JULIANA SANCHES CARROCCI

**Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar
como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química na área de Novos Materiais e Química
Fina

Orientador: Prof. Dr. Hécio José Izário Filho

Lorena – SP

2009

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

Catálogo na Publicação

Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Carrocci, Juliana Sanches

Aplicação de catálise heterogênea com TiO_2 fotoirradiada por luz solar como pré-tratamento da vinhaça para posterior tratamento biológico / Juliana Sanches Carrocci ; orientador Hécio José Izário Filho.—Lorena: 2009.

120 p: fig.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Processos Oxidativos Avançados (POA)
2. Tratamento de efluentes líquidos
3. Vinhaça
4. Fotocatálise heterogênea
5. Planejamento de experimentos. I. Título.

66.094.3 – CDU

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,

Andrenilsa Sanches Carrocci e Luiz Roberto Carrocci, pelo amor, carinho, dedicação e exemplo de vida.

Ao meu irmão,

Luiz Roberto Sanches Carrocci, amigo e conselheiro, sempre me apoiando e dando forças nos momentos mais difíceis.

Ao meu namorado,

Rodrigo Yuji Mori, que esteve ao meu lado, ajudando, incentivando e acreditando em mim. Obrigada pelo amor e amizade!

Em memória de meus avós,

Gilda e Raphael Sanches, Lázara e José Carrocci, responsáveis pelos valores plantados em minha família!

A todos que amo e que sempre estiveram ao meu lado. Obrigada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela sua presença constante em minha vida.

Ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho, pela orientação e aprendizado ao longo destes anos.

Aos companheiros, especialmente Renata e Brandão, dos laboratórios de Absorção Atômica, Meio Ambiente e Estação de Tratamento de Efluentes da Escola de Engenharia de Lorena.

Aos professores, Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira e Dr. Messias Borges Silva por participarem da Banca de Dissertação.

À Biblioteca do Campus I da Escola de Engenharia de Lorena, em particular à Regina Célia Elias França Horta, Joel Ribeiro da Cunha e Bruno Vinícius Marton.

Ao Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, especialmente ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Guimarães Cobra.

Ao Departamento de Biotecnologia, em especial ao Prof. Dr. Marco A. K. Alcântara, Prof^a Dra. Teresa C. B. Paiva e aos técnicos Ângelo, Cibele, Lucinha e Zé Moreira.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente ao Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior, Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e técnicos.

Ao Departamento de Engenharia Química, em especial aos professores, Dr. Carlos R. O. Almeida e Dr. Marco Antonio Carvalho Pereira pelos conselhos e motivação.

Ao Dr. Marcos Fernandes de Oliveira, químico de Pesquisa e Desenvolvimento da DuPont do Brasil e estagiárias pela atenção e preparação das placas metálicas.

À minha família, Roberto, Drê e Luiz pelo carinho, dedicação e incentivo.

Ao meu namorado Rodrigo, pelo amor, respeito e apoio em todos os momentos.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela minha formação acadêmica e pessoal.

Aos amigos e colegas que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico.** 2009. 120p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

A vinhaça é o principal resíduo obtido na produção de álcool, açúcar e aguardente, sendo considerado um efluente de alto poder poluente e fertilizante. Sem o devido tratamento, quando lançada nos rios compromete a sobrevivência de diversos seres aquáticos e quando utilizada como fertilizante, o efluente não tratado pode contaminar lençóis freáticos e afetar os seres terrestres. O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência e aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO₂, seguido por um tratamento biológico (lodo ativado) para a redução da carga orgânica do efluente em questão. A caracterização da vinhaça *in natura* e tratada foi realizada empregando-se métodos estabelecidos e otimizados [DQO, NPOC, DBO₅, Análise de Elementos via Absorção Atômica, Fenol, Nitrogênio (orgânico e amoniacal) e Sólidos (ST, STF, STV)]. Por meio de planejamentos fatoriais completos foram determinadas as melhores condições experimentais posterior aos tratamentos fotocatalítico e biológico, tendo como variável resposta a redução de NPOC. Uma caracterização morfológica (DRX, BET e MEV-EDS) da estrutura de TiO₂ anatase e rutilo também foi realizada. Após o processo fotocatalítico, a amostra do melhor experimento foi tratada por um processo biológico, a fim de verificar a eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente estudado através do sistema híbrido (POA – SLA). Este sistema apresentou maior eficiência tendo como fatores do tratamento fotoquímico 180 minutos de reação, com aeração, pH 9 e efluente *in natura*; e pH 8 e concentração do lodo de 5 g L⁻¹ no tratamento biológico. A redução de DBO alcançada foi superior a 80 %.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Tratamento de Efluentes Líquidos. Vinhaça. Fotocatálise Heterogênea. Planejamento de Experimentos.

