



II-193 - TRATAMENTO DE VINHAÇA UTILIZANDO PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO E PROCESSO FOTO-FENTON

Oswaldo Luiz Cobra Guimarães⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade de Taubaté. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Ciências Básicas e Ambientais.

Adriano Francisco Siqueira

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Estatística pela Universidade de São Paulo. Doutor em Estatística pela Universidade de São Paulo. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Ciências Básicas e Ambientais.

Ivy dos Santos Oliveira

Engenheira Química pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia Química pela Escola de Engenharia de Lorena USP. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo.

Hélcio José Izário Filho

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). Mestre em Engenharia de Materiais pela FAENQUIL. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (IQ/UNICAMP). Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Messias Borges Silva

Engenheiro Industrial Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Livre-Docente pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP. Professor Associado – Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Departamento de Engenharia Química.

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Itajubá-Lorena, Km 74,5 Escola de Engenharia Química de Lorena – USP, Bairro Campinho, Lorena Estado de São Paulo - CEP: 12602-810 - Brasil - Tel: (12)31595096 - e-mail: oswaldocobra@debas.eel.usp.br

RESUMO

Em relação ao processo de geração de álcool a partir da cana-de-açúcar, ocorre a produção de um efluente denominado vinhaça ou vinhoto. Este efluente é caracterizado por alta carga orgânica e possui características ácidas e corrosivas. Além destes aspectos, outro reveste o problema do tratamento deste efluente de considerável importância, que é o fato que para cada litro de álcool gerado, 13 litros de vinhaça são gerados. Em relação à utilização da vinhaça como fertilizante, realça-se que a biodegradação da vinhaça depositada nos canais e tanques após a fertirrigação libera odores desagradáveis, causando incômodo à população do entorno. Realça-se que os gases liberados são prejudiciais à saúde, pela liberação de sulfetos e amônias. Desta forma, é interessante a redução da DQO antes da utilização da vinhaça como fertilizante, bem como adequação do pH à normalidade das condições locais. Normalmente, o tratamento da vinhaça é realizado via processo físico-químico, obtendo redução parcial da Demanda Química de Oxigênio. O presente trabalho objetiva a redução da DQO utilizando sequencialmente processo físico-químico e processo Foto-Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Vinhaça, Demanda Química de Oxigênio, Foto-Fenton.

INTRODUÇÃO

As agroindústrias açucareira e alcooleira caracterizam-se pela produção de grande volume de resíduos, sendo destacado entre eles, a vinhaça, não só em termos do volume gerado (10 a 15L em média, por litro de etanol produzido), mas também pelo seu enorme potencial poluidor. Como fator de poluição dos corpos de água, vale dizer que o efeito poluente da vinhaça se faz pela quantidade de matéria orgânica que é passível de ser oxidada, consumindo oxigênio livre dissolvido na água. Isto causa grande prejuízo para a fauna e flora aquáticas que são eliminadas e ao morrerem geram um fenômeno em cadeia de ampliação da demanda de



oxigênio, até à morte ecológica do curso d'água ou reservatório, tornando a água imprópria para uso (DAMIANO, 2005).

A vinhaça, vinhoto, restilo ou calda da destilaria, é resultante da produção de álcool, após a fermentação do mosto e a destilação do vinho. Trata-se de um material com cerca de 2% a 6% de constituintes sólidos, onde se destaca a matéria orgânica, em maior quantidade.

A legislação ambiental proíbe o descarte deste efluente diretamente nos cursos de rios, em lagos, oceanos, e, até mesmo em solos aleatoriamente, sem os devidos cuidados quanto ao previsto na mesma, como sendo: Tratamento físico-químico e normalização do produto, para perfeita adequação à capacidade de absorção de solos, cuidados com a contaminação de cursos de água e manancial de águas em subterrâneos.

Em relação à utilização da vinhaça como fertilizante, realça-se que a biodegradação da vinhaça depositada nos canais e tanques após a fertirrigação libera odores desagradáveis, causando incômodo à população do entorno. Realça-se que os gases liberados são prejudiciais à saúde, pela liberação de sulfetos e amônias, principalmente (Rafaldini et al., 2006).

Desta forma, é interessante a redução da DQO antes da utilização da vinhaça como fertilizante, bem como adequação do pH à normalidade das condições locais. Normalmente, o tratamento destes efluentes é realizado via tratamento físico-químico, obtendo redução parcial da Demanda Química de Oxigênio.

