



II-076 - TRATAMENTO ANAERÓBIO DE DUPLO ESTÁGIO (ACIDOGÊNICO-METANOGENÔICO) CONJUGADO COM MEMBRANAS PARA O TRATAMENTO DE VINHOTO

Vera Tainá Franco Vidal Mota⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

Thaís Amorim de Araújo

Graduanda em Engenharia Química pela UFMG.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química pela UFMG. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Professora adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - Belo Horizonte – MG - CEP 31270-901 – Brasil - Tel: (31)3409-1724 – e-mail: vtaina@hotmail.com

RESUMO

A digestão anaeróbia em duplo estágio (acidogênico – metanogênico) aplicada ao tratamento de vinhoto foi estudada em um sistema constituído de um reator acidogênico de fluxo acendente e um reator metanogênico de mistura completa. O volume útil do reator metanogênico foi equivalente a 3,6 vezes o volume do reator metanogênico. A primeira etapa constituiu-se da aclimatação do lodo, em que a vazão foi regulada pela concentração de AGV no reator metanogênico, sendo que no final deste período a carga aplicada foi de 1,16 gDQO/L.d. Durante a aclimatação o efluente do reator metanogênico era transferido para um tanque de sedimentação do lodo, que era então retornado ao reator metanogênico. Na segunda etapa um módulo de membranas submerso foi conjugado ao reator metanogênico. A carga foi aumentada para 2,43 gDQO/L.d.. Na segunda etapa, a concentração média de AGV no efluente bruto, no reator acidogênico e no permeado foi de 2138, 3538 e 74 mgHAc/L, respectivamente. A remoção global de DQO e COT do sistema na segunda etapa foi de 96,8 e 94,8% respectivamente. A separação dos estágios também foi verificada pela análise da composição do biogás. No reator acidogênico a concentração de metano foi praticamente negligível sendo , enquanto que no reator metanogênico o biogás foi constituído de aproximadamente 65% de metano e 35% de dióxido de carbono.

PALAVRAS-CHAVE: Vinhoto, acidogênese, metanogênese, biorreator com membrana.

INTRODUÇÃO

O vinhoto é o subproduto de maior quantidade e de maior potencial poluente da fabricação do etanol (Cortez *et al.*, 1992). O lançamento do vinhoto *in natura* através da fertirrigação dos canaviais é uma prática bastante difundida no Brasil, sendo realizada em quase toda a totalidade das usinas (Cortez *et al.*, 1992; Corazza, 2006). No entanto, determinados solos não respondem positivamente à aplicação do vinhoto (Cortez, 1997) e diversos problemas são reportados associados à superdosagem do vinhoto no solo, incluindo a acidificação (Pant & Adholeya, 2007), aumento do teor de salinidade e lixiviação do nitrato (Parnaudeau *et al.*, 2008), putrefação e proliferação de moscas (Oda & Arantes, 2010) e a contaminação de águas subterrâneas (Cruz *et al.* 2008).

Dessa forma, as limitações da fertirrigação, seja por razões econômicas ou ambientais, têm encorajado diversos estudos sobre o tratamento do vinhoto. A digestão anaeróbia tem se tornado o método preferencial de tratamento por causa de suas grandes vantagens: menor demanda de energia, baixo requerimento de nutrientes, produção de lodo excedente relativamente baixa, remoção satisfatória da matéria orgânica e, geração de gás metano, que pode ser utilizado como fonte de energia (Beltran *et al.* 1999; Wilkie *et al.*, 2000; Van Haandel, 2005; Satyawali & Balakrishnan, 2008).

Segundo Ke et al. (2005), o tratamento anaeróbio em duas etapas (acidogênica/metanogênica) propicia melhoria da eficiência do tratamento, maior produção de energia e aumenta a estabilidade do processo. Estas vantagens estão associadas à ocorrência da metanogênese sob condições ambientais ótimas. Por outro lado, a conjugação de membranas aos reatores anaeróbios - biorreatores com membrana anaeróbios (BRMan) - proporciona melhoria na qualidade do efluente, além de que os BRM são relativamente pouco sensíveis às variações de carga e vazão.