ABSTRACT

CARROCCI, J. S. **Application of Heterogeneous Catalysts with TiO₂ Photoirradiated by Solar Energy as Pre-Treatment of Vinasse for Biological Treatment**, 2009. 120p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Vinasse is the main residue obtained by the production of alcohol, sugar and blue rum. It is considered a high power pollutant effluent and fertilizer. Untreated vinasse into ponds and rivers make the environment unsafe, especially, to different aquatic species and, when used as a fertilizer, the untreated effluent may contaminate freatic water beds and affect terrestrial species. The aim of this work consists of evaluating the efficiency and application of heterogeneous photocatalysis with TiO₂, followed by a biological treatment (activated sludge system) to reduce organic load in the referred effluent. The characterization of vinasse *in natura* is carried out by the use of established and optimized methods [DQO, NPOC, DBO₅, Elemental Analysis by Atomic Absorption, Phenol, Nitrogenium (organic and ammoniacal) and Solids (TS, FTS, VTS)]. Complete factorial designs indicated the best experimental conditions subsequent to photacatalytic and biological treatments providing a reduction of NPOC as a variable response. A morphological evaluation (XRD, B.E.T and SEM-EDS) of anatase and rutile phase of TiO₂ structure was also performed. After the photocatalytic process, the sample of the best experiment was treated by a biological process in order to verify the degradation efficiency of the effluent organic matter studied according to the hybrid system (AOP – Activated Sludge System). This system, which presented more efficiency, had a photochemical treatment of 180 minutes carried out in aerated solutions, pH 9 and effluent *in natura*, while the biological treatment was performed at pH 8 and sludge concentration of 5 g L⁻¹. The reduction of BOD was more than 80%.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Treatment of Liquid Effluents. Vinasse. Heterogeneous Photocatalysis. Experimental Design.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Evolução da produção de álcool (bilhões de litros) e da geração de vinhaça entre 1997 a 2006 (TERMO..., 2007).	24
Figura 2 - Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).	36
Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : Anatase (a), Rutilo (b) e Brookita (c) (SALAZAR, 2009).	38
Figura 4 (Adaptada) - Principais microorganismos encontrados no lodo ativado (SENE, 2008).	44
Figura 5 - Reator solar com placa metálica revestida com TiO_2 , detalhando o reservatório de vidro e a bomba centrífuga.	48
Figura 6 - Esquema do reator solar com TiO_2 como fotocatalisador.	50
Figura 7 - Reservatório do efluente no reator fotocatalítico adaptado com tubo em U.	51
Figura 8 – Sistema aerado utilizado no tratamento biológico.	52
Figura 9 - Esquema geral de um filme de tinta seco (FERNANDES, 2005).	66
Figura 10 - Micrografia da camada do filme com TiO_2 do tipo Anatase (ampliação de 50x).	67
Figura 11 - Micrografia da camada do filme com TiO_2 do tipo Rutilo (ampliação de 50x).	67
Figura 12 - Características físicas visuais - (a) Anatase e (b) Rutilo.	68
Figura 13 - Micrografia da superfície do filme com TiO_2 Anatase (ampliação de 5000 x).	68
Figura 14 - Micrografia da Superfície do Filme com TiO_2 Rutilo (ampliação de 5000 x).	69
Figura 15 - Difratoograma de difração de Raio-X (DRX) para TiO_2 - Rutilo.	69
Figura 16 - Difratoograma de difração de Raio-X (DRX) da placa sem a aplicação da camada de TiO_2 .	70
Figura 17 - Influência do aumento do pH na turbidez da vinhaça.	72
Figura 18 - Perfil da turbidez na vinhaça (1:1) em função da variação do pH.	72
Figura 19 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO.	76
Figura 20 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de fenol.	80
Figura 21 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de nitrogênio.	83
Figura 22 - Perfil de degradação da vinhaça (experimento 1), durante 180 minutos de reação fotocatalítica	88
Figura 23 - Perfil de degradação da vinhaça (experimento 1), durante 420 minutos de reação fotocatalítica	89

Figura 24 - Análise Residual dos dados obtidos para o Fator Resposta NPOC do Planejamento Fatorial Completo (2^4) na Reação Fotoquímica	90
Figura 25 - Efeitos de 1ª Ordem sobre % de Redução de NPOC, obtidos do Planejamento Fatorial Completo 2^4 do Tratamento Fotoquímico.....	91
Figura 26 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram a reação fotoquímica da vinhaça em relação à resposta NPOC	93
Figura 27 - Espectro de Varredura no UV-Visível para o experimento 1 em pH 9 (diluição 150x).....	98
Figura 28 – Fotomicrografias do lodo utilizado no tratamento biológico (ampliação de 1000x).....	99
Figura 29 - Análise Residual dos dados obtidos para o fator resposta NPOC do planejamento fatorial completo (2^2), utilizado no tratamento biológico da vinhaça previamente foto-oxidada.	102
Figura 30 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram o tratamento biológico da vinhaça foto-oxidada, em relação à determinação de NPOC.....	103
Figura 31 - Efeitos de 1ª ordem sobre % Redução de NPOC, obtidos do planejamento fatorial completo 2^2 do tratamento biológico.	104

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características da vinhaça resultante do melaço, caldo de cana e de mosto misto (caldo e melaço) (PRADA <i>et al</i> , 1998).	23
Tabela 2 - Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005).	31
Tabela 3 - Principais diferenças entre TiO ₂ - Anatase e Rutilo (FERNANDES, 2005).....	39
Tabela 4 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.....	43
Tabela 5 - Formulação do esmalte antes da preparação para pintura (FERNANDES, 2005)..	49
Tabela 6 - Fatores e níveis do tratamento da vinhaça por POA.	53
Tabela 7 - Planejamento de experimentos fatorial completo 2 ⁴ – Tratamento da vinhaça por POA.	53
Tabela 8 - Fatores e níveis para tratamento biológico da vinhaça.....	54
Tabela 9 - Planejamento de experimentos fatorial completo 2 ² – Tratamento biológico da vinhaça.	54
Tabela 10 - Caracterização do TiO ₂ por BET (n=4).....	65
Tabela 11 – Resultado da análise de óleos e graxas na vinhaça <i>in natura</i>	73
Tabela 12 - Preparo da curva analítica para a determinação de DQO alto teor (n = 2).....	75
Tabela 13 – Concentrações médias (mg L ⁻¹) de CT, COT, NPOC e CI na amostra de vinhaça <i>in natura</i> (n = 2).....	77
Tabela 14 – Concentrações médias de DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹), em função das alíquotas de vinhaça <i>in natura</i> diluída 100 vezes (n = 4), e relação DQO/DBO.	78
Tabela 15 - Resultados da análise de elementos metálicos (mg L ⁻¹) por absorção atômica na Vinhaça <i>in natura</i> (n=2).	79
Tabela 16 - Valores de absorvância em função da massa de padrão (mg), medida em 760 nm.	80
Tabela 17 - Valores médios de absorvância em função da concentração dos padrões de N-NH ₃ , medidas em 420 nm (n = 2).	82
Tabela 18 – Concentração de sólidos (totais, fixos e voláteis) na vinhaça <i>in natura</i>	84
Tabela 19 - Resultados médios (n = 2) de NPOC (mg L ⁻¹) após o tratamento fotoquímico, indicando a intensidade média de radiação UV e respectivos desvios padrões.....	86
Tabela 20 - Análise de Variância para os dados obtidos referentes à concentração de NPOC do processo fotocatalítico.	92