Os impactos da aplicação da vinhaça no solo e na água subterrânea variam de acordo com as condições fisiográficas da área, da composição química da vinhaça e do volume e da periodicidade de aplicação. Notadamente são contaminadoras as disposições em áreas de sacrifício, em canais de transporte de vinhaça, lagoas de acumulação e tanques de rejeitos sem impermeabilização. São necessários incentivos ao desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, redução e usos alternativos da vinhaça, em detrimento da fertirrigação, pois a elevada e crescente geração desse efluente não comportará apenas uma forma de destinação (Pereira, 2003).

A vinhaça pode ser purificada por digestão anaeróbica, e realça-se que este processo exige grande quantidade de oxigênio, mas, no entanto, gera biogás e, desta forma, parte da energia contida na vinhaça pode ser reciclada. Por outro lado, a vinhaça é quimicamente muito complexa e contém uma grande quantidade de compostos fenólicos, alguns deles resistentes à biodegradação, o que pode atrasar o processo de digestão anaeróbica (Martin et al., 2002).

Diversos acidentes ecológicos ocorrem pelo descarregamento indiscriminado da vinhaça em cursos d'água e, devido ao grande volume gerado pelas destilarias, é de crucial importância o estudo de métodos alternativos para o tratamento deste resíduo, tanto pela redução de seu volume, eliminação do caráter poluente, conferindo-lhe uma utilização nobre pelo aproveitamento de suas características orgânicas e minerais.

Este trabalho tem por objetivo a redução da demanda química de oxigênio da vinhaça através do uso sequencial de tratamento físico-químico e processo oxidativo avançado, em particular, Foto-Fenton.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados no processo oxidativo foram reagente Fenton, com H_2O_2 em 30% em peso e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $0,18 \text{ mol L}^{-1}$.

O reagente Fenton é uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro que produzem o radical hidroxila, fortemente oxidante, através de reação dada pela reação (1).



O radical hidroxila ($\bullet OH$) é capaz de oxidar uma ampla faixa de compostos orgânicos devido ao seu alto potencial de oxidação ($E^0=2.8 \text{ volts}$) (Cisneros, 2002).

A produção de radical hidroxila é potencialmente aumentada pela associação da radiação ultravioleta, conforme reação (2).





O processo oxidativo avançado da vinhaça foi efetuado em reator Germetec “plug-flow” com lâmpada de mercúrio de baixa pressão (21W).

O tratamento físico-químico foi realizado através da técnica tradicional de floculação e precipitação, utilizando-se como agente precipitante e/ou floculante o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 10% m/m. O procedimento para determinar a quantidade otimizada para o agente precipitante e/ou floculante e o melhor valor de pH para o tratamento físico-químico foi o seguinte: mediu-se 250,0 mL da amostra de vinhaça em uma proveta de vidro de mesmo volume e transferiu-se para um bquer de vidro de 500,0 mL. Utilizando agitação mecânica com um bastão magnético sobre uma placa de aquecimento/agitação, ajustou-se o pH da solução para 8,0 com solução de NaOH 5,0 eq/L (medido por um pHmetro) e adicionou-se 10,0 mL da solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, procedendo a agitação por 5 minutos. Decorrido o tempo de agitação, o produto da reação foi transferido para uma proveta de vidro para teste de sedimentação, durante 120 minutos. Repetiu-se esta metodologia, combinando-se um a um as variáveis de quantidades de agente precipitante (20,0 mL; 30,0 L; 40,0 mL e 50,0mL), e valores de pH (8,0; 9,0; 10;0). Após o tempo de sedimentação, uma alíquota de aproximadamente 50 mL do produto foi filtrado em papel de filtro qualitativo e armazenado em frascos de vidro, sob refrigeração, para posterior análise de DQO.

A Figura 1 apresenta o esquema laboratorial utilizado no processo de Degradação da Vinhaça durante o processo oxidativo avançado utilizando-se o processo Foto-Fenton.

