



7 e 8 Novembro 2012

## DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DA VINHAÇA UTILIZANDO $H_2O_2/UV$

Vitor Amigo Vive<sup>1</sup>

Maria Cristina Rizk<sup>2</sup>

### RESUMO

O aumento da demanda e da produção de etanol intensifica as preocupações com o meio ambiente, principalmente devido aos resíduos do processo produtivo. A geração de vinhaça, principal efluente das destilarias de álcool, é bastante significativa, uma vez que são produzidos aproximadamente 13 litros da mesma por litro de álcool destilado. Devido ao seu caráter poluente, a vinhaça se disposta de forma inadequada, pode prejudicar as propriedades físicas e químicas do solo e contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar o processo oxidativo avançado  $H_2O_2/UV$  na degradação da matéria orgânica presente na vinhaça, de modo a se variar a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição à luz UV, a fim de obter-se a melhor condição de tratamento. Foi utilizado um reator com volume útil de 731 mL formado por um tubo de aço inoxidável de 63 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento com uma lâmpada germicida (11 W,  $\lambda_{max} = 254$  nm e 1,5 cm de diâmetro). Os melhores resultados obtidos alcançaram remoções de DQO de 18% na concentração de 5,51 g.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$  após 180 minutos. De acordo com a análise estatística, a concentração de 5,51 g.L<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$  apresentou diferenças estatísticas significativas em relação as demais concentrações em todos os tempos de exposição à UV monitorados, inclusive após 180 minutos, onde comprovou-se que esta é realmente a melhor concentração para o tratamento.

**Palavras-chave:** Demanda química de oxigênio. Peróxido de hidrogênio. UV artificial.

---

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia, campus de Presidente Prudente, Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente, vitorvive@hotmail.com.br.

<sup>2</sup>Professor Assistente Doutor da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia, campus de Presidente Prudente, Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente, crisrizk@fct.unesp.br.

## 1. INTRODUÇÃO

Na safra 2011/2012 o Brasil moeu aproximadamente 635 milhões de toneladas de cana de açúcar (IBGE, 2012). A expectativa é de que em 2012/2013 sejam processadas em torno de 700 milhões de toneladas de cana, produzindo 36 bilhões de litros de álcool (Cruz *et al.*, 2008).

Nesse sentido, o aumento da demanda e da produção de etanol intensifica as preocupações com o meio ambiente, principalmente devido ao caráter poluente do resíduo líquido gerado, comumente conhecido como vinhaça (Giachini e Ferraz, 2009). Segundo Freire e Cortez (2000), o poder poluente da vinhaça é cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico justamente em decorrência da sua riqueza em matéria orgânica e baixo pH, onde os valores elevados destes parâmetros são suficientes para considerar a vinhaça altamente nociva à fauna e à flora.

A vinhaça é um líquido derivado da destilação do vinho resultante da fermentação do caldo da cana de açúcar. Para cada litro de álcool são produzidos de 10 a 18 litros de vinhaça, cuja composição é bastante variável dependendo principalmente da composição do vinho. Atualmente, a visão ambiental vem sendo enfatizada e, em alguns casos, a aplicação de vinhaça tem sido contestada pelos seus efeitos no solo e nas águas subterrâneas (Silva *et al.*, 2007).

A vinhaça quando lançada nos cursos d'água tem o potencial de consumir o oxigênio, causando a morte de peixes e de plantas, destruindo a flora e a fauna aquática e dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável. Geralmente, o conteúdo orgânico da vinhaça é equivalente a uma demanda biológica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) da ordem de 25.000 a 45.000 mg/L e uma demanda química de oxigênio (DQO) de 70.000 a 120.000 mg/L (Vlyssides *et al.*, 1997). Desse modo, é necessário um tratamento prévio antes do descarte da vinhaça no solo.

Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser indicados para o tratamento de resíduos líquidos e águas superficiais contendo compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade (Barbosa, 2012). Atualmente, os POA são considerados uma solução alternativa para a degradação parcial e até mesmo para a mineralização total de vários compostos orgânicos tóxicos e refratários (Silva *et al.*, 2004). Assim, o uso de tais processos pode ser considerado uma alternativa no tratamento da vinhaça.

