



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MATO GROSSO DO SUL

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA E BIOQUÍMICA DA VINHAÇA UM
ESTUDO DE CASO NA USINA ELDORADO –BIOENERGIA - ETH, NO
MUNICÍPIO DE RIO BRILHANTE, MS.**

DOURADOS - MS

2010

REINILDA MARIA ESTEVAM THOMAZINI

**ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA E BIOQUÍMICA DA VINHAÇA UM
ESTUDO DE CASO NA USINA ELDORADO –BIOENERGIA - ETH, NO
MUNICÍPIO DE RIO BRILHANTE, MS.**

Projeto de Conclusão de Curso (TCC),
Acadêmica: Reinilda Maria Estevam
Thomazini apresentado como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Licenciada em Química pela
Universidade Estadual de Mato Grosso
do Sul, sob a orientação da Prof^a. Dr^a.
Margareth Batistote.

DOURADOS - MS

2010

“De tudo ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, de que temos que continuar, e podemos ser interrompidos a qualquer momento. Fazer da interrupção um novo caminho, da queda um passo de dança, do sonho uma ponte e da procura, um encontro.”

Fernando Sabino

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado força para conseguir chegar até aqui.

Aos meus pais: Antônio Benedito Thomazini e Regina Estevam Thomazini, que sempre me motivaram a lutar pelos meus objetivos, por tudo que me ensinaram. A minha irmã pelo companheirismo e apoio.

Aos meus tios Maria Aparecida Thomazini e Cleber Thomazini, pelo exemplo de luta e vitória.

Ao meu amor, Fabio Henrique Souza, obrigada por você existir em minha vida.

A Professora Dr^a. Margareth Batistote, pela dedicação, ensinamentos e orientação durante a realização deste trabalho.

A Professora Dr^a. Emília Maria Silva pelo empréstimo de seus materiais e laboratório.

Ao professor M.Sc. Franksteffen Maia por ter feito o desenho do sistema de refluxo utilizado nas análises.

A Usina Eldourado ETH Bioenergia, por fornecer as amostras de vinhaça, utilizadas nesses estudos.

Aos meus amigos do CpBIO e de sala de aula: Daiane, Gustavo, Carlise, Vanessa, Alfredo, Ederson, Elbio, Keila, Carlos, Isaac, Addressa, Fabiano e Erik pela amizade e apoio.

Aos professores Dr^a. Claudia Andréia Lima Cardoso, Dr. Jonas da Silva Mota; Dr^a. Marcelina Ovelar Solaliendres, Dr^a. Margareth Batistote, M.Sc. Franksteffen Maia, Dr^a Jandira Simoteti, Dr^a Carolina Fresh, Dr. Alex Jeller e Dr^a Roberta Coelho pelo conhecimento compartilhado em sala de aula e em laboratório.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| LISTA DE TABELAS..... | VI |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... | VII |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | VIII |
| RESUMO..... | IX |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 11 |
| 2.1- Histórico da vinhaça..... | 11 |
| 2.1.1- Destino da vinhaça..... | 12 |
| 2.1.2 – Eliminação..... | 13 |
| 2.1.3 – Concentração..... | 14 |
| 2.1.4 – Fermentação..... | 15 |
| 3. OBJETIVO..... | 16 |
| 4. METODOLOGIA..... | 17 |
| 4.1- Coleta das amostras de vinhaça..... | 17 |
| 4.2 – Determinação Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)..... | 18 |
| 4.2.1 – Preparo da água de diluição..... | 18 |
| 4.2.2 – Preparo da amostra..... | 18 |
| 4.3 - Determinação Demanda Química de Oxigênio (DQO)..... | 22 |
| 4.3.1 – Preparo da amostra..... | 22 |
| 4.3.2 – Padronização da solução de sulfato ferros amoniacal..... | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| 5.1. Análises da Demanda Bioquímica de oxigênio – DBO..... | 24 |
| 5.2. Análises da Demanda química de oxigênio – DQO..... | 25 |
| 5.3. Análise Comparativa da Demanda química de oxigênio – DQO e da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO da vinhaça “in natura”..... | 27 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 29 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 30 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 01: Volumes de amostras adicionadas nos frascos de DBO..... | 19 |
| Tabela 02: Diluições que apresentaram melhor resultado..... | 20 |
| Tabela 03: Resultados das análises da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO da vinhaça “in natura” utilizada nas análises..... | 25 |
| Tabela 04: Resultados das análises da Demanda Química de Oxigênio – DQO da vinhaça “in natura” utilizada nas análises..... | 26 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 01: Caminhão-tanque para a distribuição de vinhaça..... | 11 |
| Figura 02: Canhão hidráulico..... | 12 |
| Figura 03: Destino da vinhaça gerada da agroindústria canavieira..... | 13 |
| Figura 04: Foto da Usina Eldourado Bioenergia – ETH, localizada no município de Rio Brilhante no Estado de Mato Grosso do Sul..... | 17 |
| Figura 05: Análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio da vinhaça. Após a adição de sulfato de manganês e solução de azida sódica..... | 21 |
| Figura 06: Análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio da vinhaça. Após a adição de ácido sulfúrico..... | 21 |
| Figura 07: Análise de Demanda Química de Oxigênio da vinhaça. Após conectar o balão com a amostra e o branco no sistema de refluxo..... | 23 |
| Figura 08: Análise de Demanda Química de Oxigênio da vinhaça. Ponto de viragem após a titulação..... | 24 |
| Figura 09: Comparação dos resultados obtidos nas análises da Demanda Química de Oxigênio – DQO e da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO da vinhaça “in natura” utilizada no presente estudo..... | 28 |

