UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

SAMUEL DE AQUINO

**Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao
Processamento Anaeróbico de Vinhaça**

São Carlos - SP

Setembro / 2012

SAMUEL DE AQUINO

**Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao
Processamento Anaeróbio de Vinhaça**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos, da Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Ciências, Programa de Engenharia
Hidráulica e Saneamento

Orientador: Professor Tit. Eduardo Cleto Pires

Versão Corrigida

São Carlos - SP

Setembro / 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PEQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Aquino, Samuel de
D295a Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao
processamento anaeróbico de vinhaça. / Samuel de Aquino
; orientador Eduardo Cleto Pires. São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação e
Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **SAMUEL DE AQUINO**.

Título da dissertação: "Avaliação da aplicação de ozônio como pré-tratamento ao processamento anaeróbico de vinhaça".

Data da defesa: 31/05/2012

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Eduardo Cleto Pires (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof^a. Dr^a. **Andréa Paula Buzzini**
(Universidade Virtual do Estado de São Paulo/UNIVESP)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

AGRADECIMENTOS

À minha família: meus pais e meus dois irmãos: Alan e Samanta, por me proporcionarem as condições para o desenvolvimento deste trabalho, pelo companheirismo que nem precisa ser traduzido em longas conversas, mas apenas por estarem ali.

Ao meu avô, pela ajuda de todos os dias me dando carona à rodoviária para vir à São Carlos.

Ao meu professor e orientador Eduardo Cleto Pires por aceitar a responsabilidade de me orientar em tão curto tempo. Por toda a sua atenção, apoio, disposição e paciência desde o início até o fim desta pesquisa.

À professora Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic pelo auxílio e orientação em assuntos pertinentes à pesquisa.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos por me proporcionarem condições técnicas e financeiras para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Eng. Ambiental e amigo Daniel Jadyr Leite Costa pelas longas conversas sobre Saneamento, as quais sempre contribuíram muito para a meu direcionamento profissional.

Ao Eng. Ambiental e amigo Vinícius Carvalho Rocha por toda a ajuda com os experimentos, e principalmente na formatação do texto.

Aos outros amigos de não menor importância que fiz aqui e que contribuíram indiretamente para o desenvolvimento desta pesquisa: Leandro Guimarães Bais Martins, Guilherme Lucas de Laurents, Thiago Gauvão Tiradentes Decina, Bruno Pessoto, entre outros.

À Sá e Rose pelos serviços administrativos prestados durante todo o desenrolar da pesquisa.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, pelo amor e carinho e por me proporcionarem todas as condições para
a
realização desta pesquisa*

RESUMO

AQUINO, S. **Avaliação da Aplicação de Ozônio como Pré-Tratamento ao Processamento Anaeróbio de Vinhaça**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A presença de substâncias recalcitrantes na vinhaça causa inibição da anaerobiose. Pesquisas indicam que a oxidação destas substâncias com ozônio (O_3) promova um aumento da biodegradabilidade da vinhaça (DBO_5/DQO) de aproximadamente 25%. A introdução de vinhaça pré-ozonizada em reatores anaeróbios resultou em ganhos no rendimento de metano da ordem de 15% ($mLCH_4/gDQO$ removida). Por outro lado, sabe-se que a composição da vinhaça varia bastante de acordo com a matéria-prima, solo, clima e processo industrial empregado para a produção de etanol. Assim, é necessário verificar o efeito da ozonização sobre a biodegradabilidade de uma vinhaça proveniente de uma destilaria brasileira. Além disso, é necessário responder se a quantidade de energia produzida pela combustão do metano adicionalmente gerado por conta da ozonização compensaria a energia consumida por um ozonizador em escala real. Desta forma, esta pesquisa pretendeu avaliar os efeitos da aplicação de ozônio na biodegradabilidade de uma vinhaça bruta proveniente de uma destilaria brasileira, assim como realizar uma avaliação econômica da ozonização em escala real. Proce-deu-se a operação de um reator em escala de bancada para ozonização de vinhaça em batelada (0, 2, 4, 6 e 8 horas), com a aplicação das doses de 0, 2, 4, 6 e 8 $gO_3.L^{-1}$, respectivamente. A ozonização deu-se em três valores iniciais de pH (4,8, 7 e 9). Os parâmetros avaliados foram: DQO , DBO_5 , COT , cor, fenóis e Abs_{254} , DBO_5/DQO e DQO/COT . De acordo com os resultados, observou-se que a aplicação de 2 $gO_3.L^{-1}$ elevou a biodegradabilidade da vinhaça em 22% e 10% em pH inicial 4,8 e 7, respectivamente. A avaliação econômica preliminar mostrou que a quantidade de energia elétrica consumida por um ozonizador em escala real seria 6 vezes maior (278.400 kWh) do que aquela possivelmente produzida pela combustão do metano adicionalmente gerado (44.780 kWh). Estes resultados indicam que a ozonização de vinhaça bruta com o objetivo específico de se produzir metano adicional em um reator anaeróbio posteriormente instalado é inviável do ponto de vista econômico.

Palavras-chave: *Vinhaça. Ozônio. POA. Biodegradabilidade. kWh. Metano.*

ABSTRACT

AQUINO, S. **Assessment of Ozone Application as Pre-Treatment to the Anaerobic Processing Vinasse** Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The presence of recalcitrant substances in the vinasse causes inhibition in anaerobic process. Research indicates that oxidation of these substances with ozone (O_3) promotes an increase in biodegradability of vinasse (DBO_5/DQO) in approximately 25%. The introduction of vinasse pre-ozonated in anaerobic reactors resulted in gains in the yield of methane on the order of 15% ($mLCH_4/gDQO$ removed). However, it is known that the composition of vinasse varies greatly depending on the raw material, soil, climate and industrial process used to produce ethanol. It is therefore necessary to verify the effect of ozonation on biodegradability of a vinasse from a Brazilian distillery. Moreover, it is also necessary to answer if the amount of energy produced by combustion of methane additionally generated by ozonation would offset the energy consumed by a full-scale ozonator. Thus, this study sought to evaluate the effects of ozone on the biodegradability of a raw stillage from a Brazilian distillery, as well as conduct an economic evaluation of a full-scale ozonation. The procedure was the operation of a bench scale reactor for the batch ozonation of vinasse (0, 2, 4, 6 and 8 hours), with the application of 0, 2, 4, 6 and 8 $gO_3.L^{-1}$, respectively. The ozonation occurred in three starting values of pH (4.8, 7 and 9). The parameters evaluated were: COD, BOD_5 , TOC, color, phenols and Abs_{254} , DBO_5/DQO and COD / TOC. According to the results, it was observed that the application of 2 $gO_3.L^{-1}$ increased biodegradability of vinasse in 22% and 10% at initial pH 4.8 and 7, respectively. The preliminary economic assessment showed that the amount of electricity consumed by a full-scale ozonator would be 6 times greater (278.400 kWh) than that energy, possibly produced by combustion of additional methane generated (44.780 kWh). These results indicate that the ozonation of raw vinasse with the specific goal of producing additional methane in an anaerobic reactor later installed, it is unfeasible from an economic perspective.

Keywords: *Vinasse. Ozone. AOP. Biodegradability. kWh. Methane*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma básico do processo de fabricação de álcool hidratado a partir da cana-de-açúcar. Fonte: Santos (2000).	8
Figura 2 - Evolução da produção de etanol e da geração de vinhaça. Fonte: UNESP (2007). .	9
Figura 3 - Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo descarga e corona. Fonte: Santos (2008).	15
Figura 4 - Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio. Fonte: Santos (2008).	16
Figura 5 - Modelo esquemático das reações primárias do ozônio com diversos compostos orgânicos presentes em efluentes.	19
Figura 6 -Modelo representativo das reações de ozônio com moléculas orgânicas.	20
Figura 7 - Usina São Martinho atualmente. Fonte: http://www.saomartinho.ind.br	31
Figura 8 – Vinhaça bruta.	32
Figura 9 - Esquema do sistema usado nos ensaios de ozonização. Fonte: Adaptado de Notari (2010).	33
Figura 10 - (a) Visão geral da coluna de ozonização (reator) instalada; (b) Detalhe do reator desmontado mostrando as uniões colocadas nas extremidades; (c) Detalhe de uma das uniões colocadas na parte superior e inferior do reator mostrando o anel de borracha.	34
Figura 11 - (a) Visualização das partes superior e (b) parte inferior do reator; (c) visualização da pedra porosa colocada dentro da extremidade inferior do reator.	35
Figura 12 - (a) Frasco coletor de espuma; (b) Posição do frasco coletor de espuma com a mangueira espiralada no conjunto do reator.	36
Figura 13 - (a) Esquema do frasco lavador de gás e (b) Frasco lavador contendo KI (2%) com ozônio fixado mostrando a coloração vermelha após os experimentos de ozonização.	37
Figura 14 - (a) Gerador de ozônio, composto por um gerador de oxigênio e um ozonizador; (b) vazão em 1lpm (litro por minuto) e pressão em 2 PSI no momento de operação do ozonizador e (c) Chave na produção de 100% de ozônio.	38
Figura 15 – Visualização de todo o sistema de ozonização com todos os componentes.	39
Figura 16 – Visualização da espuma formada na parte interna do reator de mistura: (a) espuma ao longo da coluna de ozonização; (b) e (c) e (d) espuma concentrada na parte de cima da tampa (rosca e união) do reator.	49
Figura 17 – Variação do ozônio residual gasoso (off-gas) em função da dose de ozônio	

aplicada para cada condição de pH inicial: pH 4,8 (natural), pH 7 (neutro) e pH 9 (básico). Para cada dose de ozônio aplicada, corresponderam os tempos de contato de 0, 2, 4, 6 e 8 horas.....	51
Figura 18 – Variação do ozônio residual (off-gas) em função da dose de ozônio aplicada mostrando a maior eficiência de consumo quando a ozonização ocorreu em pH=4,8 (natural)	54
Figura 19 - Variação do pH em função da dose de ozônio consumida nas condições de pH ácido (natural), neutro e básico. Cada tempo de ozonização 0, 2, 4, 6 e 8 horas, corresponderam às doses de ozônio 0, 2, 4, 6, e 8 gO ₃ /L horas, respectivamente.....	58
Figura 20 - Amostras da vinhaça para diferentes tempos de ozonização (A) pH 4,8 (natural), (B) pH 7 (neutro) e (C) pH 9 (alcalino). Os números nos tubos de ensaio correspondem ao tempo (em horas) de ozonização.	59
Figura 21 - Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida na condição de pH ácido.....	61
Figura 22 - Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida na condição de pH neutro.	61
Figura 23 - Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida na condição de pH básico.	62
Figura 24 - Variação da absorbância no comprimento de onda 254 nanômetros em função da dose de ozônio consumida nas condições de pH natural (4,8), neutro (7) e básico (9).....	63
Figura 25 - Variação da DQO e DBO ₅ em função da dose de ozônio (g O ₃ /L) consumida em pH = 4,8 (natural).	64
Figura 26 - Variação da DQO e DBO ₅ em função da dose de ozônio consumida (g O ₃ /L) em pH neutro (pH=7).	65
Figura 27 - Variação da DQO e DBO ₅ em função da dose de ozônio consumida (g O ₃ /L) em pH básico (pH=9).	65
Figura 28 - Variação do COT em função da dose de ozônio consumida (g O ₃ /L) nas condições de pH natural (4,8), neutro (7) e básico (9).	71
Figura 29 - Variação da relação DBO ₅ /DQO em função da dose de ozônio consumida (g O ₃ /L) nas condições de pH natural (4,8), neutro (7) e básico (9).....	72
Figura 30 - Variação da relação DQO/COT em função da dose de ozônio consumida (g O ₃ /L) em nas condições de pH natural (4,8), neutro (7) e básico (9).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores médios e desvio padrão na caracterização de vinhaça de melaço de beterraba, caldo de cana e melaço de cana.	10
Tabela 2 – Métodos para geração de radicais $\bullet\text{OH}$	12
Tabela 3 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes	16
Tabela 4 Solubilidade do ozônio em água sob diferentes temperaturas	18
Tabela 5 Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C proposto por Buhler et al. (1984).....	21
Tabela 6 Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura sob condições alcalinas a 20°C proposto por Tomiyasu, Fukutomi & Gordon (1985	21
Tabela 7 Aplicações e tipo de geradores de ozônio utilizados	23
Tabela 8 - Composição inicial da vinhaça nos diferentes pHs investigados	32
Tabela 9 Características operacionais do sistema de produção de ozônio.....	38
Tabela 10 Produção e doses de ozônio aplicadas nos experimentos com os respectivos tempos de contato.	44
Tabela 11 – Parâmetros analisados para a aplicação de cada dose de ozônio	45
Tabela 12 Testes de realizados para ajuste de vazão, pressão e quantidade de vinhaça no reator	48
Tabela 13 Características físicas e químicas iniciais da vinhaça utilizada nos experimentos .	50
Tabela 14 Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em pH ácido (natural= 4,8).	52
Tabela 15 Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em pH neutro (pH=7)	53
Tabela 16 Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em pH básico (pH=9)	53
Tabela 17 Resultados da ozonização de vinhaça em pH natural.	55
Tabela 18 Resultados da ozonização de vinhaça em pH 7.	56
Tabela 19 Resultados da ozonização de vinhaça em pH 9	56
Tabela 20 Dados de ozonização de alguns efluentes industriais	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVO.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. A VINHAÇA.....	7
3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	12
3.3. APLICAÇÃO DE POAS EM VINHAÇA	13
3.4. OZÔNIO.....	14
3.4.1 APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM VINHAÇA.....	24
3.4.2 APLICAÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM PROCESSAMENTOANAERÓBIO DE VINHAÇA	26
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
4.1. OBTENÇÃO DE VINHAÇA.....	31
4.2. SISTEMA DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	33
4.2.1. COLUNA DE OZONIZAÇÃO UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS.....	34
4.2.2. FRASCO COLETOR DE ESPUMA	35
4.2.3. FRASCO LAVADOR DE GÁS.....	36
4.2.4. GERADOR DE OZÔNIO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS	37
4.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
4.3.1. APLICAÇÃO DE OZÔNIO	41
4.3.2. BALANÇO DE MASSA.....	44
4.3.3 ANÁLISES REALIZADAS	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. PROBLEMAS OPERACIONAIS.....	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	50
5.3. CONSUMO DE OZÔNIO	50
5.4 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO SOBRE A DEGRADAÇÃO DA VINHAÇA	55
5.4.1 COMPORTAMENTO DO PH DURANTE A OZONIZAÇÃO	57
5.4.2 COR	59

5.4.3 ABSORBÂNCIA EM 254 NANÔMETROS.....	62
5.4.4 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DOQ)	64
5.4.5 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO5)	67
5.4.6 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	70
5.5 BIODEGRADABILIDADE	71
5.5.1 RELAÇÃO DBO5/DOQ	71
5.5.2 RELAÇÃO DQO/COT	74
5.6. AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR	77
6. CONCLUSÕES.....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe grande interesse mundial pela produção de etanol. O principal motivo deste interesse está ligado ao seu uso como combustível alternativo, em virtude da crescente demanda por recursos energéticos e da variabilidade dos preços do petróleo e do gás natural. O Brasil possui grandes perspectivas em relação à balança comercial, pois é líder mundial de produção no setor sucroalcooleiro em todos os segmentos: cana-de-açúcar, açúcar e álcool. A produção industrial de etanol resulta na geração de grande quantidade de resíduos/subprodutos de caráter potencialmente poluidor, os quais demandam por soluções ambientalmente adequadas de tratamento e disposição final. A vinhaça, subproduto gerado na fase de destilação é, sem dúvida, o mais problemático, enquadrando-se entre os despejos orgânicos industriais de maior potencial poluidor do mundo. Primeiro, por ser gerada em grande quantidade, atualmente em torno de 12 a 14 litros para cada litro de álcool produzido por uma destilaria - e segundo, devido às suas características químicas como acidez (pH: 4 a 5), elevada demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO entre 30 a 150 g/L – DBO entre de 30 a 70 g/L), forte cor e odor. Para atender a crescente demanda mundial, o aumento da produção de etanol no país ampliará consideravelmente o volume de vinhaça gerado nas destilarias, tornando necessário o desenvolvimento de alternativas de processamento, aproveitamento e disposição final específicas.

Geralmente a destinação dada à vinhaça é a irrigação das próprias lavouras de cana, prática conhecida como fertirrigação. Em virtude dos altos teores de nitrogênio, fósforo, potássio e matéria orgânica, a vinhaça, quando aplicada de maneira adequada, enriquece o solo e a cana (FREIRE e CORTEZ, 2000). Neste caso, além da economia de fertilizantes comerciais, a fertirrigação traz benefícios como o melhoramento da produtividade agrícola. Por outro lado, sabe-se que altas concentrações de potássio na vinhaça tornam a fertirrigação uma prática perigosa se realizada arbitrariamente (HASSUDA, 1999). Sendo assim, a atividade é passível de controle ambiental por legislação específica, a Normativa P4. 231, de 2006, elaborada e fiscalizada pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). De acordo com Silva et al. (2007) a vinhaça pode promover alterações das propriedades físicas do solo, de modo que dois tipos de impacto ambiental podem acontecer dependendo do tipo de solo e das características da vinhaça aplicada. Em primeiro lugar a vinhaça pode melhorar a agregação das partículas do solo, elevando sua capacidade de infiltração de água, aumentando assim a probabilidade de lixiviação de seus constituintes

(SO_4 , Cl^- , etc) de forma a contaminar as águas subterrâneas. De outra maneira, a vinhaça pode promover a dispersão das partículas do solo, reduzindo a taxa de infiltração e elevando o escoamento superficial, neste caso, com possível contaminação das águas superficiais. Percebe-se que apesar de algumas vantagens, a fertirrigação é acompanhada de problemas ambientais que acabam limitando-a. Entretanto, em virtude da proibição do lançamento de vinhaça, mesmo que tratada, em rios nacionais, assim como das vantagens ao solo e à cultura, essa prática é ainda indispensável. Recorre-se então à busca de processos que, de alguma forma, permitam o aproveitamento da vinhaça como matéria-prima ao mesmo tempo em que melhore suas características fertilizantes.

Devido à alta carga orgânica (DBO_5), o processamento de vinhaça em reatores anaeróbios é uma alternativa interessante. Nestes processos há pouco ou nenhum consumo de energia elétrica, a produção de lodo é mínima e a demanda de nutrientes é baixa. Além disso há produção de biogás (LETINGA et al., 1979, 1981; BENITEZ et al., 1999; JIMÉNEZ et al., 2003). O uso do biogás para a produção de energia é bastante interessante do ponto de vista econômico, pois a energia produzida pela queima do metano pode ser vendida às concessionárias de energia elétrica, servindo como mais uma fonte de renda para as destilarias. Apesar dessa possibilidade, pesquisas indicam que a presença de certas substâncias recalcitrantes e/ou inibidoras na vinhaça dificulta severamente a anaerobiose. Entre estas substâncias encontram-se principalmente compostos fenólicos, porém também estão presentes metais pesados, melanoidinas, glicerol, e outros poluentes orgânicos xenobióticos (WILKIE et al., 2000). Admite-se que tais substâncias são responsáveis por comprometerem a eficiência do processo anaeróbio em termos de cinética de reação, remoção de DQO e produção e rendimento de metano ($\text{mlCH}_4/\text{gDQO}$ removida) (PEARSON et al., 1980; BRITZ et al., 1992; BORJA et al., 1993; BENITEZ et al., 1999; ÁLVAREZ et al., 2005; JIMÉNEZ et al. 2006; CHEN et al. 2008).

Sabe-se que efeito tóxico e/ou recalcitrante de algumas substâncias pode ser atenuado pela aplicação de um pré-tratamento químico a base de ozônio. O ozônio (O_3) possui alto potencial de oxidação (2,07 Volts) podendo transformar estruturas complexas como as moléculas recalcitrantes em moléculas mais facilmente biodegradáveis, aumentando a sua biodegradabilidade (DBO_5/DQO). Esta última característica é de interesse na presente pesquisa, pois à medida que moléculas mais simples são mais facilmente assimiláveis pelos microrganismos anaeróbios, a ozonização de vinhaça pode trazer melhorias para o seu processamento em reatores anaeróbios. Diversos autores demonstraram que a aplicação de ozônio em vinhaça resultou no aumento da sua biodegradabilidade

(DBO_5/DQO). A introdução de vinhaça pré-ozonizada em reatores anaeróbios resultou em ganhos no rendimento de metano da ordem de 15% ($\text{mLCH}_4/\text{gDQO}$ removida). Benitez et al. (1999) obtiveram aumento de 15% no rendimento de metano para o reator anaeróbio que processou vinhaça previamente ozonizada, em comparação com a vinhaça que não sofreu ozonização. De forma semelhante, Siles et al. (2011) obtiveram aumento de 25% na relação DBO_5/DQO e, ao aplicarem a vinhaça no reator anaeróbio, obtiveram aumento de 13,4 % no rendimento de metano. Por outro lado, sabe-se que a vinhaça pode apresentar características diferentes em virtude de diferenças no processo de produção, na matéria-prima empregada (mandioca, milho, beterraba, uva, vinho, cana-de-açúcar etc.) e no tipo de clima solo no qual é cultivada (WILKIE, 2000). Portanto há a necessidade de se avaliar a aplicação de ozônio em uma vinhaça oriunda de uma destilaria de álcool brasileira. Além disso, para gerar ozônio em grande escala há consumo de energia elétrica, sendo assim, é necessário também verificar se a quantidade de energia produzida pelo metano adicionalmente gerado por conta da ozonização (cerca de 15%) seria maior do que a energia consumida para a produção do ozônio.

