeza) do biogás

A presença de água e de CO_2 no biogás, que são substâncias não combustíveis, prejudica a eficiência do processo da queima do biogás, devido ao fato de absorverem parte da energia gerada.

O biogás também possui em sua composição o ácido sulfídrico, também conhecido por sulfeto de hidrogênio (H_2S) que devido a seu alto poder corrosivo pode causar diminuição do rendimento e da vida útil do motor utilizado para a geração de energia.

Na grande maioria dos digestores anaeróbios o biogás produzido contém entre 0,3 à 2% de H_2S , dependendo do substrato utilizado, e dependendo da aplicação torna-se necessária a purificação do biogás, para que a umidade, o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico sejam removidos. As práticas mais utilizadas estão descritas abaixo com maiores detalhes (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

Remoção de umidade

A remoção da umidade pode ser feita com glicóis ou com sílica gel, dependendo da utilização final do gás será estabelecido os limites aceitáveis de umidade.

Remoção de CO_2

Existem vários processos utilizados para remover o CO_2 do biogás; diferentes mecanismos podem ser empregados dentre eles: absorção física e química, separação por membranas, separação criogênica e separação a partir de reações químicas (SALOMON, 2007).

a) Absorção Física

Esse método de lavagem do biogás é considerado fácil e de baixo custo, pois utiliza água pressurizada como absorvente.

O biogás é comprimido e alimentado no leito de uma coluna de absorção no sentido ascendente, então se pulveriza água pressurizada em fluxo contrário ao do biogás; sendo assim um processo de contra corrente. O CO_2 e o H_2S são dissolvidos na água sendo coletados no fundo da torre de absorção.

A eficiência da remoção é de aproximadamente 90%, sendo que 5 à 10% de CO_2 permanecem no biogás mesmo após a lavagem. A eficiência depende de vários fatores, dentre eles: dimensão da torre, pressão do gás, composição do biogás, vazão e pureza da água utilizada (SALOMON, 2007).

b) Absorção Química

Na absorção química ocorre a formação de ligações químicas reversíveis entre o soluto e o solvente. Para a regeneração do solvente é necessária a quebra dessas ligações e a entrada de energia é necessária para que isso ocorra.

Os solventes utilizados geralmente são soluções de aminas ou soluções de hidróxidos como NaOH , Ca(OH)_2 ou KOH . A absorção de CO_2 em soluções alcalina é realizada utilizando-se agitação, aumentando assim o tempo de contato entre o líquido e o gás aumentando assim a eficiência.

Porém a utilização de carbonato de potássio (K_2CO_3) para a remoção de CO_2 é o processo mais utilizado, consiste na introdução do gás na base da coluna de absorção enquanto a solução absorvedora de 20 a 30% em peso de K_2CO_3 é injetada no topo da coluna e com temperatura de operação de aproximadamente 110°C .

A reação inversa na coluna tem como resultado a liberação de CO_2 para atmosfera. Parte do CO_2 é liberada apenas com a diminuição da pressão ao passar da coluna de absorção para a de regeneração, já o restante é retirado no fundo da coluna de regeneração através da injeção de vapor no fundo da coluna. Vale ressaltar que essas soluções apresentam efeitos corrosivos, e em colunas

construídas em aço carbono é necessário a utilização de inibidores de corrosão para assim aumentar a vida útil da coluna (SALOMON, 2007).

c) Adsorção sobre uma superfície sólida

Nesse processo ocorre à transferência do soluto do gás à superfície de um material sólido, resultante das forças de Van der Waals. Essa superfície sólida que funciona como o adsorvente podem ser sólidos granular que possuam superfície de contato grande, sílica, alumina, carvão ativado ou silicatos.

Dependendo do adsorvente utilizado pode-se remover simultaneamente ou seletivamente o CO_2 , H_2S , umidade e até mesmo outras impurezas do biogás, porém esse processo é considerado caro devido ao fato da necessidade de elevada temperatura, elevada pressão e para finalizar queda de pressão (SALOMON, 2007).

Remoção de H_2S (Dessulfurização)

Durante o processo de produção de biogás também é produzido o H_2S em diversas concentrações, dependendo do substrato utilizado. Torna-se necessário sua remoção, visto que possui alto poder corrosivo podendo causar a corrosão em compressores, tanques de armazenamento e pode causar diminuição do rendimento e da vida útil do motor utilizado para a geração de energia.

O H_2S além de tóxico e corrosivo, em excesso no reator pode causar inibição da produção de biogás. Quando em combustão é convertido em dióxido de enxofre (SO_2) o que evidencia a necessidade de sua remoção do biogás. Os processos de remoção podem ser divididos em: processo seco de oxidação e processos de oxidação na fase líquida (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

a) Processos de oxidação a seco

Nesse processo o H_2S presente no biogás é convertido a enxofre ou óxidos de enxofre, normalmente é utilizado quando a concentração de H_2S é baixa e é necessária alta pureza do biogás.