Os processos oxidativos avançados são processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos e podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto na fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (Teixeira e Jardim, 2004). Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxilas. Assim, a oxidação química não resulta em altas quantidades de lodo e é possível uma mineralização quase completa de compostos orgânicos (Teixeira e Jardim, 2004).

Radicais hidroxilas têm alto poder oxidante, vida curta e são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, combinados ou não com irradiação (Teixeira e Jardim, 2004). O peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes com potencial de oxidação de 1,8 V. Acredita-se que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na forma isolada ou, principalmente combinada com a UV, seja um dos reagentes mais empregados em diversas áreas de interesse (Mattos *et al.*, 2003).

A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxilas, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV (EPA, 1999).

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o individual. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxilas, que são altamente oxidantes (Teixeira e Jardim, 2004).

Shu *et al.* (2005) estudou a remoção de DQO em efluentes de indústria de fabricação de corantes através do tratamento por  $H_2O_2/UV$ , porém os resultados obtidos indicaram que houve influência por parte da alta concentração de matéria orgânica do efluente bruto, bem como da grande concentração de sólidos dissolvidos e sólidos suspensos, que podem ter inibido o tratamento por causa do espalhamento da luz UV.

Beltrán *et al.*, (1997) estudou o tratamento combinado da radiação ultravioleta com o peróxido de hidrogênio em efluentes de destilaria de usinas de açúcar e álcool. Após o tratamento foi constatado que não houve remoção considerável do parâmetro, em razão absorvidade molar do peróxido de hidrogênio e da absorbância do efluente.

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção da DQO da vinhaça utilizando o processo combinado  $H_2O_2/UV$ , a fim de encontrar resultados mais eficientes dos que a literatura apresenta.

## 2. DESENVOLVIMENTO

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado numa usina de açúcar e álcool do oeste paulista. A amostra foi coletada durante o início do período da safra de cana de açúcar (abril de 2012) e conservada em galões de 5 litros a temperatura abaixo de  $10^\circ C$  até o seu uso.

A DQO foi determinada de acordo com a metodologia do “Standard Methods” (APHA, 1998). O método baseia-se na oxidação da matéria orgânica em presença de meio ácido ( $H_2SO_4$ ) e dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Utilizou-se como digestor um reator HANNA e para leitura espectrofotométrica um espectrofotômetro HACH – modelo DR3900, no qual foi inserida uma curva padrão para os reagentes preparados no método.

Para a degradação da vinhaça utilizando o processo combinado  $H_2O_2/UV$ , foi necessário à montagem de um reator formado por um tubo de aço inoxidável de 2,5 polegadas de diâmetro (aproximadamente 63 cm) e 40 cm de comprimento com uma lâmpada germicida (11 W,  $\lambda_{max} = 254$  nm e 1,5 cm de diâmetro) revestida por um cilindro de quartzo (diâmetro de 2,5 cm e 30 cm de comprimento), o qual foi inserido concentricamente no tubo de aço inoxidável. O volume útil do reator era de 731 mL (Figura 1).

