

## II-291 - AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO COMO PRÉ-TRATAMENTO AO PROCESSAMENTO ANAERÓBIO DE VINHAÇA

**Samuel de Aquino<sup>(1)</sup>**

Biólogo pela Universidade Estadual Paulista (UNESP). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutorando em Hidráulica e Saneamento na EESC/USP.

**Eduardo Cleto Pires<sup>(2)</sup>**

Engenheiro Mecânico pela Universidade de São Paulo (USP). Prof. Tit. da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Departamento de Hidráulica e Saneamento.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Trabalhador São carlense, 400 CP 359 São Carlos, SP CEP 13566-590 Telefone: (16) 3373 9571 Fax: (16) 3373 9550 - e-mail: [samuelaquino@usp.br](mailto:samuelaquino@usp.br)

### RESUMO

A presença de substâncias recalcitrantes na vinhaça causa inibição da anaerobiose. Pesquisas indicam que a oxidação destas substâncias com ozônio ( $O_3$ ) promova um aumento da biodegradabilidade da vinhaça ( $DBO_5/DQO$ ) de aproximadamente 25%. A introdução de vinhaça pré-ozonizada em reatores anaeróbios resultou em ganhos no rendimento de metano da ordem de 15% ( $mLCH_4/gDQO$  removida). Por outro lado, sabe-se que a composição da vinhaça varia bastante de acordo com a matéria-prima, solo, clima e processo industrial empregado para a produção de etanol. Assim, é necessário verificar o efeito da ozonização sobre a biodegradabilidade de uma vinhaça proveniente de uma destilaria brasileira. Além disso, é necessário responder se a quantidade de energia produzida pela combustão do metano adicionalmente gerado por conta da ozonização compensaria a energia consumida por um ozonizador em escala real. Desta forma, esta pesquisa pretendeu avaliar os efeitos da aplicação de ozônio na biodegradabilidade de uma vinhaça bruta proveniente de uma destilaria brasileira, assim como realizar uma avaliação econômica da ozonização em escala real. Procedeu-se a operação de um reator em escala de bancada para ozonização de vinhaça em batelada (0, 2, 4, 6 e 8 horas), com a aplicação das doses de 0, 2, 4, 6 e 8  $gO_3/L$ , respectivamente. A ozonização deu-se em três valores iniciais de pH (4,8, 7 e 9). Os parâmetros avaliados foram:  $DQO$ ,  $DBO_5$  e a relação  $DBO_5/DQO$ . De acordo com os resultados, observou-se que a aplicação de 2  $gO_3/L$  elevou a biodegradabilidade da vinhaça em 22% em pH inicial 4,8. A avaliação econômica preliminar mostrou que a quantidade de energia elétrica consumida por um ozonizador em escala real seria 6 vezes maior (268.800 kWh) do que aquela possivelmente produzida pela combustão do metano adicionalmente gerado (44.780 kWh). Estes resultados indicam que a ozonização de vinhaça bruta com o objetivo específico de se produzir metano adicional em um reator anaeróbio posteriormente instalado é inviável do ponto de vista econômico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Vinhaça, Ozônio, POA, Biodegradabilidade, kWh, Metano.

### INTRODUÇÃO

Devido à alta carga orgânica ( $DBO_5$ ), o processamento de vinhaça em reatores anaeróbios é uma alternativa economicamente interessante, pois nestes processos há pouco ou nenhum consumo de energia elétrica, a produção de lodo é mínima e a demanda de nutrientes é baixa. Além disso, há produção de biogás (LETINGA et al., 1979, 1981; JIMÉNEZ et al., 2003). O uso do biogás para a produção de energia é bastante interessante do ponto de vista econômico, pois a energia produzida pela queima do metano pode ser vendida às concessionárias de energia elétrica, servindo como mais uma fonte de renda para as destilarias.

Apesar dessa possibilidade, pesquisas indicam que a presença de certas substâncias recalcitrantes e/ou inibidoras na vinhaça dificulta severamente a anaerobiose. Entre estas substâncias encontram-se principalmente compostos fenólicos, porém também estão presentes metais pesados, melanoidinas, glicerol, antibióticos e outros poluentes orgânicos xenobióticos (WILKIE et al., 2000; SILES et al., 2011).

Admite-se que tais substâncias são responsáveis por comprometerem a eficiência do processo anaeróbio em termos de cinética de reação, remoção de  $DQO$  e produção e rendimento de metano ( $mLCH_4/gDQO$  removida)

(PEARSON et al., 1980; BORJA et al., 1993; BENITEZ et al., 1999; ÁLVAREZ et al., 2005; JIMÉNEZ et al. 2006; CHEN et al. 2008).

