

REDUÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO EM EFLUENTE PROVENIENTE DE INDÚSTRIA ALCOOLEIRA

Adaílton Alves¹, Hélcio José Izário Filho¹, Darcy Nunes Villela Filho¹, Marcelo Rodrigues de Holanda¹, Messias Borges Silva¹, André Luís de Castro Peixoto¹, Oswaldo Luiz Cobra Guimarães¹

*Grupo de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Modelagem Matemática
Escola de Engenharia de Lorena (EEL) – Universidade de São Paulo (USP)
Estrada Municipal do Campinho, S/Nº, CEP 12.602-810, Bairro Campinho, Lorena, SP
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, caracterizado por alta carga orgânica. Em relação à utilização da vinhaça como fertilizante, realça-se que a biodegradação da vinhaça depositada nos canais e tanques após a fertirrigação libera, em função da elevada carga orgânica, odores desagradáveis, causando incômodo à população do entorno. O presente trabalho propõe a redução da DQO utilizando processo Foto-Fenton. Sob condições de laboratório ocorreu a redução de aproximadamente 60 % do valor inicial da DQO. O estudo foi realizado em reator *plug-flow* com lâmpada de mercúrio de baixa pressão (21W), com a matriz de entrada do Planejamento Fatorial Fracionada (2^{5-2}) sendo composta pelas variáveis pH, Temperatura, Tempo de Exposição à radiação ultravioleta e concentrações de H_2O_2 e $FeSO_4$. Foi verificado um maior decréscimo da DQO em pH, sendo que a variável que mais influenciou o processo foi concentração de $FeSO_4$.

Palavras-chave: Vinhaça, Demanda Química de Oxigênio, Foto-Fenton.

Área do Conhecimento: III - Engenharias

Introdução

A vinhaça é resultante da produção de álcool, após a fermentação do mosto e a destilação do vinho. Já foi constatado o valor deste efluente como fertilizante devido ao seu alto teor de cálcio, potássio e magnésio, além de sua carga orgânica. Porém, em relação a esta utilização existe a possibilidade de infiltração e contaminação do lençol freático além do comprometimento da qualidade da cana-de-açúcar em função da aplicação prolongada no solo da vinhaça.

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).

Realça-se que são gerados 13 litros de vinhaça para cada litro de álcool produzido.

O presente trabalho propõe a redução da Demanda Química de Oxigênio, com a consequente redução da carga orgânica presente no efluente através de processo de oxidação avançada denominada Foto-Fenton.

Materiais e Métodos

Peróxido de Hidrogênio 30% em peso foi utilizado em todos os procedimentos fotocatalíticos e NaOH e H_2SO_4 , ambos, em concentração 0,5 N serão utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. Todos os reagentes foram de pureza analítica e utilizados sem purificação prévia. Todas as soluções foram preparadas com água destilada. Foram utilizados peróxido de hidrogênio, com concentração de 30% m/m, e solução de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ a 0,18 eq L-1.

Para o preparo do Reagente de Fenton, foram utilizados solução de H₂O₂ a 30 % v/v e solução de FeSO₄·7H₂O a 0,18 mol L⁻¹). A temperatura e pH foram controlados via pH metro pG2000 Gehaka, previamente calibrado com solução tampão pH 4,0 e 7,0.

O processo foto-oxidativo foi efetuado em reator Plug-Flow Germetec GPJ 463-1, emitindo em 254 nm, com fonte de radiação de baixa pressão de 21 W (lâmpada de vapor de mercúrio).

A Figura 1 apresenta o esquema utilizado nos experimentos.

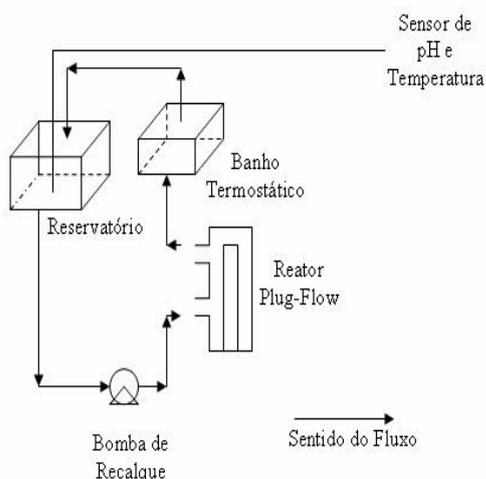


Figura 1 – Esquema Completo do Processo Foto-Oxidativo

Análises de DQO foram realizadas de acordo com a metodologia padrão, que consiste em digestão em tubo fechado, seguida de determinação espectrofotométrica em 620 nm.