No presente estudo foi estudado o tratamento do vinhoto em um sistema compreendido por um reator acidogênico seguido de um BRM metanogênico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Vinhoto

As amostras de vinhoto foram provenientes da Usina Destilaria Malosso, localizada em Itápolis (SP). As amostras foram caracterizadas quanto ao pH, cor, turbidez, condutividade, e à concentração de DQO, série sólidos, fósforo total, nitrogênio amoniacal, cloretos (APHA, 2005), COT, NT (TOC-Analyser), AGV (DiLallo & Albertson, 1961), potássio, magnésio e cálcio (absorção atômica).

Aparato experimental

O sistema de tratamento é mostrado esquematicamente na Figura 1. O sistema de um reator de fluxo ascendente sem agitação seguido por um reator de mistura completa, sendo que no primeiro predominam as reações acidogênicas e no segundo as reações metanogênicas. O segundo reator é acoplado a um módulo de membranas de microfiltração submerso.

Ambos os reatores foram mantidos à temperatura ambiente. A concentração inicial de lodo foi de 20 gSSV/L. O lodo utilizado como inóculo foi proveniente de reatores UASB do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CEPTS), Belo Horizonte, MG, e foi adicionado na concentração de 20 gSSV/L.

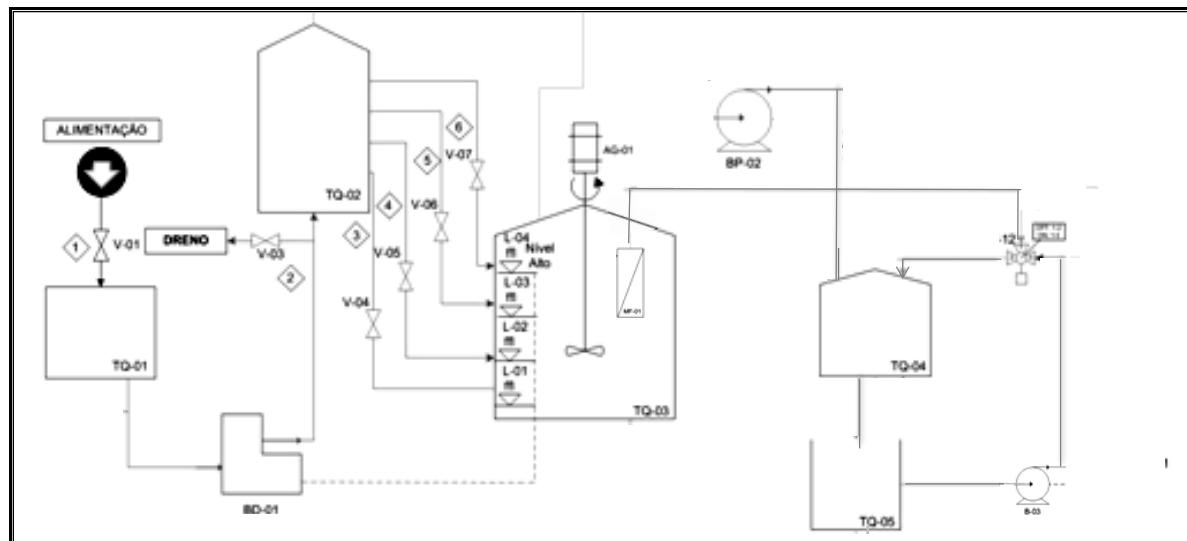


Figura 1. Desenho esquemático do BRM com módulo submerso. TQ-01: tanque alimentação, BO-01: bomba para alimentação do reator acidogênico, TQ-02: reator acidogênico, TQ-03: reator metanogênico, MF-01: módulo de membranas, TQ-04: tanque de vácuo e de permeado, BP-02: bomba de vácuo, TQ-05: tanque de permeado B-03: bomba da retrolavagem.



Reator acidogênico

O reator acidogênico é feito de acrílico e apresenta volume total e útil é de 13 e 6,67 L, respectivamente, com diâmetro interno de 140 mm e altura total de 872 mm. A alimentação se dá no fundo do reator, de forma que o efluente siga um fluxo ascendente. O pH no reator acidogênico não foi corrigido.

Reator metanogênico

A etapa metanogênica ocorreu em um reator de acrílico com volume total e útil de 29 e 24 L, respectivamente, sendo o diâmetro interno de 235 mm e altura total de 672 mm. O líquido reacional foi mantido sob agitação a 250 rpm (agitador IKA® RW 16 basic). O pH no reator metanogênico foi mantido acima de 6,5 adicionando-se bicarbonato de sódio quando necessário.