Tabela 21 – Dados e características físicas do melhor experimento (1) do planejamento, segundo os parâmetros e níveis estabelecidos para o tratamento fotoquímico.	94
Tabela 22 - Resultados de DQO e NPOC para o melhor experimento, novamente realizado, após o tratamento fotoquímico.....	94
Tabela 23 - Resultado de DBO ₅ e da relação DQO/DBO do experimento 1 repetido após tratamento fotoquímico.	95
Tabela 24 - Concentrações de cobre (Cu), ferro solúvel (Fe ²⁺), Manganês (Mn ²⁺) e fenol (mg L ⁻¹) no experimento 1 repetido, após o tratamento fotoquímico.....	96
Tabela 25 - Resultados de Nitrogênio para o Experimento 1 repetido, após o Tratamento Fotoquímico.	96
Tabela 26 - Resultados de sólidos (ST, STF e STV) para o experimento 1 repetido, após o Tratamento Fotoquímico.	97
Tabela 27 – Resultados de DQO da vinhaça <i>in natura</i> , após o tratamento biológico.	100
Tabela 28 - Resultados de NPOC da vinhaça <i>in natura</i> , após o tratamento biológico.....	100
Tabela 29 - Volume de efluente e lodo (mL) utilizados no tratamento biológico, conforme a concentração de lodo nos experimentos do planejamento.	101
Tabela 30 - Resultados de NPOC da vinhaça pré-tratada por POA, após o tratamento biológico.....	101
Tabela 31 – Resultados de DQO da vinhaça pré-tratada por POA, após o tratamento biológico.....	104
Tabela 32 - Resultados de DBO ₅ da vinhaça tratada por POA e após o tratamento biológico.	105
Tabela 33 - Concentrações de cobre (Cu), ferro (Fe ²⁺) e fenol (mg L ⁻¹) na vinhaça após tratamento fotoquímico e biológico.	105
Tabela 34 - Concentrações de nitrogênio na vinhaça após os tratamentos por POA e biológico.	106
Tabela 35 - Concentrações de Sólidos (ST, STF e STV) na vinhaça após os tratamentos por POA e biológico.....	107
Tabela 36 – Resultados de DQO e NPOC para a vinhaça <i>in natura</i> , após o tratamento biológico.....	108
Tabela 37 – Resultados de DQO, NPOC e DBO do experimento 1 (1) para o tratamento da vinhaça no sistema híbrido (POA – SLA).....	108

Lista de Siglas

<i>APHA</i>	<i>American Public Health Association</i>
ANOVA	Análise de Variância
<i>AWWA</i>	<i>American Water Works Association</i>
BC	Banda de Condução
<i>BET</i>	<i>Brauner Emmett & Teller</i>
BV	Banda de Valência
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio p/ 5 dias de incubação
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Técnica de Difração de Raio X
<i>EDS</i>	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
<i>ETAAS</i>	<i>Eleetrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
<i>FAAS</i>	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
IAA	Instituto do Açúcar e Alcool
LOT	Departamento de Biotecnologia
LOM	Departamento de Engenharia de Materiais
LOQ	Departamento de Engenharia Química
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPOC	Carbono Orgânico não-purgável
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
POA(s)	Processo(s) Oxidativo(s) Avançado(s)
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Alcool
Sc	Semicondutor
SLA	Sistema de Lodo Ativado

ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
<i>USEPA</i>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

Lista de Símbolos

CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
Fe ²⁺	Íon Ferroso
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
O ₂	Oxigênio
•O ₂ ⁻	Ânion Radical Superóxido
O ₃	Ozônio
•OH	Radical Hidroxila
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultra-Violeta
UV-A	Ultra Violeta – A
λ	Comprimento de Onda
eV	Elétron-volt
$\bar{e}/h^+$	Elétron/Lacuna
$\bar{e}_{bc}$	Elétrons da Banda de Condução
h^+_{bv}	Elétrons da Banda de Valência
% v/v	Porcentagem volume volume
ϵ	Coefficiente de absorvidade (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
V	Volt
Å	Angstrom
eq L ⁻¹	Equivalente por litro
°C	Grau Celsius
CV	Cavalo Vapor

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA & JUSTIFICATIVAS	21
2.1.	CANA-DE-AÇÚCAR E ÁLCOOL	21
2.2.	VINHAÇA – RESÍDUO PROVENIENTE DAS DESTILARIAS	22
2.3.	LEGISLAÇÃO E QUALIDADE DAS ÁGUAS	27
2.4.	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	29
2.4.1.	Métodos Oxidativos Convencionais	29
2.5.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	30
2.5.1.	Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Homogêneos	31
2.5.1.1.	Processos H_2O_2 / UV	32
2.5.1.2.	Processos Fenton e foto-Fenton	33
2.5.1.3.	Sistema O_3 / H_2O_2	34
2.5.1.4.	Sistema O_3 / UV	34
2.5.1.5.	Sistema O_3 / H_2O_2 / UV	35
2.5.2.	Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos	35
2.5.2.1.	Dióxido de Titânio - TiO_2	37
2.5.2.2.	Sistema UV / TiO_2	39
2.5.3.	Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados	41
2.5.4.	Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados	42
2.6.	SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO	43
2.7.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	44
3.	OBJETIVO	46
4.	MATERIAL E MÉTODO	47
4.1.	AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO	47
4.2.	PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO (POA) E BIOLÓGICO	47
4.2.1.	Degradação do Efluente por Fotocatálise Heterogênea	47
4.2.2.	Degradação do Efluente por Tratamento Biológico	51
4.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	52
4.4.	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA VINHAÇA	54
4.4.1.	Determinação de Turbidez	55
4.4.2.	Óleos e Graxas	55
4.4.3.	Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Alto Teor	56