A temperatura em cada experimento será mantida constante através de banho termostático Ophtherm DC1.

Os valores a serem obtidos como variável resposta são dados pela Equação (2):

$$\text{Delta} = \frac{DQO_o - DQO_{final}}{DQO_o} \times 100 \quad (1)$$

A Demanda Química de Oxigênio da amostra in natura foi de 38672 mgO₂/L. Os experimentos foram baseados através de Planejamento Fatorial Fracionada (2⁵⁻²), com fatores nomeados pelas variáveis pH, Temperatura, Tempo de Exposição à radiação ultravioleta e concentrações de H₂O₂ e FeSO₄. O fator de resposta foi o decréscimo na Demanda Química da Oxigênio.

Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados visam à mineralização e completa descoloração dos poluentes, ou seja, a conversão em CO₂, H₂O e ácidos minerais, através da geração de compostos intermediários, altamente reativos, de elevado potencial de oxidação ou redução, notadamente radicais livres OH•, 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 H₂O₂/Fe²⁺ que produzem •OH de acordo com a Equação (2):



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 Fe²⁺, como mostra a Equação (3):



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

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os fatores e níveis utilizados nos tratamentos e a Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em replicata para os experimentos realizados.

Tabela 1- Fatores de Controle e Níveis

pH	T	TO	[H ₂ O ₂] mmol/L	[FeSO ₄] mmol/L
2	25	1,0	60	0,25
10	25	2,0	30	0,25
2	35	2,0	30	0,1
10	25	1,0	30	0,1
10	35	2,0	60	0,25
2	25	2,0	60	0,1
2	35	1,0	30	0,25
10	35	1,0	60	0,1

Tabela 2 – Réplica dos Experimentos

Experimentos	Delta	Delta1
1	56,2319	55,66958
2	58,1144	59,85783
3	58,58502	56,82747
4	58,30058	61,21561
5	61,40877	56,49607
6	55,33978	51,466
7	55,62164	60,07137
8	58,58502	55,65577

Na Tabela 2, Delta e Delta1 representam valores percentuais de redução de DQO. Aplicando-se um teste Anova para os dois conjuntos teremos os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Estatísticas entre Experimentos Repetidos

Fonte da variação	SQ	gl	F	p-valor	Fcrítico
Entre grupos	1,52	1	0,22	0,648	4,600
Dentro dos grupos	97,52	14			
Total	99,04	15			

As estatísticas p-valor e Teste F indicam que não existem diferenças significativas entre os conjuntos, a um nível de significância de 5%, indicando a confiabilidade dos resultados.

Os efeitos principais e de interação, quando as variáveis passam do menor nível (-1) para o maior nível (+1) podem ser visualizados nas Figuras 2 e 3.