Módulo de membranas

Foi utilizado um módulo de membrana submerso com área de filtração de 0,045 m² e densidade de empacotamento de 510 m²/m³. As membranas são do tipo fibra-oca, com poros médio de 0,45µm, material polieterimida, produzidas pela Pam-Membranas Ltda.

Etapas do tratamento

O período experimental constituiu-se basicamente de duas etapas. Os primeiros 56 dias meses foram dispensados para a aclimatação do lodo. Durante este período a separação dos sólidos do efluente foi feita por decantação. O lodo decantado era então retornado ao reator metanogênico. Na segunda etapa, um módulo de membrana submerso foi conjugado ao reator metanogênico.

Análises físico-químicas

Durante todo o período experimental foram monitorados o pH (pHmetro Qualxtron), DQO solúvel (APHA, 2005), COT (Toc-Analyser) e AGV nos reatores acidogênico e metanogênico (DiLallo & Albertson, 1961). O percentual de metano e dióxido de carbono nos gases produzidos nos reatores foi analisado por cromatografia gasosa (cromatógrafo Perkin Elmer, detector TCD).

RESULTADOS

Caracterização do vinhoto

Na Tabela 1 encontram-se as principais características físico-químicas analisadas nas amostras de vinhoto. Constatam-se os elevados teores de matéria orgânica, expressos em termos de DQO, DBO e COT das amostras. O pH ácido e a elevada cor são característicos do vinhoto. As concentrações de AGV em torno de 2000 mgHAc/L indicam que se trata de um efluente parcialmente acidificado, o que favorece o seu tratamento por meio da digestão anaeróbia. Baixas concentrações de nitrogênio total (determinado na fração solúvel) e nitrogênio amoniacal foram encontrados. Sais e nutrientes estão presentes em abundância, como indicado pela alta condutividade e pela elevada concentração de cloreto, potássio, cálcio e magnésio.

Tabela 1: Composição físico-química das amostras de vinhotto

Parâmetro	Unidade	1º lote	2º lote
pH	-	4,1	3,9
Cor real	uH	893,2	852,2
Cor real (pH 6,5)	uH	3234,8	1651,3
Turbidez	uT	2950	3438
Conduтивidade	mS/cm	5,1	4,8
DQO total	mg/L	17678	15447
DQO solúvel	mg/L	13828	11776
COT	mg/L	4205	3454
AGV	mgHAc/L	1995	2160
ST	g/L	15,42	11,11
STV	g/L	12,07	8,87
Fósforo total	mg/L	126,7	125,74
NT	mg/L	105,8	51,5
N-NH3	mg/L	4,41	0,98
Cloreto	mg/L	522,1	394,2
Potássio	mg/L	2170,6	1587,4
Cálcio	mg/L	275,0	165,8
Magnésio	mg/L	366,3	259,6

Tratamento pelo sistema proposto

Durante os primeiros 56 dias, em que o sistema operou sem a conjugação com o módulo de membranas, em alguns períodos foi necessária a interrupção da alimentação do sistema para evitar o acúmulo de AGV no reator metanogênico. Na Figura 2 é mostrado a variação da vazão ao longo da operação com o objetivo de manter a concentração de AGV abaixo de 1000 mgHAc/L.