LISTA DE ABREVIATURAS

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

$MgSO_4$ - Sulfato de magnésio

$CaCl_2$ - Cloreto de cálcio

$FeCl_3$ - Cloreto férrico

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

$Na_2S_2O_3$ - Tiosulfato de sódio

$MnSO_4$ - Sulfato de manganês

H_2SO_4 - Ácido sulfúrico

L – Litro

mL – Mililitros

M – Molar

$HgSO_4$ - Sulfato de mercúrio

$K_2Cr_2O_7$ - Dicromato de potássio

$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ - Sulfato ferroso amoniacal

ETH - Usina Eldorado Bioenergia

pH – Potencial hidrogeniônico

mg O_2/L – Miligrama por litro de oxigênio

RESUMO

A vinhaça, vinhoto, restila 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. Em termos minerais apresenta quantidade apreciável de potássio e médios de cálcio e magnésio. Ainda, dos efluentes produzidos pelas destilarias de álcool, a vinhaça é a que possui a maior carga poluidora, e isto é por causa do alto índice de DBO que é cerca de 20000 mg/L e DQO 27000 mg/L. O objetivo deste trabalho foi realizar análises da demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) do subproduto vinhaça. Os experimentos foram feitos no laboratório do centro de pesquisa em biodiversidade – CpBio da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul e as amostras foram fornecidas pela usina Eldorado –Bioenergia - ETH, no município de Rio Brilhante, MS. Foram analisadas cinco amostras mensalmente visando monitorar as concentrações de DBO e DQO na vinhaça. Com exceção da primeira análise realizada no mês de maio, houve aumento gradativo das concentrações de DBO e DQO nas amostras e por este motivo conclui-se que são necessárias análises da vinhaça antes de ser irrigada nos canaviais

Palavras-Chave: vinhaça, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio.

1. INTRODUÇÃO

A cana de açúcar é transformada em um produto muito importante no contexto da economia nacional que tem como produto principal o etanol e o subproduto vinhaça, objeto do estudo em questão.

Geralmente, a vinhaça é usada para adubação e irrigação por um processo conhecido como fertirrigação, o maior problema da indústria canavieira com relação à vinhaça é a grande quantidade gerada em torno de 10 a 15 litros para cada litro de álcool produzido, e é por causa de suas características de baixo potencial hidrogeniônico (pH), concentrações variáveis de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) que a vinhaça se encontra entre os resíduos de maior potencial poluidor (GRANATO & SILVA, 2002).

De acordo com seus estudos Siqueira (2008) relata que é importante a preparação prévia e adequada do subproduto vinhaça antes do seu descarte ao solo, para minimizar efeitos prejudiciais que comprometam a qualidade da cana, salinização do solo e a possível poluição do lençol freático.

A partir do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as taxas de DBO e DQO, decorrentes da vinhaça “in natura” utilizada para irrigar os canaviais por meio da fertirrigação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Histórico da Vinhaça

Atualmente, a indústria da cana no Brasil aplica largamente a vinhaça na lavoura para adubação e irrigação, processo conhecido como fertirrigação. Existem diversas técnicas de aplicação da vinhaça, podendo ser agrupados em modalidades como, caminhões tanque (figura 01) e a aspersão com canhão hidráulico acionado por moto bomba (figura 02). Uma das formas para propiciar a aspersão é a abertura de tanques e canais a céu aberto em pontos estratégicos na lavoura de cana de açúcar. Os tanques servem como reservatórios para a vinhaça e os canais são projetados de forma a se minimizar o gasto energético durante o bombeamento até os pontos de aplicação (RAFALDINI, et al, 2006).