Pode ser empregada a introdução de oxigênio/ar no sistema ou a adsorção utilizando óxidos de ferro (SALOMON, 2007).

No processo de **introdução de oxigênio/ar no sistema** cerca de 2 à 6% de O₂ são introduzidos via compressores no sistema, fazendo com que o H₂S seja oxidado a enxofre e conseqüentemente a concentração de H₂S é reduzida, conforme mostra a equação química 14:



O processo é considerado bastante viável pelo fato de ser barato, de não ser necessários grandes investimentos e nem a utilização de produtos químicos. A eficiência vai depender da temperatura, do tempo de contato do biogás com o O₂ e local da injeção do O₂; sendo que a remoção pode chegar em até 95% (menos que 50 ppm).

Deve-se ter grande atenção quanto à porcentagem de injeção de ar no sistema, a qual não deve ultrapassar 6%, visto que em escala de 6 à 12% de O₂ no biogás e dependendo da concentração de metano, pode-se ter uma mistura explosiva (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

Já no processo de **introdução adsorção utilizando óxidos de ferro** são utilizados hidróxidos e óxidos de ferro em forma de pellets que ao reagir com o H₂S formará sulfeto de ferro. Quando os pellets são recobertos pelo enxofre é necessária a remoção para que o enxofre seja regenerado; porém nesse processo de regeneração muito calor é perdido, vale ressaltar que o processo é muito sensível a presença de umidade no biogás.

Esse processo também pode ser executado utilizando carvão ativado que terá a função de um catalisador, sendo que o carvão pode ser reativado após sua vida útil através de processos termoquímicos com temperatura aproximada de 600°C (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

b) Processos de oxidação na fase líquida

São utilizados quando a concentração de H₂S é baixa, e se divide em dois processos: absorção física e absorção química (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

No processo de **absorção física** o H₂S pode ser absorvido por um solvente, que pode ser a água; para melhoria do processo pode ser adicionados na água hidróxido de sódio; tendo como

produto sulfetos ou hidrossulfetos de sódio. Esse processo não é considerado viável visto que a utilização de água é grande e que os sulfetos ou hidrossulfetos de sódio não podem ser recuperados (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

O processo de **absorção química** é bastante eficaz na remoção de altos níveis de H₂S, sendo utilizadas soluções de sais de ferro como o cloreto de ferro. Os produtos gerados são precipitados insolúveis como FeS.

Esse método é economicamente viável em plantas de grande escala, sendo que a concentração final de H₂S chega em 10 ppm (CHERNICHARO, 2007 e SALOMON, 2007).

Balanco energético da tonelada de cana e quantidade de energia elétrica produzida com o aproveitamento da vinhaça em biodigestor anaeróbio

Cada tonelada de cana que é levada para a usina pode proporcionar um ganho energético em kcal, conforme é apresentado na Tabela 6 que mostra o balanço energético de uma tonelada de cana.

Tabela 6: Balanço energético de uma tonelada de cana

Obtenção/tonelada de cana	Valor energético (kcal)	Porcentagem (%)
250 Kg de bagaço	450 x 10 ³	49,5
70 litros de álcool	392 x 10 ³	43,0
11,83 m ³ de biogás	67 x 10 ³	7,5
Energia Total	909 x 10 ³	100,0

Fonte: Adaptado de GRANATO, 2003 e RODRIGUES, 2012.

Como se pode verificar na Tabela 6 uma tonelada de cana num processo de produção convencional de uma usina gera 450 x 10³ kcal proveniente do bagaço queimado nas caldeiras e 392 x 10³ Kcal do álcool como combustível; totalizando 842 x 10³ kcal; porém com a utilização de digestores anaeróbios no tratamento da vinhaça, obtém um aumento de 67 x 10³ kcal/tonelada de cana, representando 7,5% de ganho de energia/tonelada de cana processada (GRANATO, 2003 e RODRIGUES, 2012).

O biogás gerado por tonelada de cana pode ser convertido em energia elétrica, conforme mostra a Tabela 7 que apresenta essa conversão nas etapas do processo da usina.

Tabela 7: Conversão do gás gerado da biodigestão anaeróbia da vinhaça em energia elétrica.