4.4.4.	Determinação de Carbono - NPOC	57
4.4.5.	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	57
4.4.6.	Espectrometria de Absorção Atômica – Determinação de Elementos Metálicos	58
4.4.7.	Determinação de Fenol (Método CETESB)	59
4.4.8.	Determinação de Ferro Solúvel (Método da Fenantrolina).....	59
4.4.9.	Determinação de Nitrogênio	60
4.4.10.	Determinação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV).....	61
4.4.10.1.	Sólidos Totais (ST).....	61
4.4.10.2.	Sólidos Totais Fixos (STF).....	62
4.4.10.3.	Sólidos Totais Voláteis (STV)	62
4.4.11.	Determinação de Cor	63
4.4.12.	Varredura UV Visível	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE TiO ₂	65
5.2.	CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DA VINHAÇA.....	70
5.2.1.	Turbidez	71
5.2.2.	Óleos e Graxas	73
5.2.3.	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	74
5.2.4.	Carbono - NPOC	76
5.2.5.	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	77
5.2.6.	Elementos Metálicos – Via Absorção Atômica	78
5.2.7.	Fenol	80
5.2.8.	Ferro Solúvel (Fe ²⁺)	81
5.2.9.	Nitrogênio Orgânico e Amoniacal.....	82
5.2.10.	Sólidos (ST, STF e STV)	84
5.2.11.	Determinação de Cor	84
5.3.	ANÁLISES DOS DADOS OBTIDOS NO TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	85
5.3.1.	Determinação da Taxa de Evaporação da Vinhaça no Processo Fotocatalítico.	85
5.3.2.	Análise Resposta – Tratamento Fotoquímico (Planejamento de Experimentos Fatorial Completo 2 ⁴).....	86
5.3.3.	Avaliação dos Parâmetros Analíticos do Processo Fotoquímico.....	93
5.4.	ANÁLISES DOS DADOS OBTIDOS NO TRATAMENTO BIOLÓGICO	98
5.4.1.	Tratamento Biológico da Vinhaça <i>in natura</i>	99

5.4.2. Análise Resposta – Tratamento Biológico (Planejamento de Experimentos Fatorial Completo 2²)	101
5.4.3. Avaliação dos Parâmetros após Tratamento Biológico	104
5.5. EFICIÊNCIA DO PROCESSO HÍBRIDO: POA e LODO ATIVADO	107
5.6. ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: TiO₂/UV	109
6. CONCLUSÃO	111
REFERÊNCIAS	114
ANEXO	121

1. INTRODUÇÃO

No ano de 2006, 425 milhões de toneladas de cana foram processadas em 310 usinas no Brasil, produzindo 30 milhões de toneladas de açúcar e 17 milhões de metros cúbicos de etanol. Estimativas recentes (CARVALHO, 2006) indicam que os mercados potenciais (externo e interno) para o etanol e açúcar brasileiro usarão, em 2012-2013, cerca de 685 milhões de toneladas de cana, produzidas em aproximadamente 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do país (UNICA, 2007; MACEDO, 2007).

Esta grande produção de etanol irá gerar como subproduto cerca de 300 bilhões de litros de vinhaça, que é o principal resíduo obtido da produção de açúcar, álcool e aguardente. Este volume excessivo de efluente é justificável em decorrência de que para cada litro de álcool produzido são obtidos aproximadamente de 10 a 15 litros deste resíduo (TERMO..., 2007; NASCIMENTO, 2008).

Conhecida também como vinhoto, restilo ou calda de destilaria, a vinhaça é caracterizada como um efluente de poder poluente, em decorrência do seu baixo pH, elevada corrosividade, altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores (FREIRE; CORTÊZ, 2000). Dado a sua riqueza em matéria orgânica e nutrientes, este efluente tem sido utilizado como fertilizante nas lavouras de cana-de-açúcar. Entretanto, nota-se a preocupação cada vez maior da comunidade científica com o risco que esse material pode causar aos cursos d'água superficiais (rios, lagos, nascentes e várzeas) e ao lençol freático, através da percolação até as águas subterrâneas, causando um grau de salubridade incompatível para uso na alimentação humana e animal (BARROS *et al*, 2008; LUDOVICE, 1996).

A fim de minimizar o impacto causado pela grande quantidade de efluentes gerados nos processos industriais, novas técnicas e métodos mais eficazes para a determinação e quantificação de poluentes, bem como, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm

sido adotadas, criando desta maneira um novo conceito de gerenciamento de poluentes, fundamentada na preservação e reciclagem (FREIRE *et al*, 2000; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Para atenuar o prejuízo causado pelo efluente em questão, entre outros, estudos de novos processos de tratamento aparecem como alternativas diretas e eficazes.

Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação; podem ser consideradas tecnologias limpas, pois quando se atinge eficiência na degradação, não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes, sendo então utilizados para o tratamento de diversos tipos de efluentes por conduzirem a produtos finais mineralizados (dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos).

Entre os POAs mais estudados, a fotocatalise heterogênea pode apresentar importante papel com relação às tecnologias emergentes para o tratamento de águas, devido à maturidade tecnológica que este tipo de processo alcançou frente a outros POAs estudados, bem como, o potencial para o aproveitamento energético sustentável que o Brasil possui, principalmente no que diz respeito ao uso de energia solar como fonte de energia alternativa (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; DOMÈNECH *et al*, 2001).

Neste trabalho, teve-se como finalidade o desenvolvimento de um sistema composto por um pré-tratamento fotocatalítico heterogêneo (TiO_2 / UV_{solar}), e posterior tratamento biológico com sistema de lodo ativado, a fim de aumentar a biodegradabilidade da vinhaça e melhorar as condições de descarte deste efluente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA & JUSTIFICATIVAS

2.1. CANA-DE-AÇÚCAR E ÁLCOOL

Nome comum da planta da família *Poaceae* (*Gramineae*), gênero *Saccharum*, a cana-de-açúcar, cuja origem geográfica se atribuiu à Índia, mas também a Nova Guiné, Sudoeste Asiático e Java, possui folhas lineares, caule tipo colmo, nós e entrenós bem visíveis e repletos de caldo açucarado, flores pequenas formando espigas, cujos cachos na parte superior do tronco – pendões terminais - se desenvolvem a partir de ramos agrupados em um eixo cônico, rodeado por longas fibras de coloração cinza-prateada (VENTURA; GIRALDEZ, 2006).

A cana-de-açúcar é uma cultura perene, com ciclo de produção de 5 a 7 anos. Totalmente aproveitável, da cana se extrai a sacarose, carboidrato essencial para a produção de açúcar, álcool combustível, cachaça e forragem, além de subprodutos como bagaço, vinhaça, tona de filtro, ração animal, fertilizantes entre outros (PORTAL..., 2008).