Figura 01: Caminhão-tanque para a distribuição de vinhaça

Dos resíduos da fabricação do álcool, a vinhaça é, sem dúvida, o mais importante, não só em termos do volume gerado, mas, também, pelo seu enorme potencial poluidor. O problema da sua disposição remonta desde os primórdios da fabricação do álcool no Brasil e tem sido um assunto de discussão, na literatura são listados inúmeros episódios de disputas envolvendo usineiros e a população, por motivos de despejos de vinhaça nos cursos d'água, com graves problemas de poluição local (VIANA, 2007).

PINTO (1999) relata que em 1984 entre as barragens de Sobradinho e Moxotó aconteceu o maior desastre ecológico no Rio São Francisco: a morte de 300 toneladas de peixes causadas pelo rompimento de um tanque de contenção de vinhaça e o lançamento de 45 mil m³ deste resíduo no Riacho Tourão, afluente do São Francisco. A empresa responsável, a Agrovale, tentou encobrir os vestígios de contaminação deixados pelo produto na caatinga, revolvendo a terra com tratores, e, com isso, remover as suspeitas que logo recaíram sobre ela. Este fato ganhou notoriedade por causa da revolta que causou à população ribeirinha, de uma região do agreste nordestino, dependente da pesca para sobreviver.



Figura 02: Canhão hidráulico

2.1.1. Destino da Vinhaça

A vinhaça passou a ser utilizada como fertilizante para adubação do solo de maneira cada vez mais intensa. Sua utilização in natura, através da fertirrigação em quantidades racionais, apresenta efeitos altamente positivos sobre a produtividade agrícola (elevação da produtividade por hectare e prolongamento do ciclo da cana) além de reduzir a poluição dos rios e mananciais. Assim, esse destino dado a vinhaça contribui positivamente na atividade produtiva e evita-se o despejo do resíduo em cursos d'água, mas por ser aplicada no solo em doses elevadas ainda existe a preocupação de

lixiviamento e assim uma possível contaminação do lençol freático (CORAZZA, 2006).

Em linhas gerais, pelos trabalhos publicados na literatura sobre a destinação da vinhaça (figura 03), observam-se os seguintes conjuntos de tratamentos possíveis: 1) cerca de 80% é a aplicação “in natura” na lavoura por meio da fertirrigação para utilização como fertilizante; 2) cerca de 40 % é destinada a fermentação ou digestão aeróbia para obtenção de concentrado de levedos e bactérias com alto teor protéico no processo aeróbio (PINTO, 1999).



Figura 03: Destino da vinhaça gerada da agroindústria canavieira

Fonte: PINTO, 1999.

2.1.2. Eliminação

Uma forma de diminuir a quantidade de vinhaça é reduzir seu teor de água, através do uso de refeedor no aquecimento do vinho na destilação, ao invés de vapor direto. O uso de vapor direto, apesar de mais simples, se dá em contato direto, o que permite a sua condensação dentro da coluna. O refeedor aumenta em 5% o uso de vapor indireto, mas reduz em 45% o volume da vinhaça. Existem outras medidas que contribuem para a redução do volume de vinhaça, como a separação da flegmassa (resíduo da segunda

coluna de destilação em diante), que tem um potencial poluidor significativamente menor; e a reciclagem da vinhaça de volta à fermentação, com o objetivo de diluir o mosto e melhorar o rendimento do processo (PINTO, 1999).

Outro caminho é adotar o processo de fermentação contínua com destilação integrada, cuja tecnologia ainda não se encontra plenamente desenvolvida. Neste caso, o mosto concentrado na dorna é diluído com vinhaça da primeira coluna de destilação; somente uma parte da vinhaça passa para a seção de esgotamento da coluna de destilação, resultando em vinhaça concentrada. A proporção vinhaça/álcool cai para cerca de 0,8 litro de vinhaça para cada litro de álcool produzido. Existiam, em 1990, quatro unidades industriais no Brasil operando com este sistema (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT, 1990).

2.1.3. Concentração

O uso da vinhaça concentrada na compostagem com torta de filtro e fuligem cria condições mais favoráveis para a implantação dessa tecnologia, essa solução pode apresentar uma relação custo-benefício interessante, além de dar uma destinação adequada aos resíduos industriais, o que é motivo de cobrança no setor sucroalcooleiro (JORNALCANA, 2008).