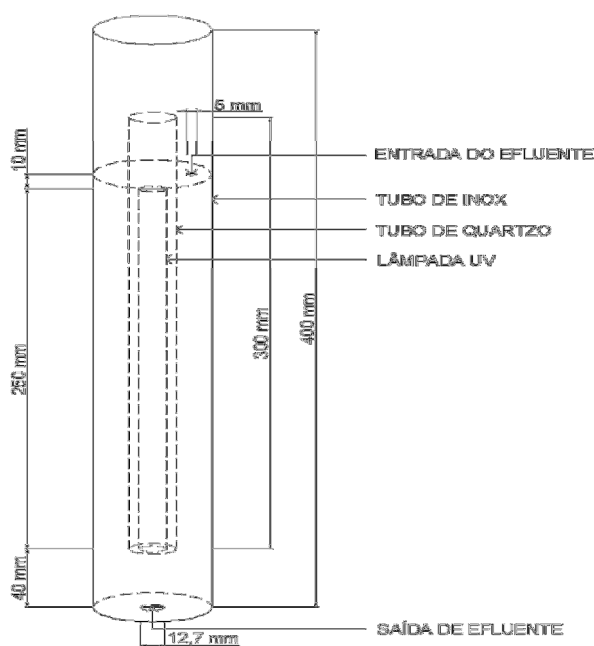
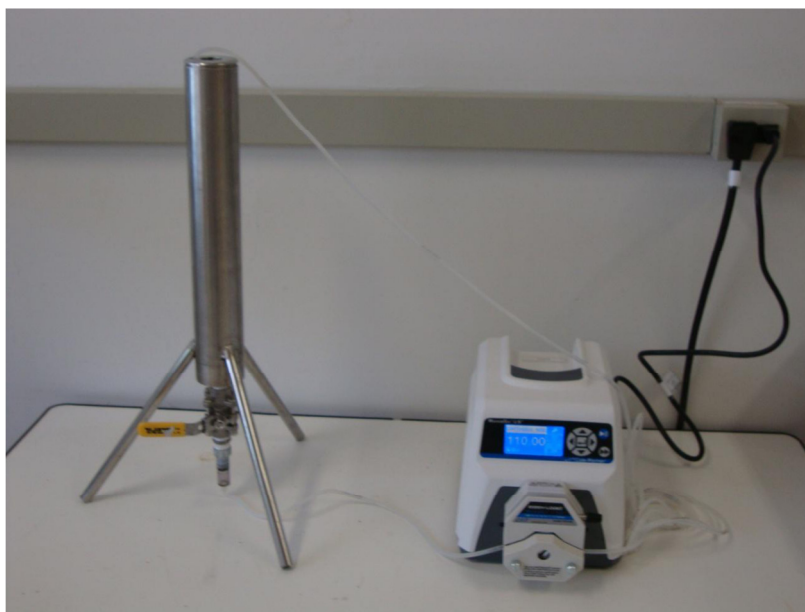


Figura 1 – Esquema ilustrativo do reator utilizado

As amostras foram submetidas a fluxo contínuo durante todo o período de ensaio através de uma bomba propulsora da marca Masterflex® L/S® modelo 07523-80 e de uma mangueira de silicone L/S® 14, cuja vazão adotada foi de 25 mL.min<sup>-1</sup>.

A saída do efluente do reator foi controlada por uma válvula de registro, onde foi utilizado na interligação com a mangueira de silicone da bomba propulsora um adaptador de mangueira de ½ polegada para torneiras, um pedaço de mangueira de ½ polegada de diâmetro e uma seringa médica (Figura 2).



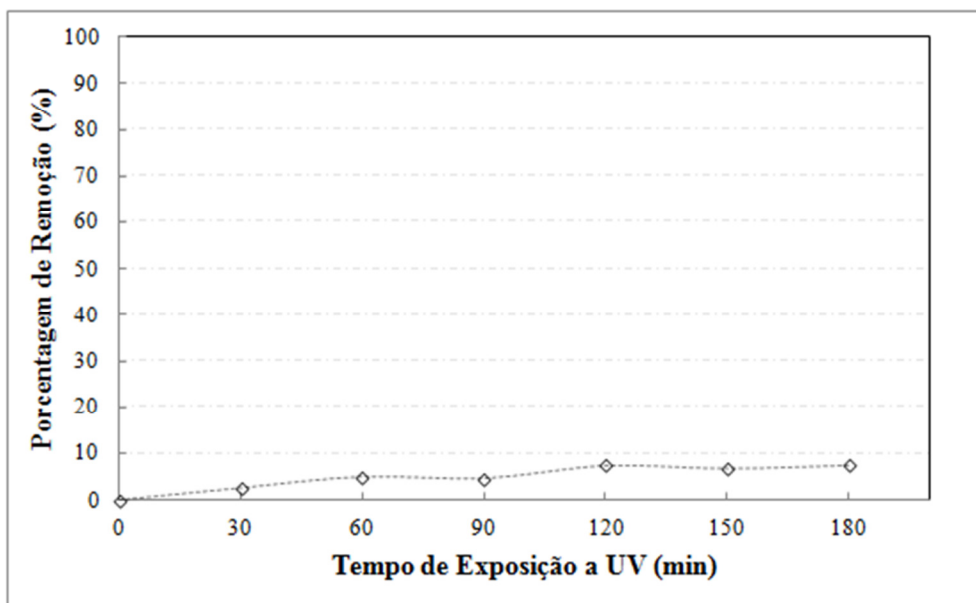
**Figura 2 – Reator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV acoplado à bomba propulsora**