Esta pesquisa pretendeu avaliar os efeitos da aplicação de ozônio na biodegradabilidade de uma vinhaça bruta advinda de uma destilaria de álcool nacional. Esta proposta incluiu a operação de um reator em escala de bancada para ozonização de vinhaça em batelada visando a avaliação do efeito da variação do pH e da aplicação de diferentes doses de ozônio sobre os parâmetros DQO, DBO_5 , COT, cor, fenóis e Abs_{254} . A hipótese testada na presente pesquisa foi que a aplicação de ozônio resultaria no aumento da biodegradabilidade da vinhaça utilizada.

2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar os efeitos da aplicação de diferentes doses de ozônio na biodegradabilidade de uma vinhaça bruta proveniente da produção industrial de açúcar e álcool de uma destilaria nacional.

Como objetivo secundário este trabalho realizou uma avaliação econômica preliminar da utilização de ozônio como pré-tratamento ao processamento anaeróbio da vinhaça.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A vinhaça

O processo de produção de açúcar e álcool realizado nas usinas segue um fluxograma de várias operações unitárias a partir da cana-de-açúcar para se chegar aos produtos finais etanol e dióxido de carbono (CO_2). Após a colheita, ao chegar à destilaria, a cana é pesada em balança própria. Em seguida é descarregada por guinchos diretamente na mesa alimentadora onde também é lavada antes de ser industrializada. A lavagem é importante, pois a cana vem do campo trazendo consigo bastante terra e areia, cuja presença seria prejudicial ao processo industrial que leva a produção do etanol.

Lavada, a cana é transportada pela esteira até o picador, máquina industrial que a corta em pedaços. A seguir a cana vai ao desfibrador, que fará o trabalho de abrir as suas camadas para facilitar a próxima etapa, que é a extração do caldo. A cana então é submetida ao processo de moagem, onde é esmagada nas moendas para produzir caldo a ser fermentado por culturas de leveduras selecionadas para a produção de etanol geralmente *Saccharomyces cerevisiae*. A partir de então o caldo passa a ser chamado de mosto. Ainda há uma correção química antes de o mosto ser encaminhado à dorna de fermentação, tanque onde ocorre a fermentação propriamente dita, e de onde resultam a produção de gás carbônico e etanol. Santos (2000) apresenta um fluxograma do processo de fabricação de álcool hidratado a partir da cana-de-açúcar e, portanto, da geração de vinhaça que está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma básico do processo de fabricação de álcool hidratado a partir da cana-de-açúcar. Fonte: Santos (2000).

A fermentação é um recurso metabólico do qual as leveduras alcoólicas se utilizam quando são impedidas de viver aerobiamente e são forçadas a viver em meio com baixa concentração de oxigênio. Os produtos deste metabolismo alternativo são o etanol e o gás carbônico (CO_2), que são produzidos a partir da oxidação dos açúcares presentes no caldo/mosto extraído da cana-de-açúcar (PRONAF, 2006). A fermentação em escala industrial termina quando o teor alcoólico no mosto atinge 7% a 9%. A este mosto fermentado dá-se então o nome de vinho. O vinho é então centrifugado e separando-se em duas partes: na primeira parte, obtém-se o leite de levedura, responsável pela transformação dos açúcares em etanol e CO_2 . Esse leite será usado em novas fermentações, logo após sofrer um tratamento químico adequado. A outra parte é desidratada servindo de ração

animal, representando outra fonte renda para a destilaria. Após esse processo, o etanol (7% a 9%) presente no vinhoto de levedura precisa ser separado do vinho para a utilização comercial, fase que ocorre nos destiladores. Neste momento, altas temperaturas fazem com que o álcool evapore, sendo condensado novamente à fase líquida e armazenado em tanques para distribuição e utilizações comerciais diversas. O restante do mosto fermentado após a destilação do álcool é chamado de vinhaça. Assim, a vinhaça é um subproduto líquido gerado na fase final da produção de etanol.

Geralmente a vinhaça apresenta cor marrom claro e tem conteúdo de sólidos totais variando de 2% a 4% quando obtida a partir do caldo de cana e é marrom escura com conteúdo de sólidos totais variando de 5% a 10% quando produzida do melaço (CORTEZ et al., 1998).

Em virtude da crise do petróleo em 1973, em 1975 o governo brasileiro criou o Proálcool (Programa Nacional do Álcool) durante o qual houve substituição em larga escala dos combustíveis veiculares derivado de petróleo por álcool. Este programa resultou em expansão da indústria alcooleira do país, sendo registrada, a partir do seu início, grande produção de álcool. Inevitavelmente ocorre também grande aumento na geração de vinhaça, o que na safra de 2006/2007 atingiu cerca de 190 bilhões de litros de vinhaça. A Figura 2 representa a evolução da produção de álcool e da geração da vinhaça ao longo dos anos (UNESP, 2007).

Figura 2 - Evolução da produção de etanol e da geração de vinhaça. Fonte: UNESP (2007).

As características da vinhaça são altamente variáveis, pois dependem da matéria-prima utilizada (cana, beterraba, batata, etc) assim como de aspectos do próprio processo de produção de etanol. Geralmente a vinhaça é ácida (pH: 4-5), tem alto conteúdo de matéria orgânica (DBO₅ entre 20 e 90 g/L; DQO entre 30 e 150 g/L), possuindo também altas concentrações de substâncias inorgânicas como nitrogênio, potássio, cálcio e sulfato (KUMAR et al., 2006). Embora no Brasil a produção de álcool (e assim de vinhaça) seja realizada a partir da cana-de-açúcar, nos países europeus, o açúcar e o álcool são produzidos a partir do processamento de beterraba, uva e outras fontes. No entanto, geralmente admite-se que suas características sejam semelhantes àsquelas da vinhaça obtida a partir da cana-de-açúcar (Tabela 1).

Tabela 1- Valores médios e desvio padrão na caracterização de vinhaça de melaço de beterraba, caldo de cana e melaço de cana.

<i>Matéria-prima</i>	<i>pH</i>	<i>DBO₅</i> (g/L)	<i>DQO</i> (g/L)	<i>DQO/DBO₅</i>	<i>N – total</i> (mg/L)	<i>P – total</i> (mg/L)	<i>K – total</i> (mg/L)
Melaço de beterraba	5,35 ±1,02	44,9 ±21,7	91,1 ±38,9	1,95 ± 0,21	3.569 ±2.694	163 ±66	10.030 ±6.322
Caldo de cana	4,04 ±0,49	16,7- ±3,4	30,4 ± 8,2	1,96 ±0,35	628 ± 316	130 ±110	1.952 ±1.151
Melaço de cana	4,46 ±0,35	39,0 ±10,8	84,9 ±30,6	2,49 ± 0,57	1.229 ±639	187 ±350	5.124 ±3.122

Fonte: Wilkie et al. (2000)

A quantidade de vinhaça gerada por uma destilaria varia em uma faixa de 8 a15 litros para cada litro de etanol produzido (SILES et al., 2011). Segundo dados da Coopcana (Cooperativa Agrícola Regional de Produtos de cana) uma destilaria produz em média 800m³ de etanol por dia, ou seja, são produzidos diariamente cerca de 10.000m³ de vinhaça, com cargas orgânicas variando de 35 a 130g/L de DQO ou até mais, e temperaturas da ordem de 80 a 90°C.

O grande volume gerado, assim como a elevada concentração de matéria orgânica (DQO) e de potássio (K^+) são os principais problemas em relação à disposição de vinhaça no ambiente, pois estes aspectos, em conjunto, conferem à vinhaça um grande potencial de degradação ambiental. Em relação à matéria orgânica, se for usado o valor médio de produção de esgoto sanitário (150 litros/pessoa/dia) adotado pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) esta quantidade de vinhaça, com esta carga orgânica, tem, espantosamente, potencial poluidor equivalente ao do esgoto sanitário produzido por uma metrópole com uma população de 6.000.000 pessoas.

Ainda a presença de metais pesados e poluentes orgânicos xenobióticos como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno são outras característica importantes da vinhaça que causam impacto ambiental negativo. Compostos fenólicos (ácido tânico e húmico), melanoidinas provenientes da reação de *Maillard* de açúcares com proteínas, caramelos de açúcares superaquecidos e resíduos de hidrólise ácida podem contribuir com a coloração da vinhaça. Sabe-se também que estes compostos possuem propriedades antioxidantes, sendo tóxicos para muitos microrganismos, tais como aqueles tipicamente presentes em processos biológicos de tratamento de águas residuárias (WILKIE et al., 2000).

A preocupação quanto aos impactos do uso da vinhaça no ambiente e a contínua mortandade de peixes como consequência da sua disposição nos rios gerou o Decreto-Lei nº 303, de 28 de fevereiro de 1967, que proibiu definitivamente a disposição da vinhaça nos rios, lagos e cursos de água do Brasil. A partir de então a vinhaça passou a ser utilizada para irrigação dos próprios canaviais, prática conhecida por fertirrigação. Por outro lado, embora pesquisas demonstrem que a fertirrigação é sadia quando praticada com determinados cuidados, especula-se que a sua aplicação descontrolada possa causar problemas. Pode ocorrer a saturação da capacidade de troca catiônica (CTC) do solo culminando na contaminação de águas superficiais e subterrâneas próximas às plantações.

Neste sentido, pesquisas são direcionadas a estudarem os efeitos da aplicação de diferentes tipos de tratamentos para a redução do grande potencial poluidor da vinhaça.

3.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos Oxidativos Avançados (POAs) têm emergido recentemente como uma importante classe de tecnologias para a oxidação e destruição de um grande número de poluentes presentes em águas e águas residuárias. Os POAs são caracterizados por uma variedade de reações radicalares que envolvem a combinação de agentes químicos (como ozônio - O_3 , peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , metais de transição e óxidos de metais, e fontes auxiliares de energia (radiação ultravioleta visível (UV-Vis), corrente elétrica, radiação gama e ultra-som). Esses processos de tratamento podem eliminar completamente os poluentes orgânicos por meio da mineralização ou convertê-los a produtos que são menos perigosos à saúde humana e ao ambiente aquático. De maneira geral, os POAs podem ser amplamente definidos como processos de oxidação em fase aquosa baseados principalmente na geração intermediária do radical hidroxila ($\bullet OH$). Este radical possui um elevado potencial de oxidação (2,8 e V), maior que o ozônio molecular (2,07 e V) podendo oxidar de forma não seletiva compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água (TUNAY et al., 2010). Os POAs mais comumente empregados no tratamento de águas residuárias são ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV) entre outros, assim como a combinação destes: O_3/H_2O_2 , O_3/UV e H_2O_2/UV . A Tabela 2 apresenta vários tipos de POAs assim como a sua combinação.

Vários métodos estão disponíveis para a geração de radicais $\bullet OH$, como mostrado na Tabela 2. Nos métodos não fotoquímicos os radicais hidroxila são gerados sem a utilização de energia luminosa.

Tabela 2 – Métodos para geração de radicais $\bullet OH$.

<i>Não-fotoquímicos</i>	<i>Fotoquímicos</i>
Ozonização a pH elevado (> 8,5)	$O_3 + UV$
Ozônio + peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)	$H_2O_2 + UV$
Ozônio + catalisador ($O_3 + catalizador$)	$O_3 / H_2O_2/UV$
Fenton ($H_2O_2 + Fe_{2+}$)	Oxidação fotocatalítica (UV/ TiO_2)

Fonte: Freitas (2009).

Dependendo do tipo de água e do objetivo do emprego dos POA, pode ocorrer eliminação total dos poluentes orgânicos, ou simplesmente a conversão destes a produtos mais simples. No tratamento de águas residuárias os POAs são geralmente utilizados para a oxidação parcial de substâncias orgânicas recalcitrantes aos processos biológicos de tratamento como lodos ativados e reatores anaeróbios.

A oxidação química surgiu, nas últimas décadas, como uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de substâncias perigosas ou resíduos de difícil tratamento pelos métodos tradicionalmente empregados. De acordo com Mantzavinos et al. (2004) não restam dúvidas de que os processos biológicos continuarão a ser empregados como base do processo de tratamento para a maioria dos efluentes orgânicos, pois atendem à dois requisitos básicos: são relativamente eficientes e econômicos em comparação com os métodos físico-químicos. No entanto, estes processos nem sempre geram resultados satisfatórios, especialmente quando aplicados no tratamento de efluentes que apresentem substâncias de natureza recalcitrante. Observa-se que a presença dessas substâncias e seus subprodutos são responsáveis pelo surgimento de problemas operacionais comumente encontrados nas estações de tratamento de efluentes líquidos. Entre estes problemas, estão longos tempos de detenção hidráulica (TDH) necessários à mineralização da matéria orgânica biodegradável, assim como o lento início de operação dos reatores biológicos. Estes e outros entraves tornam os processos biológicos alternativas nem sempre tão atrativas para o tratamento de efluentes de natureza recalcitrante como a vinhaça. Dessa forma tecnologias de oxidação química avançada podem ser as únicas opções viáveis para o tratamento de águas residuárias que possuam substâncias biologicamente recalcitrantes (MANTZAVINOS et al., 2004).

3.3. Aplicação de POAs em vinhaça

A combinação de ozônio com UV e/ou H_2O_2 para a produção de radicais hidroxila, peróxil e superóxido deve sinergicamente acelerar a remoção de matéria orgânica a partir de matrizes de águas residuárias complexas como a vinhaça.

Lucas et al. (2010) realizaram experiências testando diferentes POAs em vinhaça a fim de investigar a influência de cada processo sobre a taxa de remoção de DQO. Os POAs utilizados foram: radiação UV, O_3 , O_3/UV e $O_3/UV/H_2O_2$ aplicados nas condições de pH natural da vinhaça (pH 4), e outras duas condições: pH 7 e 9. Os experimentos com a aplicação de $O_3/UV/H_2O_2$ apresentaram os melhores resultados para remoção da matéria orgânica em comparação com as outras duas configurações. A eficiência na remoção de DQO foi ligeiramente mais elevada no pH 10 (57%) do que no pH 4 (49%) e pH 7 (40%). Estes resultados foram atribuídos à elevada produção de radicais hidroxila, promovida pela adição suplementar de H_2O_2 bem como a um excesso de radicais peróxido. Além disso, a reação do ozônio com H_2O_2 também foi responsável pela produção de radicais hidroxila embora a um ritmo mais lento.

Para avaliar o efeito de catalisadores no processo de ozonização de vinhaça, Thammanoon e Chavadej (2008) usaram óxido de ferro (Fe_2O_3) como catalisador para aumentar o poder de oxidação do ozônio. Como resultado, estes autores observaram que em relação à aplicação de ozônio apenas, nos experimentos com o catalisador, houve aumento da eficiência na remoção de DQO e cor da vinhaça utilizada. A explicação para este aumento de eficiências foi atribuído ao fato de os radicais hidroxila gerados a partir do catalisador (Fe_2O_3) serem mais reativos do que o ozônio molecular.

Santana e Machado (2004) investigaram a degradação fotocatalítica da vinhaça sobre radiação solar. Os autores concluíram que, após 5 dias sob fotólise, a degradação é mais eficiente sobre as partículas de $Nb_2O_5-TiO_2$ (55% redução de COT) do que sobre o TiO_2 puro (redução de 45%), os quais foram utilizados como fotocatalisadores imobilizados sobre esferas de vidro.

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito do ozônio, as reações químicas envolvidas no meio aquoso, suas aplicações e seus efeitos no tratamento de águas residuárias, culminando mais especificamente no processamento de vinhaça.

3.4. Ozônio

Os primeiros relatos sobre o ozônio datam do ano de 1785, quando o físico inglês Van Marum observou que descargas elétricas no ar resultavam em um odor irritante e bastante característico. Anos mais tarde, Cruikshank, em 1801, relata que sentiu aquele

mesmo odor formado no ânodo durante a eletrólise da água. Apesar dessas observações, a descoberta oficial do ozônio somente foi anunciada em 1840 por Schoenbein na Academia de Munique. O nome *ozônio* foi derivado da palavra grega *ozein*, que significa cheiro (RICE & HILL, 1982).

O ozônio é formado naturalmente na estratosfera pela ação dos raios solares nos átomos de oxigênio presentes no ar. À temperatura ambiente, o ozônio existe como um gás incolor e possui um odor característico facilmente detectável em concentrações de 0,02 a 0,05 ppm (por volume). É um gás altamente corrosivo, tóxico e oxidante.

Pode-se produzir ozônio artificialmente pela passagem de ar ou oxigênio puro através de uma barreira de descarga dielétrica (método conhecido por descarga por efeito corona). Nesse método, dois eletrodos são submetidos a uma elevada diferença de potencial elétrico (aproximadamente 10.000 V). Isso causa a dissociação do oxigênio, e a formação do ozônio é uma consequência direta da recombinação de radicais livres de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema.

Figura 3 - Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo descarga e corona. Fonte: Santos (2008).

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio (O_2), uma molécula com três átomos de oxigênio, sendo representado pelo símbolo O_3 . A Figura 4 é uma representação do uso da ressonância para identificar a molécula de O_3 .

Figura 4 - Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio. Fonte: Santos (2008).

O ozônio é um gás instável podendo se decompor rapidamente em oxigênio molecular em um sistema gasoso. Dessa forma, o ozônio não pode ser transportado ou armazenado em um cilindro, exige que seja produzido no local de aplicação.

Entre os compostos reconhecidamente oxidantes, o ozônio molecular (O_3) possui potencial de oxidação elevado (2,07V), sendo superado apenas pelo flúor e pelo radical hidroxila (o qual, também é formado pela decomposição do ozônio em água) e superior ao de outros oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o cloro (Tabela 3). Em virtude desse elevado potencial redox, a molécula de ozônio possui elevada capacidade para participar de um grande número de reações químicas com compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os produtos tipicamente utilizados no tratamento de água, apenas o radical hidroxila ($\bullet OH$) tem poder oxidante maior que o ozônio. Pela capacidade de gerar radicais hidroxila, o ozônio é considerado um processo de oxidação avançada (POA).

O ozônio molecular (O_3) é bastante reativo para compostos dissolvidos com ligações duplas conjugadas, como $C=C$, $C=N$, $C=N$ e $N=N$ muitas vezes associados com a cor, sendo pouco reativo com grupos funcionais contendo ligações simples, como C , $C-O$, $O-H$ (FREITAS, 2009).

Tabela 3 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.

<i>Oxidante</i>	<i>Potencial de oxidação (V)/ERH</i>
Flúor	3,00
Radical Hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de Potássio	1,69
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36

Fonte: Freitas (2009)

Para fazer o ozônio entrar em contato com uma substância-alvo na fase líquida, é preciso primeiro que ele seja transferido para a água através de um contactor gás-líquido. O que acontece adiante é bastante complexo, pois várias reações químicas podem ocorrer simultaneamente. Dessa forma, será visto que entender os mecanismos de reação e de decomposição do ozônio na fase líquida, é crucial para o desenvolvimento de contadores que promovam uma satisfatória transferência de massa, possibilitando assim maior eficiência neste processo de oxidação avançada.

Decomposição do ozônio na fase líquida

A estabilidade do ozônio na fase líquida é influenciada pela presença de cátions de metais pesados, óxidos metálicos, assim como pela temperatura e pressão. Quanto maior a pressão e menor a temperatura, maior a solubilidade do ozônio em solução aquosa. Na Tabela 4 apresentam-se os valores de solubilidade do ozônio em relação à temperatura.