A usina Rio Pardo, localizada no município de Cerqueira César, SP, contará, a partir de agosto de 2009, com um evaporador de concentração de vinhaça que inicialmente vai trabalhar com vazão de entrada "in natura" de 100 m³/h para uma saída concentrada de aproximadamente 20 m³/h, o equipamento é o mesmo utilizado desde o ano passado pela Usina Cerradinho. O sistema já integra duas torres de resfriamento do condensado, que será usado em circuito fechado para o tratamento das leveduras e diluição do mosto. De acordo com o diretor da usina Rio Pardo, José Meyer, a decisão pela instalação do evaporador foi motivada pela condição agrícola da unidade, que possui áreas descontínuas e relativamente distantes. Com disso, a redução do volume de vinhaça, usada como biofertilizante, também vai garantir a queda do custo operacional. Além de permitir ganho de tempo e redução de gastos, a vinhaça concentrada aplicada como fertilizante nos canaviais reduz a

possibilidade de contaminação em regiões onde o lençol freático é próximo à superfície (JORNALCANA, 2009).

2.1.4. Fermentação

Além de ser usada como fertilizante, a outra opção que tem sido estudada é a fermentação aeróbica que utiliza a vinhaça como subproduto microbiano para a produção de proteína unicelular para ser empregada na complementação de rações animais. A vantagem de se produzir proteína por processo fermentativo está na velocidade de desenvolvimento da biomassa, superior à velocidade de obtenção de fontes convencionais de proteína, através dos ciclos agrícolas. Além disso, essa produção independe de condições climatológicas e a principal desvantagem reside nos investimentos e custos operacionais elevados, devido à necessidade de instalar um complicado sistema de controle de processo, além de manter as condições assépticas (PINTO, 1999).

O tratamento por via aeróbia consiste no uso de oxigênio contido no ar atmosférico ou dissolvido na água residuária pelos microorganismos contidos no meio para decomposição da matéria orgânica, já pela via anaeróbica o processo é mais lento e exige um meio ideal para que as bactérias convertam grande parte da matéria orgânica em biogás e mineral (MORAES, 2000).

3. OBJETIVO

- Fazer análises da demanda química e bioquímica de oxigênio – (DQO e DBO) do subproduto vinhaça da usina Eldorado –Bioenergia - ETH, localizada no município de Rio Brilhante, MS.

4. METODOLOGIA

4.1. Coleta das amostras de vinhaça

As amostras de vinhaça foram coletadas na usina Eldourado Bioenergia – ETH, localizada no município de Rio Brillhante no Estado de Mato Grosso do Sul, realizou-se cinco coletas durante a safra de 2010 durante os meses de Abril, Maio, Junho, Julho e Agosto, as amostras foram coletadas diretamente da dorna de destilação e armazenadas em frascos estéreis, sendo transportadas à baixa temperatura até o laboratório do centro de pesquisa em biodiversidade – CpBio para as respectivas análises.



Figura 04: foto da Usina Eldourado Bioenergia – ETH, localizada no município de Rio Brillhante no Estado de Mato Grosso do Sul.

Fonte: http://www.eth.com/index.cfm/4/pt/Sobre_a_ETH

4.2. Determinação Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

4.2.1. Preparo da água de diluição

Com o auxílio de uma proveta de 1,0 L adicionou-se 6,0 L água destilada em um galão de 20L, em seguida acrescentou-se os seguintes reagentes: 6,0mL tampão fosfato, 6,0mL solução sulfato de magnésio ($MgSO_4$), 6,0mL solução cloreto de cálcio($CaCl_2$) e 6,0mL da solução cloreto férrico($FeCl_3$). Manteve-se a água de diluição em aeração para a saturação de oxigênio em 20 °C por 30 minutos dentro da estufa de DBO.

4.2.2. Preparo da amostra

Nos frascos utilizados para as análises de DBO foram adicionados até a metade água de diluição. Em seguida a amostra foi diluída na proporção de (5:500) e acrescentada com o auxílio de uma pipeta de 10,0 mL os respectivos volumes de amostra nos frascos de análises como mostra a tabela 1, os frascos foram completados com a água de diluição e um frasco de cada diluição e o branco foram incubados em DBO a 20 °C por 5 dias, e os demais foram titulados. A metodologia utilizada para as análises da Demanda Química e Demanda Bioquímica foi segundo SILVA, 1978.