Main Effects Plot (data means) for Média

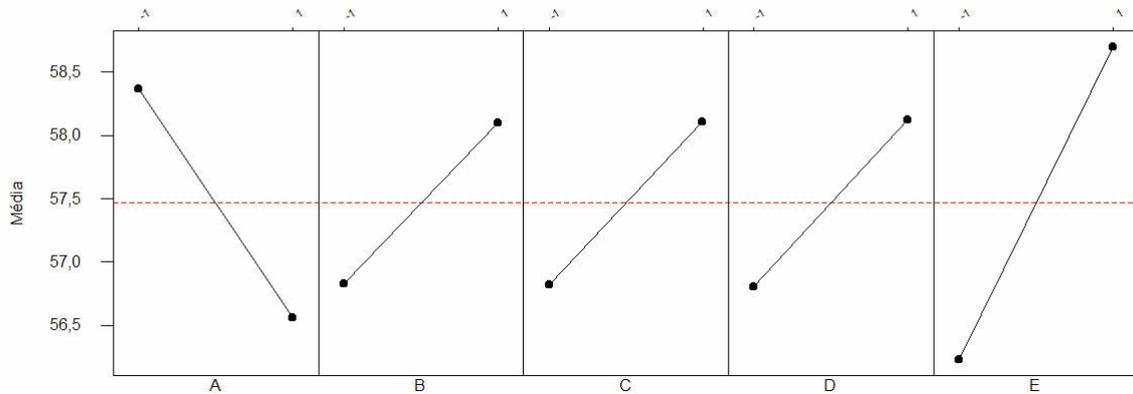


Figura 2- Efeitos Principais

Interaction Plot (data means) for Média

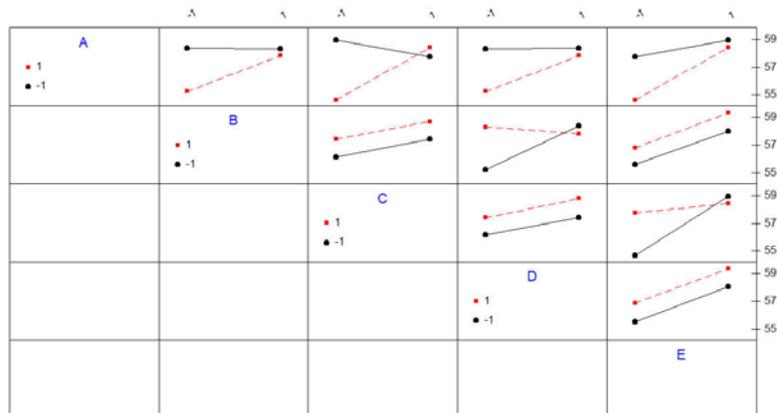


Figura 3 – Efeitos de Interação entre as variáveis de entrada

A performance do processo de redução da DQO diminui quando o meio reacional encontra-se em pH alto. Os resultados para o parâmetro pH confirmam resultados já reportados em diversas referências de que a reação Fenton processa-se com maior rendimento em pH ácido. Os demais parâmetros apresentaram aumento da redução de DQO quando ocorreu a passagem de menor para o maior nível destas variáveis.

Observando-se ao gráfico dos efeitos de interação, observa-se que as linhas paralelas apresentam-se com resultados sem interação entre as variáveis de entrada e as linhas não paralelas com possíveis efeitos de interação entre as variáveis de entrada.

Conclusões

A utilização do processo Foto-Fenton em relação ao efluente proveniente de indústria alcooleira, a denominada vinhaça, apresentou-se como um método viável para a redução da Demanda Química de Oxigênio, com redução próxima a 60%.

A implementação do método de Planejamento Fatorial apresentou-se como métodos capazes de prever o comportamento da redução de Demanda Química de Oxigênio, via oxidação pelo reagente fenton combinado com a ação da radiação ultravioleta.

Alguns experimentos foram afetados pela formação de intermediários, que conduzem a uma variabilidade nos resultados. Realça-se que estes intermediários podem ser detectados por análise cromatográfica, o que não foi objeto de estudo do presente trabalho, sendo, portanto uma linha de pesquisa em relação a trabalhos futuros.

A variabilidade também se explica em função da presença de cloretos e sulfatos, presentes na vinhaça, que conduzem a queda de performance do processo oxidativo e de variações na própria análise de DQO. A influência de sais no processo oxidativo da vinhaça também se apresenta como excelente campo de pesquisa.

Notação

T	Temperatura °C
TO	Tempo de Operação do Reator UV em horas
gl	Graus de Liberdade
DQO	Demanda Química de Oxigênio
A	pH
B	Temperatura
C	TO
D	Concentração de Peróxido de Hidrogênio
E	Concentração de Sulfato Ferroso

Referências

BAIRD C., Química Ambiental, 2ª edição, Editora Bookman, 2002.

HANDBOOK Advanced Photochemical Oxidation Process, United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington, DC 20460, December, 1998.

KONDO, M.M.; Arcos, M.A.; Grassi, M.T. Dissolved Organic Carbon Determination Using FIA and Photo-Fenton Reaction. Brazilian Archives of Biology and Technology. An International Journal. v.. 45, n. 1, pp.81, 2002.

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.

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.