



EDIÇÃO 2022 – RESUMO EXPANDIDO

EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE VINHAÇA BIODIGERIDA EM REATORES ANAERÓBIOS HORIZONTAIS DE LEITO FIXO (RAHLF) SUBMETIDA AO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO FENTON

EFFECT OF BIODIGERATED VINASSE RECIRCULATION IN FIXED BED ANAEROBIC HORIZONTAL REACTORS (RAHLF) SUBMITTED TO THE FENTON ADVANCED OXIDATIVE PROCESS

Jorge Otavio Silva Nunes^I
 Roberto Alves de Oliveira^{II}
 Rose Maria Duda^{III}

RESUMO

Durante a produção de etanol de cana-de-açúcar é gerado como subproduto, a vinhaça, que pode trazer danos quando aplicada no solo de maneira inconsequente. Para o tratamento da vinhaça se destaca como uma boa opção, pois além de melhorar a qualidade do efluente agroindustrial ainda tem a produção de biogás. A recirculação da vinhaça biodigerida é utilizada para diluição da vinhaça bruta e aproveitamento da alcalinidade. Porém a recirculação do efluente em reatores anaeróbios tratando vinhaça por longos períodos pode acarretar acúmulo de material recalcitrante e a diminuição da produção de metano. O objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar utilizando quatro reatores RAHLF, em série. Foram aplicadas cargas orgânicas volumétricas (COV) no R1 de 14 e 20 g DQO_{total} (L d)⁻¹, utilizando a recirculação do efluente com e sem a aplicação da reação de Fenton, respectivamente. Para o sistema composto pelos quatro RAHLF foram observados valores médios de remoção de demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de 32, 58 e 52% e produção volumétrica de metano (PVM) de 0,53; 0,43 e 0,50 L CH₄ (L d)⁻¹, nas Fases I, II e III, respectivamente. A aplicação do processo Fenton no efluente recirculado nas Fases II e III, melhorou a eficiência de remoção de DQO_{total} do sistema comparados à fase I.

Palavras-chave: Biogás. Digestão anaeróbia. Metano. Processos oxidativos avançados. Vinhoto.

ABSTRACT

During the production of ethanol from sugarcane, vinasse is generated as a by-product, which can cause damage when applied to the soil inconsequentially. For the treatment of vinasse stands out as a good option, because in addition to improving the quality of this agro-industrial effluent, it still has the production of biogas. The recirculation of biodigested vinasse is used to dilute the raw vinasse and make use of the alkalinity. However, the

^I Doutorando em Microbiologia Agropecuária pela UNESP - Jaboticabal. Discente da Unesp de Jaboticabal. E-mail: jorge.nunes@unesp.br

^{II} Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP. Docente da Unesp de Jaboticabal. Agrônomo. E-mail: oliveira@fcav.unesp.br

^{III} Doutora em Microbiologia Agropecuária pela UNESP – Jaboticabal. Docente da FATEC de Jaboticabal. Eng. Química. E-mail: roseduda@fatecjaboticabal.edu.br



EDIÇÃO 2022 – RESUMO EXPANDIDO

recirculation of effluent in anaerobic reactors treating vinasse for long periods can lead to accumulation of recalcitrant material and a decrease in methane production. The objective of this work was to evaluate the treatment of sugarcane vinasse using four RAHLF reactors, in series. organic load rate (OLR) were applied to R1 of 14 and 20 g COD_{total} (L d)⁻¹, using effluent recirculation with and without the application of Fenton reaction, respectively. For the system composed of the four RAHLF, mean values of removal of chemical demand for total oxygen (COD_{total}) of 32, 58 and 52% and volumetric production of methane (VMP) of 0.53 were observed; 0.43 and 0.50 L CH₄ (L d)⁻¹, in Phases I, II and III, respectively. The application of the Fenton process in the recirculated effluent in Phases II and III, improved the efficiency of removal of total COD from the system compared to phase I.

Keywords: Biogas. Anaerobic digestion. Methane. Processes advanced oxidative. Vinasse.