TABELA 01: volumes de amostras adicionadas nos frascos de DBO

| Frascos de DBO | | Amostra |
|----------------|-----------------------|-------------|
| Nº | Volume do frasco (mL) | Volume (mL) |
| 185 | 299,7 | 5 |
| 122 | 290,8 | 5 |
| 0,70 | 282,7 | 6 |
| 0,87 | 289,5 | 6 |
| 0,72 | 301,4 | 8 |
| 200 | 300,5 | 8 |
| 186 | 303,4 | 10 |
| 184 | 302,3 | 10 |
| 0,84 | 289,3 | 20 |
| 0,86 | 281,7 | 20 |
| 0,82 | 290,8 | 0 |
| 133 | 295,0 | 0 |
| 181 | 298,8 | 0 |

O sistema de titulação, composto por uma bureta de 10,0 mL que foi preenchida com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) na concentração de 0,025 M. Dos frascos a serem titulados descartou-se 4,0 mL da solução com auxílio de uma pipeta de 10,0 mL e adicionou-se em cada frasco 2,0 mL de sulfato de manganês (MnSO_4) e 2,0 mL de solução de azida sódica, e as amostras foram homogeneizadas por três inversões sucessivas. Em seguida deixou-se as amostras decantarem por 3 minutos como mostra a figura 05, e foram adicionados as amostras 2,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e os frascos foram agitados como mostra a figura 06. Com auxílio de uma proveta de 250 mL transferiu-se 200 mL de cada amostra para um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 6 gotas de solução indicadora de amido apresentando uma coloração vermelho-ferrugem e titulou-se com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a solução tornar-se incolor. Os volumes gastos nas titulações foram anotados

para a realização dos respectivos cálculos. Após 5 dias as amostras incubadas foram tituladas sob as mesmas condições. Para realização dos cálculos utilizou-se as diluições que apresentaram melhor resultado como mostra a tabela 2.

TABELA 02: Diluições que apresentaram melhor resultado

| Amostras | Mês | Frascos |
|--|---------------------|----------------|
| 1 ^a , 2 ^a e 3 ^a coletas | Abril, Maio e junho | 185 e 122 |
| 4 ^a e 5 ^a coletas | Julho e Agosto | 0,72 e 200 |

A quantidade de oxigênio dissolvido foi calculada segundo a fórmula:

$$\text{DBO (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V(\text{mL}) \text{ de amostra}}$$

A= volume do frasco usado para o branco

B= volume do frasco usado para a amostra

M= molaridade

8000= peso miliequivalente por peso de oxigênio x 1000 mL/L



Figura 05: Análise de demanda bioquímica de oxigênio da vinhaça. Após a adição de sulfato de manganês e solução de azida sódica.



Figura 06: Análise de demanda bioquímica de oxigênio da vinhaça. Após a adição de ácido sulfúrico.

4.3. Determinação Demanda Química de Oxigênio (DQO)

4.3.1. Preparo da amostra

Adicionou-se 0,4g de sulfato de mercúrio (HgSO_4) em balão de 500mL de fundo chato. Introduziu-se no balão 20 mL da amostra que foi diluída na proporção (5:500) e 10 mL de solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) na concentração de 0,25M. Vagarosamente adicionou-se ao balão 30 mL da solução ácido sulfúrico/sulfato de prata, agitando com cuidado. Certo de que houve uma mistura completa dos reagentes que foram introduzidos no balão, adicionou-se algumas pérolas de vidro e então conectou-se o balão em um sistema de refluxo como mostra a figura 07. Repetiu-se os mesmos procedimentos substituindo, todavia, os 20 mL da amostra por 20 mL de água destilada e esta amostra foi o branco. Refluxou-se a amostra e o branco por um período de duas horas até a coloração da amostra tornar-se verde.

Depois de refluxar por duas horas amostra e o branco lavou-se o interior do condensador com água destilada. Deixou-se esfriar, adicionou-se cerca de 16 gotas do indicador ferroin e titulou-se a amostra e o branco com a solução de sulfato ferroso amoniacal já padronizada e o ponto de viragem tanto do branco quanto da amostra foi de verde para marrom avermelhado como mostra a figura 08, anotou-se os volumes gastos para realização dos respectivos cálculos. Para uma melhor confiança no valor dos resultados a análise foi realizada em duplicata.

A quantidade de oxigênio dissolvido foi calculada segundo a fórmula:

$$\text{DQO (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V(\text{mL}) \text{ de amostra}}$$

A= Volume em mL de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco.

B= Volume em mL de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra.