Conversão	
1t cana	90 L álcool
1t cana	900 L vinhaça
1m ³ vinhaça	7,4 m ³ biogás (70% metano)
1 m ³ álcool	10 m ³ vinhaça
1m ³ biogás	2,57 KW/h
1m ³ álcool	190 kW/h
1 t cana	17,1kW/h
DQO típica da vinhaça	20 Kg/m ³
Produção de biogás	0,375 Nm ³ /Kg DQO removido
Concentração media de metano	70%
Produção típica de metano	0,26 Nm ³ /Kg DQO
Poder calorífico inferior do metano	34450 kJ/Nm ³

Fonte: Adaptado de RODRIGUES, 2012.

A biodigestão anaeróbia pode trazer grande rentabilidade para as usinas, pois apesar de propiciar redução nos gastos com energia elétrica a empresa utiliza uma fonte de energia limpa, e a vinhaça biodigerida é um biofertilizante com condições melhores (GRANATO, 2003 e RODRIGUES, 2012).

A Tabela 7 mostra os possíveis valores da conversão do gás produzido em energia elétrica; sendo que através de cada tonelada de cana que a usina processa, são produzidos 90 L de álcool e 900 L de vinhaça; a cada m³ de vinhaça é possível produzir 7,4 m³ biogás com concentração de até 70% metano e cada m³ de biogás consegue gerar 2,57 kW de energia por hora.

Sendo que a unidade de energia internacionalmente aceita é o joule (J); mas as unidades de energia como a caloria (cal) e o kilowatt-hora (kW/h) também são comuns; para que sejam realizadas as conversões de uma unidade para outra se utiliza fatores de conversão, conforme mostra a Tabela 8.

Tabela 8: Fatores de conversão de energia

Para converter	para	multiplique por
Calorias	joules	4,18
	kW/h	0,00116
Joules	calorias	0,239
	kW/h	$2,78 \times 10^{-7}$
Kilowatt-horas	calorias	862
	joules	$3,6 \times 10^6$

Fonte: Adaptado de VESILIND; MORGAN, 2011

Para realizar a conversão de caloria para joules basta multiplicar por 4,18 e para kW/h multiplicar por 0,00116. Para a conversão de joules para calorias multiplica-se por 0,239 e para kW/h por $2,78 \times 10^{-7}$. Já para a conversão da unidade kW/h para caloria deve-se multiplicar por 862 e para joules por $3,6 \times 10^6$ (VESILIND; MORGAN, 2011).

Produção de energia elétrica pela combustão do biogás (PEEB)

A energia química contida nas moléculas de biogás é convertida em energia mecânica por um processo de combustão controlada; essa energia mecânica ativa uma turbina geradora que a converte em energia elétrica. Normalmente a eficiência da turbina a gás (E_1) é de 35% (PECORA, 2006).

Após a determinação da quantidade de energia disponível no biogás (GEB) pode-se estimar a quantidade de energia elétrica produzida pela combustão do biogás (PEEB) através da equação 11.

$$PEEB = GEB \cdot E_1 \quad (11)$$

Sendo:

E_1 = eficiência da turbina a gás, normalmente de 35%

PEEB = quantidade de energia elétrica produzida pela combustão do biogás (kWh/dia) (GRANATO, 2003 e SZYMANSKI, 2010).

CONCLUSÃO

A problemática ambiental do lançamento de efluentes industriais foi estudada e destacou-se o lançamento do efluente conhecido como vinhaça, que é proveniente de destilarias de álcool. A vinhaça por possuir alta concentração de matéria orgânica, pode causar impactos quando lançadas em corpos d' água ou no solo, caso não seja realizado um tratamento que anteceda o lançamento, sendo que o efluente deve se enquadrar nos parâmetros estabelecidos na Resolução CONAMA, para que possa ser descartado com segurança ao meio ambiente.

Existem algumas alternativas para o aproveitamento da vinhaça, como adicioná-la na massa de cimento, na ração animal, na fabricação de tijolos, na fertiirrigação do solo; porém a alternativa abordada foi a biodigestão anaeróbia, visto que nesse processo o principal produto gerado é o biogás que possui alta concentração de metano, que tem alto poder calorífico. Também é necessária que seja realizada a purificação do biogás que possui impurezas como H_2S , H_2O , CO_2 que podem comprometer a eficiência do metano, que será aproveitado em motores para a geração de energia elétrica.

Estudos de caso comprovam a eficiência do biogás produzido e da energia elétrica gerada, mostrando que a biodigestão anaeróbia é um processo viável, pois além de trazer lucros com a venda da energia, também devolve uma vinhaça tratada que irá causar menor impacto no meio ambiente e que se enquadra dentro dos limites de lançamentos estabelecidos pelo CONAMA.

Portanto, o objetivo geral de estudar a biodigestão anaeróbia da vinhaça para o aproveitamento energético do biogás foi atingido destacando-se esse importante processo de biodigestão anaeróbia e descrevendo-se as diferenças entre os reatores anaeróbios que podem ser utilizados.