Tabela 4 - Solubilidade do ozônio em água sob diferentes temperaturas.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Solubilidade (Kg/m³)</i>
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

A química da ozonização no meio líquido é complexa, sendo caracterizada, de maneira geral, pela atuação através de dois mecanismos: as reações diretas onde o ozônio molecular dissolvido (O_3) reage com os contaminantes orgânicos. Essas reações ocorrem especificamente com compostos que contêm ligações duplas, do tipo $C=C$, $C=N$, $C=N$ e $N=N$, grupos funcionais específicos (OH , CH_3 , OCH_3) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N , P , O e S); e as reações indiretas, que ocorrem através de produtos da decomposição do próprio ozônio em água, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet OH$) (HOIGNE e BADER, 1975, 1976; COCA & GONZÁLEZ, 2007). Essa última reação é não seletiva e o ataque aos compostos orgânicos é considerado de 10^6 a 10^9 vezes mais rápido do que os realizados por agentes oxidantes comuns (GLAZE et al., 1997). Portanto, resumidamente, o ozônio pode reagir por dois mecanismos diferentes em soluções aquosas:

- oxidação direta por ozônio molecular dissolvido ($O_{3(aq)}$)
- oxidação indireta por meio dos radicais hidroxila ($\bullet OH$). Estes radicais são gerados em solução aquosa segundo a equação 1:

Esses dois mecanismos de reações levam a diferentes produtos de oxidação e são controlados por diferentes tipos de cinética. A Figura 5 representa esquematicamente uma visão geral das vias direta e indireta.

Figura 5 - Modelo esquemático das reações primárias do ozônio com diversos compostos orgânicos presentes em efluentes.

Fonte: Medeiros (2004).

Admite-se que na reação direta a molécula de ozônio reaja com as ligações insaturadas devido à sua estrutura dipolar levando à quebra dessas ligações. Esse mecanismo é representado na Figura 6.

Figura 6 -Modelo representativo das reações de ozônio com moléculas orgânicas.

Fonte: Gottschalk et al. (2010).

O ozônio reage mais rapidamente com certos tipos de compostos aromáticos e alifáticos. Segundo Hoigné e Bader (1977) os dois mecanismos de reação (direto e indireto) competem por substratos (compostos a serem oxidados). Sabe-se que a oxidação direta com O_3 dissolvido é relativamente lenta em relação à oxidação com o radical hidroxila, porém a concentração de ozônio é relativamente alta. Por outro lado, a reação com os radicais hidroxila é relativamente rápida, mas a concentração desses radicais, sob condições normais de ozonização, é relativamente baixa.

Com relação ao pH do meio, Tunay et al. (2010) apontaram que:

- em condições ácidas, predomina o mecanismo de oxidação direta com ozônio molecular dissolvido (O_3);
- à medida que o pH aumenta, a decomposição do ozônio em radicais $\bullet OH$ na água também aumenta, predominando o mecanismo de reação indirecta por meio destes radicais.

Para decifrar os mecanismos de decomposição do ozônio em solução aquosa, alguns pesquisadores utilizaram água pura a $20^\circ C$ em seus experimentos. Atualmente o mecanismo geralmente mais aceito é o proposto por Buhler et al. (1984) que é apresentado na Tabela 5. No entanto, com a elevação do pH do meio para uma condição alcalina, o mecanismo proposto por Tomyiasu et al. (1985) é considerado o mais representativo, sendo apresentado na Tabela 6.

Para Beltrán (2004), a reação direta do ozônio é o passo inicial que leva à reação indirecta pelo radical hidroxila.

Tabela 5 - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C proposto por Buhler et al. (1984).

<i>Reação</i>	<i>K</i>	<i>Eq. n°</i>
Iniciação		
$O_3 + OH^- \longrightarrow OH_2\bullet + O_2^-\bullet$	$70\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(2)
Propagação		
$OH_2\bullet \longrightarrow O_2^-\bullet + H^+$	$7,9 \times 10^5\text{ s}^{-1}$	(3)
$O_2^-\bullet + H^+ \longrightarrow OH_2\bullet$	$5 \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(4)
$O_3 + O_2^-\bullet \longrightarrow O_3^-\bullet + O_2$	$1,6 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(5)
$O_3^-\bullet + H^+ \longrightarrow HO_3\bullet$	$5,2 \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6)
$HO_3\bullet \longrightarrow O_3^-\bullet + H^+$	$3,3 \times 10^2\text{ s}^{-1}$	(7)
$HO_3\bullet \longrightarrow OH\bullet + O_2$	$1,1 \times 10^5\text{ s}^{-1}$	(8)
$O_3 + OH\bullet \longrightarrow OH_4\bullet$	$2 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(9)
$OH_4\bullet \longrightarrow OH_2\bullet + O_2$	$2,8 \times 10^4\text{ s}^{-1}$	(10)
Terminação		
$OH_4\bullet + OH_4\bullet \longrightarrow HO_2O_2\bullet + 2 O_3$	$5 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(11)
$OH_4\bullet + OH_3\bullet \longrightarrow HO_2O_2\bullet + O_3 + O_2$	$5 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(12)

Tabela 6- Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura sob condições alcalinas a 20°C proposto por Tomiyasu, Fukutomi & Gordon (1985).

<i>Reação</i>	<i>K</i>	<i>Eq. n°</i>
Iniciação		
$O_3 + OH^- \longrightarrow OH_2^- + O_2^-$	$40\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(13)
$O_3 + OH_2^- \longrightarrow OH_2\bullet + O_3\bullet$	$2,2 \times 10^6\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(14)
Propagação		
$OH_2\bullet \longrightarrow O_2^-\bullet + H^+$	$7,9 \times 10^5\text{ s}^{-1}$	(15)
$O_2^-\bullet + H^+ \longrightarrow OH_2\bullet$	$5 \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(16)
$O_3 + O_2^-\bullet \longrightarrow O_3^-\bullet + O_2$	$1,6 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(17)
$O_3^-\bullet + H_2O \longrightarrow HO\bullet + O_2 + OH^-$	$20-30\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(18)
$O_3^-\bullet + HO\bullet \longrightarrow OH_2\bullet + O_2^-\bullet$	$6 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(19)
$O_3 + OH\bullet \longrightarrow HO_2\bullet + O$	$3 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(20)
$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$	$5 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(21)
$H_2O_2 \longrightarrow HO_2^- + H^+$	$0,25\text{ s}^{-1}$	
Terminação		
$O_3 + OH\bullet \longrightarrow O_3 + OH^-$	$2,5 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(22)
$HO + COH_3^{2-} \longrightarrow OH^- + CO_3^-\bullet$	$4,2 \times 10^8\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(23)
$CO_3^-\bullet + O_3 \longrightarrow (O_2 + CO_2 + O_2^-\bullet)$	s/d	(24)

A combinação dos dois mecanismos na remoção de substâncias dependerá da natureza de cada substância presente em solução, assim como do pH do meio e da dosagem de ozônio aplicada. Assim, dependendo do objetivo da aplicação do ozônio, cada uma das espécies oxidantes pode assumir diferentes graus de importância. Sabe-se que nos processos de desinfecção o mecanismo direto via ozônio molecular predomina. No entanto, no tratamento de águas residuárias, onde o objetivo é a oxidação da matéria orgânica, ambos os mecanismos de reação podem ocorrer simultaneamente, devido à complexidade da amostra com relação à espécies radicais iniciadoras, inibidoras e promotoras, que são consumidas e/ou produzidas muito rapidamente (MEDEIROS, 2008).

Aplicações de ozônio

O ozônio possui diversas aplicações devido a suas propriedades altamente oxidantes. Na indústria é utilizado em mistura com outros gases devido à sua poderosa capacidade como agente oxidante, principalmente na transformação de alcenos em aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos. Também é um poderoso germicida, sendo empregado na engenharia sanitária para a desinfecção e/ou remoção de sabores e odores indesejáveis de água potável.

O ozônio tem sido integrado em processos de produção que utilizam o seu potencial de oxidação, por exemplo, branqueamento na indústria de celulose e papel, a oxidação do metal na indústria de semicondutores. Utiliza-se ozônio também no tratamento e purificação de vários tipos de água: águas subterrâneas e superficiais para uso de água potável, águas residuárias domésticas e industriais para reutilização ou descarga em corpos d'água naturais, bem como águas de piscinas e sistemas de torre de refrigeração. Na engenharia sanitária, o ozônio tem sido amplamente estudado para a aplicação no tratamento de água potável e águas residuárias, sendo uma tecnologia que oferece uma abordagem inovadora na resolução de vários problemas operacionais comumente encontrados em estações de tratamento. No caso de águas residuárias, um dos principais objetivos da aplicação de ozônio no tratamento de efluentes é aumentar a eficiência de outras unidades de tratamento como coagulação, floculação e sedimentação ou mesmo filtração por carvão ativado (DUSSERT & KOVACIC). Também pode-se utilizar ozônio com o objetivo de reduzir a quantidade de lodo gerado nas unidades biológicas.

De acordo com Gottschalk et al. (2000), a maioria das substâncias problemáticas nas águas residuárias industriais são compostos orgânicos. Os efluentes industriais são

geralmente uma mistura complexa, composta de diversas substâncias individuais, presentes em uma ampla faixa de concentrações (de mg/L a g/L). Os principais objetivos da aplicação de ozônio no tratamento de águas residuárias industriais contendo compostos orgânicos são:

- a transformação de compostos tóxicos que muitas vezes ocorrem como micropoluentes em uma matriz complexa, por exemplo, em concentrações muito baixas, da ordem de microgramas ou nanogramas por litro;
- a oxidação parcial da parte biologicamente refratária, principalmente aplicado com o intuito de gerar matéria orgânica biodegradável, a fim de melhorar a biodegradação subsequentes;
- a remoção da cor.

Para a geração de ozônio em escala industrial, são necessários geradores de grande potência, os quais alcançam a produção horária de centenas de quilogramas de ozônio. A Tabela 7 apresenta vários tipos de geradores para diversas aplicações. Com relação às doses de ozônio requeridas (g/L) para a ozonização de efluentes industriais, estas dependem do tipo de indústria e do tipo de água residuária.

Tabela 7 - Aplicações e tipo de geradores de ozônio utilizados.

<i>Área</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Produção (kg h⁻¹)</i>	<i>Alimentação de gás</i>	<i>Resfriamento do gerador</i>
Municipal	Água potável	0.5–50	Ar/O ₂ Puro/PSA	Água potável
	Água residuária	2–200		Água gelada
Industrial	Água residuária	1–50	Ar/O ₂ Puro/PSA	Água gelada
	Água de processo	0.2–20	Ar/O ₂ Puro	Água gelada
	Processamento de Alimentos	0.1–1	Ar/O ₂ Puro	Água gelada
	Branqueamento de Celulose	50–500	PSA/VPSA	Água gelada
Residencial	Água Potável	<0.5	Ar	Água potável
	Piscinas/Spas	0.1–2	Ar	Ar

PSA - Pressure swing absorption VPSA-Vacuum pressure swing absorption

Fonte: Gottschalk et al. (2010).

Sistemas de ozonização em escala real têm sido utilizados para tratar águas residuárias, tais como lixiviados de aterros sanitários, efluentes de indústrias têxtil, química e farmacêutica assim como em estações de tratamento esgoto sanitário. No entanto, devido aos custos associados com a operação e aos gastos com energia elétrica, a ozonização de águas residuárias raramente é usada como tratamento autônomo, sendo recomendado a sua combinação com outros processos de tratamento, como os biológicos. Sabe-se que ozônio pode converter compostos biorrefratários em compostos menos tóxicos e/ou mais facilmente biodegradáveis, diminuindo significativamente assim o tempo necessário para a estabilização e aumentando a eficiência das unidades de oxidação biológica (SCOTT e OLIIS, 1995). Quando usado previamente aos processos biológicos, na conformação (O_3 + Bio) busca-se a oxidação parcial da matéria orgânica refratária ou lentamente biodegradável que resulte no aumento da biodegradabilidade do efluente (relação DBO_5/DQO).

De grande interesse para a presente pesquisa é o fato que diversos trabalhos tenham apontado que a ozonização de vinhaça resultou em aumento da biodegradabilidade (DBO_5/DQO) deste efluente. A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito dos efeitos da aplicação de ozônio em vinhaça.

3.4.1 Aplicação de ozônio em vinhaça

A grande vantagem da aplicação de ozônio em vinhaça, reside na maior seletividade do ozônio molecular para a oxidação de compostos recalcitrantes quando comparado com a reação destes com o radical hidroxila ($\bullet OH$). Essa maior seletividade está associada aos diferentes mecanismos de oxidação realizados por cada uma dessas espécies. Embora a decomposição do ozônio em água resulte também na produção de radicais $\bullet OH$, o ozônio molecular (O_3) é mais seletivo para os recalcitrantes, pois ataca eletrofilicamente regiões da molécula-alvo que são ricas em elétrons, enquanto os radicais $\bullet OH$ reagem de forma não seletiva com todas as espécies em solução (LUCAS et al., 2010). Na literatura encontram-se trabalhos que avaliaram os efeitos da ozonização de vinhaça demonstrando que a aplicação deste tratamento resultou no aumento da biodegradabilidade, verificado pela relação DBO_5/DQO (JIMÉNEZ et al., 2003; SANTOS et al., 2003). O aumento de biodegradabilidade induzido pela ozonização tem sido associado com a oxidação parcial de diferentes compostos orgânicos a substâncias de baixo peso molecular, as quais são mais

facilmente biodegradáveis, ao invés da completa mineralização à CO_2 (SCOTT e OLLIS, 1995).

Santos et al. (2003) realizaram um importante trabalho estudando a eficiência da aplicação de ozônio na remoção de compostos fenólicos visando o aumento da biodegradabilidade de vinhaça bruta de beterraba sob condição ácida e alcalina. Estes pesquisadores observaram que, para a aplicação de uma dose de $17 \text{ g O}_3/\text{L}$, a remoção de fenóis foi maior no pH de 4,5 (natural da vinhaça), sendo registrado valores de 84% contra 66% em pH 9. Apesar da pequena redução da DQO em ambas as condições de pH (16% e 10%, respectivamente), os autores curiosamente também notaram que a DBO_5 aumentou no pH ácido, porém diminuiu em pH alcalino. Argumentou-se então que, em pH alcalino, o maior favorecimento às reações envolvendo radicais $\cdot\text{OH}$ teria sido responsável pela oxidação abrangente de muitos dos compostos orgânicos já prontamente biodegradáveis, o que teria culminado com a redução nos valores de DBO_5 . Por outro lado, em pH ácido, como há o favorecimento da reação direta com ozônio, este fato teria sido responsável pela oxidação seletiva dos compostos fenólicos e/ou outros compostos biorrefratários. Como conclusão do trabalho, os autores apontaram que o pH natural da vinhaça (em torno de 4,5) é a melhor condição de aplicação de ozônio para a remoção de compostos recalcitrantes, o que foi responsável pelo aumento da biodegradabilidade do efluente.

Posteriormente, Santos et al. (2005) avaliaram a seletividade do ozônio na remoção dos compostos fenólicos em relação aos outros componentes da matéria orgânica (DQO total) presentes na mesma vinhaça usada no trabalho anterior. O volume de vinhaça utilizado foi de 2 litros. A dose inicial de ozônio foi de $2,8 \text{ g O}_3/\text{L}$ (após 20 minutos de contato), prosseguindo-se as análises a cada 20 minutos, de forma que eram alcançadas doses de 5,6; 8,4; 11,2; 14 e $16,8 \text{ g O}_3/\text{L}$ em tempos de contato de 40, 60, 80, 100 e 120 minutos respectivamente. Desta forma, o experimento todo durou 2 horas. Observou-se que os fenóis foram seletivamente removidos, embora perfizessem apenas uma pequena fração de toda a matéria orgânica (cerca de 0,6%). Eles concluíram que, do ponto de vista cinético, a reação do ozônio com fenóis é entre 4 e 20 vezes mais rápida do que aquela com o restante da matéria orgânica. No entanto, observaram que a alta concentração de matéria orgânica (DQO em torno de 108.000 mg/L) da própria vinhaça foi responsável por reduzir a seletividade da reação de ozônio com a matéria recalcitrante. Este último estudo foi também bastante importante para o entendimento do nível de dificuldade que a DQO total exerce quando o objetivo da aplicação do ozônio é o de remover seletivamente os compostos recalcitrantes. Em virtude desta dificuldade, será visto mais adiante que alguns autores

sugerem a aplicação do ozônio apenas após uma prévia degradação biológica, pois assim estar-se-ia evitando o consumo desnecessário de oxidante.

Apesar das vantagens observadas, sabe-se que a ozonização raramente é usada como um tratamento autônomo para águas residuárias em virtude dos altos custos de energia e oxigênio para a geração de ozônio sendo assim, a combinação de ozonização com outros processos é recomendada para reduzir o consumo deste oxidante. O estágio de ozonização pode então ser integrado com processos biológicos de tratamento (Bio), em várias configurações como Bio-O₃, O₃-Bio, Bio-O₃-Bio, O₃-Bio-O₃. O sucesso da configuração adotada é normalmente medido pela remoção da DQO global do sistema.

De interesse para esta pesquisa, foi avaliar os efeitos da aplicação de ozônio como pré-tratamento em vinhaça bruta. Embora esta pesquisa não tenha contemplado a investigação do real efeito da pré-ozonização no desempenho de um posterior processo anaeróbio, a idéia inicial da dosagem do ozônio seguiu a linha de raciocínio das pesquisas apresentadas, ou seja, de investigar também quais as possibilidades de ganhos em um posterior processo anaeróbio subsequentemente instalado.

A seguir serão discutidos a apresentadas pesquisas relacionadas ao processamento combinado de vinhaça com a aplicação de ozônio como pré-tratamento seguido de tratamento anaeróbio.

3.4.2 Aplicação de ozônio combinado com processamento anaeróbio de vinhaça

Nesta pesquisa o termo “tratamento de vinhaça” comumente utilizado, será substituído por “processamento de vinhaça”, visto que o primeiro denota a vinhaça como um problema a ser resolvido. A ideia central não é identificar a vinhaça como um problema, haja vista que a fertirrigação, se praticada de maneira adequada, já é uma solução que traz economia às destilarias. Nesse contexto, quer-se identificar a vinhaça apenas como uma fonte de matéria orgânica, e da qual se pode obter lucros a partir da sua biodegradação em reatores anaeróbios, assim sendo: “processamento anaeróbio de vinhaça”.

O uso de processos anaeróbios para a remoção da carga orgânica presente na vinhaça é bastante interessante do ponto de vista ambiental e econômico, pois além da alta eficiência e redução de custos com aeração e tratamento de lodo, pode-se gerar energia a partir do metano. No entanto, a presença de altas concentrações de compostos recalcitrantes

(fenóis, glicerol, melanoidinas e outros) tem sido apontada como responsável pelo comprometimento da eficiência desses processos (ÁLVARES et al., 2005).

O acoplamento de processos químicos e biológicos tem recebido muita atenção nos últimos anos como uma alternativa promissora de tratamento para efluentes que apresentam substâncias difíceis de serem eliminadas apenas pelo tratamento biológico. O princípio subjacente à integração de processos é que uma fase de pré-tratamento químico pode ser capaz de converter a maioria dos poluentes comumente biorecalcitrantes encontrados em efluentes industriais para compostos intermediários mais facilmente biodegradáveis. Posteriormente segue-se uma etapa de tratamento biológico para finalmente converter esses intermediários em biomassa, biogás (se anaeróbio) e água. O pré-tratamento químico geralmente compreende um processo de oxidação avançado (POA) que visa a oxidação parcial da água residuária e não a sua completa mineralização para, conseqüentemente, diminuir os custos de tratamento global (MANTZAVINOS e KALOGERAKIS, 2005).

Pesquisas recentes indicam que a aplicação de O_3 em vinhaça bruta, anteriormente a um processo biológico anaeróbio, resultou em ganhos neste último como maior produção e rendimento de metano, assim como aumentando a eficiência na remoção global de DQO em comparação com a biodegradação anaeróbia individual.

Benitez et al. (1999) estudaram a digestão anaeróbia de vinhaça oriunda da produção de vinho com e sem o pré-tratamento com ozônio buscando a otimização da produção de metano. As características da vinhaça foram DQO de 18.500 mg/L, pH de 3,83, compostos fenólicos 430 mg de ácido caféico/L e compostos aromáticos (medidos em termos de absorbância no comprimento de onda de 254 nanômetros (Abs_{254nm} 0,856). Os resultados mostraram que, embora a eficiência na remoção da DQO no processo anaeróbio tenha sido praticamente a mesma nas duas situações (em torno de 90%), no processo combinado com ozônio foi registrado um aumento de 15% no coeficiente de rendimento de metano na digestão anaeróbia seguinte (215 mL CH_4 /gDQO removida) em comparação com a situação sem este pré-tratamento (187 mL CH_4 /gDQO removida). Este aumento foi atribuído à provável remoção de compostos fenólicos (não registrada pelos autores) assim como à remoção de 61% de compostos aromáticos em 8 horas de ozonização.