M= Molaridade da solução de Sulfato Ferroso Amoniacal.

8000= Miliequivalente por peso de oxigênio x 1000 mL/L.

4.3.2. Padronização da solução de sulfato ferros amoniacal

Enquanto a amostra e o branco estavam refluindo titulou-se à solução de sulfato ferroso amoniacal da seguinte forma: Pipetou-se 10 mL da solução padrão de dicromato de potássio de concentração 0,25 M em um erlenmeyer de 250mL e adicionou-se 100mL de água destilada, em seguida adicionou-se 30 mL de ácido sulfúrico concentrado com cuidado, agitou-se levemente e deixou-se esfriar. Adicionou-se 3 gotas do indicador ferroin e Titulou-se com sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$), e a cor mudou de laranja para verde e finalmente para vermelho. Anotou-se os volumes gastos e calculou-se da concentração real de sulfato ferroso amoniacal, obtendo-se uma concentração de 0,2487 M.



Figura 07: Análise de demanda química de oxigênio da vinhaça. Após conectar o balão com a amostra e o branco no sistema de refluxo.



Figura 08: Análise de demanda química de oxigênio da vinhaça. Ponto de viragem após a titulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises da Demanda Bioquímica de oxigênio – DBO

A vinhaça pode ser considerada uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, contendo os componentes do vinho não arrastados na etapa de destilação, além de quantidades residuais de açúcar, álcool e compostos voláteis mais pesados. Por se tratar de uma suspensão com teor de sólidos em torno de 7%, dos quais 75% orgânicos e biodegradáveis apresentam elevadas DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio), daí seu potencial altamente poluidor. É uma solução tamponada com pH em torno de 4,3, fato que, aliado à alta temperatura na qual é obtida, lhe confere caráter altamente corrosivo (Glória, 1984).

A tabela 3 mostra os resultados das análises da demanda bioquímica de oxigênio – DBO da vinhaça “in natura” utilizada nas análises. Foram analisadas cinco amostras de vinhaça, uma por mês, respectivamente nos meses de Abril a Agosto de 2010 (denominadas amostras 1AV a 5AV). De acordo com os resultados obtidos o consumo de O₂ das amostras analisadas mostram valores

próximos entre as amostras 2AV, 3AV, 4AV e 5AV, porém com um aumento gradativo no transcorrer da análise. No entanto a amostra 1AV apresentou um valor de (9909mg/L) apresentando-se inferior em relação às demais amostras analisadas, possivelmente isto pode ter ocorrido porque foi coletada logo no início da safra de 2010, na primeira semana que a usina começou a moer, os dados nos leva a concluir que a amostra estava pouco concentrada.

Tabela 03: resultados das análises da demanda bioquímica de oxigênio – DBO da vinhaça “in natura” utilizada nas análises

| Amostras | Resultados |
|-----------------|-------------------|
| 1AV | 9909 mg/L |
| 2AV | 16166 mg/L |
| 3AV | 17954 mg/L |
| 4AV | 18025 mg/L |
| 5AV | 19153 mg/L |

O aumento programado da produção de etanol ampliará consideravelmente o volume de vinhaça. Deve-se inicialmente considerar que a elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da vinhaça, que supera freqüentemente 20000 mg/L, torna-a altamente poluidora, (GRANATO & SILVA,2002).

A demanda bioquímica de oxigênio da vinhaça pode ser da ordem de 12000 a 20000 mg/L,essa agressividade se deve ao fato dela ser rica em matéria orgânica coloidal, roubando, conseqüentemente todo ou quase todo o oxigênio disponível na água (FREIRE & CORTEZ, 2000).

SALOMOM et al, 2005 em seus estudos do potencial de geração de biogás de diferentes fontes de resíduos, inclusive a vinhaça, os dados mostraram que a DBO analisada do caldo apresenta valor de 6000 – 16500 mgO₂/L, no melaço 25000 mgO₂/L, e na mistura 19800 mgO₂/L.

5.2. Análises da Demanda química de oxigênio – DQO

A demanda química de oxigênio – DQO é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas

e minerais que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos (HANSON, 1973).

O uso da vinhaça como fertilizante em solos cultivados com cana-de-açúcar é prática comum, mas por recomendações da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo), essa água residuária deve ser adequadamente tratada para a remoção e estabilização de matéria orgânica e mineral, especialmente potássio, pois tem uma alta ação redutora, acarretando em longo prazo riscos de contaminação dos solos, lençóis freáticos e corpos de água. Sendo assim, o tratamento biológico da vinhaça pode ser uma solução para a indústria sucroalcooleira, permitindo a entrada de uma nova tecnologia dentro das usinas e destilarias (MADEJÓN *et al.*, 2001).