Área: Biocombustíveis e Química

Data de submissão: 18/08/2022.

Data de aprovação: 17/10/2022.

DOI:

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com aproximadamente 32,5 bilhões de litros de etanol na safra de 2020/2021, e o Estado de São Paulo foi responsável pela produção de 14,4 bilhões de litros de etanol, (UNICA, 2021), o que equivale aproximadamente 50% da produção nacional. Durante o processo de fabricação do etanol é gerado, como subproduto, a vinhaça ou vinhoto, na ordem de 10 a 14 L de vinhaça, para cada litro de etanol produzido (ORTEGÓN *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbia é reconhecida como uma alternativa interessante para o tratamento da vinhaça e obtenção de energia. A utilização da vinhaça na digestão anaeróbia é interessante, em virtude da produção de biogás, que contém principalmente metano, que pode ser utilizado na produção de energia elétrica ou térmica.

Porém, apesar da redução da DQO, a vinhaça biodigerida ainda possui compostos recalcitrantes e que são inibitórios para as atividades biológicas, em virtude da recirculação da vinhaça biodigerida para o aproveitamento da alcalinidade e diluição da vinhaça bruta.

Uma alternativa seria a aplicação dos processos oxidativos avançados (PAO), como o processo Fenton. A reação de Fenton baseia-se na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido e na presença do catalisador ferro (II), formando-se radicais HO· e íons OH⁻, não sendo necessário operar a pressões e temperaturas elevadas e utilizar equipamentos sofisticados (GUERREIRO *et al.*, 2016).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar utilizando quatro reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) (R1, R2, R3 e R4), em série. Foram aplicadas cargas orgânicas volumétricas (COV) no R1 de 14 e 20 g DQO_{total} (L d)⁻¹, utilizando a recirculação do efluente com e sem a aplicação da reação de Fenton, respectivamente, para avaliar a estabilidade do sistema anaeróbio e a produção de metano.



EDIÇÃO 2022 – RESUMO EXPANDIDO

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A vinhaça é considerada efluente complexo dentro do mesmo processo de produção, variando ao longo do tempo de operação e sua composição depende das características do solo, variedade da cana e o período da safra da colheita. (ARIMI *et al.*, 2014; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

O processo Fenton é considerado o POA mais popular para o tratamento de águas residuárias, e para realizá-lo utiliza-se o peróxido de hidrogênio e o Fe^{2+} (LIN *et al.*, 2022). Os POAs são conhecidos por serem capazes de oxidar substratos orgânicos de alta complexidade (ROMERO *et al.*, 2016), e, também, compostos inorgânicos, ou substratos (PILLI *et al.*, 2015).

A integração da digestão anaeróbia com o processo fenton pode aumentar a biodegradabilidade da vinhaça previamente biodigerida, auxiliando desta forma, a degradação dos compostos recalcitrantes, a estabilização da matéria orgânica e consequentemente, maior produção de metano (GUERREIRO *et al.*, 2016).

3 METODOLOGIA DA PESQUISA

O sistema de tratamento foi constituído por quatro reatores RAHLF, em série, com volumes de 149, 149, 96 e 45 L, para os reatores R1, R2, R3 e R4, respectivamente. O experimento foi conduzido sem controle de temperatura com 228 dias de operação, divididas em três fases (I, II e III).

O afluente durante a fase I foi preparado utilizando o efluente do R4 para diluir a vinhaça e aproveitar a alcalinidade gerada pelo sistema. Para a fase II, o efluente do R4 foi submetido ao processo Fenton, e todo o conteúdo da reação foi recirculado. Na fase III, o efluente do R4 também foi submetido ao processo Fenton, no entanto o lodo resultante da reação Fenton foi separado e não foi recirculado nos reatores.

Os tempos de detenções hidráulicos aplicados nos reatores foram de 30, 30, 19 e 9 horas no R1, R2, R3 e R4, respectivamente. A taxa de recirculação do efluente do R4 aumentada gradualmente até 50%.