Álvarez et al. (2005) aplicaram ozônio como pré-tratamento de um reator anaeróbio de batelada sequencial para degradar vinhaça. Mediante a pré-ozonização, as concentrações de cor e polifenóis foram bastante reduzidas, embora a DQO se mantivesse praticamente inalterada. Os resultados indicaram que houve melhora no desempenho do processo anaeróbio induzido pela ozonização, o qual alcançou maiores remoções de DQO, carbono

orgânico total (COT) e polifenóis em relação ao processo que usou vinhaça não ozonizada. O grau de metanização também foi significativamente maior através da ozonização, demonstrado pelo alto rendimento de metano alcançado de 233 mLCH₄/g DQO afluente). Além disso, os autores também observaram que o reator foi capaz de operar em maiores taxas de carregamento orgânico (gDQO/SSV.dia) e com boa estabilidade apresentando menor risco de acidificação. Os autores concluíram que o processo integrado (ozônio seguido de anaeróbio) mostrou-se mais vantajoso do que apenas o processo anaeróbio.

Siles et al. (2011) estudaram em escala de laboratório a digestão anaeróbia mesofílica de vinhaça, contendo uma DQO de $68,56 \pm 8,17$ g/L. A vinhaça foi submetida a um curto período de exposição ao ozônio (15 minutos) onde uma dose de aproximadamente 5 gO₃/L foi aplicada. Observou-se mais de 50% de redução dos compostos fenólicos, apesar do carbono orgânico total (COT) permanecer relativamente estável, indicando que os fenóis não foram mineralizados, mas apenas transformados em outras formas mais simples. Os resultados mostraram que a biodegradabilidade anaeróbia (DBO₅/DQO) da vinhaça pré-ozonizada aumentou 25% em relação à vinhaça bruta (de 0,4 para 0,5). Quando as vinhaças (bruta e pré-ozonizada) foram aplicadas em reatores anaeróbios, as eficiências na remoção efetiva de DQO foram similares, alcançando valores próximos de 80%. Entretanto, a vinhaça pré-ozonizada apresentou coeficiente de rendimento de metano de 284 mL CH₄/DQO removida em relação aos 250 mL CH₄/gDQO removida para a vinhaça bruta (sem pré-tratamento), o que representou 13,6% de aumento. Os autores concluíram que a pré-ozonização permite que o volume de reatores anaeróbios possa ser reduzido, promovendo diminuição dos custos totais do tratamento e aumento de produção de metano.

Mediante a análise das pesquisas apresentadas, observa-se que diversos autores relataram resultados positivos alcançados pela aplicação de O₃ em vinhaça bruta. Estes resultados positivos são mensurados como aumento da biodegradabilidade da vinhaça pela relação dos parâmetros DBO₅/DQO e/ou DQO/COT. No entanto deve-se estar atento às limitações do teste de DBO₅, pois, embora a biodegradabilidade (DBO₅/DQO e/ou DBO₅/COT) aumente, é bastante difícil minimizar o erro e/ou a incerteza experimental de 15% de acordo com APHA (2005). Desta forma, os resultados apresentados nas pesquisas citadas estariam dentro deste erro experimental, sendo imperante cautela para avaliar se, de fato, a pré-ozonização de vinhaça bruta é viável do ponto de vista econômico.

Outra questão de grande importância é a dose mínima de ozônio necessária para que se obtenham ganhos satisfatórios na produção de metano, cerca de 5 g O₃/L como observado recentemente por Siles et al. (2011). Esta dose é relativamente alta em relação às

doses aplicadas no tratamento de outras águas residuárias (como os efluentes de polpa celulósica, da indústria química e farmacêutica) muito embora esses efluentes sejam muito menos biodegradáveis do que a vinhaça e o objetivo final não seja a produção de metano, mas a redução da DQO tanto quanto possível para posterior lançamento em rios. Os poucos trabalhos que avaliaram a biodegradabilidade anaeróbia da vinhaça pré-ozonizada encontraram resultados positivos medidos como aumento da produção de metano com valores próximos a 15%. Assim, para que se possa almejar a pré-ozonização de vinhaça em escala real, como objetivo secundário, esta pesquisa também pretendeu realizar uma avaliação econômica da implementação deste processo de oxidação em uma estação de tratamento de uma destilaria de álcool real.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção de Vinhaça

Para a investigação do efeito da aplicação de ozônio sobre a vinhaça, foram coletadas amostras de vinhaça “in natura” gerada pela Usina São Martinho, localizada na cidade de Pradópolis, no interior do Estado de São Paulo. A Usina São Martinho, distante cerca de 330 quilômetros de São Paulo, é a maior processadora de cana do mundo, com moagem perto de 8,5 milhões de toneladas por safra.

Figura 7- Usina São Martinho atualmente. Fonte: <http://www.saomartinho.ind.br>

Além de vinhaça bruta, que apresentou pH de 4,78 (natural), algumas amostras de vinhaça tiveram seus valores de pH ajustados para os valores 7 (neutro) e 9 (básico), gerando assim, duas amostras distintas para o estudo de oxidação pelo ozônio. Essa

mudança no valor inicial do pH foi realizada para se investigar os diferentes mecanismos da reação do ozônio no meio líquido em duas condições além da natural: ácida e alcalina.

A quantidade de vinhaça coletada em cada lote era armazenada em galões de 20L e ficava em câmara fria a 4°C até a sua utilização. A caracterização da qualidade era feita ao início de todas as bateladas.

Figura 8 – Vinhaça bruta.

Na Tabela 8 são apresentadas as características iniciais da vinhaça nas 3 faixas de pH estudadas.

Tabela 8 - Composição inicial da vinhaça nos diferentes pH investigados.

<i>Parâmetro</i>	<i>Vinhaça</i>		
	4,7	7	9
pH	4,7	7	9
DQO (mg/L)	36.680	36.680	36.680
DBO ₅ (mg/L)	15.500	15.500	15.500
DBO ₅ /DQO (mg/L)	0,422	0,422	0,422
COT (mg/L)	22.770	22.000	20.640
Cor Aparente	25.500	21.800	28.400
Cor Verdadeira	12.200	11.200	12.700
Abs ₂₅₄ **	1,147	1,200	1,123

** Amostras diluídas 100 vezes.

4.2. Sistema de Oxidação Avançada

Para a realização do estudo da aplicação de ozônio em vinhaça, foi construído um sistema de oxidação em batelada, composto por um gerador de ozônio, um reator de mistura e uma tubulação com acessórios para saída e medição do ozônio não consumido no meio líquido (“off-gas”). A Figura 8 representa um esquema de todo o sistema, mostrando o reator de ozonização, assim como todos os outros constituintes adicionais.

Figura 9 - Esquema do sistema usado nos ensaios de ozonização. Fonte: Adaptado de Notari (2010).

4.2.1. Coluna de ozonização utilizada nos experimentos

O reator utilizado para a aplicação do ozônio em vinhaça foi construído em PVC (policloreto de vinila) com as seguintes dimensões: 85 cm de altura total e 45 cm de altura útil, diâmetro interno de 4 cm e diâmetro externo de 5 cm, perfazendo um volume útil de 1000 mL (1L). Para garantir a vedação, cada uma das extremidades do reator foi fechada com uma tampa com rosca e uma união também de PVC, com anel de borracha internamente a cada união. Na extremidade de cada tampa, foram feitos orifícios tanto para a coleta de amostras de vinhaça ozonizada (pela parte de baixo) quanto para a saída do gás de arraste (parte de cima). A alimentação e descarga do reator eram realizadas com a abertura do mesmo, antes e após cada batelada, respectivamente. Na Figura 10, é possível visualizar os componentes do reator.

Figura 10 - (a) Visão geral da coluna de ozonização (reator) instalada; (b) Detalhe do reator desmontado mostrando as uniões colocadas nas extremidades; (c) Detalhe de uma das uniões colocadas na parte superior e inferior do reator mostrando o anel de borracha.

O ozônio produzido pelo gerador era encaminhado por meio de uma mangueira de silicone até um espigão colocado em um orifício feito na tampa da parte de baixo do reator. Nessa região, na parte interna do reator, foi acoplada uma pedra porosa para dispersão do ozônio no meio líquido. Esses componentes são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - (a) Visualização das partes superior e (b) parte inferior do reator; (c) visualização da pedra porosa colocada dentro da extremidade inferior do reator.

4.2.2. Frasco Coletor de Espuma

O ozônio não consumido na fase líquida (“off-gas”) saía pela tampa da parte superior do reator, e passava por uma mangueira espiralada que terminava em um béquer de 8 litros o qual tinha a função de apenas reter espuma e/ou líquido que por ventura escapassem de dentro do reator. Este problema será discutido mais detalhadamente no capítulo 5. O gás então passava deste béquer de 8 litros para outro compartimento (frascos

de 1 litro e frascos de 500mL) contendo solução de iodeto de potássio (KI) a 2%, para ser destruído e quantificado.

Figura 12 - (a) Frasco coletor de espuma; (b) Posição do frasco coletor de espuma com a mangueira espiralada no conjunto do reator.

4.2.3. Frasco lavador de gás

O frasco lavador de gás era um frasco cuja tampa de plástico era vazada, e para vedação utilizava-se um septo de silicone. Neste septo foram feitos dois orifícios, um para chegada do gás excedente, que era conectado ao frasco coletor de espuma por uma mangueira de $\frac{1}{4}$ de polegada, e o outro para saída final do gás. No decorrer dos experimentos, quando os frascos eram preenchidos com KI (2%), o ozônio reagia com a solução dando uma coloração vermelha, como mostrado na Figura 13.

Figura 13 - (a) Esquema do frasco lavador de gás e (b) Frasco lavador contendo KI (2%) com ozônio fixado mostrando a coloração vermelha após os experimentos de ozonização.

4.2.4. Gerador de ozônio utilizado nos experimentos

A instabilidade do gás ozônio impede o seu armazenamento, tornando-se necessário a sua geração “*in situ*”. Desta maneira, o ozônio utilizado nesta pesquisa foi produzido por um gerador da marca Eaglesat PXZ3507, o qual consistia de um gerador de oxigênio (O_2 – vazão total de 5 Litros por minuto) que separa o oxigênio do ar pelo processo de adsorção conhecido por PSA (Pressure Swing Adsorption) e um ozonizador que utiliza o método de descarga por efeito corona para a produção de ozônio. O gerador apresenta uma chave seletora rotativa que permite a variação da produção contínua de ozônio de 0 a 100%, alcançando uma produção máxima de 7g/h de ozônio na chave de 100%. Durante os experimentos realizados nesta pesquisa, a chave seletora permaneceu sempre em 100%. A Tabela 9 apresenta algumas características operacionais do ozonizador.

Tabela 9 - Características operacionais do sistema de produção de ozônio.

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
Vazão O ₂ (L/minuto)	5,0 ±10%
Pressão de gás (kPa)	34,5
Concentração média de oxigênio (%)	90
Concentração média de ozônio (%)	1,65+_10%
Potência (W)	750
Frequência (Hz)	60

A Figura 14 apresenta uma foto do ozonizador e do gerador de oxigênio acoplado, assim como o detalhamento dos comandos.

Figura 14 - (a) Gerador de ozônio, composto por um gerador de oxigênio e um ozonizador; (b) vazão em 1lpm (litro por minuto) e pressão em 2 PSI no momento de operação do ozonizador e (c) Chave na produção de 100% de ozônio.

Na Figura 15 pode ser visualizado todo o sistema instalado.

Figura 15 – Visualização de todo o sistema de ozonização com todos os componentes.

4.3. Planejamento Experimental

Os experimentos foram realizados com vinhaça bruta. As variáveis investigadas foram pH e tempo de reação, sendo esta última que determinava a dosagem de ozônio (O_3) aplicada, dependendo da produção calculada do gerador de ozônio.

Com relação aos valores das variáveis, a pesquisa bibliográfica ofereceu embasamento teórico para o ponto de partida. Baseando-se em condições experimentais apresentadas no capítulo 3 (Revisão Bibliográfica), e pretendendo que a oxidação promovida pelo ozônio não fosse completa, foram definidos os valores em que as variáveis dosagem (tempo de reação) e pH pudessem ser testadas.

A variação do pH foi realizada tendo em vista o embasamento na literatura, que afirma que o ozônio possui diferentes mecanismos de reação em diferentes faixas de pH. Para que se pudesse avaliar o efeito da variação do pH na biodegradabilidade da vinhaça, foram escolhidos 3 valores: 4,8 (meio ácido e pH natural da vinhaça), 7 (meio neutro) e 9

(meio alcalino). Na ozonização em meio ácido, nenhum reagente foi adicionado à vinhaça, de maneira que desde o início da ozonização o pH foi o natural da vinhaça coletada (4,8). A variação do pH foi obtida pela adição de alguns mililitros de solução hidróxido de sódio (NaOH) 10g/50mL para pH 7 e 9. Além disso, nestas duas últimas condições foi adicionada uma solução tampão de hidróxido de sódio e ácido bórico (NaOH/H₃BO₃) que tinha o objetivo de manter o pH da vinhaça constante frente à ozonização. A solução tampão foi preparada de acordo com Santos et al. (2003) sendo composta de 43,9 mL de NaOH a 0,1 mol/L + 50 mL de H₃BO₃ a $3,33 \cdot 10^{-2}$ mol/L e completados em 1L de água destilada. Esta solução era adicionada às amostras em pH 7 e 9 que, logo em seguida, iriam preencher a coluna de ozonização (reator de ozonização) para aplicação do ozônio.

Nos experimentos, a dose de ozônio é calculada a partir do tempo de reação que o ozônio entra em contato com a vinhaça. Neste trabalho, os tempos de reação entre o ozônio e a vinhaça foram estabelecidos em 0, 2, 4, 6 e 8 horas, no qual se aplicavam doses respectivas de 0; 2; 4; 6 e 8 gO₃/litro de vinhaça.

Para a verificação do efeito da ozonização na vinhaça em diferentes doses e pH as amostras eram colhidas e submetidas à análise de diversos parâmetros uma vez antes e outra após a aplicação de cada uma das doses preestabelecidas. Os parâmetros analisados estão reunidos na Tabela 11.

A verificação do aumento de biodegradabilidade foi feita pela avaliação da relação DBO₅/DQO e DOQ/COT, que segundo a literatura, são indicadoras desse parâmetro.

A absorbância no comprimento de onda 254 nanômetros (Abs₂₅₄) é um parâmetro indicado para mensuração do conteúdo de compostos orgânicos aromáticos presentes em vinhaça (SANGAVE et al, 2007). Estes compostos estão relacionados à cor da vinhaça causados principalmente por melanoidinas, as quais são também recalcitrantes. A mensuração deste parâmetro foi feita para auxiliar no entendimento do efeito da ozonização sobre a matéria orgânica presente na vinhaça.

4.3.1. Aplicação de ozônio

Foram utilizados 600 mL de amostra de vinhaça para os ensaios de oxidação com ozônio. Os ensaios foram realizados em batelada em diferentes intervalos de tempo para que assim diferentes doses fossem aplicadas. Ao final de cada intervalo inicialmente estipulado, todo o volume de amostra era retirado para análise, sendo o reator desmontado e limpo ao final de cada batelada. Todos os experimentos no reator de ozonização foram realizados em condições de temperatura ambiente, em local aberto e ventilado.

Anteriormente aos ensaios de ozonização foi necessária a calibração do gerador de ozônio. A calibração foi realizada com a utilização do método de titulação iodométrica, descrita em APHA (2005). Nesse método, o íon iodeto (I^-) liberado pela dissolução de KI em água é oxidado pelo ozônio, liberando iodo (I_2). Conhecendo-se a reação e observando a estequiometria desta, sabe-se que o gás ozônio, ao passar através da solução de KI a 2%, reage de forma quantitativa para produzir um mol de oxigênio para cada mol de ozônio consumido. O iodo (I_2) liberado a partir dessa reação é então fixado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). As reações que tomam parte nesse processo conforme as equações 25 e 26.

O volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação é adotado no cálculo da produção de ozônio.

O procedimento de calibração consistiu basicamente em preencher o reator de ozonização com 0,6 litros de solução de iodeto de potássio (KI) a 2% e selecionar a produção de ozônio na chave de 100% por um período de 4 minutos. No início, buscou-se variar a vazão de maneira a encontrar a mais alta possível no intuito de se chegar as doses almejadas em menor tempo. Porém, a única vazão que possibilitou ozonizar a vinhaça sem que a mesma espumasse do reator e prejudicasse o processo de avaliação dos resultados, foi a de 1 lpm (litro por minuto).

Após o período de 4 minutos, uma amostra de 100 mL era coletada, e a esta era adicionado 1mL de ácido sulfúrico 2N. A massa de ozônio que reage com o iodeto foi determinada por titulometria, com solução padronizada de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N (mol/litro). A amostra de 100 mL com 1 mL de ácido sulfúrico (2N) era titulada com essa solução de tiosulfato de sódio até que aparecesse uma coloração amarela pálida ou clara. Nesse momento, era adicionado 1 mL da solução de amido que provocava o escurecimento da amostra. Em seguida continuava-se a titulação até que a amostra se tornasse incolor. Este procedimento era repetido três vezes para uma maior segurança na calibração. O volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação era usado para se calcular a produção de ozônio naquele intervalo de tempo. O cálculo da produção de ozônio é dado pela equação 27:

$$P = \frac{N_{tio} \times (V_{tio} - V_b) \times VKI \times 1440}{V_{am} \times t} \quad (\text{Eq.27})$$

Tio: solução de tiosulfato de sódio 0,1N ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

P: produção de ozônio (g O_3 /h);

Ntio: normalidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (N);

Vtio: volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra, da coluna ou do frasco lavador (mL);

Vb: volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco (mL);

VKI: volume de KI adicionado à coluna de ozonização ou ao frasco lavador de gás (L);

Vam: volume da amostra titulada (mL);

t: tempo de ozonização (min);

1440: fator de conversão de unidades

No caso da calibração do ozonizador, a produção total de ozônio é dada pela soma das parcelas individuais da coluna de ozonização e do frasco lavador de gás, de acordo a equação 28

$$P_{total} \left(\frac{O_3}{h} \right) = P_{coluna} + P_{frasco\ lavador\ (off - gas)} \quad (Eq.28)$$

A partir da equação 28, determinou-se que a produção horária de ozônio foi de aproximadamente 0,65 gO₃.h⁻¹. Após o cálculo da produção, foi possível determinar as doses aplicadas (expressa em g O₃/L) para diferentes tempos de contato definidos.

A equação 29 permite expressar a relação entre a produção e a dosagem:

$$D = \frac{P \times t \times 100}{6 \times V} \quad (Eq. 29)$$

D: Dose de ozônio (gO₃/L)

P: Produção de ozônio (gO₃/h)

t: Tempo de contato (minutos)

V: Volume de efluente ozonizado

6: Fator de conversão de unidades

A partir da Equação 29, a dose de ozônio foi calculada em aproximadamente 1,08 gO₃/L, sendo este valor arredondo para 1 gO₃/L. Desta forma, a cada hora de ozonização, adicionava-se 1 gO₃/L vinhaça ao reator, alcançando-se ao final de cada experimento, uma dose de 8 gO₃/L após 8 horas de ozonização. Os tempos decorridos para cada experimento assim como as respectivas doses aplicadas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Produção e doses de ozônio aplicadas nos experimentos com os respectivos tempos de contato.

Volume de Vinhaça					
ozonizado	600mL	600mL	600mL	600mL	600mL
Tempo de Contato (h)	0	2	4	6	8
Dose de ozônio aplicada (gO ₃ /L)	0	2	4	6	8
Massa de Ozônio aplicada (g O ₃)	0	1,3	2,6	3,9	5,2

4.3.2. Balanço de massa

Para a quantificação do ozônio que não reagia com a vinhaça (“off-gas”) o mesmo procedimento de determinação da massa de ozônio foi aplicado à solução de iodeto de potássio. Esta solução, ficava contida em um frasco reservatório acoplado à tampa da parte superior do reator, por onde saía o ozônio residual gasoso que não tomou parte na oxidação da vinhaça (“off-gas”). O ozônio fixado pela solução de KI 2% foi determinado em três alíquotas de 100 mL coletadas do frasco lavador preenchido com um litro da solução.