Nas análises de Demanda Química de Oxigênio DQO foram analisadas cinco amostras entre os meses de abril a Agosto de 2010. Como mostra a tabela 4, a amostra 1AV apresentou um resultado menor na ordem de (10893 mg/L) em relação as demais amostras analisadas, as amostra 2AV e 3AV mostram uma diferença de 2586 mg/L, e as amostras 4AV e 5AV apresentaram semelhança entre as análises.

Tabela 04: Resultados das análises da demanda química de oxigênio – DQO da vinhaça “in natura” utilizada nas análises

| Amostras | Resultados |
|-----------------|-------------------|
| 1AV | 10893 mg/L |
| 2AV | 16314 mg/L |
| 3AV | 18900 mg/L |
| 4AV | 19299 mg/L |
| 5AV | 19896 mg/L |

Segundo LYRA (2003), em seus estudos da Demanda Química de Oxigênio DQO do resíduo "in natura" da vinhaça para o uso em fertirrigação

apresentou um valor de 21000 mg/L, estes altos valores de DQO prejudica o crescimento das plantas, especialmente em solos pobres.

A DQO pode reduzir os níveis de oxigênio, afetando assim a sobrevivência dos organismos presentes no solo. Devido as suas características de baixo pH e elevada demanda química de oxigênio (DQO), a vinhaça se encontra entre os rejeitos industriais de maior potencial poluidor (DAMIANO, 2005).

BARROS (2007) relata que a carga de DQO da vinhaça é cerca de 27000 mg/L e essa descarga de vinhaça nos cursos d' água, tem ameaçado a fauna e flora devido a diminuição do oxigênio dissolvido na água.

5.3. Análise Comparativa da Demanda química de oxigênio – DQO e da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO da vinhaça “in natura”.

LYRA (2003) em seus estudos com vinhaça in natura coleta no canal principal em meses subseqüentes, os dados mostraram que amostras analisadas para os parâmetros da DQO apresentaram na ordem de (21450 mg/L a 21500 mg/L) e DBO variando na ordem de (10000 mg/L a 12000 mg/L), também foram analisados outros parâmetros físico-químicos tais como: nitrogênio, fósforo, sódio, cálcio e magnésio.

Segundo VIANA (2006) há a necessidade de análises e um tratamento prévio antes do seu descarte ao solo. Não obstante, em se tratando de uma “indústria de produto energético”, a possibilidade de se converter a matéria orgânica do vinhoto em metano não deve ser desprezada, pois tal prática, além de minimizar os eventuais riscos de acidentes durante manuseio desse resíduo, facilita sua aplicação na lavoura na medida em que neutraliza o pH do efluente.

Os dados mostrados na figura 09 das análises da demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) apresentaram valores diferenciados entre as amostra analisadas, os dados mostram que houve um aumento gradativo dos meses estudados e entre os parâmetros analisados. Os dados nos mostram que são necessárias análises da vinhaça antes de ser dispersa nos canaviais, porque os valores tanto de DBO quanto DQO podem variar consideravelmente.