Durante quase duzentos anos, após o descobrimento do Brasil, a economia nacional baseou-se, praticamente, na agroindústria canavieira. Coube ao Governo Imperial, no final do século XIX, o início da modernização do setor. Alguns engenhos evoluíram e transformaram-se em usinas. Por ocasião da proclamação da República, o açúcar ocupava o terceiro lugar nas exportações brasileiras, atrás do café e da borracha. A partir de 1924, a economia açucareira nordestina entrou em crise, pela queda nas exportações e pelo crescimento da produção no Estado de São Paulo (ANDRADE; DINIZ, 2007).

A indústria alcooleira nacional surgiu a partir da destilação do mel residual, proveniente da fabricação de açúcar. Em 1931, por meio de Decreto, o Governo Vargas tornou obrigatória a mistura de 5 % de álcool na gasolina. Iniciava-se a intervenção estatal no mercado de açúcar

e álcool que se encerraria com a extinção do Instituto do Açúcar e Alcool (IAA), em 1991. Antes disso, em 1975, ante a forte dependência brasileira do petróleo importado, o Governo Geisel criou o PROÁLCOOL (Programa Nacional do Alcool), com o objetivo de viabilizar o etanol como combustível carburante e o primeiro a substituir a gasolina com a utilização de um combustível limpo, renovável, nacional e de ampla oferta no país (ANDRADE; DINIZ, 2007; NASCIMENTO, 2008).

Desta época, datam os primeiros automóveis a álcool fabricados em série e a intensificação da mistura de álcool anidro à gasolina. Da produção incipiente de 600 milhões de litros de álcool, o Brasil atingiu, em 2006, 16,9 bilhões de litros, tornando-se o único país do mundo a conseguir substituir, em larga escala, o consumo de gasolina por fonte renovável (ANDRADE; DINIZ, 2007).

Motivado pelo mercado valorizado do açúcar e aumento da demanda internacional por álcool combustível, o Brasil vive agora o 3º ciclo de expansão do setor sucroalcooleiro, com previsão de instalação de mais de 150 novas usinas de açúcar e álcool no Brasil. O plantio avança para os cerrados, além das áreas tradicionais, do interior paulista e do Nordeste. A corrida para ampliar unidades e construir novas usinas é movida por decisões de iniciativa privada, convicta de que a cana-de-açúcar terá um papel cada vez mais importante como matéria-prima no Brasil e no mundo (ANDRADE; DINIZ, 2007; NASCIMENTO, 2008).

2.2. VINHAÇA – RESÍDUO PROVENIENTE DAS DESTILARIAS

A vinhaça é um resíduo líquido proveniente da destilação de uma solução alcoólica chamada vinho, obtida do processo de fermentação para a obtenção do álcool (TERMO..., 2007). É caracterizada como efluente de destilarias com poder poluente e alto valor fertilizante; o poder poluente decorre de seu baixo pH, elevada corrosividade e altos índices

de demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores; é considerada altamente nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces, além de afugentar a fauna marinha que vem às costas brasileiras para procriação (FREIRE; CORTEZ, 2000). O constituinte principal da vinhaça é a matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e, em menor quantidade, por cátions como o potássio, cálcio e magnésio, sendo que sua riqueza nutricional está ligada à origem do mosto (Tabela 1). Quando se parte de mosto de melaço, apresenta maiores concentrações em matéria orgânica, K, Ca e Mg, ao passo que esses elementos decaem consideravelmente quando se trata de mosto de caldo de cana, como é o caso de destilarias autônomas (ROSSETTO, 1987). Além disto, a concentração da vinhaça varia de usina para usina, e dentro de cada usina, existem variações nos diversos dias da safra e mesmo num mesmo dia, em função da moagem de diferentes variedades, com diferentes índices de maturação, provenientes de diferentes solos e níveis de fertilidade (TERMO..., 2007).

Tabela 1 - Características da vinhaça resultante do melaço, caldo de cana e de mosto misto (caldo e melaço) (PRADA *et al*, 1998).

Parâmetro	Melaço	Caldo	Misto
pH	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
Temperatura	80 -100	80 -100	80 -100
DBO (mg L ⁻¹ O ₂)	25000	6000 – 16500	19800
DQO (mg L ⁻¹ O ₂)	65000	15000 - 33000	45000
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	81500	23700	52700
Sólidos Voláteis (mg L ⁻¹)	60000	20000	40000
Sólidos Fixos (mg L ⁻¹)	21500	3700	12700
Nitrogênio (mg L ⁻¹ N)	450 – 1610	150 – 700	480 – 710
Fósforo (mg L ⁻¹ P ₂ O ₅)	100 – 290	100 – 210	9 – 200
Potássio (mg L ⁻¹ K ₂ O)	3740 – 7830	1200 – 2100	3340 – 4600
Cálcio (mg L ⁻¹ CaO)	450 – 5180	130 – 1540	1330 – 4570
Magnésio (mg L ⁻¹ MgO)	420 – 1520	200 – 490	580 – 700
Sulfato (mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻)	6400	600 – 760	3700 - 3730
Carbono (mg L ⁻¹ C)	11200 – 22900	5700 – 13400	8700 – 12100
Relação C/N	16 – 16,27	19,7 – 21,07	16,4 – 16,43
Matéria Orgânica (mg L ⁻¹)	63400	19500	3800
Subst. Redutoras (mg L ⁻¹)	9500	7900	8300

Durante décadas, mesmo quando ainda não era gerada nos volumes atuais, a vinhaça já provocava nos órgãos de controle ambiental e na comunidade científica alguma preocupação quanto a seus impactos ambientais. O trabalho de 1952 de Almeida (apud SZMRECSÁNYI, 1994) já mostrava que o tema despertava a atenção de cientistas e era objeto de estudos nas décadas de 40 e 50, época em que o resíduo era despejado nos mananciais de superfície e em "áreas de sacrifício", próximas às destilarias que sofriam a deposição de vinhaça ano após ano, ficando praticamente inutilizadas para a agricultura, principalmente pelo efeito de salinidade do solo, tornando-o improdutivo e de difícil remediação (CORAZZA, 2006).

Com o advento do PROÁLCOOL, a cultura da cana-de-açúcar estendeu-se para áreas com solo de baixa fertilidade, expandindo as regiões canavieiras do Brasil. Com o aumento da produção, aumentou-se a quantidade de resíduos provenientes da indústria do álcool, como a vinhaça, que na safra de 2006/2007 atingiu cerca de 190 bilhões de litros (Figura 1). (NUNES; VELLOSO; LEAL, 1981; CORAZZA, 2006).