Ainda fazia-se necessário calcular a concentração de ozônio residual na fase líquida, ou seja, a parcela de ozônio que não participou das reações de oxidação e que ficou dissolvida na fase líquida dentro do reator. Esta parcela, chamada de ozônio residual, foi determinada pelo método indigo-blue com ampolas do kit HACH ACCUVAC® 0 – 0,25 mg/L. Esse método é baseado na atenuação da cor azul causada pela reação de ozônio com as ligações duplas de carbono. O resultado da concentração de ozônio residual foi obtido diretamente no equipamento DR 2500 em mg/L. Conhecendo-se então as concentrações residual de ozônio e a concentração no “off-gas”, pôde-se calcular a dose efetivamente consumida pela vinhaça no processo de oxidação. Esta dose foi calculada pelo uso da seguinte equação:

$$Dose\ efetiva = Dose\ aplicada - [Ozônio\ residual\ dissolvido + Ozônio\ residual\ gasoso\ (Off - gas)]$$

(Eq. 30)

A concentração de ozônio residual permaneceu sempre abaixo de 1 mg/L em todos os experimentos realizados, sendo assim desconsiderada nos cálculos da dose efetiva.

4.3.3 Análises Realizadas

As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) e do Laboratório de Saneamento, ambos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), São Carlos, SP. A Tabela 11 apresenta os parâmetros que foram analisados com as respectivas metodologias utilizadas.

Tabela 11 – Parâmetros analisados para a aplicação de cada dose de ozônio.

<i>Parâmetro</i>	<i>Método*</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Diluição</i>
pH	Potenciométrico	pHmetro	0
DQO _{total} (mg/L)	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro	1:50
DBO ₅ (mg/L)	Winkler	Oxímetro	1:100
COT (mg/L)	Combustão	Shimazu	1:100
Cor	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro	1:100
Abs ₂₅₄	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro	1:100

*Standard methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Todos os parâmetros da Tabela 11 eram verificados antes e após a aplicação do ozônio, mediante a retirada das amostras do ponto de coleta localizado na base do reator (Figura 19) ou após a abertura deste, ao término de cada batelada. A eficiência da ozonização, portanto foi medida em porcentagem, pela diferença entre o valor de entrada e o de saída (Tabelas 17, 18 e 19). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

4.3.4. Avaliação econômica preliminar

A avaliação econômica preliminar foi realizada a partir de uma simulação baseando-se em dados de vazão de vinhaça da COOPCANA (Cooperativa Agrícola Regional de Produtores de Cana) e concentração de DQO obtida nesta pesquisa. A eficiência de um reator anaeróbio, assim como o cálculo da energia elétrica possivelmente produzida pela combustão do metano advindo da ozonização da vinhaça, foram realizados segundo dados de Van Haandel (2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a aplicação de ozônio à vinhaça bruta oriunda da Usina São Martinho. Inicialmente, serão apresentados e abordados os problemas operacionais oriundos da formação de espuma ocorrida durante a fase de testes do reator. Em seguida, apresenta-se o comportamento do ozônio não consumido e o cálculo da dose de ozônio efetivamente consumida. Logo a seguir será discutida a eficiência da aplicação de ozônio sobre a qualidade da vinhaça bruta, apresentando-se impacto da oxidação em cada parâmetro analisado. Na parte final, uma avaliação econômica preliminar da ozonização de vinhaça em escala real será apresentada, finalizando este capítulo.

5.1. Problemas operacionais

Na presente pesquisa, ocorreram muitos problemas com relação a formação de espuma, os quais fizeram necessário a adoção de estratégias para que os experimentos apresentassem resultados confiáveis. A formação de espuma no topo do reator pode causar o seu entupimento pela obstrução da passagem do gás de arraste (“off-gas”). Além disso, a formação de espuma pode acarretar na diminuição da quantidade de vinhaça ozonizada, já que parte desta, saindo do reator na forma de espuma, não sofreria a ação do ozônio como o resto da vinhaça que permanecesse dentro do reator. Outra desvantagem é que a espuma poderia entrar em contato com a solução de KI presente frasco lavador, “contaminando-a” e assim prejudicando a análise do balanço de massa pela quantificação do “off-gas”. Foi observada grande quantidade de espuma sendo formada a partir da ozonização da vinhaça. Para evitar os problemas de entupimento assim como o prejuízo dos dados coletados, algumas manobras operacionais foram necessárias como a conexão do frasco coletor de espuma e da mangueira espiralada na saída do reator (Figura 12) para conterem a espuma que eventualmente deixasse o mesmo. No início dos testes, rapidamente foi constatado que não seria possível aplicar a vazão e pressão máximas (5 lpm e 5 PSI) no ozonizador para que a produção horária máxima fosse atingida (7 g O₃/h). Os testes iniciais demonstraram que tal vazão e pressão não seriam possíveis por causa da formação de grande quantidade de

espuma, arrastando praticamente toda a vinhaça do reator para a mangueira espiralada ou para o bquer de conteno.

Neste sentido, uma bateria sucessiva de testes foi realizada onde a vazo e a presso no ozonizador eram variadas, assim como a quantidade de vinhaa dentro do reator. Isto foi feito buscando-se um ajuste que permitisse que certa quantidade de vinhaa dentro no reator, ao ser ozonizada sob determinada presso e vazo, resultasse na mnima formao de espuma possvel. A Tabela 12 apresenta os resultados de todos os testes, mostrando as tentativas de variao de vazo, presso e quantidade de vinhaa no reator. Em negrito est destacado o teste que apresentou os melhores resultados a partir do qual se obteve condies timas que foram adotadas at o final dos experimentos.

Tabela 12 - Testes realizados para ajuste de vazo, presso e quantidade de vinhaa no reator.

<i>Teste</i>	<i>Gerador de ozônio</i>		<i>Reator de ozonização</i>		<i>Mangueira Espiralada/ Frasco coletor de espuma</i>
	Vazão (Q)(l.m ⁻¹)	Pressão (P)(psi)	Volume inicial de vinhaça	Volume final de vinhaça	Volume de espuma formada
1	3	5	1 L	100mL	900mL
2	2	5	1 L	200mL	800mL
3	2	3	1 L	250mL	750mL
4	2	3	800mL	250mL	550mL
5	2	3	700mL	300mL	400mL
6	1,5	3	700mL	400mL	300mL
7	1,5	2	700mL	450mL	250mL
8	1,5	2	600mL	370mL	230mL
9	1,0	2	600mL	600mL	0 ml

O ajuste permitiu que a espuma no fosse arrastada para fora do reator. No entanto no foi possvel evitar totalmente a sua formao na parte de dentro do reator. Em alguns momentos, uma pequena quantidade de espuma saa do reator ficando retida logo na mangueira espiralada, antes mesmo de chegar ao frasco coletor de espuma. Quando isso no era observado, a espuma somente era constatada quando se abria o reator para lavagem ao final da batelada, sendo que esta ficava concentra no topo do reator, como mostra a Figura 16.

Figura 16 – Visualização da espuma formada na parte interna do reator de mistura: (a) espuma ao longo da coluna de ozonização; (b) e (c) e (d) espuma concentrada na parte de cima da tampa (rosca e união) do reator.

Apesar de, após o ajuste, a quantidade de espuma ser muito pequena em relação à quantidade total de vinhaça ozonizada (menor do que 5%) observa-se que muitos problemas poderiam ocorrer na ozonização de vinhaça em escala real. Um dos problemas operacionais mais frequentes na ozonização de sistemas de águas residuárias é a formação de espumas e a formação e precipitação substâncias tais como oxalatos e carbonatos de cálcio e hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). De acordo com Gottschalk et al. (2010), esses resíduos podem facilmente entupir os reatores, tubulações e válvulas, assim como danificar as bombas de um sistema de tratamento.

Em escala real, o problema da formação de espuma poderia ser resolvido com a instalação de chuveirinhos de jatos de água na superfície do tanque de equalização, onde a aplicação do ozônio poderia ser dar mediante difusores instalados internamente à base deste mesmo tanque.

5.2. Caracterização da vinhaça

Na Tabela 13 são apresentadas as características físicas e químicas iniciais da vinhaça na qual o ozônio foi aplicado. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Tabela 13 - Características físicas e químicas iniciais da vinhaça utilizada nos experimentos.

<i>Parâmetro</i>	<i>Vinhaça</i>		
	4,7	7	9
pH	4,7	7	9
DQO (mg/L)	36.680	36.680	36.680
DBO ₅ (mg/L)	15.500	15.500	15.500
DBO ₅ /DQO (mg/L)	0,422	0,422	0,422
COT (mg/L)	22.770	22.000	20.640
Cor Aparente	25.500	21.800	28.400
Cor Verdadeira	12.200	11.200	12.700
Abs ₂₅₄	1,147	1,200	1,123

5.3. Consumo de ozônio

Como comentado no capítulo 4 (item 4.3.1.1), a concentração de ozônio residual dissolvido na fase líquida e que não participou das reações foi sempre inferior a 1 mg/L, sendo assim, desconsiderada no cálculo da dose efetiva de ozônio. O acompanhamento da concentração de ozônio residual gasoso (off-gas) foi realizado com análises de alíquotas retiradas do frasco lavador de gás, onde o ozônio gasoso que não participava das reações dentro do reator e saía pela parte superior do reator era então retido na solução de KI 2 %.

A Figura 17 mostra o comportamento da curva de ozônio residual gasoso não consumido (off-gas) produzida em função dos valores iniciais do pH das amostras ozonizadas.

Figura 17 – Variação do ozônio residual gasoso (off-gas) em função da dose de ozônio aplicada em meio ácido (pH 4,8), neutro (pH 7) e alcalino (pH 9). Para cada dose de ozônio aplicada, corresponderam os tempos de contato de 0, 2, 4, 6 e 8 horas.

Quando a vinhaça é submetida ao processo de ozonização sob diferentes valores de pH, a dinâmica de absorção do gás torna-se diferente em virtude das diferenças no meio no qual o ozônio está sendo introduzido. Observa-se na Figura 17 que o comportamento da curva de ozônio não-consumido (off-gas) foi bastante parecido nas condições iniciais pH 7 e 9. Observa-se também que, em todas as condições, a quantidade de ozônio não consumido aumenta à medida que se prossegue o tempo de ozonização, ou seja, conforme maior quantidade de ozônio é aplicada à vinhaça. Ao longo do tempo de ozonização, observaram-se perdas maiores em pH alcalino (pH 9) em relação às perdas em pH neutro (pH 7) e estas maiores do que em pH ácido (pH 4,8).

Em todos os casos observa-se que no início do processo de ozonização não há liberação de ozônio não-consumido (“off-gas”), de maneira que durante as primeiras 4 horas de ozonização, nenhum ozônio residual no sistema off-gas foi detectado. Portanto todo o ozônio aplicado durante essas primeiras 4 horas foi consumido pela vinhaça, seja pela oxidação dos compostos presentes ou pela sua auto-decomposição. Em todas as condições, o ozônio não-consumido passa a ser detectado a partir da aplicação da dose de 4 gO₃/L. As Tabelas 14,15 e 16 apresentam os cálculos que resultaram nos valores obtidos para a dose consumida de ozônio em função da dose aplicada assim como o tempo de ozonização, para a

vinhaça ozonizada em todas as condições de pH. No início das perdas de ozônio, a aplicação da dose de 4 gO₃/L (período de 4 horas) resultou em doses consumidas levemente diferentes entre as três condições: de 3,996g O₃/L para a vinhaça ozonizada em pH 4,8 (Tabela 14); de 3,969g O₃/L para a vinhaça ozonizada em pH 7 (Tabela 15) e de 3,981g O₃/L para a ozonização em pH 9 (Tabela 16). Essas diferenças vão se tornando mais pronunciadas à medida que se prossegue o tempo de ozonização e as perdas de ozônio se tornam cada vez maiores, principalmente em pH maiores.

Tabela 14 - Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em meio ácido (pH natural: 4,8).

<i>Tempo de ozonização (h)</i>	<i>Dose de ozônio aplicada (gO₃/L)</i>	<i>Dose de Ozônio não consumida (gO₃/L)</i>	<i>Dose de ozônio consumida (gO₃/L)</i>	<i>Porcentagem de ozônio consumido (%)</i>
0	0	0	0	0
2	2	0	2	100%
4	4	0,0038	3,996	99%
6	6	0,1742	5,826	97%
8	8	0,288	7,712	96%

A partir da aplicação de 4 gO₃/L observa-se que um maior distanciamento das curvas de perda de gás em pH 7 e 9 da curva para pH 4,8 (Figura 17). Pelos cálculos apresentados nas tabelas 14, 15 e 16, percebe-se a grande diferença quantitativa neste momento pois, enquanto a vinhaça ozonizada em pH ácido apresenta perda de 0,1742g O₃ (Tabela 14), as amostras ozonizadas em pH 7 e 9 apresentam perdas de 0,507g O₃ (Tabela 15) e 0,570g O₃ (Tabela 16), respectivamente.

Tabela 15 - Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em meio neutro (pH: 7).

<i>Tempo de ozonização (h)</i>	<i>Dose de ozônio aplicada (gO₃/L)</i>	<i>Dose de Ozônio não consumida (gO₃/L)</i>	<i>Dose de ozônio consumida (gO₃/L)</i>	<i>Porcentagem de ozônio consumido (%)</i>
0	0	0	0	0
2	2	0	2	100%
4	4	0,031	3,969	99%
6	6	0,507	5,493	92%
8	8	0,828	7,172	90%

Quando a dose aplicada aumenta para 8 gO₃/L as curvas de ozônio não-consumido em pH 7 e 9 se distanciam ainda mais da curva de off-gas em pH ácido. Os resultados das perdas no off-gas são semelhantes àqueles apresentados por Santos et al. (2003) que ozonizaram vinhaça bruta em pH ácido e alcalino.

Tabela 16 - Cálculo da dose de ozônio consumida na oxidação da vinhaça em meio alcalino (pH: 9).

<i>Tempo de ozonização (horas)</i>	<i>Dose de ozônio aplicada (gO₃/L)</i>	<i>Dose de Ozônio não consumida (gO₃/L)</i>	<i>Dose de ozônio consumida (gO₃/L)</i>	<i>Porcentagem de ozônio consumido (%)</i>
0	0	0	0	0
2	2	0	2	100%
4	4	0,019	3,981	99%
6	6	0,570	5,430	90%
8	8	0,859	7,141	90%

Na Figura 18, apresentam-se as curvas de ozônio efetivamente consumido para as três condições de ozonização.

Figura 18 – Variação do ozônio residual (off-gas) em função da dose de ozônio aplicada mostrando a maior eficiência de consumo quando a ozonização ocorreu em pH=4,8 (natural)

Pela análise dos dados apresentados nas tabelas 14,15 e 16 e na Figura 17, observa-se que o ozônio não-consumido é liberado em maior quantidade durante a oxidação da vinhaça em pH 9 quando comparado à oxidação em pH 4,8 e pH 7. Assim, poder-se-ia constatar que a ozonização em meio foi mais eficiente, pois resultou em menores perdas de ozônio (off-gas) e assim em maiores doses de ozônio efetivamente consumidas no processo de oxidação. Segundo Kaprzyk-Hordern et al. (2003 apud MEDEIROS, 2008) o valor do pH influencia de forma significativa a decomposição do ozônio no meio líquido, sendo que valores de pH superiores a 8 aumentam a sua decomposição, como observado também por Hoigné e Bader (1975). Desta forma, se mais ozônio se dissocia, menor quantidade de ozônio fica disponível para deixar o sistema e uma menor quantidade de ozônio não-consumido seria detectada. Neste sentido, os resultados aqui apresentados estariam em desacordo com essa análise. Uma explicação para este fato é que, como a solução tampão inicialmente adicionada às amostras a serem ozonizadas em pH 7 e 9 não foi capaz de manter o pH da vinhaça estável frente à ozonização, praticamente todo o período de ozonização ocorreu em pH ácido. O pH não se manteve, assim, no início do distanciamento

das curvas, o pH dessas amostras já havia caído para valores próximos de 6 (Figura 19), portanto essas amostras teriam sido ozonizadas em meio ácido.

Também por conta disso, nessa pesquisa tornou-se difícil obter conclusões precisas a respeito da análise da quantidade de ozônio perdida em cada uma das três condições estudadas. Entretanto, os valores obtidos para a dose de ozônio consumida por litro de vinhaça serão utilizados a partir do item 5.4 deste capítulo.

5.4 Efeitos da aplicação de ozônio sobre a degradação da vinhaça

Os parâmetros físico-químicos obtidos das amostras de vinhaça bruta são apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19. Nas mesmas tabelas, também são apresentados, para efeito de comparação, os resultados da vinhaça degradada para diferentes doses de ozônio tanto em meio natural (pH 4,8) como em meio neutro (pH 7) e básico (pH 9). Os valores que aparecem abaixo da dose “0 gO₃/L” representam as condições iniciais da vinhaça bruta, ou seja, antes da aplicação de qualquer dose de ozônio. As porcentagens de variação de cada parâmetro estão aqui inicialmente apresentadas em relação à dose final de 8 gO₃/L. Mais adiante as porcentagens de variação para a relação DBO₅/DQO (Tabela 20) serão analisados separadamente.

Tabela 17 - Resultados da ozonização de vinhaça em pH inicial 4,8.

<i>Parâmetros</i>	<i>Dose (gO₃/L)</i>	<i>0 gO₃/L</i>	<i>2 gO₃/L</i>	<i>4 gO₃/L</i>	<i>6 gO₃/L</i>	<i>8 gO₃/L</i>	<i>% Variação</i>
<i>Dosagem consumida</i>		0	2	3,996	5,826	7,712	—
pH		4,8	4,10	4,00	3,90	3,75	-
DQO (mg/L)		36.680	34.000	34.550	33.120	32.150	-12%
DBO ₅ (mg/L)		15.513	17.490	16.380	13.175	12.925	-30%
DBO ₅ / DQO		0,422	0,514	0,474	0,397	0,402	-5 %
COT (mg/L)		22.770	22.390	21.740	21.360	21.660	-4%
DQO/COT		1,611	1,518	1,590	1,550	1,484	-7%
Ab _{S254nm}		1,147	0,8877	0,645	0,514	0,424	-63%
Cor _{AP(PT-Co)}		25.500	18.000	14.300	8.900	5.900	-76%
Cor _{verdadeira (PT-Co)}		12.200	7.800	4.500	4.000	3.400	-72%
Fenóis (mg/L)		0,5	-	-	-	-	-100%

Tabela 18 - Resultados da ozonização de vinhaça em pH inicial 7.

<i>Parâmetros</i>	<i>Dose (gO₃/L)</i>	<i>0 gO₃/L</i>	<i>2 gO₃/L</i>	<i>4 gO₃/L</i>	<i>6 gO₃/L</i>	<i>8 gO₃/L</i>	<i>% Variação</i>
<i>Dosagem consumida</i>		0	2	3,969	3,493	7,172	—
pH		7.0	5.68	5.76	5.1	5.0	—
DQO (mg/L)		36.680	30.556	29.300	29.900	27.550	-31%
DBO ₅ (mg/L)		15.513	14.160	14.611	15.796	13.170	-15%
DBO ₅ / DQO		0,422	0,463	0,498	0,528	0,478	+13%
COT (mg/L)		22.000	19.980	19.120	19.680	18.570	-15%
DQO/COT		1,827	1,53	1,53	1,52	1,48	-19%
Ab _{S254nm}		1,200	0,914	0,612	0,574	0,453	-62%
Cor _{Ap.(PT-Co)}		21.800	14.100	7.000	6.700	4.400	-79%
Cor _{verdadeira (PT-Co)}		11.200	7.500	3.100	3.000	2.000	-82%
Fenóis (mg/L)		0,45	-	-	-	-	-100%

Tabela 19 - Resultados da ozonização de vinhaça em pH inicial 9.

<i>Parâmetros</i>	<i>Dose (gO₃/L)</i>	<i>0 gO₃/L</i>	<i>2 gO₃/L</i>	<i>4 gO₃/L</i>	<i>6 gO₃/L</i>	<i>8 gO₃/L</i>	<i>% Variação</i>
<i>Dosagem consumida</i>		0	2	3,981	5,430	7,141	—
pH		9,0	6,75	5,92	5,6	5,52	—
DQO (mg/L)		36.680	33.336	33.152	31.500	31.850	-9%
DBO ₅ (mg/L)		15.513	13.858	14.636	14.470	12.022	-10%
DBO ₅ / DQO		0,422	0,415	0,441	0,459	0,377	-11%
COT (mg/L)		22.060	20.640	21.860	20.390	20.540	-6,8%
DQO/COT		1,591	1,615	1,516	1,545	1,55	-2,5%
Ab _{S254nm}		1,123	0,896	0,701	0,487	0,474	-57%
Cor _{ap.(PT-Co)}		28.400	22.200	17.300	8.200	6.800	-76%
Cor _{verdadeira (PT-Co)}		12.700	8.700	4.900	3.000	2.200	-82%
Fenóis (mg/L)		0,65	-	-	-	-	-100%

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 17, 18, e 19 é possível verificar que todos os parâmetros físico-químicos analisados tiveram uma diminuição significativa ao final do período de ozonização. Percebe-se, como esperado, que quanto maior a massa de ozônio aplicada, maior a redução dos parâmetros. Apenas com relação à biodegradabilidade (DBO₅/DQO) foram registrados aumentos de porcentagem, principalmente na ozonização em pH inicial 7 e 9, em virtude da DBO₅ ter diminuído menos

do que a DQO. A Tabela 20 apresenta os resultados da oscilação das porcentagens de redução/aumento da relação DBO_5/DQO para cada dose de O_3 aplicada em todas as faixas de pH estudadas.