O processo Fenton foi aplicado com as seguintes relações estequiométricas $[\text{DQO}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1:5,5$ (m/m) e $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 5:1$, com tempo de reação de 30 minutos, pH 3,0 e 25% da concentração estequiométrica de Fe ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e H_2O_2 . Após o tempo de reação, o pH foi elevado para valores próximos de 9,0 com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para encerrar a reação Fenton.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios de $\text{DQO}_{\text{total}}$ no afluente foram de 24211, 19061 e 17606 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ durante o experimento. Os valores médios de carga orgânica volumétrica (COV) aplicadas ao R1 foram de 19,68, 15,50 e 14,31 $\text{g DQO}_{\text{total}} (\text{L d})^{-1}$, nas fases I, II e III, com eficiências médias de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ de 17, 18, 11, 7 e 32%, de 36, 20, 21, 19 e 58% e de 28, 27, 26, 21 e 52% no R1, R2, R3, R4 e R1+R2+R3+R4, nas fases I, II e III, respectivamente. O processo Fenton contribuiu com o aumento da eficiência de remoção de $\text{DQO}_{\text{total}}$ no sistema de 32% na fase I, para 58 e 52%, nas fases II e III, respectivamente.



EDIÇÃO 2022 – RESUMO EXPANDIDO

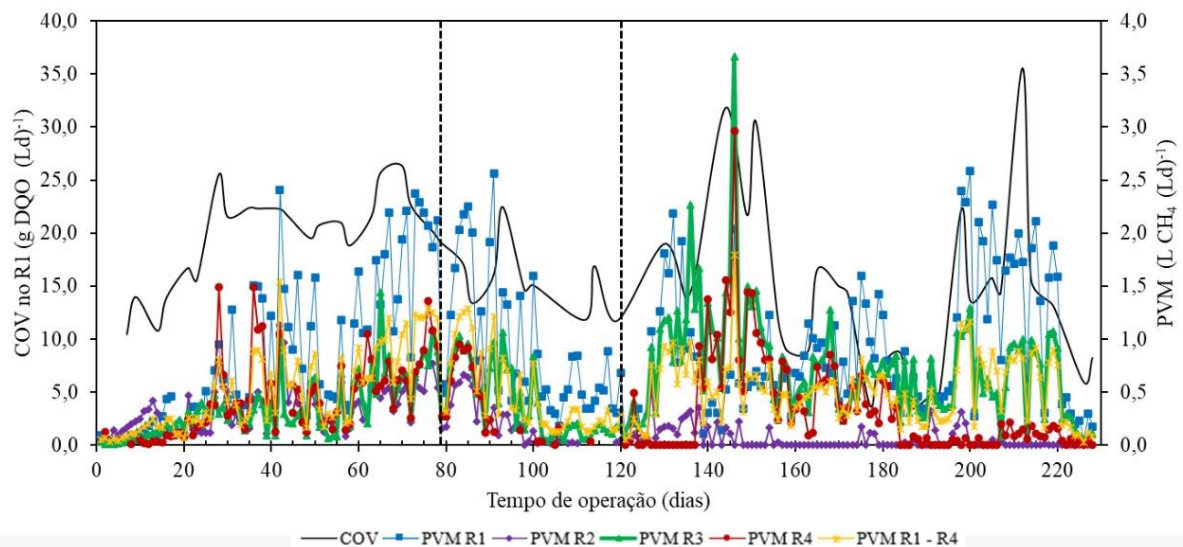
A alcalinidade parcial aumentou do afluente para os efluentes dos reatores RAHLF com valores médios de 2683, 3821, 5406, 5787 e 5954 nos reatores R1, R2, R3 e R4, na fase I. Na fase II os valores médios foram de 3182, 5597, 6291, 6440 e 6514 nos reatores R1, R2, R3 e R4. Já para a fase III, os valores médios foram de 1590, 2520, 3473, 3970 e 4095 nos reatores R1, R2, R3 e R4.