Figura 1 - Evolução da produção de álcool (bilhões de litros) e da geração de vinhaça entre 1997 a 2006 (TERMO..., 2007).

Pela natureza orgânica e pela ausência de contaminantes (metais e outros compostos indesejáveis), surgiu a idéia de se aplicar a vinhaça ao solo (CORAZZA, 2006). No Brasil, a maior parte deste resíduo é aplicado como fertilizante, processo conhecido como fertirrigação, promovendo a adição de nutrientes, elevação da umidade e melhoria na resistência do solo à erosão (CAMBUIM, 1983). Por essa razão, torna-se necessário conhecer bem a composição do solo, propriedades físico-químicas e as implicações desta aplicação sobre a cultura da cana-de-açúcar (NASCIMENTO, 2008).

Mesmo com os efeitos benéficos da vinhaça no solo, Centurión *et al.* (1989) alertam que, quando aplicada em altas taxas, conduz a efeitos indesejáveis, como o comprometimento da qualidade da cana para produção de açúcar e poluição do lençol freático (LYRA, 2003). O volume gerado desse resíduo é muito maior que a demanda de aplicação, ou seja, o excedente torna-se um problema, agravando-se com o alto custo do transporte associado às longas distâncias de aplicação. As sobras deixadas nos tanques e canais entram em processo de decomposição, causando odores, criando uma situação de desconforto, incômodo e risco de problemas à saúde na comunidade do entorno e ao meio ambiente como um todo (RAFALDINI *et al.*, 2006).

Além do uso da vinhaça como fertilizante, diversas opções foram preconizadas, como as sugeridas por Camhi (1979): (a) concentração da vinhaça por evaporação ou secagem para alimentação animal; (b) fermentação aeróbia por microrganismos para a produção de proteínas unicelulares e (c) fermentação anaeróbia utilizando bactérias metanogênicas para a produção de metano (biogás). Além disto, a vinhaça também foi estudada por Rolim (1996), para obter o chamado solo-vinhaça, um material utilizado para fazer tijolos de construção. Também foi estudada a combustão da vinhaça ou incineração para recuperação dos sais de potássio e aproveitamento energético (TERMO..., 2007; FREIRE; CORTEZ, 2000).

Na Usina Santa Elisa, no estado de São Paulo, foi instalada ainda em 1978, uma unidade concentradora de vinhaça, que ficou praticamente parada em função do alto custo energético. Com a implantação do sistema de co-geração de energia elétrica, ocorrido em 1999, a unidade passou a funcionar ativamente, produzindo na safra 2005/2006 aproximadamente $3,3 \text{ m}^3$ de vinhaça concentrada por hora, que passou a ser aplicada também nas lavouras de cana-de-açúcar. O alto custo energético da concentração da vinhaça, independente do processo, é talvez a sua principal restrição (TERMO..., 2007; BARBOSA, 2006).

A água da vinhaça ainda pode ser recuperada para reuso industrial. A Usina Mundial, em Mirandópolis, SP, em conjunto com a empresa Agrif, visa transformar 80 % da parte líquida da vinhaça em água destilada, reduzindo os custos de tratamento de água e promovendo o reuso de um recurso natural. Além disto, pretende também produzir um fertilizante potássico peletizado ou granulado, com a parte sólida restante (TERMO..., 2007).

A biodigestão da vinhaça em reatores anaeróbios é um processo que propicia a diminuição da carga de DBO deste efluente. Este processo tem como vantagem o baixo consumo de energia, a pequena produção de lodo (descarte), a grande eficiência na diminuição da carga orgânica e o baixo potencial poluidor, sendo que o biogás produzido poderá ser empregado no processo de produção de energia (FREIRE; CORTEZ, 2000).

É importante salientar que é esperada para os próximos anos maior eficiência no processo de produção de álcool, como resultado do melhoramento genético de leveduras, levando à menor produção de vinhaça por litro de álcool produzido e diminuindo desta forma o impacto de geração desse resíduo (TERMO..., 2007).

2.3. LEGISLAÇÃO E QUALIDADE DAS ÁGUAS

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentado significativamente à consciência ambiental. Embora exista esta preocupação em se evitar episódios de contaminação, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Parte desse problema advém de processos industriais agressivos, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos, com grande impacto à natureza. No entanto, não menos importante é a contribuição das atividades agrícolas, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (DANTAS, 2005; ROSA, 2004). Sendo assim, foram elaborados decretos, leis e normas que têm, por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos.

A Resolução CONAMA 357, publicada em 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como, estabelece padrões de lançamento de efluentes. Já a legislação vigente para o Estado de São Paulo sobre emissão de efluentes é fiscalizada pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam as condições estabelecidas pela Legislação Ambiental (CETESB, 2009).

Do ponto de vista da regulamentação sobre a destinação da vinhaça, a partir da safra de 1978/1979 (Portaria MINTER nº 323 de 29/11/1978) foi interditado o despejo do resíduo nos mananciais superficiais, resultando em multa à usina ou destilaria que violasse a proibição. Logo após a interdição do lançamento da vinhaça nos cursos d'água, a fertirrigação passou a constituir prática efetivamente difundida no setor sucroalcooleiro. Apesar da grande propagação deste processo, a COPERSUCAR divulgou em 1986 a informação de que cerca

de 40 % da vinhaça produzida no Estado de São Paulo não é aproveitada, sendo descartada em áreas de sacrifício, prática que tem sido autorizada com restrições pela CETESB, que exige o uso de mantas impermeáveis (de PVC) para cobrir o solo dessas áreas, justamente para a proteção das águas subterrâneas e de superfície (CORAZZA, 2006).

A frequência e a intensidade do lançamento de vinhaça no solo podem influenciar a possibilidade de que sais (potássio, nitratos, etc.) se acumulem, produzindo eventualmente dois efeitos: a salinização e a contaminação dos lençóis freáticos (CORAZZA, 2006). Sendo assim, a nova norma paulista para Aplicação de Vinhaça no Solo Agrícola (A NOVA..., 2005), tem como objetivo dispor sobre os critérios e procedimentos para a aplicação deste efluente no solo do Estado de São Paulo.