5.4.1 Comportamento do pH durante a ozonização

A Figura 19 reúne os dados de variação do pH apresentados nas tabelas 17, 18 e 19. Pela análise destas curvas, pode-se observar que à medida que o tempo de ozonização prosseguiu, houve queda significativa do pH em todas as condições estudadas. Para demonstrar a correlação entre a aplicação de ozônio e cada parâmetro, já que houve um pequeno número de dados, são apresentados apenas os valores de R^2 . No caso do pH, os valores foram: 0,894; 0,908 e 0,884 em pH 4,8; 7 e 9, respectivamente. A queda mais acentuada ocorreu quando a vinhaça foi ozonizada em pH 9 (pH 9 para pH 5,52) após 8 horas de ozonização (dose de 8 gO_3/L). Deste fato uma conclusão inicial pode ser feita: a solução tampão ($\text{NaOH}/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{O}$) inicialmente adicionada aos experimentos nas condições alcalinas (pH 7 e 9) não foi capaz de manter o pH do meio constante frente à ozonização. Isto pode ter ocorrido por conta de diferenças entre as características da vinhaça utilizada por aqueles pesquisadores e a utilizada nesta pesquisa, já que como apontado por Wilkie et al. (2000), a vinhaça pode apresentar diferenças de acordo com o tipo de processo industrial, solo, clima e matéria-prima empregada. As vinhaças utilizadas nas referências deste trabalho eram na maioria das vezes provenientes de beterraba, milho e uva, pantadas em solo e clima europeu, diferente das condições do Brasil. Apenas Siles et al. (2011) utilizaram vinhaça de cana-de-açúcar nos seus experimentos. Quanto ao tipo de processo industrial usado, assim como os reagentes e outras substâncias adicionadas ao mosto, não há conhecimento algum.

Estes resultados diferem daqueles apresentados por Santos et al. (2003), onde a mesma solução tampão foi capaz de manter o pH da vinhaça praticamente constante ao longo dos experimentos de ozonização.

Figura 19 - Variação do pH em função da dose de ozônio consumida em meio ácido (pH 4,8), neutro (pH 7) e alcalino (pH9). Cada tempo de ozonização 0, 2, 4, 6 e 8 horas, corresponderam às doses de ozônio 0, 2, 4, 6, e 8 gO₃/L horas, respectivamente.

Como mostra a Figura 19, a ozonização não provocou diminuição tão acentuada em pH natural (de 4,8 para 3,75), apesar de neste tratamento a solução tampão não ter sido adicionada. Estes resultados são semelhantes aqueles obtidos por Sangave et al. (2007) e Siles et al. (2011) para ozonização de vinhaça em pH alcalino e ácido, respectivamente. Ainda, segundo estes autores, a queda no pH pode ser atribuída à formação de compostos ácidos de cadeia curta como ácido acético e oxálico, resultantes da oxidação parcial de substâncias mais complexas promovido pelo ozônio. Outro fenômeno que pode resultar em queda no pH é a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) durante o processo de decomposição do O₃ em fase aquosa, que envolve o consumo de íons OH⁻ (FREITAS, 2009). No entanto, nesta pesquisa não foram realizadas análises que confirmassem a presença desses ácidos nas amostras ozonizadas.

Outra importante observação que pode ser feita em relação à ozonização de vinhaça em escala real é que, ocorrendo a queda do pH, antes da introdução da vinhaça no reator anaeróbio, esta deverá ter o pH ajustado para valores próximos de 7, o que certamente resultará em custos adicionais ao processo. Esta quantificação não foi feita nesta pesquisa.

5.4.2 Cor

A Figura 20 apresenta uma foto da vinhaça onde pode-se notar o aspecto turvo da vinhaça bruta assim como das amostras que sofreram oxidação em cada condição estudada. Como pode ser observado nas tabelas 17, 18 e 19, as diferenças entre a cor aparente e a cor verdadeira evidenciam grande quantidade de material em suspensão presente na vinhaça. O material suspenso pode ser desvantajoso em processos de oxidação avançada com ozônio, uma vez que prejudica a transferência de massa entre o ozônio e os compostos dissolvidos de interesse.

Figura 20 - Amostras da vinhaça para diferentes tempos de ozonização (A) meio ácido (pH 4,8); (B) meio neutro (pH 7) e (C) meio alcalino (pH 9). Os números nos tubos de ensaio correspondem apenas ao tempo de ozonização, igual para todas as condições de pH: (A) 1,2,3,4 e 5 (0, 2, 4, 6 e 8 hs); (B) 6, 7, 8, 9 e 10 (0, 2, 4, 6 e 8 hs) e 11, 12, 13, 14 e 15 (0, 2, 4, 6 e 8 hs).

Como observado na Figura 20, a ozonização mostrou ser um processo bastante efetivo na remoção de cor das amostras. A aplicação de doses maiores de ozônio promoveu reduções cada vez maiores de cor. Os valores de R^2 para Cor Aparente foram 0,988; 0,934 e 0,984 para pH 4,8; 7 e 9, respectivamente. Para cor verdadeira, os valores de R^2 foram 0,921; 0,929 e 0,966 para pH 4,8; 7 e 9, respectivamente. De acordo com os resultados, obteve-se remoção de cor verdadeira de 72% (Figura 21), 82% (Figura 22) e 82% (Figura 23) para a ozonização em pH natural, neutro e básico respectivamente. Estes resultados foram semelhantes aqueles encontrados por Pena et al. (2003) que observaram remoções de cor de 71 % até 93 %, para a aplicação das mesmas doses de ozônio. Os compostos responsáveis pela coloração marrom característica da vinhaça são principalmente (1) as melanoidinas, polímeros de alto peso molecular formados a partir de reações de escurecimento não enzimáticas entre açúcares e aminoácidos (reação de Maillard), e (2) caramelos, que são produzidos por degradação térmica assim como reações de condensação de açúcares. (GONZÁLEZ et al., 2000). De acordo com Kim et al. 1985, as melanoidinas possuem ligações duplas de carbono ($C=C$) em sua estrutura que são responsáveis pela cor marrom da vinhaça. Sendo assim, a grande remoção de cor foi provavelmente devido à habilidade do ozônio em quebrar essas ligações. Observa-se, contudo que houve muito maior redução de cor em relação à DQO. A elevada remoção de cor e a limitada remoção de matéria orgânica (expressa como COT e DQO) podem ser explicadas pela capacidade do ozônio em quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível. No entanto pode ter ocorrido que estas substâncias podem ter sido apenas parcialmente oxidadas, desta forma, não dando mais cor, contudo ainda demandando oxigênio para a sua completa oxidação, por isso elas continuam contribuindo para a DQO, COT e DBO_5 .

As Figuras 21, 22 e 23 mostram a evolução da remoção da cor aparente e verdadeira em função das doses consumidas de ozônio.

Figura 21- Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida em meio ácido (pH 4,8).

Figura 22- Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida em meio neutro (pH 7).

Figura 23- Variação da cor aparente e verdadeira em função da dose de ozônio consumida em meio básico (pH 9).

5.4.3 Absorbância em 254 nanômetros

A absorbância em 254 está mais especificamente ligada às alterações notórias de compostos aromáticos e/ou polifenóis, tais como ligninas, taninos e substâncias húmicas na vinhaça ozonizada (APHA, 2005). De acordo com Benitez et al. (1999) as reações diretas com ozônio molecular (O₃) são bastante seletivas para compostos específicos, tais como compostos insaturados e aromáticos, sendo que a maioria destes possui elevada absorção no comprimento de onda UV₂₅₄. Os compostos aromáticos estão ligados a moléculas de difícil biodegradabilidade assim como também responsáveis pela cor de efluentes industriais (ALMEIDA et al., 2004). A alta redução da absorbância em 254 nm indica que compostos aromáticos presentes na vinhaça foram removidos ou parcialmente oxidados em todas as condições estudadas. As Tabelas 17, 18 e 19 apresentam os valores iniciais e finais de absorbância no comprimento de onda de 254 nanômetros (A_{254}), e as conversões obtidas na forma de porcentagens causadas pela ozonização nas três condições estudadas. A Figura 24 apresenta a evolução de todos aqueles valores. Como pode ser visto, a ozonização promoveu grande redução destes compostos em todos os experimentos, 63% em pH ácido, 62% em pH neutro e 57% em pH alcalino. Os valores de R^2 indicam alta correlação entre a ozonização e

a redução de Abs_{254} , os quais foram: 0,978; 0,956 e 0,973 para pH 4,8; 7 e 9, respectivamente.

Figura 24- Variação da absorbância no comprimento de onda 254 nanômetros em função da dose de ozônio consumida em meio natural (pH 4,8), neutro (pH 7) e básico (pH 9).

A absorbância a 254 nm foi um dos parâmetros utilizados para interpretar a evolução da redução da matéria orgânica conjuntamente com as análises de DQO, a DBO_5 e o COT. O fato de haver uma alta redução nos valores de A_{254} no com o tempo de ozonização indica que provavelmente os centros cromóforos grandemente responsáveis pela cor da vinhaça sofreram um intenso ataque eletrofílico pelos agentes oxidantes (O_3 e/ou $\bullet OH$). Porém deve-se observar que estas substâncias não devem ser as únicas responsáveis pela cor da vinhaça, isto pode ser constatado pelo fato de haver maiores remoções de cor em relação à Abs_{254} nas três condições estudadas.

As maiores remoções obtidas na ozonização em meio ácido (63%) (Figura 24) estão de acordo com a literatura que indica que as reações com ozônio molecular são mais seletivas para a remoção desses compostos. Entretanto, como será discutido adiante, percebe-se que a alta redução de $Abs_{254\text{ nm}}$ não promoveu grande impacto no aumento da biodegradabilidade da vinhaça (DBO_5/DOQ e DQO/COT). Isto pode ser explicado pelo fato que os compostos removidos, principais causadores de cor da vinhaça, não estarem entre os mais recalcitrantes. Sabe-se também que a ozonização de compostos orgânicos, pode reduzir a absorbância neste comprimento de onda, sem, no entanto remover os compostos (APHA,

2005). Relacionando esta alta remoção de Abs₂₅₄ com a pequena remoção de DQO (como será visto no item seguinte), de acordo com Sangaveet al. (2007), a baixa redução de DQO pode ser atribuída ao fato que, embora grande parte dos compostos causadores da Abs₂₅₄ terem reagido com o ozônio, estes ainda demandam oxigênio (DQO) para sua completa oxidação.

A grande redução na Abs₂₅₄nm pode provavelmente ter sido causada pela oxidação parcial de compostos orgânicos que, ao serem oxidados passam a absorver em comprimentos de onda diferentes dos 254 nm. No entanto isto não pode ser comprovado uma vez que a análise de outros comprimentos de onda não foi realizada nesta pesquisa.

5.4.4 Demanda química de oxigênio (DQO)

As figuras 25, 26 e 27, apresentam a variação da DQO e da DBO₅ em função da dose de ozônio aplicada (gO₃/L) para a vinhaça ozonizada nas três condições de pH estudadas: pH 4,78 (natural); pH 7 (neutro) e pH 9 (básico).

Figura 25- Variação da DQO e DBO₅ em função da dose de ozônio (g O₃/L) consumida em meio ácido (pH 4,8).

Figura 26- Variação da DQO e DBO₅ em função da dose de ozônio consumida (g O₃/L) em meio neutro (pH 7).

Figura 27- Variação da DQO e DBO₅ em função da dose de ozônio consumida (g O₃/L) em meio básico (pH 9).

Observa-se que a ozonização promoveu a redução de DQO em todas as condições estudadas. Em todas as condições houve alta correlação linear entre a aplicação de O₃ e a

remoção de DQO: valores de R^2 iguais a 0,92; 0,86 e 0,88 para ozonização em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Sob as diferentes condições de pH inicial, a ozonização conduziu a uma redução líquida de 12% (36.680 mg/L para 32.150 mg/L) em pH natural (Figura 25), 31% (40.200 mg/L para 27.550 mg/L) em pH neutro (Figura 26) e 9% (35.100 mg/L para 31.850 mg/L) em pH básico (Figura 27). O aumento do tempo de ozonização (dose de ozônio) não provocou significativo aumento dessa remoção. As maiores reduções foram obtidas no início do tratamento, com a aplicação da primeira dose de ozônio (2g O_3 /L), não sendo superadas ao longo do tratamento. Estender o período de ozonização para 8 horas (dose de 8 g O_3 /L) reduziu a taxa de utilização do ozônio para a oxidação, o que é constatado pelas menores quantidades de DQO removida em comparação com a remoção com 2 g O_3 /L. Assim, estender o tratamento pode não ser economicamente atrativo, a não ser que a DBO₅ estivesse aumentando significativamente, ou seja, que a biodegradabilidade resultante da vinhaça fosse muito maior, o que será discutido mais adiante.

Para a aplicação das mesmas doses de ozônio, estes resultados de remoção de DQO estão próximos àqueles obtidos por Santos et al. (2003), os quais, ozonizando vinhaça bruta, obtiveram redução de DQO de 8,5 % em meio ácido e 3,2% em meio alcalino. Em estudos similares, Sangave et al. (2007) e Beltrán et al. (1999) obtiveram maiores reduções de DQO, de 17% e 33,7% respectivamente. Isto pode ser atribuído a algumas diferenças em relação às características dos experimentos realizados nesta pesquisa. Sangave et al. (2007), apesar de aplicarem as mesmas doses de ozônio, o fizeram em vinhaça previamente filtrada para remoção dos sólidos suspensos. Já Beltrán et al. (1999) ozonizando primariamente vinhaça bruta sem remoção de sólidos suspensos obteve maior redução na DQO (33%), a qual pode ter sido alcançada em virtude da DQO inicial ser um pouco menor, de 21 g/L em relação aos 35 g/L (média) da DQO da vinhaça utilizada nesta pesquisa. Essas diferenças demonstram que, na ozonização, a extensão da remoção de DQO é dependente, das características do efluente (APHA, 2005) e da dose de ozônio (ou tempo de contato) aplicados. Muito embora a redução de DQO também dependa de condições operacionais em termos de vazão de ozônio, tempo de ozonização e o tipo de reator utilizado (SANGAVE et al., 2007), semelhante magnitude de redução foi observada nos estudos citados.

Staehelen e Hoigné (1985) dizem que o pH é o parâmetro de maior influência na ozonização de águas residuárias. Isto ocorre porque, em meio alcalino, o ozônio dissolvido se decompõe em radicais livre (principalmente OH^-) oxidando indiretamente a matéria orgânica por meio destas espécies. Entretanto, como discutidos no capítulo 2, ambos os mecanismos são limitados tanto pela presença de moléculas resistentes ao ozônio quanto por

inibidores de radicais hidroxila. De acordo com Glaze e Kang (1987 *apud* SANGAVE et al. 2007), os efluentes de destilaria contêm grande concentração de bicarbonato, que atuam inibindo as reações dos radicais hidroxila com a matéria orgânica. Como resultado, os radicais hidroxila gerados pela decomposição do ozônio podem não ser os maiores responsáveis pela redução da DQO. Apesar de o bicarbonato não ter sido medido, com os resultados apresentados, sugere-se que, provavelmente, o mecanismo direto de reação do ozônio prevaleceu ao invés do mecanismo indireto, sendo o maior responsável pela reação entre o ozônio e a matéria orgânica.

Como pode ser observado nas figuras 25, 26, e 27, o aumento do pH (4,8 para 7, e para 9) parece não ter influenciado na remoção adicional de DQO. Em primeiro lugar, isto pode ter ocorrido pelo fato de a solução tampão não ter sido eficiente em manter o pH (já que a ozonização prosseguiu baixando o pH) e assim a oxidação ocorreu praticamente toda em meio ácido. Apesar disso, esses resultados são semelhantes àqueles obtidos por Santos et al. (2003) que, conseguindo manter o pH da vinhaça em 9 frente à ozonização, obtiveram redução de DQO de apenas 3%, em comparação com a redução de 8,5% obtidos em meio ácido.

5.4.5 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

As Figuras 25, 26 e 27 representam, conjuntamente com a variação da DQO, a variação da DBO₅ em função da dose de ozônio consumida para a vinhaça ozonizada em cada condição de pH estudada. De maneira geral, observa-se que a ozonização promoveu a redução da DBO₅ em todas as condições. Entretanto, a correlação não foi tão alta quanto na remoção da DQO, sendo a oxidação em meio neutro a que apresentou menor correlação (R^2 0,45). Os valores de R^2 foram 0,75; 0,45 e 0,77 para ozonização em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente.

A Figura 25 representa o efeito da ozonização na DBO₅ da vinhaça em meio ácido. De maneira geral observa-se queda deste parâmetro do princípio ao fim do experimento, a não ser no início, com a aplicação de 2 gO₃/L, situação em que foi registrado o maior aumento da DBO₅ (de 15.500 mg/L para 17.500 mg/L = +12%, Tabela 17). Em razão disso, toda a avaliação econômica preliminar foi baseada nesta dose de ozônio. Ao final da batelada, a ozonização provocou a redução de 17% na DBO₅ original (15.500 mg/L para

12.920 mg/L). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Santos et al (2003) e Siles et al. (2011) os quais, ao ozonizarem vinhaça bruta, obtiveram aumento de 8% e 10% na DBO₅.

Em meio neutro (pH 7) a aplicação de 2 gO₃/L provocou uma queda de 8% na DBO₅ original (15.500 para 14.160, Figura 26). Ainda nesta mesma figura observa-se que a aplicação de 4 gO₃/L também provocou queda na DBO₅ de 6% em relação à vinhaça original (15.500 mg/L para 14.610 mg/L). Com 6 gO₃/L houve um pequeno aumento na DBO₅, de 2% em relação a amostra original (15.510 mg/L para 15.790 mg/L). Entretanto com a aplicação da dosagem final de 8 gO₃/L, o valor da DBO₅ tornou a cair, apresentando queda de 15% em relação à amostra bruta original (15.510 mg/L para 13.170 mg/L).

Na Figura 27 é possível observar a evolução da DBO₅ da vinhaça, ozonizada em meio alcalino. No início, a aplicação de 2 gO₃/L promoveu redução de 11% em relação à DBO₅ inicial (15.500 mg/L para 13.860 mg/L). Com a aplicação de 4 gO₃/L observou-se pequenos aumento, de 5,6% (13.860 para 14.630). Entretanto com a aplicação das doses de 6 gO₃/L e 8 gO₃/L a DBO₅ tornou a cair, apresentando queda de 13% em relação à amostra original (15.500 mg/L para 12.000 mg/L). Para a aplicação das mesmas doses de ozônio, o valor de redução de DBO₅ em pH 9 (10%) está próximo aos 7% apresentados por Santos et al. (2003).

A redução da DBO₅ está relacionada à oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis presentes na vinhaça pela ação do ozônio. Diversas pesquisas argumentam que o aumento da DBO₅ está relacionado à oxidação parcial de compostos recalcitrantes presentes na vinhaça, principalmente fenóis, tornando-os mais facilmente assimiláveis pelos microrganismos responsáveis pela degradação. Moléculas recalcitrantes são de mais difícil assimilação pelos microrganismos (pelo menos em cinco dias). Assim, se não há demanda de oxigênio pra sua degradação a DBO₅ apresenta um valor menor. Porém, à medida que estes compostos são parcialmente oxidados pela ação do ozônio, tornam-se assim mais propícios de sofrerem a ação de microrganismos. Ao utilizarem oxigênio disponível no meio para biodegradar essas moléculas previamente oxidadas, a DBO₅ tem um valor maior.