Sabe-se que efeito tóxico e/ou recalcitrante de algumas substâncias pode ser atenuado pela aplicação de um pré-tratamento químico a base de ozônio ( $O_3$ ), o qual pode transformar estruturas complexas como as moléculas recalcitrantes em moléculas mais facilmente biodegradáveis, aumentando a sua biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO$ ). À medida que moléculas mais simples são mais facilmente assimiláveis pelos microrganismos anaeróbios, a ozonização de vinhaça pode acarretar em melhorias no seu processamento anaeróbio em termos de maior estabilidade e rendimento de metano.

Diversos autores demonstraram que a aplicação de ozônio em vinhaça resultou no aumento da sua biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO$ ). A introdução de vinhaça pré-ozonizada em reatores anaeróbios resultou em ganhos no rendimento de metano da ordem de 15% ( $mLCH_4/gDQO$  removida) (ÁLVAREZ et al., 2005; SILES et al., 2011).

A vinhaça pode apresentar características diferentes em virtude de diferenças no processo de produção, na matéria-prima empregada (mandioca, milho, beterraba, uva, vinho, cana-de-açúcar etc.) e no tipo de clima e solo no qual é cultivada (WILKIE, 2000). Portanto há a necessidade de se avaliar a aplicação de ozônio em uma vinhaça oriunda de uma destilaria de álcool brasileira. Além disso, para gerar ozônio em grande escala há consumo de energia elétrica, sendo assim, é necessário também verificar se a quantidade de energia produzida pelo metano adicionalmente gerado por conta da ozonização (cerca de 15%) seria maior do que a energia consumida para a produção do ozônio. Esta avaliação foi realizada em termos de quilowatt-hora (kWh).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram coletadas amostras de vinhaça in natura gerada pela Usina São Martinho, localizada na cidade de Pradópolis, no interior do Estado de São Paulo. Além de vinhaça bruta, que apresentou pH de 4,78 (natural), algumas amostras tiveram seus valores de pH ajustados para os valores 7 (neutro) e 9 (básico), gerando assim, três amostras distintas para o estudo de oxidação pelo ozônio.

## **GERADOR DE OZÔNIO**

O ozônio foi produzido por um conjunto gerador da marca Eaglesat PXZ3507. Este consistia em um gerador de oxigênio que separa o oxigênio do ar pelo processo de adsorção conhecido por PSA (Pressure Swing Adsorption) e um ozonizador que utiliza o método de descarga por efeito corona para, a partir do oxigênio do ar, produzir ozônio.

## **SISTEMA DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Foi construído um Sistema de Oxidação Avançada em batelada, composto por um gerador oxigênio, um ozonizador, um reator de mistura e uma tubulação com acessórios para a entrada, saída e medição do ozônio não consumido no meio líquido (“off-gas”). O reator utilizado para a aplicação do ozônio em vinhaça foi construído em PVC (policloreto de vinila) com as seguintes dimensões: 85 cm de altura total e 45 cm de altura útil, diâmetro interno de 4 cm e diâmetro externo de 5 cm, perfazendo um volume útil de 1 L. A Figura 1 apresenta um esquema de todo o aparato experimental utilizado no trabalho.

