



TRATAMENTO DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DO ETANOL VIA PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Emmely Oliveira da Trindade¹; José Soares²; Hebert Henrique de Souza Lima³; Rênio Felix de Senna⁴; José Luiz Francisco Alves⁵,

¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química – emmelyquimica@gmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química – josesoares@ct.ufpb.br

³ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química – hebert_itm@hotmail.com

⁴ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química – rennio@ct.ufpb.br

⁵ Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – zeluiz_alves@hotmail.com

RESUMO

A vinhaça é o principal efluente das destilarias de álcool, resultando na proporção entre 10 a 15 litros por litro de álcool produzido. É uma água residuária concentrada, com alto poder poluente e alto valor fertilizante. Isto decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores. É considerada altamente nociva à fauna, flora, micro fauna e microflora das águas doce. Atualmente a vinhaça é utilizada na fertirrigação da cana de açúcar, porém grandes quantidades de vinhaça podem ter impactos severos no solo e nas águas superficiais e subterrâneas. Como a quantidade de vinhaça produzida é muito grande o solo pode não absorver completamente o efluente, e em tempos de chuva essa vinhaça pode ser arrastada para rios próximos, causando sérios problemas ambientais. Este trabalho teve por objetivo avaliar métodos de oxidação avançada, especificadamente o processo Fenton, no tratamento da vinhaça. O processo Fenton mostra vantagens por ser um processo com uma cinética rápida, e geralmente não necessita de um pós-tratamento. Associado a isto, podemos citar o fato de ocupar um espaço bem menor em comparação com as estações de tratamento biológico convencionais. A vinhaça *in natura* foi caracterizada e foi avaliada a eficiência deste método em termos de remoção de DQO, DBO, sólidos totais, cor e turbidez. Os resultados experimentais mostraram que o processo Fenton gerou eficiência de remoção superior a 95% para a DQO e 99% para cor e turbidez.

Palavras-chave: Tratamento da vinhaça, processo de oxidação avançada, Fenton.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos oriundos de processos agroindustriais são compostos, exclusivamente, por matéria orgânica. Esse material é parcialmente removido através dos processos de coagulação e floculação no tratamento primário de efluentes, e grande parte destes sólidos

segue para as estações de tratamento biológico ocasionando sobrecargas e longos tempos de detenção. Nestes processos, a remoção média de matéria orgânica corresponde a 60-65% [TRITT & SCHUSCHARDT, 1992].

A vinhaça é uma água residuária complexa, as concentrações residuais podem atingir valores acima de 100g/L de



matéria orgânica em termos de DQO (Demanda Química de Oxigênio) que é em média 200 vezes mais concentrada que o esgoto doméstico. A vinhaça é constituída de diversos componentes químicos como carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, zinco, cobre e manganês, entre outros. Porém a quantidade de cada um em sua composição varia em função da natureza da matéria prima e operação dos aparelhos de destilação. Quase a metade de toda DQO presente na vinhaça é constituída de matéria orgânica biodegradável. Isso indica o potencial poluidor deste resíduo e uma possibilidade de tratamento para remoção desta parcela de contaminante presente neste efluente.

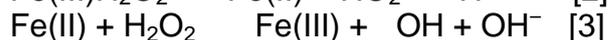
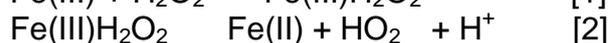
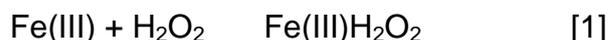
Com o intuito de remover e/ou diminuir as concentrações dos contaminantes presentes na vinhaça, principalmente a carga orgânica, surge a necessidade de se estudar alguns coagulantes que possibilitem a remoção de poluentes a fim de proporcionar alternativas seguras e viáveis de reuso. Para tanto, pode-se citar o processo de oxidação Fenton como processo avançado de tratamento e oxidação de resíduos líquidos.

A oxidação avançada é um processo que demonstra grande potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reações químicas de oxidação pode-se diminuir parâmetros como DQO, DBO, sólidos totais e a intensidade de cor dos efluentes.