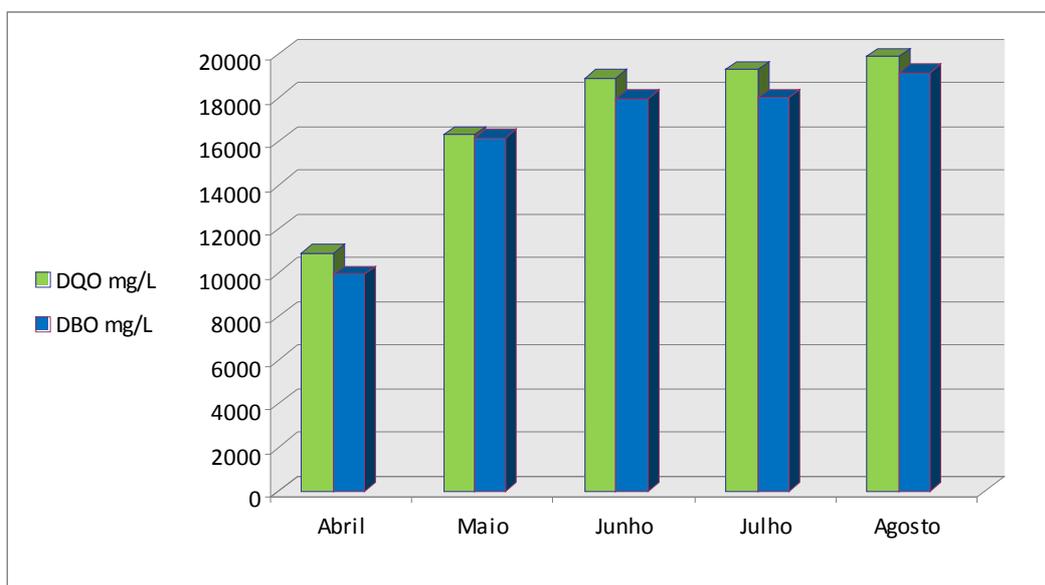


Figura 09: Comparação das análises da demanda química de oxigênio – DQO e da demanda bioquímica de oxigênio – DBO dos meses analisados.

6. CONCLUSÃO

Os dados da demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio estão de acordo com a literatura, mas apresentaram valores diferenciados entre as amostras analisadas.

Os resultados de DQO apresentaram-se mais elevados que os resultados de DBO em todas as análises realizadas e os valores de DBO e DQO foram acumulativos no transcorrer das amostras nos meses analisados.

Os dados mostraram altas taxas de DQO e DBO, conclui-se que são necessárias análises da vinhaça antes de ser irrigada nos canaviais, e por isso deve-se realizar análises periodicamente antes de ser dispersa nos canaviais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, R. P. **Estudo dos efeitos da adição de vinhaça em solos utilizados pela cultura da Cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*)**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, 2007.

CORAZZA, R. I. **Impactos ambientais da vinhaça: controvérsias científicas e lock-in na fertirrigação**. Faculdade de Campinas, Campinas SP, 2006.

DAMIANO, E. S. G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leiteo fluidificado**. Dissertação (Mestrado) - EESC-USP, São Carlos, 2005.

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

GRANATO, E.F; SILVA, L.C. **Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial - UNESP - Universidade Estadual Paulista, Bauru SP, 2002.

GLÓRIA, N. A. **Emprego da vinhaça para a fertilização**. Universidade de São Paulo, Piracicaba,SP, 1984.

HANSON, N.W. Part 1. Standardized methods of analysis. In: **official, Standardized and recommended methods of analysis**. 2 ed. London: Society for Analytical Chemistry,1973.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e do Álcool**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1990.

JORNAL CANA. Distância e compostagem podem viabilizar tecnologias de concentração. Maio 2008. Disponível em: <http://www.jornalcana.com.br/pdf/173/%5Ctecagr.pdf>. Acesso em outubro de 2010.

JORNAL CANA. Usina Cerradinho concentra vinhaça com sucesso. Julho 2009. Disponível em: <http://www.jornalcana.com.br/pdf/187/%5Ctecindls.pdf>. Acesso em outubro de 2010.

LYRA, M. R, et al. **Avaliação da qualidade de água de lençol freático em uma área fertirrigada com vinhaça.** Universidade Federal Rural de Pernambuco, Santa Catarina, 2003

MADEJÓN, E.; LOPEZ, R.; MURILLO, J. M.; CABRERA, F. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Vol. 84, nº1, 2001.

MORAES, L. M. **Avaliação da biodegrabilidade anaeróbia de dejetos oriundos de atividades zootécnicas.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas/ Faculdade de Engenharia Agrícola, 2000.

PINTO, C. P. **Tecnologia da digestão anaeróbica da vinhaça e desenvolvimento sustentável.** Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas/ Faculdade de Engenharia Mecânica, 1999.

RAFALDINI, M. E. et al. **Controle biológico para sistemas de aplicação de vinhaça no solo.** Monografia (graduação). Espírito Santo do Pinhal: UNIPINHAL, 2006.

SILVA. M. O. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos.** CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento ambiental, São Paulo, 1978.

SIQUEIRA, L. M. **Influência da taxa de carregamento orgânico na degradação anaeróbia da vinhaça em reator de leito fluidizado.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2008.

SOLOMOM, K. R; LORA, E. E. S. Estudo do potencial de geração de energia elétrica para diferentes fontes de biogás no Brasil. **Biomassa & Energia.** Vol.2, nº1, 2005.

VIANA, A. B. **Tratamento anaeróbio da vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo/ Escola de Engenharia de São Carlos, 2006.

VIANA, B. F. **Avaliação de solos sob diferentes períodos de fertirrigação com vinhaça e alterações na qualidade do efluente.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2007.