A atividade sucroalcooleira é um dos fatores de vulnerabilidade dos aquíferos subterrâneos paulistas. Hirata *et al.* (1991) demonstram que a região que concentra grande parte da produção de açúcar e álcool no Estado de São Paulo (eixo Campinas-Ribeirão Preto), localiza-se exatamente sobre a chamada região de recarga do Aquífero Guarani. Nesta região, os lençóis subterrâneos são relativamente próximos da superfície, o que os torna vulneráveis a infiltrações de substâncias poluentes. Por essa razão, Hassuda (1989), Cruz (1991), Righetto *et al.* (1991) e Gloeden *et al.* (1991) desenvolveram uma metodologia para monitoração do risco da contaminação do lençol freático por infiltrações de vinhaça. Embora não tenham constatado contaminação naquele momento, os resultados desses estudos indicaram lixiviação de nutrientes da vinhaça em direção ao lençol freático, principalmente de nitratos. Por esta razão, esses mesmos autores reafirmam o perigo de degradação futura desses aquíferos e são unânimes ao ressaltar a necessidade de mais investigações sobre os riscos da infiltração deste resíduo, tanto para a qualidade das águas subterrâneas como para a saúde humana (CORAZZA, 2006).

2.4. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

Os métodos de tratamento de efluentes convencionais podem ser divididos basicamente em dois grupos: os baseados na transferência de fase e os processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os métodos envolvendo transferência de fase reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Neste caso são obtidas duas fases, uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos encontram-se a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air stripping”, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Embora o volume dos resíduos possa ser diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução (KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002).

Já a eliminação de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato desses serem destruídos e não somente transferidos de fase (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.4.1. Métodos Oxidativos Convencionais

A incineração é um processo utilizado no tratamento de resíduos em geral, por ser o método oxidativo mais antigo e conhecido. Este método baseia-se na oxidação dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas. Entretanto, apresenta desvantagens como o custo e a dificuldade de operação, devido à necessidade de se trabalhar em temperaturas

geralmente superiores a 850 °C. Além disso, todo o material é incinerado, não apenas o contaminado, possibilitando a formação de compostos ainda mais tóxicos (OPPELT, 1986).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao baixo custo e versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Podem ser divididos em aeróbios (utilizam bactérias e fungos, que requerem oxigênio molecular, formando CO₂ e H₂O) ou anaeróbios (utilizam bactérias, que levam à formação de CO₂ e CH₄, na ausência de oxigênio molecular) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento in-situ, o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (ou na concentração de descarte), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (HIDAKA *et al*, 1989; WOODS *et al*, 1989; AUGUGLIARO *et al*, 1991).

2.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos de degradação química, fotoquímica ou fotocatalítica, conhecidos como processos oxidativos avançados (POAs), vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo (LEGRINI *et al*, 1993; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). São mais intensamente utilizados para o tratamento de efluentes em fase aquosa e gasosa, mas vêm

sendo utilizado também no tratamento de matrizes sólidas como solo e sedimentos (TEIXEIRA; MATHIAS; CANELA, 2003).

Estes processos são caracterizados por poderem transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, apresentam a mesma característica química: produção de radicais hidroxila ($\bullet OH$). Os radicais hidroxila correspondem a espécies químicas de extraordinária capacidade reativa, não seletiva, com potencial padrão de redução de 2,8 V, atacando a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas da ordem de 10^6 a 10^9 L.mol⁻¹.s⁻¹ (ANDREOZZI *et al*, 1999).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA *et al*, 1997). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos (Tabela 2).

Tabela 2 - Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila (MORAIS, 2005).

	Com Irradiação	Sem Irradiação
Sistemas Homogêneos	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺
Sistemas Heterogêneos	*Sc/O ₃ /UV	Eletro-Fenton
	*Sc/H ₂ O ₂ /UV	-
	*Sc/UV	-

*Sc: semicondutor (ZnO, TiO₂, entre outros).

2.5.1. Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Homogêneos

Nos Sistemas Homogêneos, em que não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- Fotólise direta com ultravioleta (UV), em que a luz é a fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação, em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros fins.
- Geração de radical hidroxila, que tem alto poder oxidante, vida curta e é responsável pela oxidação de compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultra-som e plasma.

2.5.1.1. Processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, como potencial padrão de redução de 1,8 V. Sob irradiação UV ocorre a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 produzindo radicais hidroxila (Equação 1), com rendimento quântico quase unitário ($\phi_{\text{HO}\cdot} = 0,98$ em 254 nm) (DOMÈNECH *et al*, 2001).

Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem em comprimento de onda de 254 nm. No entanto, a absortividade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações do oxidante para atingir eficiente oxidação dos contaminantes (DOMÈNECH *et al*, 2001). A concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração, do tipo dos poluentes

contidos no efluente e da constante cinética da reação de recombinação. A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, houver dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (PEIXOTO, 2008).

2.5.1.2. Processos Fenton e foto-Fenton

Dentre os POAs, o processo Fenton se destaca por ser uma poderosa fonte de radicais hidroxila a partir da mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio (Equação 2) (SILVA *et al*, 2004; PÉREZ *et al*, 2002).

Devido à alta reatividade do radical hidroxila, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente. A eficiência desta reação pode ser amplamente aumentada, quando se incide luz, o que é atribuído principalmente à fotorredução de Fe (III) a Fe (II), o qual reage posteriormente com H_2O_2 pela absorção de luz UV e à fotólise de complexos orgânicos de Fe (III) gerados durante a decomposição. Além de alta eficiência, outras vantagens com relação a outros processos envolvem a pronta disponibilidade comercial do oxidante e baixo investimento capital, quando comparado aos processos de remediação disponíveis no mercado (SILVA *et al.*, 2004). Dentre os fatores que podem afetar o processo oxidativo destacam-se a dosagem de reagentes (relação entre oxidante e catalisador), tipo de catalisador, tempo de reação, pH do meio e temperatura (BIDGA, 1995; KANG; HWANG, 2000; ALVES, 2004).

2.5.1.3. Sistema O₃ / H₂O₂

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre eles iniciam-se com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Em uma segunda etapa, este íon reage com o ozônio para produzir O₃⁻ e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila, e desde que esses radicais estejam formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (Equação 3):

O processo é caro, porém rápido, podendo tratar contaminantes orgânicos que estejam presentes em concentrações muito baixas e pH entre 7 e 8; a relação molar ótima de O₃/H₂O₂ é aproximadamente de 2,1. A cinética do processo é favorecida à medida que se eleva o pH (DOMÈNECH *et al*, 2001).