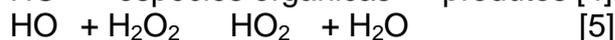
Os processos oxidativos avançados baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Estes radicais têm um potencial de oxidação elevado e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. Há várias vantagens em relação ao uso dos processos de oxidação avançada, dentre eles podemos citar a sua cinética rápida. Geralmente não é necessário um

pós-tratamento, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como sucede em processos de adsorção, filtração, etc. Se a extensão da oxidação for suficiente, pode-se até atingir a total mineralização dos compostos orgânicos e obter CO_2 , H_2O e ions inorgânicos.

O mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada por óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro e tem sido descrito de acordo com as reações 1 a 3 [DANTAS *et al.*, 2005]. A etapa controladora da velocidade da reação seria a reação superficial entre o peróxido de hidrogênio adsorvido e a superfície dos óxidos de ferro.



O sítio de reação (Fe(III)) representado na Equação 1 é regenerado através da Equação 3, sendo que a adsorção do peróxido de hidrogênio, Equação 1, seria muito mais rápida que as demais reações. Isto significa que a aplicabilidade de um processo oxidativo Fenton seja limitada pela atividade catalítica da fase ativa para decompor H_2O_2 em radicais livres HO e HO_2 . Os radicais HO formados, Equação 3, podem oxidar espécies orgânicas dissolvidas, Equação 4 ou reagir em fase líquida com H_2O_2 para formar radicais HO_2 que reagem lentamente com espécies orgânicas dissolvidas, Equação 6.



O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} é maior que a de H_2O_2 , o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação



química. Já quando a quantidade de H_2O_2 excede a quantidade de Fe^{2+} o tratamento tem efeito de oxidação química [NEYENS & BAYENS, 2003]. A definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente. A faixa típica de relação H_2O_2/Fe^{2+} é de 5:1 a 25:1 em massa [ALVES, 2004].

2. METODOLOGIA

A vinhaça utilizada foi adquirida em uma usina de açúcar e álcool. Após a coleta foi encaminhado ao laboratório, onde foram realizados os procedimentos. A vinhaça foi armazenada e mantida sob refrigeração à $-4\ ^\circ C$. As amostras de vinhaça coletadas foram analisadas e os parâmetros físico-químicos foram determinados com o standard Methods for the examination of Water and Wastewater [APHA, 1995].

2.1 Processo de Oxidação Fenton

O processo Fenton é dividido basicamente em duas etapas: oxidação e precipitação/neutralização, como descrito na Figura 1.

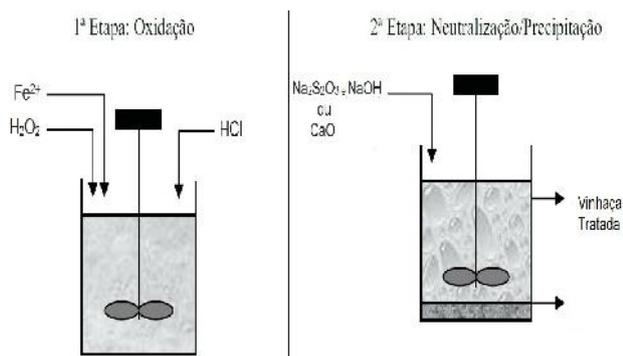


Figura 1 - Etapas do processo de oxidação Fenton.

Procedimento: Utilizando 500 ml de vinhaça sob agitação foi adicionado solução de sulfato ferroso, e de peróxido de hidrogênio a 30% e algumas gotas de ácido clorídrico para ajustar o pH entre 3-4. Após 60 minutos de reação foi

adicionado solução de tiosulfato de sódio 1M e solução de hidróxido de sódio até alcançar o pH 7. Foi deixado em repouso para precipitação da matéria orgânica. Em todos os experimentos foi mantida a temperatura ambiente. Após a precipitação foi filtrado e enviado para análise. Pensando em meios mais econômicos para o processo Fenton, também foi realizado a neutralização da mistura com óxido de cálcio (CaO) até atingir o pH 7, em vez da utilização de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) e hidróxido de sódio (NaOH); onde os resultados foram visualmente semelhantes.

Como a proporção H_2O_2/Fe^{2+} varia de acordo com o tipo de efluente, foi realizado vários testes até encontrar a melhor quantidade de ferro a se utilizar. Fixando a quantidade de ferro, foram feitos testes variando a quantidade de peróxido de hidrogênio.