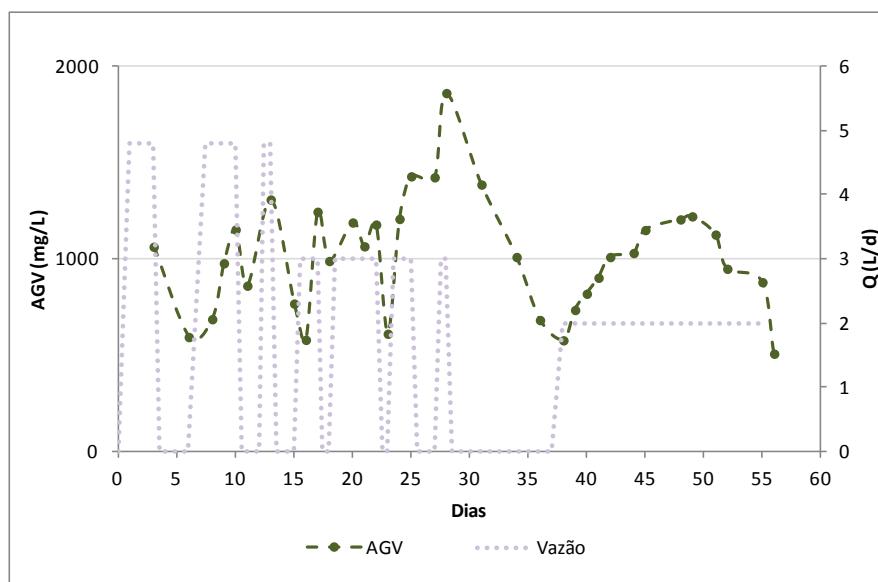


Figura 2: Controle da vazão pela concentração de AGV no reator metanogênico

Até o 14º dia a vazão era de 4,8 L/d, mas observou-se um aumento contínuo de AGV, sendo necessária a interrupção periódica da alimentação do reator. Dessa forma, a vazão foi reduzida para 3 L/d. Entretanto, novamente verificou-se um aumento contínuo dos níveis de AGV no reator metanogênico. No 28º dia o nível

de AGV chegou a 1862 mgHAc/L. Foi necessário cerca de 8 dias sem alimentação do reator para que a concentração de AGV atingisse nível inferior a 1000 mgHAc/L.

No 38º dia a vazão foi então reduzida para 2 L/d. Nesta condição, apesar de que inicialmente a concentração de AGV sofreu um aumento esta foi sendo progressivamente reduzida entre o 49º e 55º dia com a alimentação contínua do reator. Portanto, a partir do 49º dia o consumo de AGV no reator metanogênico passou a ser superior à carga recebida, sugerindo que a vazão poderia ser aumentada posteriormente. Nos dias 55 e 56 a alimentação teve que ser interrompida para que fossem feitas as alterações no sistema para permitir a operação com um módulo de membrana submerso. Observa-se que entre o 55º e 56º dia houve uma drástica redução na concentração de AGV, passando de 880 para 504 mgHAc/L.

A partir do 57º dia o reator metanogênico foi conjugado com um módulo de membranas submerso. Nesta etapa a vazão de projeto foi aumentada para 4,8 L/d, uma vez que o lodo já estava aclimatado e a conjugação com a membrana torna o sistema mais eficiente. No entanto durante este período em alguns momentos observou-se a redução do fluxo devido à incrustação da membrana e foi necessário periodicamente interromper o sistema para a limpeza da membrana. Portanto, a vazão líquida foi inferior a 4,8 L/d.

Na Figura 3 é mostrado o pH nos reatores acidogênico e metanogênico e do efluente bruto. O pH do reator acidogênico não foi corrigido e os seus valores entre 4 e 5 se deve principalmente à presença de ácidos orgânicos, o qual conferem capacidade de tamponamento nesta faixa de pH. O pH do reator metanogênico manteve-se sempre neutro, sendo que em 108 dias de operação, somente três vezes foi necessária a adição de bicarbonato de sódio, a qual foi feita no 9º, 17º e 42º dia. Observa-se que após a conjugação com o módulo o pH do efluente final aumentou. No entanto, quando se mediou o pH do líquido reacional na Etapa 2 os valores situaram entre 7 e 7,5 (dados não mostrados).