As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a variação do tempo exposição à luz UV foram baseadas nos trabalhos de Beltrán *et al.* (1997) e Shu *et al.*, (2005). Assim, as concentrações de peróxido de hidrogênio testadas foram de 0; 2,76; 5,51; 10,97; 16,37; 21,72 e 27,02 g.L<sup>-1</sup> e os tempos de exposição à luz UV foram de 0; 30; 60; 90; 120 e 180 minutos. Nos tempos mencionados, alíquotas eram retiradas e analisadas em termos de eficiência de remoção de DQO. Foram utilizadas baixas concentrações de peróxido de hidrogênio até concentrações que atingiram, no máximo, em torno de 2,5% de volume de reagente em relação ao volume total do sistema. Este procedimento foi adotado visando minimizar o custo operacional e a perturbação do sistema.

Antes de cada ensaio foram determinados os valores de DQO da vinhaça bruta, de modo que foram encontrados valores entre 23.800 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> e 33.360 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, o que confirma o elevado nível de DQO do efluente.

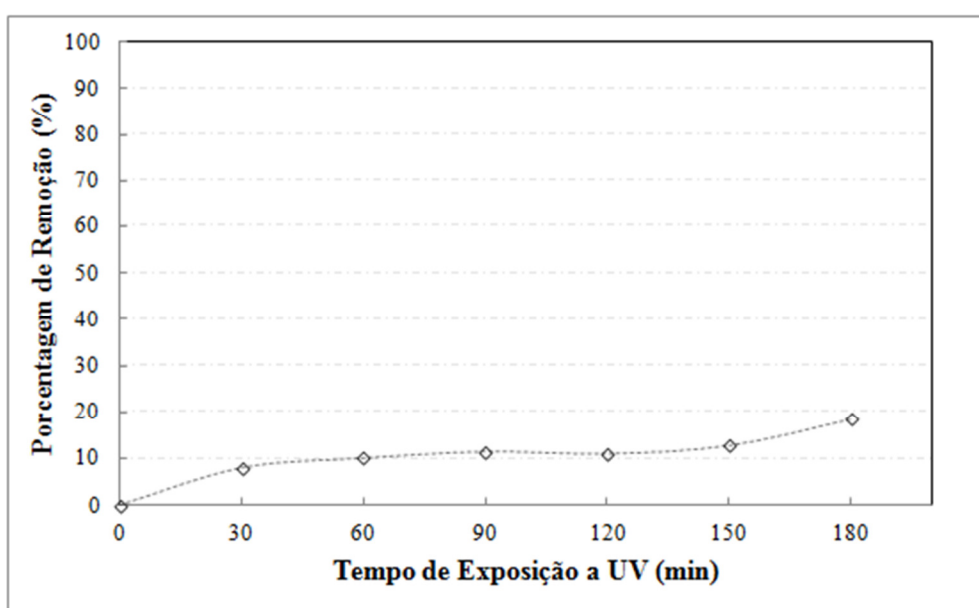
Os ensaios foram realizados em réplica e seus resultados foram lidos em duplicata, de modo que através do *software* Bioestat 5.0 se utilizou para a análise estatística o método Kruskal-Wallis com o teste de Dunn, por meio da mediana e do desvio interquartil. Trabalhou-se com uma probabilidade de erro de 5% para avaliar a influência da remoção de DQO, variando-se as concentrações de peróxido de hidrogênio em relação a cada um dos tempos de exposição à radiação UV estudados, determinando-se, assim, a melhor condição do tratamento.

A Figura 3 apresenta os resultados de remoção de DQO na concentração de 2,76 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, onde se observa que as remoções foram praticamente constantes. A condição que obteve maior resultado de remoção de DQO, mesmo não havendo variação estatística significativa, foi a de 180 minutos de reação com remoção de aproximadamente 7,5%.