Procedimento: em dois beckers foram adicionados 200 ml de vinhaça, e sob agitação foi adicionado em cada becker a mesma quantidade de solução de sulfato ferroso. Em seguida no becker 1 foi adicionado 35 ml de peróxido de hidrogênio a 30 % e no becker 2 foi adicionado 30 ml de peróxido de hidrogênio 30 %. Após, foi adicionado algumas gotas de solução ácido clorídrico para ajustar o pH entre 3-4 e foram retiradas amostras de 10 ml em 30 min, 60 min e 120 min de reação. Em cada amostra a reação foi parada adicionando solução de tiosulfato de sódio e solução de hidróxido de sódio até alcançar o pH 7. Em seguida foi deixado em repouso para precipitação da matéria orgânica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Vinhaça

Os parâmetros físico-químicos foram determinados de acordo com o STANDARD METHODS [APHA, 1995]. Os parâmetros utilizados foram: pH, SST,



DQO, DBO, COT e turbidez. Os valores estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1-Parâmetros da vinhaça in natura.

Parâmetros	Vinhaça Bruta	
	Coleta 1	Coleta 2
pH	4,34	4,40
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	23.260	25.579
Turbidez (NTU)	>3000	>5000
DQO (mg/l)	46752	48698
COT (mg.L ⁻¹)	24218	31000
DBO(mg.L ⁻¹)	>21000	>24000

Observando os resultados apresentados na tabela acima pode-se perceber o alto teor de matéria orgânica presente neste efluente, o que evidencia a importância de um tratamento que seja eficaz para a remoção da matéria orgânica, com o intuito de fazer o reuso desta água.

3.2 Processo Fenton

Para realizar as análises do processo Fenton foi utilizado o PASTEL UV-70MP0316 da SECOMAM que é mostrado na Figura 2 e também o turbidímetro. Os parâmetros utilizados foram sólidos suspensos totais (SST), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), turbidez e pH.

A Figura 3 apresenta a vinhaça bruta, antes do processo Fenton e a vinhaça após o processo Fenton e precipitação da matéria orgânica. Na Figura 4 temos uma amostra do processo Fenton neutralizado com CaO e Na₂S₂O₃.



Figura 2 – PASTEL UV-70MP0316.



Figura 3- Vinhaça antes e depois do processo Fenton.



Figura 4 – O primeiro tubo mostra o processo Fenton neutralizado com Na₂S₂O₃ e NaOH e o segundo mostra o processo Fenton neutralizado com CaO.

A Tabela 2 apresenta os resultados do processo Fenton neutralizado com CaO e do processo neutralizado com Na₂S₂O₃.



Tabela 2- Resultados das análises do processo Fenton neutralizado com CaO e Na₂S₂O₃.

Parâmetros	Processo Fenton com CaO	Processo Fenton com Na ₂ S ₂ O ₃
pH	7	7
SST	<5	<5
DQO	1110	1440
DBO	355	525
COT	234	345
Turbidez	23	4,77

Na tabela 3 temos os percentuais de remoção do processo Fenton neutralizado com CaO.

Tabela 3 – Percentual de remoção do processo Fenton neutralizado com CaO.

Parâmetro	% de Remoção
TSS (mg.L ⁻¹)	100%*
Turbidez (NTU)	100%*
DQO (mg/L)	97%
TOC (mg.L ⁻¹)	99%
DBO (mg.L ⁻¹)	98%

* Aproximadamente 100%

Na tabela 4 temos os percentuais de remoção do processo Fenton neutralizado com Na₂S₂O₃.

Tabela 4 - Percentual de remoção do processo Fenton neutralizado com Na₂S₂O₃.

Parâmetro	% de Remoção
TSS (mg.L ⁻¹)	100%*
Turbidez (NTU)	100%*
DQO (mg/L)	96%
TOC (mg.L ⁻¹)	98%
DBO (mg.L ⁻¹)	97%

* Aproximadamente 100%

3.3 Processo Fenton variando a quantidade de peróxido de hidrogênio

Como a proporção H₂O₂ /Fe²⁺ varia de acordo com o tipo de efluente, foram realizados vários testes até encontrar a melhor quantidade de Ferro a se utilizar. Fixando a quantidade de ferro variou-se a quantidade de peróxido de hidrogênio, e retirou-se alíquotas no intervalo de 30 minutos de reação. A Figura 5 apresenta as amostras 1 e 2 com 30 minutos de reação, em seguida são apresentadas as amostras 1 e 2 com 1 hora de reação e por fim as amostras 1 e 2 com 1 hora e 30 minutos de reação.