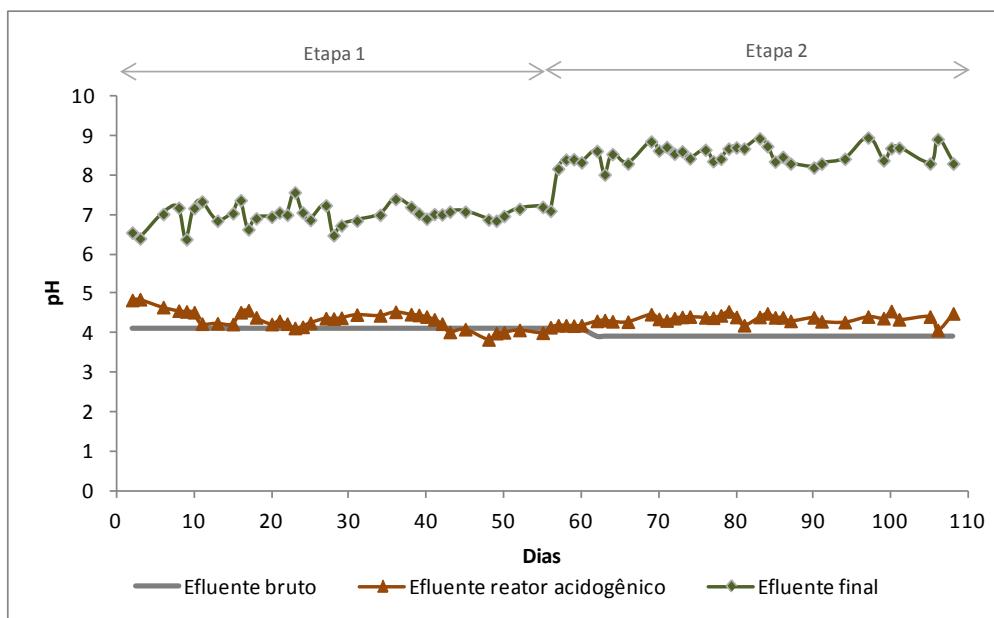


Figura 3: pH do efluente bruto, efluente do reator acidogênico e efluente final

Conforme pode ser visto na Figura 4, a concentração de AGV foi reduzida drasticamente na Etapa 2. Portanto, verifica-se que o lodo já se encontrava aclimatado e o consumo de AGV foi bastante eficiente, além de que a conjugação com o módulo proporcionou aumento na sua remoção.

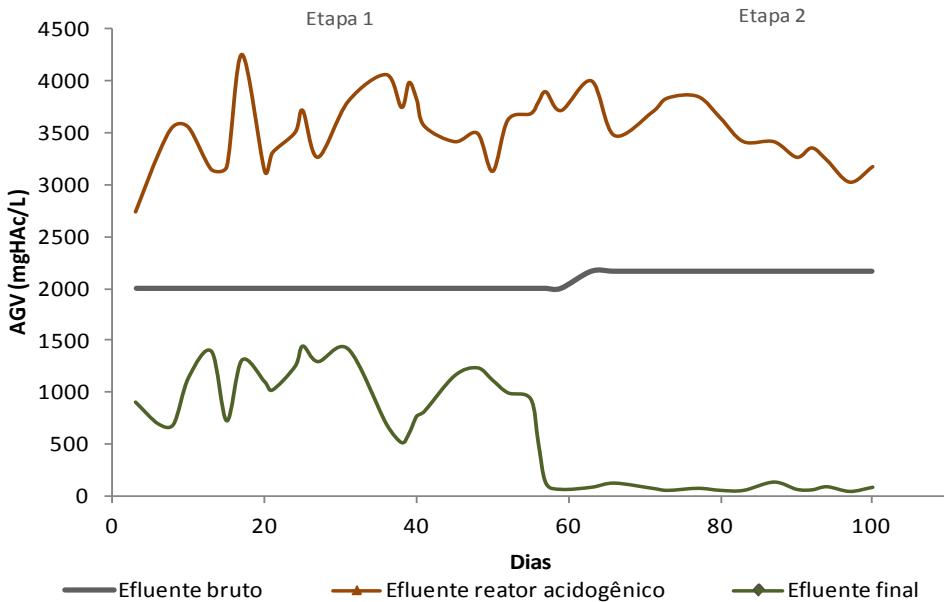


Figura 4: AGV do efluente bruto, efluente do reator acidogênico e efluente final

A concentração e a remoção de DQO e COT nos reatores são mostradas nas Figuras 5 e 6. Na Etapa 1 os valores de DQO e COT do efluente final referem-se às amostras filtradas ($0,45\mu\text{m}$) e na Etapa 2 ao permeado da membrana. Observa-se que no reator acidogênico houve uma pequena redução de matéria orgânica. Isso é explicado pelo fato de que na etapa acidogênica as moléculas são basicamente reorganizadas através de reações de hidrólise e fermentação (Bal & Dhagat, 2001) e, portanto, apenas uma pequena fração da matéria orgânica é de fato estabilizada. Juntamente com as análises de AGV fica claro que na Etapa 2 o sistema atingiu uma grande estabilidade. O percentual de remoção de DQO e COT na Etapa 2 foi de $96,8 \pm 0,7$ e $94,8 \pm 1,1$, respectivamente, o que é considerado bastante satisfatório.