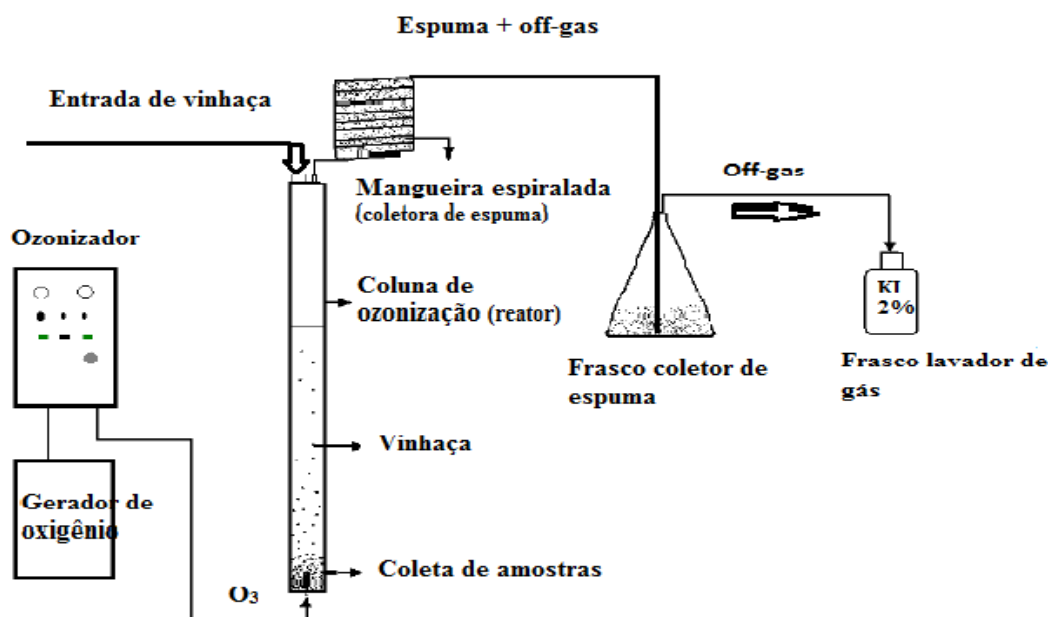


Figura 1: Esquema do Sistema de Oxidação Avançada utilizado nos experimentos.

## PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados com vinhaça bruta. As variáveis investigadas foram pH e tempo de reação, sendo esta última que determinava a dosagem de ozônio ( $O_3$ ) aplicada, dependendo da produção do gerador de ozônio. A produção e doses de ozônio aplicadas nos experimentos com os respectivos tempos de contato são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Produção e doses de ozônio aplicadas na vinhaça com os respectivos tempos de contato.

Volume de vinhaça ozonizado (mL)	600	600	600	600	600
Tempo de contato (h)	0	2	4	6	8
Dose de ozônio aplicada (g $O_3$ /L)	0	2	4	6	8
Massa de ozônio aplicada (g $O_3$ )	0	1,3	2,6	3,9	5,2

## AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

A avaliação econômica preliminar foi realizada baseando-se em dados reais de vazão e carga orgânica de vinhaça produzida por uma destilaria de etanol brasileira, de acordo a Coopcana (Cooperativa Agrícola Regional de Produtores de Cana). A eficiência de um reator anaeróbio UABS, assim como o cálculo da energia elétrica, possivelmente obtida pela combustão do metano adicionalmente gerado por conta ozonização, foram estimados de acordo com equações apresentadas em Van Haandel (2005).

## RESULTADOS

Os resultados da aplicação de ozônio nas amostras de vinhaça serão apresentados separados dos resultados da avaliação econômica preliminar.

## CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

Na Tabela 2 são apresentadas as características físicas e químicas iniciais da vinhaça na qual o ozônio foi aplicado. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com Apha (2005).

**Tabela 2: Características físicas e químicas iniciais da vinhaça utilizada nos experimentos.**

Parâmetro	Vinhaça		
	pH	4,8	7 9
DQO (mg/L)		36.680	36.680 36.680
DBO <sub>5</sub> (mg/L)		15.510	15.510 15.510

## EFEITOS DO OZÔNIO NA BIODEGRADABILIDADE

O efeito do ozônio na biodegradabilidade da vinhaça, avaliado pela variação da relação DBO<sub>5</sub>/DQO, assim como as doses de ozônio correspondentes em todos os pH estudados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Melhores resultados de porcentagens de variação de biodegradabilidade da vinhaça (relação DBO<sub>5</sub>/DQO).**

Tempo de ozonização (h)	pH	Dose de Ozônio (mgO <sub>3</sub> /gCOD)	Aumento da relação DBO <sub>5</sub> /DQO (%)
2	4.8	60	22
6	7	180	25
6	9	180	9

De acordo com a Tabela 3, com a aplicação de 60 mgO<sub>3</sub>/gDQO ou 2gO<sub>3</sub>/L ocorreu aumento da relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 22% e 10% na ozonização em pH inicial 4,8 e 7, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Siles et al. (2011), os quais, ozonizando vinhaça em pH inicial ácido, registraram aumento de 25% na relação DBO<sub>5</sub>/DQO. No entanto a dose de ozônio aplicada por aqueles pesquisadores foi aproximadamente 4 gO<sub>3</sub>/L.

Observa-se na mesma tabela que para que se alcançasse os melhores resultados na biodegradabilidade em pH 7 e 9 (25% e 9%, respectivamente) foi necessário a aplicação de 180 mgO<sub>3</sub>, uma dose de ozônio 3 vezes maior do aquela aplicada em pH 4.8 para atingir os melhor resultado (22%). Desta forma, a ozonização em pH 4.8 foi mais eficiente uma vez que, em relação às outras condições, foi alcançada maior elevação na biodegradabilidade com menor quantidade de ozônio aplicada. Com a necessidade de menor produção de ozônio haveria uma possível vantagem em oxidar a vinhaça nesta condição. Maior eficiência da ozonização de vinhaça em pH ácido também foi previamente observado por Martín et al (2003).