Figura 5 - Amostras 1 e 2 com 30 minutos de reação, com 1h de reação e com 1:30h de reação.

A Tabela 5 mostra os resultados das análises das amostras com 30 minutos de reação, na Tabela 6 temos os resultados das análises com 1 hora de reação e na Tabela 7 com 1h e 30 minutos de reação. Os seguintes parâmetros foram utilizados: pH, sólidos suspensos totais (SST), Demanda Química de Oxigênio(DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT) e turbidez.



Tabela 5 - Análise das amostras 1 e 2 após o processo Fenton – 30min de reação.

Parâmetros	Amostra 1, com 30min de reação.	Amostra 2, com 30min de reação.
pH	7	7
SST	<5	<5
DQO	2800	2650
DBO	1180	1150
COT	830	795
Turbidez	16	14,5

Tabela 6- Análise das amostras 1 e 2 após o processo Fenton – 1h de reação.

Parâmetros	Amostra 1, com 1h de reação.	Amostra 2, com 1h de reação.
pH	7	7
SST	<5	<5
DQO	2600	2550
DBO	1130	1110
COT	790	770
Turbidez	10,3	7,3

Tabela 7- Análise das amostras 1 e 2 após o processo Fenton – 1:30h de reação.

Parâmetros	Amostra 1, com 1:30h de reação.	Amostra 2, com 1:30h de reação.
pH	7	7
SST	<5	<5
DQO	2560	2510
DBO	1100	1050
COT	780	750
Turbidez	7	6,4

Pode-se observar que não há diferenças significativas com a variação de peróxido utilizada, embora em todos os resultados as amostras com menor quantidade de peróxido (amostra 2) apresentaram os menores resultados. Outros experimentos foram realizados até encontrar a melhor proporção, para que não haja excesso de ferro, e para se conseguir uma melhor redução dos parâmetros. Segundo [NEYENS &

BAYENS 2003], quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação H_2O_2/Fe^{2+} é alta o tratamento tem efeito de oxidação química, que é o que se pretende neste trabalho. Com relação ao tempo de reação, ele dependerá de variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. Como as quantidades foram próximas, pode-se observar que não há uma remoção significativa com as variações. Nas reações anteriores deixou-se a reação ocorrer por 1 hora, e houve bons resultados. Neste processo tirou-se os pontos de 30 em 30 minutos para observar o melhor tempo de reação e se haveria uma diferença significativa nos resultados.

4. CONCLUSÕES

O uso de processos oxidativos avançados no tratamento da vinhaça apresenta uma grande eficiência na remoção de matéria orgânica presente neste efluente. O processo Fenton apresentou uma remoção maior do que 90%. É um processo com uma cinética rápida. Associado a isto, podemos citar o fato de ocupar um espaço bem menor em comparação com as estações de tratamento biológico convencionais. Pode ser citado como uma desvantagem o parâmetro pH, pois para cada processo existe um pH ótimo. Por exemplo, no processo Fenton deve-se manter o pH sempre abaixo de 3, para evitar a formação de Fe^{3+} .

5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Carvão Ativado-LCA/UFPB, UFPB e CNPq.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TRITT, W.P.; SCHUCHARDT, F. Materials flow and possibilities of treating liquids and solids wastes from slaughterhouses in



Germany. A Review. Bioresource Technology, 41 p. 235-245, 1992.

DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2005.

APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition, Publication of the American Public Health Association, Washington APHA, AWWA, WEF, 1995.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Harzadous Materials, 28, 33-50, 2003.

ALVES, J.F. Aplicação do Reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

BULL R.A.; ZEFF, J. D. Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Process for Treatment of Industrial Process and Contaminated Groundwater. In: ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties. Lancaster: Technomic, p. 26-36. 1991.