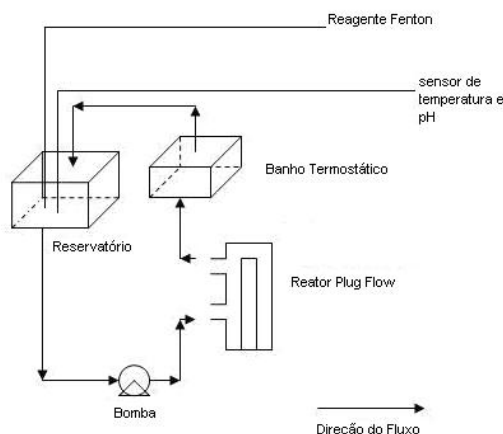


Figura 1- Esquema Laboratorial Utilizado

Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados visam à mineralização e completa descoloração dos poluentes, ou seja, a conversão em CO_2 , H_2O e ácidos minerais, através da geração de compostos intermediários, altamente reativos, de elevado potencial de oxidação ou redução, notadamente radicais livres OH^\bullet , que é um agente altamente oxidante (BAIRD, 2002).

Kondo et al. (2002), afirmam que a reação de Fenton é entre os processos oxidativos avançados (POAs), uma das mais investigadas. Este reagente é uma mistura de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ que produzem $\bullet\text{OH}$ de acordo com a reação (3):



A literatura (Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes, 1998) mostra que o reagente de Fenton é capaz de degradar eficientemente diferentes tipos de compostos orgânicos, que pode ter sua eficiência aumentada se realizada em presença de luz UV, pois desse modo, a equação anterior, por processo de foto indução, pode gerar mais Fe^{2+} , como mostra a reação (4):





Esta combinação da reação de Fenton com a radiação UV é conhecida como Fenton foto-assistida ou reação de foto-Fenton.

Dois importantes fatores que afetam a taxa de reação de Fenton são: a quantidade de peróxido e a concentração de ferro. A quantidade de peróxido é importante na obtenção da melhor eficiência da degradação, enquanto que a concentração de ferro é importante para a cinética da reação.

Resultados e Análises

Estudos preliminares para o processo físico-químico demonstraram a melhor performance do processo em pH básico. As Tabelas de 1 a 3 apresentam os melhores resultados obtidos para diversos valores de pH e volumes de agente precipitante.

Tabela 1 – Valores de sedimentação após tratamento físico-químico com a amostra de vinhaça usando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH=8,0.

Volume de Agente precipitante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	DQO [mg O_2 /L]	Redução da DQO (%)
0	23082,70	-
20	19964,50	13,51
30	18462,30	20,02
40	17823,70	22,78
50	16564,50	28,24

Tabela 2 – Valores de sedimentação após tratamento físico-químico com a amostra de vinhaça usando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH=9,0.

Volume de Agente precipitante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	DQO [mg O_2 /L]	Redução da DQO (%)
0	22556,80	-
20	19476,50	13,66
30	18236,80	19,15
40	17748,50	21,32
50	16846,98	25,31

Tabela 3 – Valores de sedimentação após tratamento físico-químico com a amostra de vinhaça usando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH=10,0.

Volume de Agente precipitante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL)	DQO [mg O_2 /L]	Redução da DQO (%)
0	26200,60	-
20	22481,70	14,19
30	21242,07	18,93
40	20903,98	20,22
50	18199,32	30,54

Pela análise dos resultados obtidos, verificou-se que há um decréscimo significativo da DQO quando adicionou-se 50 mL em pH=10.

Após a verificação de decréscimo substancial da DQO através do processo físico-químico, foi implementada uma matriz Experimental para o processo oxidativo avançado, sequencialmente às amostras tratadas em pH



igual a 10. Foram estudadas a influência de cinco variáveis (fatores): pH, temperatura, tempo de UV, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de sulfato de ferro II.

A matriz apresentada na Tabela 4 foi construída a partir de um Planejamento Fatorial Fracionado 2^{5-2} .

Tabela 4- Fatores de Controle e Níveis

Corrida	pH	Temperatura(°C)	Tempo de UV(h)	[H ₂ O ₂] mmol/L	[FeSO ₄] mmol/L
1	2	25	1,0	60	0,25
2	10	25	2,0	30	0,25
3	2	35	2,0	30	0,1
4	10	25	1,0	30	0,1
	10	35	2,0	60	0,25
6	2	25	2,0	60	0,1
7	2	35	1,0	30	0,25
8	10	35	1,0	60	0,1

A Tabela 5 mostra os resultados de demanda química de oxigênio inicial e final para o efluente já tratado com Al₂(SO₄)₃ com pH ajustado em 10, após o tratamento com Reagente Fenton.