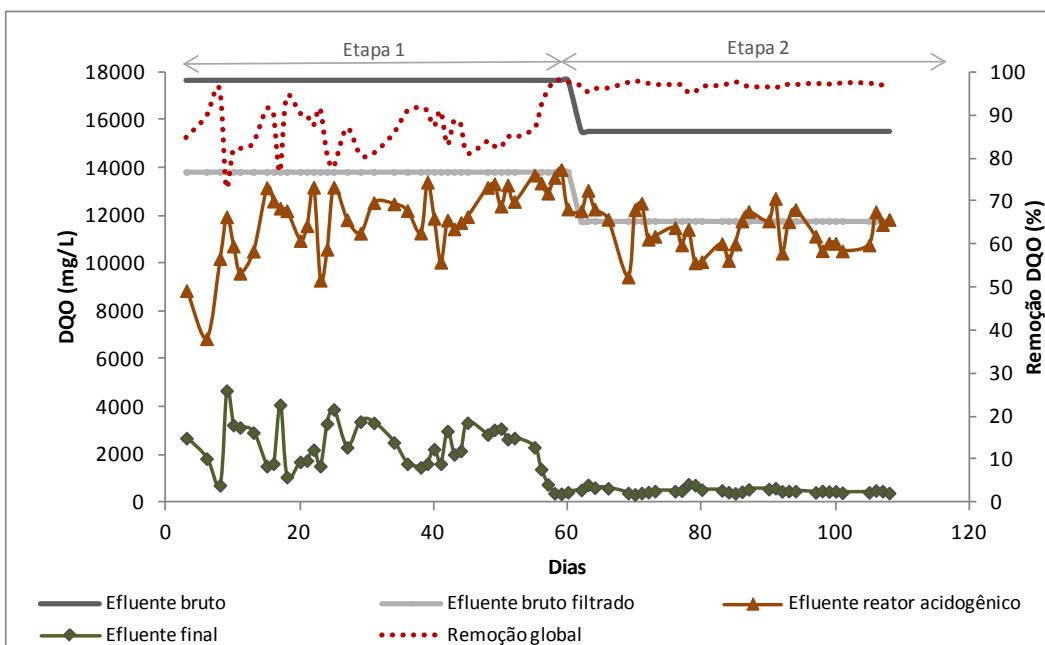


Figura 5: DQO do efluente bruto, efluente do reator acidogênico e efluente final

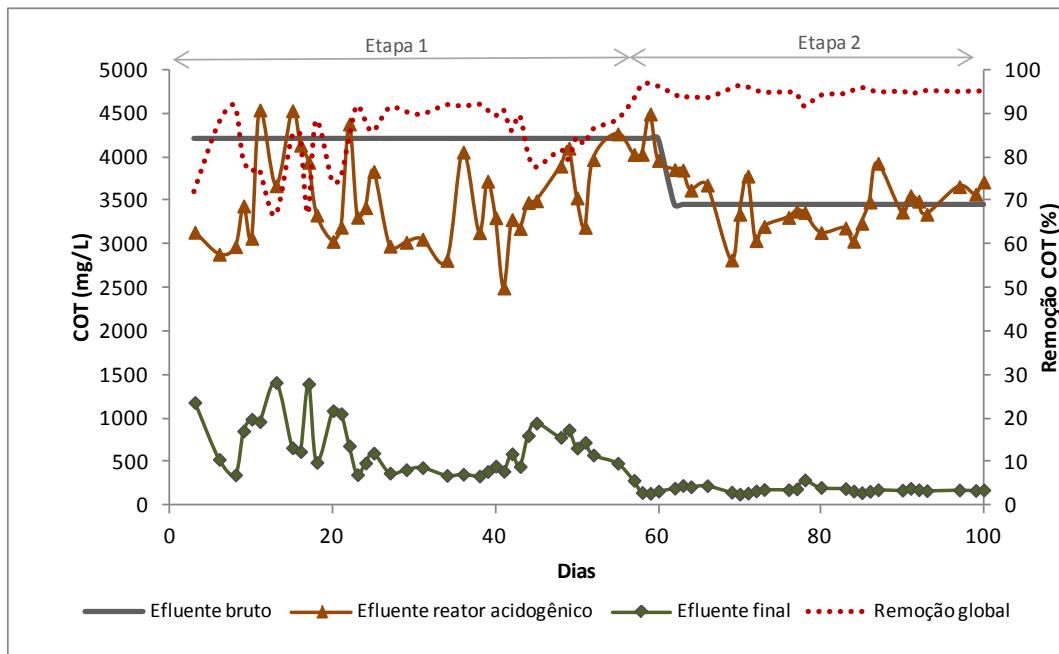


Figura 6: COT do efluente bruto, efluente do reator acidogênico e efluente final

A separação das etapas nos reatores acidogênico e metanogênico no sistema ao longo do tempo pode ser verificada pelas análises de biogás. No início foi detectada a presença de metano no biogás do reator acidogênico, mas ao final do período experimental a sua presença foi negligível. Ao mesmo tempo verificou-se um aumento na concentração de metano e redução na concentração de dióxido de carbono no reator metanogênico (Tabela 2).

Tabela 2: Composição do biogás

	Dia	%CH ₄	%CO ₂
RA	10	13,2	86,8
RM	10	53,8	46,2
RA	56	0,61	99,4
RM	56	65,2	34,8
RA	73	4,62	95,4
RM	73	67,7	32,3
RA	92	0,25	99,7
RM	92	60,1	39,9

Nota: Valores desconsiderando a produção de outros gases, de forma que a soma de CH₄ e CO₂ fosse igual a 100%



CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- O controle dos níveis de AGV pela regulação da vazão foi uma estratégia eficiente para a aclimatação da biomassa.
- A separação da acidogênese e metanogênese foi alcançada relativamente em um curto intervalo de tempo. As altas concentrações de AGV e o baixo pH do reator acidogênico possivelmente contribuíram para a inibição da atividade metanogênica no reator acidogênico.
- A conjugação do sistema biológico ao módulo de membranas possibilitou uma melhoria substancial na eficiência do tratamento e uma maior estabilidade do efluente.
- A carga no sistema poderá ser progressivamente aumentada visto que as concentrações de AGV e matéria orgânica encontram-se em níveis muito baixos e o sistema atingiu a estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAL, A.S.; DHAGAT, N.N. Upflow anaerobic sludge blanket reactor - a review. *Indian J Environ Health*. 2001 Apr;43(2):1-82.