Muito embora a ozonização possa causar um significativo aumento de biodegradabilidade da vinhaça (até 22%), como visto também nesta pesquisa, esta constatação deve ser interpretada com cuidado. Na prática, a aplicação de O<sub>3</sub> como pré-tratamento de vinhaça bruta pode não ser economicamente viável devido a vários aspectos, principalmente ao da energia elétrica necessária para produzir ozônio em grande quantidade. Desta forma, existe a necessidade de se realizar uma avaliação econômica do processo de ozonização em questão.

## AValiação EconôMoca Preliminar

Em virtude da lacuna na revisão bibliográfica, foi realizada uma avaliação econômica, em termos de energia elétrica, da implementação do processo de ozonização em vinhaça bruta produzida por uma destilaria de álcool nacional. De acordo com dados da Coopcana (2004/2005) uma usina brasileira produz diariamente cerca de 800 m<sup>3</sup> de álcool. Levando-se em consideração a produção 12 litros de vinhaça para cada litro de etanol destilado, a vazão (Q) de vinhaça a ser ozonizada diariamente seria 9.600 m<sup>3</sup>/dia.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, foi adotada a necessidade da aplicação de uma dose de 60 mgO<sub>3</sub>/g DQO na vinhaça, ou seja, a dosagem aproxima de ozônio que resultou no maior aumento da relação

DBO<sub>5</sub>/DQO neste trabalho 22%. Levando em consideração o trabalho de Siles et al. (2011) onde o aumento da biodegradabilidade em 25% foi responsável pela produção adicional de metano (13,6%) no reator anaeróbio utilizado naquela pesquisa, os cálculos para a avaliação econômica realizados aqui, foram baseados na dose aplicada nesta pesquisa a qual alcançou 22% de aumento de biodegradabilidade registrados. Além disso, para facilitar os cálculos a dose de 60 mgO<sub>3</sub>/gDQO foi convertida para aproximadamente 2 gO<sub>3</sub>/L (2,1666 gO<sub>3</sub>/L) considerando o volume e DQO inicial da vinhaça na qual o ozônio foi aplicado (V=600 mL e DQO=36.680 mgO<sub>2</sub>/L). Desta forma, calcula-se:

Produção diária de O<sub>3</sub> necessária (PdO<sub>3</sub>) = 2 gO<sub>3</sub>/L = 2 kgO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> x 9.600 m<sup>3</sup>/dia = 19.200 kg/dia

PdO<sub>3</sub> = 19,2 ton O<sub>3</sub>/dia

O consumo de energia para a geração de ozônio ao longo de um dia de operação, foi calculado em termos de quilowatt-hora (kWh), levando-se em consideração o consumo de 14 kWh<sup>(\*)</sup> para a geração de 1 kg de O<sub>3</sub> a partir do ar. Portanto, para produzir 19,2 ton de O<sub>3</sub>/dia seriam gastos 268.800 kWh de energia elétrica. O potencial de geração de energia elétrica utilizando metano foi calculado considerando seu poder calorífico, igual a 50,4 megajoule (MJ) por kg CH<sub>4</sub> (Van Haandel, 2005). Considerando que a ozonização promova um aumento de 13,6% na produção de metano, seria obtido um adicional de:

67.200 kg de CH<sub>4</sub> x (13,6 %) = 9.139 kg CH<sub>4</sub>/dia com a vinhaça ozonizada. A energia elétrica que pode ser produzida pela combustão do metano é obtida de acordo com a equação 1:

$$Eel = \eta_{conv} \times PrCH_4 \times Pcal \quad \text{equação (1)}$$

em que:

*Eel* = energia elétrica que pode ser gerada (MJ/dia)

*η<sub>conv</sub>* = eficiência global de conversão da energia química contida no metano em energia elétrica = 0,35

*PrCH<sub>4</sub>* = produção de metano em um dia (kgCH<sub>4</sub>/dia)

*Pcal* = poder calorífico (MJ/kg) igual a 50,4 MJ/kg para o metano.