Com relação aos resultados apresentados nesta pesquisas, a redução da DBO₅ ao invés do seu aumento pode estar relacionada à inexistência de compostos fenólicos presentes na vinhaça utilizada, como apresentado nas tabelas 17, 18 e 19 (concentração de fenóis totais menor do que 0,6 mg/L). Muito embora existam outras substâncias recalcitrantes na vinhaça, a literatura especializada tem mencionado largamente que os principais compostos que causam problemas na degradação deste efluente são os fenóis, os quais se encontram em

concentrações de cerca de 600 mg/L. Outro ponto a ser discutido, é que os próprios erros e incertezas intrínsecos à metodologia do teste de DBO_5 podem dificultar a análise dos resultados, demandando assim cuidado na sua interpretação. Primeiramente, de acordo com USEPA (1986 apud APHA, 2005) na análise de soluções de glicose e ácido glutâmico, com concentração conhecida de 198 mg/L, os resultados foram de 30 mg/L para mais ou para menos, sendo considerados aceitáveis para o teste de DBO_5 . Assim, este teste apresenta incerteza aproximada de 15%. Se for levado em consideração que a vinhaça é um resíduo que apresentou DBO_5 muito maior, de cerca de 35.000 mg/L, que é bastante turva, e ainda que nela estejam presentes diversas substâncias recalcitrantes como fenóis, metais e glicerol, pode-se estimar que o erro provavelmente deva ser maior do que 15%. Desta forma, tantos os valores de aumento parcial na DBO_5 registrados nesta pesquisa (12% na aplicação de 2 gO_3/L e 8% com 6 gO/L , em meio ácido e neutro - Figuras 25 e 26 respectivamente), quanto os aumentos de 8% e 10% publicados por Santos et al. (2003) e Siles et al. (2011) respectivamente, poderiam estar dentro da incerteza experimental aceitável para este teste.

Outra questão é com relação à alta diluição utilizada no teste, cerca de 100 vezes. Conforme dilui-se as amostras, dilue-se também a concentração das moléculas recalcitrantes possivelmente presentes. Em concentração menores, é possível que o efeito inibidor sobre os microrganismos seja atenuado, em consequência o resultado da DBO_5 seria superestimado.

Nota-se, de fato, diferença em relação à queda linear da DQO mediante a ozonização, assim como um pequeno aumento na DBO_5 com a dosagens próximas a 2 gO_3/L . Em virtude dos erros e incertezas intrínsecos do teste, esta tendência de aumento seria, no mínimo, discutível. Além disso, mesmo considerando esses valores como reais, é necessário que se realize uma avaliação econômica da aplicação desta dosagem de ozônio em escala real, a qual será apresentada no item 5 deste mesmo capítulo.

5.4.6 Carbono orgânico total (COT)

Outro parâmetro utilizado para avaliar o efeito da ozonização na matéria orgânica da vinhaça foi o carbono orgânico total (COT). A Figura 28 representa a variação do COT em função da dose de ozônio consumida para a vinhaça ozonizada em cada condição estudada. Observa-se que a ozonização promoveu pequena redução nos valores deste parâmetro em todas as condições estudadas. As remoções médias foram de 4%, 15% e 7% nas condições ácida, neutra e básica, respectivamente. Para a condição de meio alcalino, estes resultados estão próximos daqueles apresentados em Santos et al. (2003) que também observaram redução de COT pequena, quase nula, neste pH. No entanto, no meio ácido, a redução observada por aqueles pesquisadores foi maior (15%). Por outro lado, se for levado em consideração que a solução tampão não foi capaz de manter o pH das amostras, pode-se dizer, no caso da ozonização em pH 7, que esta se deu quase toda em meio ácido. Neste sentido, a redução de COT (15 %) seria comparável àquela encontrada por Santos et al. (2003). Siles et al. (2011) obtiveram 2% de redução ozonizando vinhaça em pH ácido. A análise de COT está relacionada à mineralização da matéria orgânica até seus constituintes mais simples (CO_2 e H_2O), sendo o gás carbônico (CO_2) a substância que indica a completa oxidação dos compostos orgânicos presentes na amostra. A baixa remoção de COT é provavelmente devida a pouca quantidade de compostos orgânicos completamente oxidados, ou seja, o processo não atingiu elevado grau de mineralização. Para a ozonização da vinhaça bruta antes de um processo anaeróbio, a baixa redução de COT mostra-se vantajosa uma vez que ao mineralizar a matéria orgânica, estar-se-ia perdendo a oportunidade de a degradar no processo anaeróbio, perdendo assim, a possibilidade de gerar mais metano e renda para uma destilaria.

Figura 28- Variação do COT em função da dose de ozônio consumida (g O₃/L) em meio natural (pH 4,8), neutro (pH7) e básico (pH9).

5.5 Biodegradabilidade

5.5.1 Relação DBO₅/DOQ

Estudos a respeito da biodegradabilidade de efluentes têm sido realizados a partir do estudo da variação de relações entre parâmetros de qualidade do efluente como DBO₅/DQO, DQO/COT e DBO₅/COT. Muitos autores têm avaliado o efeito da ozonização na biodegradabilidade da vinhaça pela variação da relação DBO₅/DQO (BELTRÁN et al., 1999; SANTOS et al., 2003; SILES et al. 2011). Como pode ser observado na Figura 29, a biodegradabilidade, quando avaliada pela relação DBO₅/DQO, apresenta pouca variação nas três condições de pH estudadas.

Figura 29- Variação da relação DBO₅/DQO em função da dose de ozônio consumida (g O₃/L) em meio natural (pH 4,8), neutro (pH 7) e básico (pH 9).

Por conta das variações na DBO₅ e DQO da vinhaça, promovidas pela ozonização, houveram também mudanças na relação DBO₅/DQO em todas as condições estudadas. Apesar disso, pouca correlação foi registrada: valores de R² iguais a 0,49; 0,70 e apenas 0,23 para ozonização em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente. Isso pode ser explicado pelas diferenças intrínsecas dos dois testes (DBO₅ e DQO) comentadas anteriormente, assim como pela incerteza experimental aceita para o teste de DBO₅. Os melhores resultados foram registrados com a vinhaça ozonizada em meio ácido (Figura 29, linha azul) que apresentou aumento de 22% na relação DBO₅/DQO (0,422 para 0,514, Tabela 20) para a aplicação da dose de 2 gO₃/L. Em meio neutro (Figura 29, linha vermelha), após a aplicação da mesma dose observou-se aumento de 10% da biodegradabilidade (0,422 para 0,463, Tabela 20). A ozonização em meio ácido seguiu diminuindo a relação DBO₅/DQO (+12%, -6% e -5%)

Tabela 20 – porcentagem de aumento e redução da biodegradabilidade mediante as doses de ozônio aplicadas.

<i>Dose gO₃.L⁻¹</i>		<i>0</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>	<i>8</i>
<i>pH 4,8</i>	<i>DBO₅/DQO</i>	0,422	0,514	0,474	0,397	0,402
	<i>Variação (%)</i>	0	+22%	+12%	-6%	-5%
<i>pH 7</i>	<i>DBO₅/DQO</i>	0,422	0,463	0,498	0,528	0,478
	<i>Variação (%)</i>	0	+10%	+18%	+25%	+13%
<i>pH 9</i>	<i>DBO₅/DQO</i>	0,422	0,415	0,441	0,459	0,377
	<i>Variação (%)</i>	0	-2% %	+5%	+9%	-10%

O aumento no valor da DBO₅ enquanto a DQO não apresente queda tão acentuada seria o resultado da oxidação parcial de compostos orgânicos originalmente recalcitrantes presentes na vinhaça. Isto seria interessante na aplicação de um processo anaeróbio, pois, com a DBO₅ maior, poder-se-ia gerar maior quantidade de metano neste processo

Estes resultados estão em acordo com aqueles apresentados por Siles et al. (2011) que observaram aumento de 15% na biodegradabilidade da vinhaça ozonizada em pH ácido (0,43 para 0,50). Entretanto, a dose de ozônio utilizada por aqueles pesquisadores foi maior: de 4 gO₃/L a 6 gO₃/L. Portanto, grande redução da dose de ozônio necessária para promover elevação na biodegradabilidade da vinhaça em meio ácido (natural), foi alcançada nesta pesquisa.

Deve-se estar atento a alguns aspectos do próprio método analítico empregado para a obtenção destes resultados. A análise de DBO₅ mede o consumo de oxigênio por microrganismos na oxidação da matéria orgânica. Entretanto como tem sido discutido por diversos autores, na análise de DBO₅ de efluentes industriais, como não estão presentes os microrganismos responsáveis pela degradação biológica como no tratamento do esgoto sanitário, é necessário a inoculação de microrganismos aos frascos com as amostras. Estes microrganismos são chamados de “semente”, pois seriam responsáveis pelo início do processo de degradação dentro do frasco de DBO₅ a ser incubado. Como esses microrganismos muitas vezes provêm do esgoto sanitário ou do sistema de tratamento de outros efluentes que não a vinhaça, eles podem não estar totalmente adaptados à amostra

previamente ozonizada em questão (BELTRÁN et al., 19978 apud BELTRÁN e ÁLVAREZ, 1999). De acordo com Mills e Stack (1955) há um período de latência persistente no desenvolvimento do teste de DBO para compostos orgânicos incubados com semente de esgoto sanitário. Poderia ocorrer assim, um consumo de oxigênio de difícil interpretação. Por isso alguns autores têm sugerido modificações no teste de DBO₅ como, por exemplo, aumentar o período de incubação para mais do que 10 dias (BETRÁN et al. 1997 e BELTRÁN et al. 1999), chegando até a usarem a DBO última (20 dias) (MEDLEY e STOVER et al., 1983; MILLS e STACK, 1955) para uma avaliação mais precisa.

Além disso, devem-se levar em consideração as limitações no teste de DBO₅ visto que APHA (2005) informa o erro experimental deste método em torno de 15% para amostras de concentração conhecida de glicose e ácido glutâmico de 200 mg/L. Levando em consideração que a vinhaça apresenta várias substâncias de recalcitrância não conhecida, deve-se ter cuidado ao analisar apenas esta variável para concluir a respeito da biodegradabilidade deste efluente. Alguns pesquisadores sugerem outras análises em paralelo ao teste de DBO₅ para terem maior segurança ao avaliarem a biodegradabilidade. Entre estas análises estariam DQO, COT e ácidos voláteis (CONTRERA, 2007).

Embora a ozonização tenha causado aumento de biodegradabilidade da vinhaça, como visto também nesta pesquisa, esta constatação deve ser interpretada com cuidado. Na prática, a aplicação de O₃ como pré-tratamento de vinhaça bruta pode não ser economicamente viável devido a vários aspectos, principalmente à energia elétrica necessária para a geração ozônio em escala industrial. Portanto, existe a necessidade de se realizar uma avaliação econômica deste pré-tratamento. Essa avaliação está apresentada no item 3 deste capítulo e levou em consideração a possibilidade de se obter maior quantidade de metano em um posterior tratamento anaeróbico, como proposto por Sigge et al. (2005), Martín et al. (2002), Benitez et al. (1999) e Siles et al. (2011).

5.5.2 Relação DQO/COT

Para que a avaliação da biodegradabilidade ficasse mais completa, foi também utilizada a relação DQO/COT. Alguns trabalhos têm sugerido a avaliação da biodegradabilidade de efluentes de natureza levemente recalcitrante, como a vinhaça, por meio da avaliação da relação DQO/COT. Argumenta-se que, se ao longo da ozonização, o

COT se mantiver inalterado, ou mesmo que ocorra uma pequena redução nos seus valores, enquanto ao mesmo tempo houver declínio da DQO, este declínio poderia ser atribuído à oxidação parcial de componentes orgânicos presentes na solução, porém não à sua completa mineralização, já que o COT varia menos do que a DQO (SAROJ et al., 2001; SANTOS et al., 2005). Para ter certeza disso, a razão DQO/COT tem sido usada em relação à dose de O_3 consumida pelo efluente. Uma queda da razão DQO/COT com o aumento da dose de ozônio consumida sugere que após a ozonização, aqueles compostos orgânicos remanescentes na solução estejam, em média, em um estado de oxidação maior do que antes da ozonização. A Figura 30 apresenta a variação da relação DQO/COT em função da dose de ozônio consumida nas três condições de pH estudadas.

Figura 30 - Variação da relação DQO/COT em função da dose de ozônio consumida ($g O_3/L$) em meio natural (pH 4,8), neutro (pH7) e básico (pH9).

De acordo com Langlais et al. (2001 apud SAROJ et al., 2005) o aumento do estado de oxidação do carbono orgânico pode ser explicado pela diminuição da quantidade de estruturas aromáticas presentes na amostra, e formação de estruturas alifáticas, com grupos funcionais $-COOH$, $-OH$, e $-CHO$ devido à ozonização de compostos orgânicos. Estruturas aromáticas, em geral, possuem carbonos com maior estado de oxidação do que os átomos de carbono em anéis aromáticos. Saroj (2005) diz também que enquanto o processo de

ozonização ocorrer, é esperado que a DQO reduza, porém é normal que a relação DQO/COT vá diminuindo – isso quer dizer que a mineralização é acompanhada da oxidação parcial. Como observado na Figura 30, embora a relação DQO/COT oscile pouco em todas as situações, verifica-se uma tendência de queda. Como o COT também foi reduzido, apesar da menor redução em relação à DQO, sugere-se que a ozonização promoveu tanto a oxidação parcial quanto a oxidação completa da vinhaça, sendo a última em menor grau.

5.6. Avaliação Econômica Preliminar

A revisão bibliográfica revela que diversos pesquisadores observaram efeitos positivos da aplicação de ozônio no aumento da biodegradabilidade de vinhaça. Ao aplicarem vinhaça pré-ozonizada em reatores anaeróbios, Martín et al. (2002), Álvarez et al. (2005), Siles et al. (2011) e outros, observaram ganhos na produção de metano próximos a 15%. De acordo com aqueles pesquisadores, estes resultados revelam vantagens da pré-ozonização de vinhaça já que, mediante a recuperação do metano gerado a partir tratamento do efluente, haveria a possibilidade de agregação de valor. Por outro lado, a mesma revisão indica que não há estudos que tenham contemplado uma avaliação econômica a respeito do assunto. Os aspectos de maior interesse neste caso seriam a potência necessária para o ozonizador e, principalmente, o custo da energia elétrica para a geração do gás em grande quantidade. Este último é sem dúvida o aspecto de maior importância. Gottschalk et al. (2010) fazem uma explanação em relação ao uso industrial do ozônio pelo mundo e apontam que, embora a ozonização traga múltiplos benefícios para diversos objetivos, a sua aplicação no tratamento de efluentes em escala real ainda é limitada a algumas áreas. O principal motivo seria o alto custo operacional para a geração de ozônio. Os autores ainda observaram que o uso industrial do ozônio está normalmente associado a processos de produção onde há agregação de valor ao produto final, como na indústria de papel e celulose e semicondutores. No tratamento de efluentes o custo não seria recuperado, já que não haveria a agregação de valor. Deve-se ainda relatar que a ozonização de efluentes em escala real está mais concentrada no tratamento de efluentes de indústria farmacêutica, lixiviados de aterros sanitários, indústria têxtil e mesmo de esgoto sanitário sendo desconhecida, até o momento, uma planta de ozonização de vinhaça. Portanto visionar a possibilidade de aumentar o rendimento de metano em um processo anaeróbio subsequentemente instalado após uma etapa de ozonização é novidade. Neste caso, poderia haver agregação de valor com o tratamento da vinhaça. Portanto para que se possa almejar este empreendimento, é necessário que se realize uma avaliação econômica da real implementação de ozonizadores em uma destilaria de álcool.

De acordo com os resultados obtidos nesta e em outras pesquisas citadas, será realizada uma simulação para uma avaliação econômica da implementação do processo de ozonização em vinhaça bruta produzida por uma destilaria de álcool nacional. A avaliação

será realizada em termos de energia elétrica. Com um balanço simples - de um lado estará a energia elétrica consumida para a geração de ozônio e do outro a energia possível de ser produzida com a queima do metano adicionalmente gerado, procurar-se-á responder se é viável aplicar ozônio em vinhaça bruta. Neste caso, o objetivo da ozonização é apenas a oxidação parcial da matéria orgânica (DOQ) que resulte em aumento da biodegradabilidade (DBO_5/DQO) e assim ganho significativo no rendimento de metano produzido por um reator anaeróbio subsequentemente instalado. Portanto a produção de energia elétrica será apenas aquela advinda do ganho de metano que a ozonização promoveria, o qual, segundo Siles et al. (2011), é de 13,6%, e não do restante que já poderia ser produzida sem a presença da ozonização.

Para o cálculo da vazão de vinhaça, foi adotado o valor médio da produção diária de etanol por uma destilaria brasileira. De acordo com dados da COOPCANA (2004/2005) uma usina brasileira produz diariamente cerca de 800 m^3 de álcool. Levando-se em consideração que são produzidos 12 litros de vinhaça para cada litro de etanol destilado, a vazão (Q) de vinhaça a ser ozonizada diariamente é $9.600 \text{ m}^3/\text{dia}$.

Com relação à dose necessária, será adotado a necessidade da aplicação de uma dose (D) de $2 \text{ kgO}_3/\text{m}^3$ de vinhaça, ou seja, a dosagem mínima que resultou em aumento da biodegradabilidade em 22% de acordo com os resultados observados nesta pesquisa. Desta forma, calcula-se:

$$\text{Produção diária de O}_3 \text{ necessária (P}_d\text{O}_3) = 2 \text{ kgO}_3/\text{m}^3 \times 9.600 \text{ m}^3/\text{dia} = 19.200 \text{ kgO}_3/\text{dia}$$

$$\text{P}_d\text{O}_3 = 19,2 \text{ ton O}_3/\text{dia}$$

O consumo de energia para a geração de ozônio ao longo de um dia de operação, foi calculado em termos de quilowatt-hora (kWh). Foi levado em consideração o consumo de 14,5 kWh (*) para a geração de 1 kg de O_3 a partir do ar.

Portanto, para produzir 19,2 ton de O_3/dia serão gastos 278.400 kWh de energia elétrica.

Para o cálculo da energia elétrica produzida pela queima do metano adicional admitiu-se que a produção de metano por grama de DQO removida (gDQOr) fosse 13,6% maior do que aquela gerada a partir de vinhaça não ozonizada. A produção total de metano a partir do reator anaeróbio, sem a ozonização, é calculada com os seguintes dados de entrada:

- Eficiência de remoção de DQO: 70%
- DQO afluyente da vinhaça: 40 g/L (DQO próxima da vinhaça utilizada nesta pesquisa)

- Vazão (Q) = 9.600 m³/dia
- Carga orgânica volumétrica aplicada ao reator anaeróbio = 384.000 kg DQO/dia
- Carga orgânica volumétrica removida no reator anaeróbio (utilizada pelas bactérias para a produção de metano) = 268.800 kg DQO/dia

Estequiometricamente, 400 kg de DQO resultam na produção de 100 kg de metano. Assim, a produção diária de metano será de 67.200 kg.

O potencial de geração de energia elétrica utilizando metano pode ser calculado considerando seu poder calorífico, igual a 50,4 megajoule (MJ) por kgCH₄ (VAN HAANDEL, 2005). Considerando que a ozonização promova um aumento de 13,6% na produção de metano, seria obtido um adicional de:

$$67.200 \text{ kg CH}_4 \times (13,6 \%) = 9.139 \text{ kg CH}_4/\text{dia com a vinhaça ozonizada}$$

A energia elétrica que pode ser produzida pela combustão do metano é obtida da relação:

$$E_{el} = \eta_{conv} \times Pr_{CH_4} \times P_{cal} \quad (\text{Eq. 31})$$

Em que:

E_{el} = energia elétrica que pode ser gerada (MJ/dia)

η_{conv} = eficiência global de conversão da energia química contida no metano em energia elétrica = 0,35

Pr_{CH_4} = produção de metano em um dia (kgCH₄/dia)

P_{cal} = poder calorífico (MJ/kg) igual a 50,4 MJ/kg para o metano.

Assim, a produção adicional de energia elétrica é:

$$E_{el} = 0,35 \times 9.139 \times 50,4 = 161.212 \text{ MJ} \quad (\text{Eq. 32})$$

Convertendo então as unidades MJ para kWh, o potencial de geração de energia elétrica em um dia de operação é calculado da seguinte maneira:

Se 3.600 kJ equivalem a 1 kWh

161.212MJ equivalem a 44.780 kWh

Portanto, com a produção de metano adicional (13,6%) advinda da ozonização, haveria a possibilidade de geração de 44.780 kWh em um dia de operação, com custo de 278.400 kWh para a geração de 19,2 Ton de O₃ por dia.