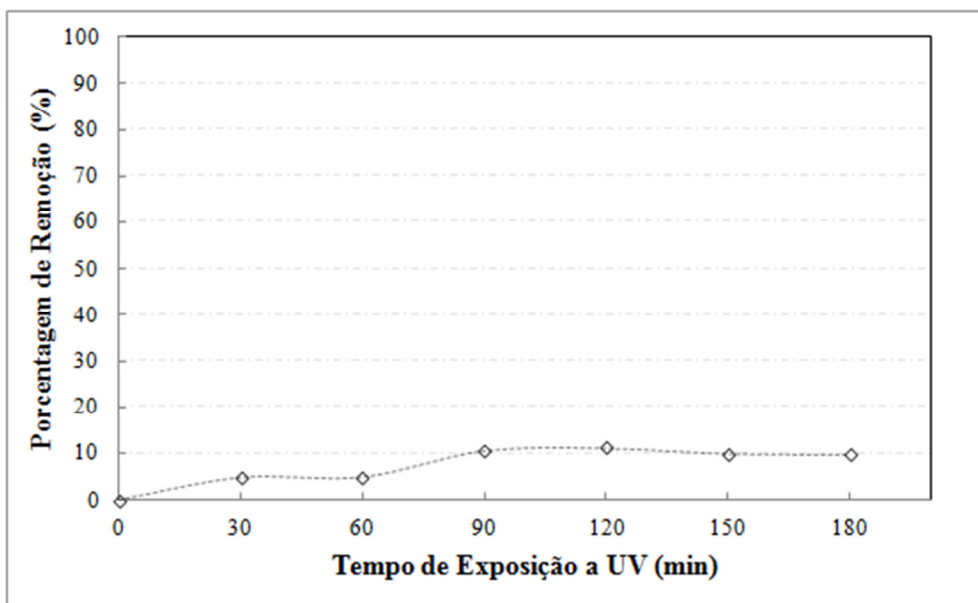
**Figura 3 – Remoções de DQO na concentração de 2,76 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

De acordo com a Figura 4, na concentração de 5,51 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> os resultados apresentaram um leve aumento ao longo do tempo de exposição à UV, de modo que o melhor resultado para este ensaio, sem variação estatística significativa, foi obtido no tempo de 180 minutos com aproximadamente 18% de remoção de DQO.



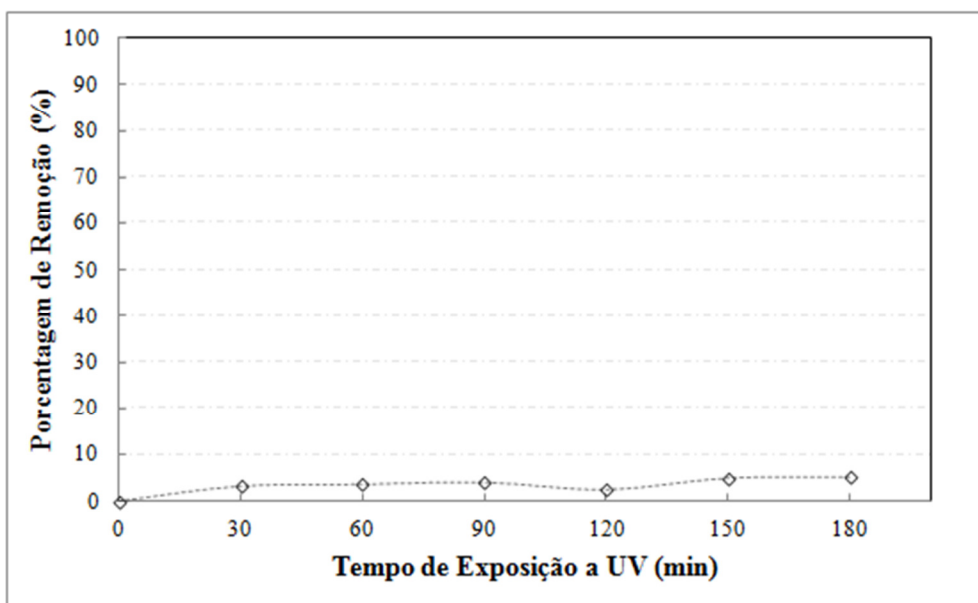
**Figura 4 – Remoções de DQO na concentração de 5,51 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os resultados obtidos na concentração de 10,96 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 5) foram progressivos até 90 minutos de exposição à radiação UV e, após, se mantiveram praticamente constantes. O melhor resultado, também sem variação estatística significativa, ocorreu no tempo de 120 minutos, aproximadamente 11%.