Os valores médios de ácidos voláteis totais foram de 5288, 4585, 3367, 3093 e 2974 nos reatores R1, R2, R3 e R4, na fase I. Na fase II os valores médios foram de 3795, 2017, 1267, 1130 e 1042 nos reatores R1, R2, R3 e R4. Para a fase III, os valores médios foram de 3843, 3057, 2044, 1485 e 1255 nos reatores R1, R2, R3 e R4. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o processo Fenton contribui positivamente para a diminuição dos ácidos voláteis totais e na melhoria da estabilidade do sistema.

A produção volumétrica de metano (PVM) aumentou com o aumento da COV, com valores médios de 0,89, 0,35, 0,37 e 0,46 L CH₄ (L d)⁻¹ nos reatores R1, R2, R3 e R4 na fase I. Na fase II os valores médios foram de 0,87, 0,19, 0,35 e 0,34 L CH₄ (L d)⁻¹ nos reatores R1, R2, R3 e R4. Na fase III os valores médios foram de 0,88, 0,05, 0,70 e 0,31 L CH₄ (L d)⁻¹ nos reatores R1, R2, R3 e R4.

Para o sistema composto pelos quatro reatores RAHLF – R1, R2, R3 e R4 foram observados valores de PVM de 0,53; 0,43 e 0,50 L CH₄ (L d)⁻¹, nas fases I, II e III, respectivamente. Mesmo com os menores valores de COV aplicadas ao R1, nas Fases II e III, com a utilização do processo Fenton, foi possível obter valores similares de PVM obtidas na Fase I, com COV média de 19,68 g DQO_{total} (L d)⁻¹. MADALENO *et al.*, (2020) utilizando vinhaça suplementada com torta de filtro em reatores UASB, obtiveram valores inferiores de PVM, de 0,42 L CH₄ (L d)⁻¹ com COV semelhantes aos apresentados neste trabalho.

Figura 1 - Produção volumétrica de metano (PVM) versus a carga orgânica volumétrica (COV) aplicada no R1, obtidas no sistema RAHLF



Fonte: elaborado pelos autores (2022)



EDIÇÃO 2022 – RESUMO EXPANDIDO

5 CONCLUSÃO

A aplicação da reação de Fenton no efluente recirculado nas fases II e III permitiu o aumento da remoção de DQO e decréscimo na concentração dos ácidos voláteis totais, além de contribuir para a melhoria da estabilidade do sistema RAHLF, sendo possível obter produções volumétricas de metano de até $0,53 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$ com concentrações de metano de até 70%.

REFERÊNCIAS

- ARIMI, Milton M.; ZHANG, Yongjun; GÖTZ, Gesine; KIRIAMITI, Kirimi; GEISSEN, Sven Uwe. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. **International Biodeterioration and Biodegradation**, vol. 87, p. 34–43, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.11.002>.
- GUERREIRO, Lígia F.; RODRIGUES, Carmen S.D.; DUDA, Rose M.; DE OLIVEIRA, Roberto A.; BOAVENTURA, Rui A.R.; MADEIRA, Luis M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, vol. 181, p. 237–248, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.027>.
- MADALENO, Leonardo Lucas; BARROS, Valciney Gomes de; KESSERLING, Mayara Aparecida; TEIXEIRA, Josiene Rocha; DUDA, Rose Maria; OLIVEIRA, Roberto Alves de. The recycling of biodigested vinasse in an upflow anaerobic sludge blanket reactor is a feasible approach for the conservation of freshwater in the biofuel ethanol industry. **Journal of Cleaner Production**, vol. 262, p. 121196, 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.121196. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121196>.
- MORAES, Bruna S.; ZAIAT, Marcelo; BONOMI, Antonio. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 44, p. 888–903, 2015. DOI 10.1016/j.rser.2015.01.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.023>.
- ORTEGÓN, Gloria Páez; ARBOLEDA, Fernando Muñoz; CANDELA, Lucila; TAMOH, Karim; VALDES-ABELLAN, Javier. Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). **Science of the Total Environment**, vol. 539, p. 410–419, 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.08.153. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.153>.