A partir destes valores obtidos na simulação, fica claro que a pré-ozonização de vinhaça bruta, com intuito de se gerar energia elétrica com o metano excedente, é totalmente inviável do ponto de vista econômico. Uma destilaria iria precisar de mais de seis vezes a quantidade de energia elétrica para produção de ozônio do que àquela possivelmente recuperada com a queima do metano excedente gerado pela aplicação do oxidante. Para que uma destilaria possa obter lucros com a pré-ozonização, seria necessário que se reduzisse a dose de ozônio para menos do que 0,32 gO₃/L. Essa dosagem se aproxima mais daquela comumente utilizada no tratamento de águas para abastecimento (Gottschalk et al., 2010).

Apesar disso, a partir desses dados, observações importantes relacionadas ao tema podem ser discutidas. Geralmente a ozonização de efluentes industriais visa a oxidação de poluentes orgânicos recalcitrantes para posterior lançamento do efluente tratado nos rios. A ozonização é então parte final do conjunto de operações de tratamento. Portanto, promover a ozonização de vinhaça para aumentar a eficiência de outro processo, neste caso, o anaeróbio, configura-se como novidade e assim necessita de estudo detalhado. Como observado, os grandes entraves de se aplicar ozônio como pré-tratamento da vinhaça são o grande volume de vinhaça gerado e a alta dose de ozônio necessária, os quais requerem grande produção do gás. Na Europa, alguns outros estudos como os de Beltrán et al. (1999a 1999b) conseguiram promover grande redução na dose de ozônio, chega-se a aplicar aproximadamente 0,2 gO₃/L. No entanto naquele caso, a vinhaça foi diluída em até 10 vezes com esgoto sanitário, sendo ambos tratados conjuntamente nas mesmas estações de tratamento (ETEs). Além disso, outro aspecto que auxilia este fato são as baixas temperaturas (menores de 20 °C), o que contribui para aumentar a transferência de massa entre o ozônio e o meio líquido, diminuindo as perdas de gás e aumentando a eficiência da oxidação.

Como não se tem conhecimento de uma estação que empregue a ozonização de vinhaça em escala real, a Tabela 21 apresenta uma comparação de dados relativos à ozonização de outros efluentes industriais em escala real.

Tabela 21: Dados de ozonização em escala real de alguns efluentes industriais.

<i>Tipo de Água Residuária</i>	<i>Dose de O₃ requerida</i>	<i>Mistura</i>	<i>Configuração do sistema</i>	<i>Vazão (Q)</i>	<i>Objetivo</i>
Polpa Celulósica	0,07-0,17 g/L	-	Bio-O ₃ (aeróbio)	580-1100 m ³ /h	Redução de cor, odor e DQO
Indústria Têxtil	0,03-0,1 g/L	Esgoto sanitário	Bio-O ₃ (anaeróbio)		Remoção de cor e tensoativos
Lixiviado de Aterro Sanitário	0,5-2,0 g/L	-	Bio-O ₃ -Bio/ Bio-O ₃ (+ recirculação) (anaeróbio)	6,25- 25m ³ /h	Redução de DQO
Indústria Farmacêutica	0,2 g/L	Esgoto sanitário (até 60%)-	Bio-O ₃ (anaeróbio)	40m ³ /h	Redução de DQO
Indústria Química	0,43-0,67 g/L	-	Bio-O ₃ / Bio-O ₃ - Bio (anaeróbio)	30-100 m ³ /h	Remoção de nitroaromáticos refratários
Vinhaça *	*3,5-6 g/L	-	O ₃ -Bio (anaeróbio)	500 m ³ /h	Aumentar rendimento de CH ₄ no reator anaeróbio

* Martínet al., 2002; Santos et al., 2003; Santos et al., 2005; Álvarez et al., 2005; Siles et al., 2011). Fonte: Adaptado de Gottschalk et al. (2010).

Observa-se, na Tabela 21, que a ozonização de vinhaça com o objetivo de gerar mais metano no reator anaeróbio requer dose muito maior do que as doses comumente aplicadas no tratamento de outros efluentes industriais. Este aspecto parece ser o maior entrave à viabilidade econômica deste processo. O problema da dose é mais impactante do que alta vazão de vinhaça. Percebe-se, pela Tabela 21, que a vazão de vinhaça a ser tratada (500 m³/h) pode até ser superada pela vazão de efluente de polpa celulósica (1.100 m³/h), no entanto as diferenças em relação as dosagens requeridas em cada caso são muito grandes. A menor dosagem de ozônio (3,5 gO₃/L) a ser aplicada na vinhaça, ainda é cerca de 20 vezes maior do que a maior dosagem requerida para os efluentes da indústria de polpa celulósica (0,17 gO₃/L). Neste caso, o processamento prévio da vinhaça em um reator biológico, ou a recirculação de vinhaça previamente ozonizada de volta ao biorreator poderiam diminuir as doses de ozônio requeridas, o que talvez tornasse o processo mais viável economicamente.

Riedet al.¹. (1999 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010) apontam que na Europa existem mais de 40 estações de tratamento que combinam a ozonização com processos biológicos no tratamento de efluentes industriais, apesar de dados relativos não serem publicados. Em seu trabalho, Gottschalk et al. (2010) apresentam dados de 16 instalações concentradas, principalmente na Alemanha, as quais estão resumidas na Tabela 20. Percebe-se que todas que utilizam a combinação de ozônio com processos biológicos (Bio) fazem uso do ozônio apenas após processamento biológico prévio do efluente, nas configurações Bio-O₃ ou Bio-O₃-Bio. A razão para isso é explicada por Drissen (2003 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010) que explicam que no estágio biológico inicial quase toda a matéria orgânica facilmente biodegradável é removida sendo que o restante é muitas vezes composto por uma quantidade considerável de compostos biorrefratários. Isso reduz drasticamente a dose de ozônio necessária para o processo. Na etapa seguinte o ozônio é usado com o intuito de oxidar parcialmente essas substâncias que estão mais concentradas no meio. O objetivo então é aumentar sua biodegradabilidade para que um estágio de tratamento biológico subsequente seja mais eficiente.

Um bom exemplo de redução da dose de ozônio é apresentado por Riedet al. (2006) e Ried et al. (1999 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010). Segundo os autores, em virtude do alto custo da ozonização para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, no ano de 1990, um sistema integrado foi desenvolvido e implementado em escala plena na Alemanha. Neste sistema, chamado de CBP (cyclicbiologicalprocess), o efluente do sistema biológico é ozonizado em um reator de ozônio para atingir a oxidação parcial e em seguida reciclado várias vezes ao biorreator. Esta combinação foi capaz de reduzir o consumo específico de ozônio devido a maior quantidade de compostos sendo biodegradados, ao invés da sua mineralização pela extensão da etapa de ozonização. As doses necessárias foram reduzidas de 2,5 gO₃/g DQO removida para menos de 1 gO₃/g DQO removida.

O custo com a energia elétrica também pode ser reduzido mediante melhorias na configuração do reator que favoreçam a transferência de massa entre o ozônio o meio líquido. Neste caso poder-se-ia aumentar a eficiência da ozonização diminuindo assim as

¹RIED, A. and MIELCKE, J. (1999).The state of development and operational experience gained with processing leachate with a combination of ozone and biological treatment .Proceedings of the 14th Ozone World Congress.

doses de ozônio necessárias. Rüütele et al.². (1998 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010) alcançaram bons resultados utilizando um tipo de reator chamado de Impringing Zone Reactor (IZR) ou reator de zona de interferência. De acordo com Barrat et al. (1997), no IZR o efluente é intensivamente misturado com O₃/O₂ sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. Devido ao excelente desempenho na transferência de massa do gás, o IZR diminui fortemente os gastos com o uso de cilindros ou compressores de gás sofisticados. Tratando lixiviado de aterro sanitário com o IZR, no ano de 1996, Rüütele et al. (1998 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010) obtiveram redução de 30% de ozônio (2,5 para 1,8 g O₃ / kg DQO removida); 50% de energia (4 para 2 kWh / kg O₃) e a diminuição do volume do reator em sete vezes (150 para 20 m³).

De acordo com Kaptijn³ (1997 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010), outros sistemas de oxidação avançada de maior eficiência como a ozonização catalítica heterogênea podem contribuir para diminuição da dose de ozônio. Na catálise heterogênea, radicais tais como O⁻⁰ O₂⁻⁰ e O₃⁻⁰ – mas não os radicais hidroxila (OH) são as principais espécies oxidantes. Neste caso, ocorre a oxidação de poluentes previamente adsorvidos na superfície de um tipo especial de carbono ativado, o qual atua como promotor para a geração de radicais altamente reativos, e não como catalisador (KASPRZYK et al., 2003). De acordo com Sanchez-Polo⁴ et al. (2005 *apud* GOTTSCHALK et al. 2010), os principais produtos gerados neste tipo de oxidação foram ácidos orgânicos de baixo peso molecular como ácido fórmico e acético.

²RÜÜTEL, P.I.L. , LEE, S. - Y. , BARRAT, P. and WHITE, V. (1998). Efficient Use of Ozone with the CHEMOX™ - SR Reactor ,Knowledge Paper No. 2, Air Products and Chemicals Inc. , Walton onThames, England.

³KAPTIJIN, J.P. (1997) The Ecoclear R process. Results from full – scale installations. **Ozone: Science and Engineering**,19 , 297 – 305.

⁴SANCHEZ-POLO, M.; VON GUTEN, U.; RIVERA UTRILLA, J. (2005). Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: influence of operational parameters. **Water Research**, 39 , 3189–3198

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados adquiridos nesta pesquisa, assim como a avaliação econômica realizada a partir de dados obtidos nesta e em outras pesquisas, permite enumerar algumas conclusões. Primeiramente em relação aos resultados obtidos com os experimentos de laboratório pode-se concluir que:

- A aplicação de ozônio em vinhaça em meio ácido promoveu aumento de 22% na sua biodegradabilidade, sendo a condição mais indicada para este intuito;
- A biodegradabilidade das amostras ozonizadas em pH inicial 7 e 9 foram aumentando à medida que doses maiores de O_3 foram aplicadas (2, 4 e 6 gO_3/L) até a dose de 6 gO_3/L ;
- A aplicação da dose de 6 gO_3/L foi a que promoveu maior aumento na biodegradabilidade da vinhaça ozonizada em pH 7 e 9
- Apesar do aumento na biodegradabilidade em diferentes condições observadas, deve ser levado em consideração a incerteza experimental intrínseca do teste de DBO_5 , principalmente quando este é aplicado em amostras bastante diluídas;
- A ozonização nas doses propostas para esta pesquisa (2 a 8 gO_3/L) promoveu mais oxidação parcial do que mineralização dos compostos orgânicos presentes na vinhaça, evidenciada pela queda da relação DQO/COT em todas as condições de pH inicial, principalmente na ozonização em pH inicial 7 (queda de 19%);
- A grande redução da Abs_{254} não resultou em aumento da biodegradabilidade na ozonização em pH inicial 4,8;
- A grande redução da Abs_{254} pode estar relacionada ao aumento da biodegradabilidade da vinhaça ozonizada em pH inicial 7 e 9; mas não em meio ácido;
- Provavelmente haverá grande problema com relação à formação de espuma na ozonização em escala real, o que poderá ser resolvido com a instalação de chuveiros acima do tanque para dispersão da espuma;

Com relação à avaliação econômica preliminar, conclui-se:

A aplicabilidade prática do que vem sendo demonstrado pelas pesquisas com pré-ozonização de vinhaça com o intuito específico de aumentar o rendimento de metano em um

processo anaeróbio posterior ainda não se reflete na viabilidade econômica, pois o consumo diário de energia elétrica (278.400 kWh) para a geração de 19,2 Ton O_3 não seriam recuperados pela energia (44.780 kWh) que poderia ser gerada com a queima do metano produzido adicionalmente.

7. SUGESTÕES

- Testar se aplicação de ozônio em vinhaça previamente processada em reator anaeróbio com a finalidade de se reduzir a dose de ozônio a um valor menor do que 0,32 gO₃/L, e recircular a vinhaça ao reator, pode contribuir significativamente para produção de metano;
- Comparar testes de DBO₅ com e sem prévia adaptação do inóculo para avaliar a real necessidade da inoculação;
- Realizar uma investigação da taxa de degradação da vinhaça mediante o teste de DBO com vários períodos: 10 dias, 15 dias, até a DBO última;
- Realizar testes com produtos que visem minimizar a formação de espuma com a ozonização.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁLVAREZ P.M.A., BELTRÁN F.J., RODRÍGUEZ E.M.. 2005. **Integration of Ozonation and an Anaerobic Sequencing Batch Reactor (AnSBR) for the Treatment of Cherry Stillage**. Biotechnol.Prog. 2005, 21, 1543-1551

APHA, 2005. **Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edn.** APHA-AWWA-WEF, Washington DC.

BARRAT, P.A. , BAUMGARTL, A. , HANNAY, N. , VETTER, M. and XIONG, F. (1996) **CHEMOX: advanced waste – water treatment with the impinging zone reactor, in ClausthalerUmwelt - Akademie:Oxidation of Water and Wastewater**(ed. A. Vogelpohl), (Hrsg.), Goslar , pp.

BELTRÁN, F.J., ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F. (1997). **Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation**. Water.Research. 31 (10), 2415–2428.

BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; ÁLVAREZ, P. (1997).**Estimation of biological kinetic parameters from an analysis of the BOD curve of waste waters–effects of a chemical peroxidation**.Acta Biotechnologica Vol. (17) No. 3, pp. 207-221

BENITEZ, F.J., REAL, F.J., ACERO, J.L., GARCIA, J., SANCHEZ, M., 2003. **Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes**.J. Hazard. Mater. 101 (2), 203–218.

BORJA, R., MARTÍN, A., MAESTRO, R., LUQUE, M., DURÁN, M. (1993-a). **Improvement of the 1440 kinetics of anaerobic digestion of molasses by the removal of phenolic compounds**.Biotechnol.Lett. 15, 311–316.

BORJA, R., MARTÍN, A., LUQUE, A., DURÁN, M. (1993-b).**Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater**.ProcessBiochem. 28, 83–90.

CETESB (2005). P4. 231: **Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola.**São Paulo, 12p.

CHEN, Y., CHENG, J.J., CREAMER, K.S. **Inhibition of anaerobic digestion process: a review.** BioresourceTechnol. 99 (2008) 4044–4064.

CONTRERA, R. C. (2008). **Tratamento de lixiviados de aterro sanitário em sistemas de reatores anaeróbio e aeróbio operados em batelada sequencial.** 731p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

CORTEZ, L.; FREIRE, W.J.; ROSILLO-CALLE, F. (1998). **Biodigestion of vinasse in Brazil.**INT. SUGAR JNL., vol 100, nº 1196.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. (2000). **Vinhaça de cana-de-açúcar.** Série Engenharia Agrícola, volume 1.

FREITAS A.C. **Degradação de Vinhaça Bruta com Ozônio Gerado Eletroquimicamente.** Uberlândia, 2009. Tese (Mestrado). Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, 70 p.

GLAZE W.H., KANG J.W., CHAPIN D.H..**The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.**Ozone Sci. & Eng., v.9, p.335, 1987.

GOTTSCHALK, C.H., LIBRA, J.A., and SAUPE (2010) A. **Ozonation of Water and Waste Water.** 2nd Ed. Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31962-6

GOYAL, S. K.; SETH, R.; HANDA, B. K. (1996).**Diphasic fixed-film biomethanation of distillery spentwash.**Bioresource Technology 56, 239 – 244.

GRANATO, E. F.; SILVA, C. L. (2002). **Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça.** In: 4º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas - SP. AGRENER.

HARADA, H.; UEMURA, S.; CHEN, A.; JAYADEVAN, J. (1996).**Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor.**Bioresource Technology, 55, 215 – 221.

HILL, A. G.; RICE, R. G. Handbook of ozone technology and applications. In: RICE, R. G.; NETZER, A. (Eds.). **Ann Arbor Science**, Michigan, v. 1, p. 1, 1982.

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A. (2003). **Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater**. *Process Biochemistry* 38, p.1275–1284.

JIMÉNEZ, A. M.; BORJA, R.; MARTÍN, A.; RAPOSO, F. (2006). **Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with *Penicillium decumbens***. *Journal of Environmental Management* 80, 303 – 310.

KIM, S.B., HAYASE, F., KATO, H., 1985. **Decolorization and degradation products of melanoidins on ozonolysis**. *Agric. Biol. Chem.* 49 (3), p.785–792.

KUMAR, G. S.; GUPTA, S. K.; SINGH, G. (2007). **Biodegradation of distillery spent wash in anaerobic hybrid reactor**. *Water Research* 41, p.721 – 730.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; PUMA, G. L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*. 72, p.235-241.

MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. (2004). **Review Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. No 79, p.431-454.

MARTÍN, M. A.; RAPOSO, F.; BORJA, R.; MARTÍN, A. (2002). **Kinetic study of anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide**. *Process Biochemistry* 37, p.699-706.

MEDEIROS, D. R. (2008). Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Ozônio. São Carlos, 2008. Tese (Doutorado). 144p.– Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MEDLEY, D. R.; STOVER, E. L. (1983). **Effects of Ozone on the Biodegradability of Biorefractory Pollutants**. Journal (Water Pollution Control Federation), Vol. 55, No. 5, p.489-494

MILLS, E. J. JR.; STACK, V. T. JR. (1955). **Suggested Procedure for Evaluation of Biological Oxidation of Organic Chemicals**. Sewage and Industrial Wastes, Vol. 27, No. 9, p.1061-1064.

OLLER I., MALATO S., SÁNCHEZ-PÉREZ J.A. (2011). **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review**. Science of the Total Environment 409, p.4141–4166.

PASQUALINI, L. N. (2010). **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 144p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEARSON F., SHIUN-CHUNG C., GAUTIER M. **Toxic Inhibition of Anaerobic Biodegradation**. Journal (Water Pollution Control Federation), Vol. 52, No. 3, Part I (Mar., 1980), p.472-482.

PEÑA, M., COCA, M., GONZÁLEZ, G., RIOJA, R., GARCÍA, T., (2003). **Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone**. Chemosphere 51 (9), p.893–900.

PEÑA, M., COCA, M., GONZÁLEZ, G. (2007). **Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater**, Journal of Hazardous Materials. 149, p.364–370.

PRONAF (2006). Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar. Cana-de-açúcar, 7p. Disponível em: <http://www.pronaf.gov.br/> Acessado em 18/10/2011.

SANGAVE, P.C., GOGATE, P.R. PANDIT, A.B. (2007). **Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment**. Chemosphere 68, p.32–41.

SANTOS, M.M.A., BOCANEGRA, J.F.L., MARTIN, A.M., GARCIA, I.G., 2003. **Ozonation of vinasse in acid and alkaline media**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology.78 (11), p.1121–1127.

SANTOS, M.M.A, VENCESLADA, J.L.B., MARTÍN, A.M., GARCIA, I.G. (2005). **Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse**.of Chemical Technology and Biotechnology. 80: p.433–438.

SANTOS, M. B. (2000). **Proposta metodológica para o planejamento do uso agrícola da vinhaça, considerando os seus aspectos ambientais, por meio de sistemas de informações geográficas**. São Carlos. 123p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SAROJ D.P., KUMAR A. BOSE P., TARE V.. (2006). **Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation– aerobic biodegradation**.of Chemical Technology and Biotechnology. 81: p.115–127.

SILES, J.A., GARCIA-GARCIA, I., MARTIN, A., MARTIN, M.A., 2011. **Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing**. Journal of Hazardous Materials.188 (1–3), p.247–253.

SETH, R.; GOYAL, S. K.; HANDA, B. K. (1995). **Fixed film biomethanation of distillery spentwash using low cost porous media**.Resources, Conservation and Recycling 14, p.79-89.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. (2004). Investigation of the properties of Ti/(IrO₂-Nb₂O₅) electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP. Electrochim.Acta. Vol. 49, p.1925

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. (1995). **Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: Review and Recommendations**. Environmental Progress. Vol. 14, No.2 , p.88-103.

STAEHELIN, J., HOIGNÉ, J., 1982. **Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide.** Environ. Sci. Technol. 16 (10), p.676–681.

SREETHAWONG, T.; CHAVADEJ, S. (2008). Color removal of distillery wastewater by ozonation in the absence and presence of immobilized iron oxide catalyst. Journal of Hazardous Materials 155, P. 486–493.

TÜNAY, O. et al. (2010). Introduction to redox reactions. In: Chemical Oxidation Application for Industrial Wastewaters. Londres. IWA. Cap.1. p.1-27.

UNESP. (2007). **Termo de referência para o workshop tecnológico: vinhaça.** Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. 14p. Jaboticabal.

WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. (2000). **Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks.** Biomass and Bioenergy, 19, p.63-102.

(*) <http://www.chinaypages.com/sampleroom/onesample/204707434/large%20ozone%20generator.html>. Fonte de informações para custo, potência e gasto energético de um ozonizadores funcionando em escala plena.