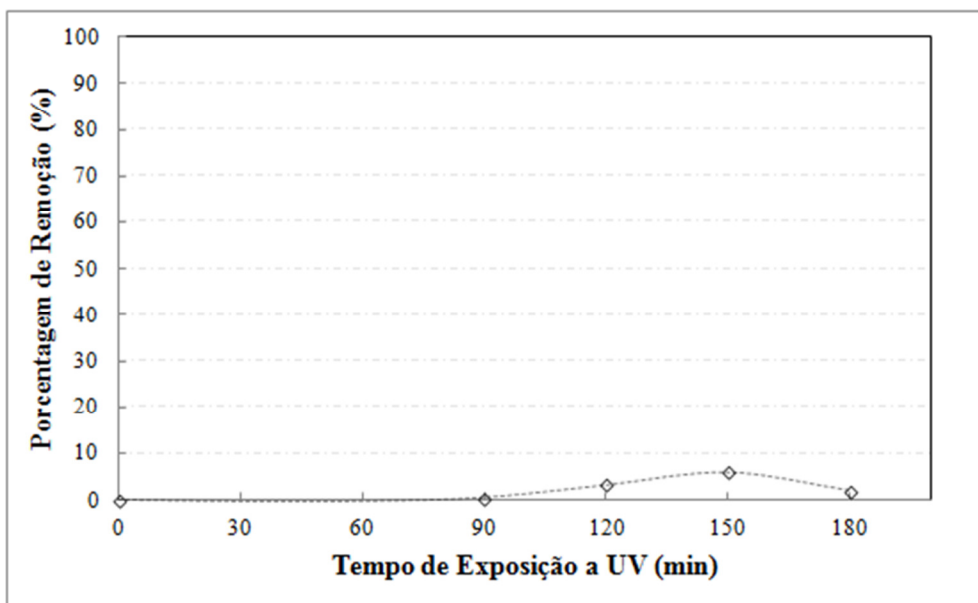
**Figura 5 – Remoções de DQO na concentração de 10,96 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

De acordo com a Figura 6, na concentração de 16,37 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> os resultados foram praticamente constantes ao longo do tempo de exposição à UV. Todos os resultados indicaram baixas eficiências de remoção de DQO, em torno de 5%.



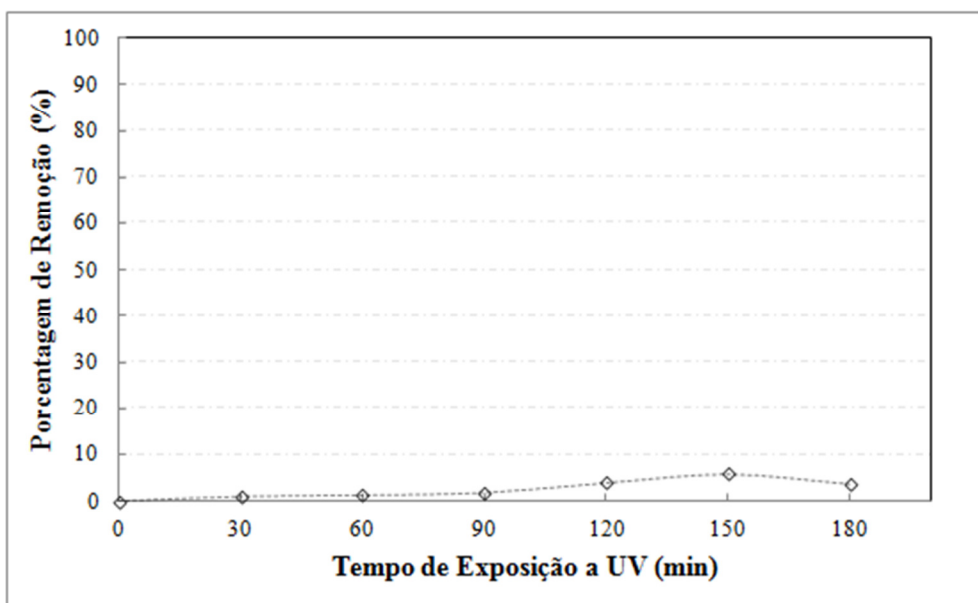
**Figura 6 – Remoções de DQO na concentração de 16,37 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A Figura 7 apresenta os resultados do ensaio na concentração de 21,72 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A remoção de DQO foi praticamente nula, com um leve aumento na eficiência de remoção após 90 minutos e uma queda nos valores após 150 minutos. Os resultados de remoção situaram-se em torno de 6% de eficiência de remoção.