Substituindo-se os valores da Equação 1, a produção adicional de energia elétrica seria:

$$Eel = 0,35 \times 9.139 \times 50,4 = 161.212 \text{ MJ} \quad \text{equação (1)}$$

Convertendo então as unidades MJ para kWh, o potencial de geração de energia elétrica em um dia de operação foi calculado da seguinte maneira:

3.600 kJ equivalem a 1 kWh

161.212 MJ equivalem a 44.780 kWh

De acordo com os cálculos, em um dia de operação, com a queima da produção adicional de metano (13,6%) advinda da ozonização, haveria a possibilidade de geração de 44.780 kWh. A partir destes valores, fica claro que a pré-ozonização de vinhaça bruta, com intuito de se gerar energia elétrica com o metano excedente, é totalmente inviável do ponto de vista econômico. Uma destilaria precisaria de mais de seis vezes a quantidade de energia elétrica para a produção de ozônio do que àquela possivelmente recuperada com a queima do metano excedente gerado pela aplicação do ozônio.

## CONCLUSÕES

A análise dos resultados da aplicação de ozônio e da avaliação econômica obtidos nesta pesquisa permite enumerar as seguintes conclusões:

A aplicação de ozônio em vinhaça bruta com pH inicial ácido (4,8) é a mais indicada para aumento de biodegradabilidade com o menor consumo de ozônio, sendo a dose de 2 gO<sub>3</sub>/L a mais indicada para o aumento da biodegradabilidade da vinhaça;

Ao custo energético de 14 kWh/kgO<sub>3</sub>, para se começar a obter lucro com a combustão do metano adicional gerado pela ozonização, seria necessário a aplicação de uma dose menor do que 0,33 gO<sub>3</sub>/L, ou seja, 6 vezes menor do que a aplicada neste trabalho, 2 gO<sub>3</sub>/L.

A aplicabilidade prática do que vem sendo demonstrado por pesquisas recentes com pré-ozonização de vinhaça, com o intuito específico de se aumentar o rendimento de metano em um processo anaeróbico posteriormente instalado, ainda não se reflete em viabilidade econômica, pois o consumo diário de energia elétrica (268.800 kWh) necessária para a geração de 19,2 Ton O<sub>3</sub> não seriam recuperados pela energia que poderia ser produzida com a queima do metano excedente (44.780 kWh).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Álvarez P.M.A., Beltrán F.J., Rodríguez E.M. (2005) Integration of Ozonation and an Anaerobic Sequencing Batch Reactor (AnSBR) for the Treatment of Cherry Stillage. *Biotechnol.Prog.* 2005, 21, 1543-1551.
2. Beltrán, F.J.; Garcia-Araya, J.F.; Álvarez, P. (1997) Estimation of biological kinetic parameters from an analysis of the BOD curve of waste waters—effects of a chemical peroxidation. *Acta Biotechnologica* Vol. (17) No. 3, pp. 207-221
3. Borja, R., Martín, A., Luque, A., Durán, M. (1993-b) Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater. *Process Biochem.* 28, 83–90.
4. Contrera, R. C. (2008) Tratamento de lixiviados de aterro sanitário em sistemas de reatores anaeróbico e aeróbico operados em batelada sequencial. 731p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
5. Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bio resource Technol.* 99 p.4044–4064.
6. Freire, W. J.; Cortez, L. A. (2000) Vinhaça de cana-de-açúcar. *Série Engenharia Agrícola*, volume 1.
7. Pearson F., Shiun-Chung C., Gautier M. (1980) Toxic Inhibition of Anaerobic Biodegradation. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 52, No. 3, Part I, p.472-482.
8. Sangave, P.C., Gogate, P.R. Pandit, A.B. (2007) Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere* 68, p.32–41.
9. Santos, M.M.A., Bocanegra, J.F.L., Martin, A.M., Garcia, I.G. (2003) Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.78 (11), p.1121–1127.
10. Santos, M.M.A., Venceslada, J.L.B., Martín, A.M., Garcia, I.G. (2005) Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 80: p.433–438.
11. Saroj D.P., Kumar A. Bose P., Tare V. (2006) Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation– aerobic biodegradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 81: p.115–127.
12. Siles, J.A., Garcia-Garcia, I., Martin, A., Martin, M.A. (2011) Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*.188 (1–3), p.247–253.
13. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) 21th ed. American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington, DC, USA.
14. van Haandel, A.C. (2005). Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*, 52 (1-2), 48-57.
15. Wilkie, A.C.; Riedesel, K.J.; Owens, J.M. (2000) Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19, p.63-102.
16. (\*) [http://www.gasin.com/pdf/wwt/PT\\_Halia\\_Ozone\\_Sludge\\_Disint\\_Euro.pdf](http://www.gasin.com/pdf/wwt/PT_Halia_Ozone_Sludge_Disint_Euro.pdf)