2. BELTRAN, F.J., GARCIA-ARAYA, J.F., ALVAREZ, P.M., 1999. Wine distillery wastewater degradation 2. Improvement of aerobic biodegradation by means of an integrated chemical (ozone)-biological treatment. *J. Agric. Food Chem.* 47, 3919–3924.
3. CORAZZA, R. I. (2006). Impactos Ambientais Da Vinhaça: Controvérsias Científicas E Lock-In Na Fertirrigação? *XLIV Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural*, Fortaleza, Ceará.
4. CORTEZ, L. MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia*, v. 2, nº 2, pp. 111-146, 1992.
5. CORTEZ, L.; PÉREZ, B. Experiences On Vinasse Disposal: Part III: Combustion Of Vinasse-# 6 Fuel Oil Emulsions. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, v. 14, n. 1, Mar. 1997
6. CRUZ, J. I. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. *Rev. Bras. Geof.*, São Paulo, v. 26, n. 4, Dec. 2008.
7. KE, S., SHI, Z. FANG, H.H.P. 2005. Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Pollut.* 23, 65–80.
8. ODA F.H.; ARANTES C.A. 2010. Surto populacional da mosca dos estábulos *Stomoxys calcitrans* Linnaeus, 1758 (Diptera: Muscidae) no município de Planalto, SP. *Revista em Agronegócios e Meio Ambiente* 3(1):145-159.
9. PANT, D.; ADHOLEYA, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, Volume 98, Issue 12, September 2007, Pages 2321-2334
10. PARNADEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresource Technology*, Volume 99, Issue 6, April 2008, Pages 1553-1562
11. SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*, Volume 86, Issue 3, February 2008, Pages 481-497
12. VAN HAANDEL, A. C. Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants. *Water Science and Technology*. 2005;52(1-2):49-57.
13. WILKIE, ANN C.; RIEDESEL, KELLY J.; OWENS, JOHN M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, Volume 19, Issue 2, August 2000, Pages 63-102