Tabela 5- Resultados dos valores iniciais e finais da DQO

Corrida	DQO _(Inicial) mgO ₂ /L	DQO _(Final) mgO ₂ /L	% Redução DQO
1	18200	16926	7,00
2	18200	16198	11,00
3	18200	16016	12,00
4	18200	16126	11,40
5	18200	14924	18,00
6	18200	17271	5,11
7	18200	17162	5,71
8	18200	16016	12,00

A Figura 2 apresenta os efeitos principais da mudança de menor para maior nível das variáveis envolvidas no processo.

Verifica-se que as variáveis pH e temperatura apresentaram efeito positivo quando passou-se do menor nível para maior nível, indicando um maior grau de degradação em pH básico e para temperaturas maiores. As demais variáveis apresentaram efeito negativo. Uma possível explicação, deve-se à formação de intermediários, como sulfatos, que influenciaram negativamente na performance do método e ou no cálculo da Demanda Química de Oxigênio. Realça-se também que tanto o peróxido de hidrogênio quanto o íon ferro, quando em excesso, podem gerar reações de competição, reagindo com o radical hidroxila e, desta forma, reduzindo o grau de degradação do processo.

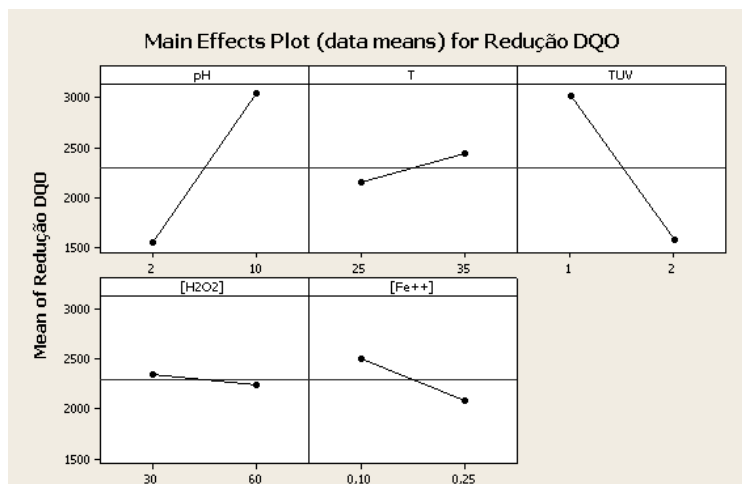


Figura 2- Efeitos Principais (Tratamento Oxidativo Avançado após Tratamento Físico-Químico)

CONCLUSÕES

A associação do pré-tratamento físico-químico com os processos oxidativos avançados contribuiu para uma maior redução da DQO do efluente tratado. Com a adição de método oxidativo avançado, combinando-se luz ultravioleta e Reagente Fenton obteve-se uma redução total de 48,54%, combinados os melhores resultados dos dois processos.

Em função de sua eficiência e simplicidade proporcionada pela sua natureza homogênea, o processo Foto-Fenton apresenta potencialidade para fazer parte de rotinas de tratamentos contínuos, associados a processos convencionais como precipitação e floculação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **BAIRD C.**, Química Ambiental, 2ª edição, Editora Bookman, 2002
2. **CISNEROS, R. L.**, Espinoza A. G., Litter M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry, Chemosphere 48, p. 393-399, 2002;
3. **CISNEROS, R. L.**, Espinoza A. G., Litter M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry, Chemosphere 48, p. 393-399, 2002.
4. **DAMIANO, E.S.G.** e Silva, E.L. Tratamento da Vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado. Anais do IV Seminário do projeto temático FAPESP - Desenvolvimento, análise, aprimoramento e otimização de reatores anaeróbios para tratamento de águas residuárias, São Carlos, (2005).
5. **MARTIN, M.A.**, Raposo, F., Borja, R., Martín, A., Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus violet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide, Process Biochemistry, 37, p. 699-706, 2002.
6. **PEREIRA, S. Y.** Impactos da aplicação da vinhaça na água subterrânea. In: HAMADA, E. (Ed.). Água, agricultura e meio ambiente no Estado de São Paulo: avanços e desafios. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003. cap. II, 1 CD-ROM.
7. **RAFALDINI, M.E.**, Pissinatto, L. B., Manoel, R. M., Chagas, P. R. R., Almeida, R. M. A., Controle Biológico para sistemas de aplicação de vinhaça no solo, Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p. 041-057, 2006.