REFERÊNCIAS

ALESSI, M. C. M. **Avaliação da hidrólise alcalina da gordura sobre a biodegradação anaeróbia de soro de queijo**. 69 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2005.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia sanitária ambiental**, v. 10, n.2, p. 152-161, abr./jun. 2005.

BARROS, A. R. **Produção de hidrogênio e etanol em reator anaeróbio de leite fluidizado: avaliação do desemp de três materiais suporte em diferentes condições operacionais**. 98 f. Tese em Doutorado, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2012.

BIBLIOTECA DIDÁTICA DE TECNOLOGIAS AMBIENTAIS FEC UNICAMP. **Sistemas de lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas (sistema australiano)**. Disponível em < <http://www.fec.unicamp.br/~bdta/esgoto/lagoas.html> > Acesso em: 15 set. 2014.

CABELLO, P. E.; SCOGNAMIGLIO, F. P.; TERÁN, F. J. C. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leite fluidizado. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 6, n. 1, p. 321-338, jan/abr 2009.

CAMPOS, J. R. et al. Tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbios. XXV Congresso Interamericano de Engenharia sanitária e ambiental, México, D.F, 1996.

CAVALEIRO, A. J. V. **Efeito de sobrecargas de ácido oléico na atividade de consórcios microbianos anaeróbios desenvolvidos em processos de leite fixo**. 94f. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, PORTUGAL, 1999.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Reatores Anaeróbios** – Vol. 5. 2ª ed. ampliada e atualizada. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Gerais, 2007. 379 p

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- **Resolução nº 430, de 13 maio de 2011**.

Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> > Acesso em: 15 abr. 2014.

DUENHAS, L. H. et al. Fertirrigação com diferentes doses de NPK e seus efeitos sobre a produção e qualidade de frutos de laranja (*Citrus sinensis* O.) 'Valência'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 1, p. 214-218, abr. 2002.

FARIA, R. A. P. **Avaliação do potencial de geração de biogás e de produção de energia a partir da remoção da carga orgânica de uma estação de tratamento de esgoto – Estudo de caso.** 63 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, 2012

GIORDANO, G. **Tratamento e Controle de efluentes industriais.** Apostila de Curso. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente/UERJ, Rio de Janeiro, RJ, 2004. Disponível em < <http://72.29.69.19/~nead/disci/gesamb/doc/mod7/2.pdf> > Acesso em: 15 abr. 2014.

GONÇALVES, C. P. **Impacto do lançamento de lodo de tanques/fossas sépticas em estações de tratamento de esgotos com reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB).** 134 f. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2008.

LUCENA, R. M. **Identificação molecular da diversidade microbiana em reator UASB de estação de tratamento de esgoto.** 63 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2008.

MACHADO, O. J.; FREIRE, F. B. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). **Olam - Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. especial, p. 170, set 2009.

MOTA, J. H. et al. Efeito do cloreto de potássio via fertirrigação na produção de alface americana em cultivo protegido. 1999. **Ciênc. agrotec.**, v.25, n.3, p. 542-549, mai/jun 2001

MENDES, A. A P.; CASTRO, H. F. Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n.2, p. 296-305, fev. 2005.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de caso.** 152 f. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2006.

PERALTA-ZAMORA, P.; et al. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n.2, p. 186-190, mar/abr 1997.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável.** 147 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 1999.

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

SANTOS, D. H. D. **Adubação fosfatada no plantio da cana-de açúcar a partir de torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel.** 35 f. Dissertação de Mestrado, Universidade do Oeste Paulista, 2009. Presidente Prudente, SP, 2009.

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

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado**. 130 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2010.

SOUZA, L. B.; et al. **Tratamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar em reator de fluxo pistonado preenchido com pedras de calcário: Estudo de caso**. In: VI EPCC ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR 27 à 30 out 2009, Maringá. CESUMAR

SZYMANSKI, M. S. E.; BALBINOT, R; SCHIRMER, W. N; Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono–estudo de caso. **Semina: Ciências agrárias**, v. 31, n. 4, p. 901-912, 2010.

VAZOLLER, R. F.; MANFIO, G. P.; CANHOS, V. P.; **Diversidade no domínio archaea**. Disponível em < <http://www.cocminas.com.br/arquivos/file/As%20Archeas.pdf>> Acesso em: 15 jul. 2014.

VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. **Introdução a engenharia ambiental** – Tradução da 2ª edição norte-americana. São Paulo, 2011. 438 p

WEBER, M. I. **Avaliação da eficiência de um reator anaeróbio de leito fluidizado para o tratamento de resíduos líquidos da indústria de refrigerantes**. 166 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2006.