**Figura 7 – Remoções de DQO na concentração de 21,72 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Os resultados obtidos na concentração de 27,02 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Figura 8, indicaram também uma eficiência de remoção de DQO praticamente nula, em torno de 6%, constatando-se que aplicações superiores a 16,37 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não favoreceram a remoção de DQO da vinhaça.



**Figura 8 – Remoções de DQO na concentração de 27,02 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Através da análise estatística foi constatado que a concentração de 5,51 g.L<sup>-1</sup> apresentou diferença estatística significativa em relação as demais concentrações de peróxido de hidrogênio para todos os tempos de exposição à UV estudadas. Assim, pode-se dizer que esta foi a condição mais indicada para o tratamento da vinhaça por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Os resultados de remoção de DQO obtidos neste trabalho foram próximos aos resultados obtidos por Beltrán *et al.* (1997) e Shu *et al.* (2005). A alta concentração de matéria orgânica do efluente bruto, bem como da grande concentração de sólidos dissolvidos e suspensos podem ter inibido o tratamento por causa do espalhamento da luz UV, o que evidencia a necessidade de um pré-tratamento deste efluente.

De acordo com Kang *et al.* (1999), a melhor faixa de atuação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remoção da DQO situa-se entre os valores de pH de 2,5 e 4,5, onde acima desses valores o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sofre decomposição perdendo sua ação. Desse modo, o tratamento por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV pode ter apresentado baixas eficiências de remoção de DQO, uma vez que o processo foi estudado no pH do efluente bruto ( $\approx 5,0$ ).

### 3. CONCLUSÃO

O melhor resultado de remoção da demanda química de oxigênio da vinhaça ocorreu no ensaio com 5,51 g.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após o tempo de 180 minutos de exposição à UV, obtendo-se aproximadamente 18% de remoção.

O tratamento da vinhaça não obteve resultados tão eficientes, possivelmente, devido ao pH bruto do efluente, podendo ser sugerido uma acidificação prévia do efluente.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington D.C., 20th ed, 1998.

BARBOSA, I. M. **Degradação de Abamectina por Processos Oxidativos Avançados**. 2008. 55 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLZ, M. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, London, v. 31, n. 10, p. 2405-2414, 1997.

CRUZ, J. I.; Portugal, R. S.; Lucendo, M. C. H., *et al.* Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p. 481-492, 2008.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Alternative Disinfectants and Oxidants: Guidance Manual**. EPA, 1999.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. **Agropecuária**, Guaíba, p. 203, 2000.

GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Benefícios da utilização de vinhaça em terras de plantio de cana-de-açúcar. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Bauru, Periódico Semestral, n. 15, p. 1-5, 2009.

IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: dados referentes ao confronto das Safras de 2011/2012. Brasília, 2012.

KANG, Y. W.; CHO, M.; HWANG, K. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, London, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.



MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; HSIEH, W. P. Remedy of dye manufacturing process effluent by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Hazardous Materials**, New York, v. 128, p. 60-66, 2005.

SILVA, C. A.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater, **Chemosphere**, Los Angeles, v. 55, n. 1, p. 19-26, 2004.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 108-114, 2007.

TEIXEIRA C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas: LQA/IQ/UNICAMP, v. 3, p. 83, 2004.

VLYSSIDES, A.G.; ISRAILIDES, C.J.; LOIZIDOU, M. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. **Water Sciency Technology**, London, v. 36, n. 2-3, p. 271-278, 1997.