2.5.1.4. Sistema O₃/ UV

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante na medida em que coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (OELLER; DEMEL; WEINBERGER, 1997).

Essa conversão começa com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO₂⁻) pode reagir com ozônio para produzir O₃⁻ e radicais

hidroxila. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a CO₂ e H₂O (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é (Equação 4):

2.5.1.5. Sistema O₃/ H₂O₂/ UV

Este é um método muito eficiente, que pode levar à completa mineralização de muitos poluentes em tempo relativamente curto. É considerado o método mais efetivo para tratamento de efluentes altamente poluentes (WU; RUDY; SPARK, 2000; CARR; BAIRD, 2000; TEZCANLI-GUYER; INCE, 2004; ANDREOZZI *et al*, 2003). As reações representativas para a geração do radical hidroxila podem ser resumidas nas Equações 5 e 6.

2.5.2. Processos Oxidativos Avançados: Sistemas Heterogêneos

A utilização da fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como uma das formas mais promissoras no tratamento de resíduos recalcitrantes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Neste processo criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, podendo ser utilizados no tratamento de efluentes industriais e domésticos (FREIRE *et al*, 2000).

Os materiais semicondutores podem atuar como catalisadores por possuírem duas regiões energéticas, uma de baixa energia, a região da banda de valência (BV), em que os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta, a banda de condução (BC), em que os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “bandgap”, que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia (DAVIS; HUANG, 1989). Geralmente, as substâncias que doam elétrons para lacunas na banda de valência são íons hidroxila ou água, que são oxidados à radicais hidroxila, e a substância que recebe os elétrons da banda de condução é o oxigênio molecular, que se reduz a ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) e conduz a formação adicional do radical hidroxila (ZIOLLI; JARDIM, 1998). A Figura 2 ilustra esquematicamente o comportamento de um semicondutor quando irradiado por luz UV.

Figura 2 - Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Quanto à condutividade elétrica, os materiais são classificados em (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- Condutores, onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- Semicondutores, onde existe uma descontinuidade de energia entre bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, formando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- Não condutores, onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica.

A literatura reporta diversos deles, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 ou ZnS , CdS e V_2O_5 (TANAKA, 1994 ; MIHAYLOV *et al*, 1993). Entretanto, o dióxido de titânio é o fotocatalisador que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes.

2.5.2.1. Dióxido de Titânio - TiO_2

Dos fotocatalisadores mais utilizados até o momento, destacam-se os óxidos metálicos semicondutores de larga banda, particularmente, o dióxido de titânio, pertencente à família dos óxidos de metais de transição. É o semicondutor mais empregado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades (ópticas, mecânicas e elétricas) e estabilidade química, tornando-o apto a trabalhar em uma ampla faixa de pH. É barato e não-tóxico e pode ser excitado, relativamente, com energia mínima de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A com comprimentos de onda inferiores a 387 nm, que representam aproximadamente 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre (ZIOLLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; DOMÈNECH *et al*, 2001; FERREIRA, 2004).

Além das quatro formas cristalinas de TiO_2 encontrados na natureza [Anatase (tetragonal), Brookita (ortorrômbico), Rutilo (tetragonal) e TiO_2 (B) (monoclínico)], duas formas adicionais têm sido sintetizados, sob alta pressão, a partir da estrutura rutilo, dando origem ao TiO_2 (II), que possui estrutura similar ao do PbO_2 (CARP *et al*, 2004). As estruturas do anatase, brookita e rutilo diferem entre si pela disposição de cada octaedro e pela distribuição e contato dos vértices (Figura 3) (SALAZAR, 2009).

Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : Anatase (a), Rutilo (b) e Brookita (c) (SALAZAR, 2009).

Somente as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente. Suas características variam segundo o tamanho da partícula, área superficial, processo de fabricação, custo, pureza entre outros (Tabela 3) (SAUER, 2002; FERNANDES, 2005).

Tabela 3 - Principais diferenças entre TiO_2 - Anatase e Rutilo (FERNANDES, 2005).

Características	Anatase	Rutilo
Aparência	Pó Branco Brilhante	Pó Branco Brilhante
Índice de Refração (% TiO_2)	2,55	2,71
Densidade (g cm^{-3})	3,70 – 3,85	3,75 – 4,15
Tamanho Médio da Partícula (μm)	0,14 – 0,15	0,17 – 0,24
Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	10 – 14	7 – 30
Fabricação	Processo Sulfato	Processo Cloreto
Custo	Mais barato	Mais caro
Pureza	Mais puro	Menos puro
Resistência ao Intemperismo	Não resiste	Resiste

O preparado do TiO_2 a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) podem deixar sobre a superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam as propriedades do óxido. O comportamento de adsorção de uma superfície de dióxido de titânio livre de defeitos é bem diferente da superfície real, em que a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

2.5.2.2. Sistema UV / TiO_2

Uma das vantagens da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como semicondutor está relacionada com sua foto ativação, localizada na região UV. Além disso, apresenta baixa toxicidade, elevada área específica e resistência à fotocorrosão (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; DOMÈNECH *et al*, 2001; RODRÍGUEZ *et al*, 2006). Outro aspecto a ser lembrado deve-se ao fato do semicondutor TiO_2 ser aquele que apresenta maior eficiência (DOMÈNECH *et al*, 2001), verificada pelas altas taxas de degradação obtidas por pesquisadores na destruição de vários tipos de compostos (ZIOLLI ; JARDIM, 1998).

Este processo fotocatalítico consiste na reação entre o doador de elétrons D (exemplo: material orgânico) e o acceptor de elétrons A , como pode ser esquematizado pelo processo observado nas Equações 7 a 11 (SALAZAR, 2009).

Geralmente, A (O₂) é adsorvido na superfície do catalisador. Pela combinação de elétron da banda de condução o O₂ pode ser transformado em ânion radical superóxido ($\bullet O_2^-$), conduzindo à formação adicional de $\bullet OH$ (Equação 12) (SALAZAR, 2009).

A aplicação destes procedimentos em escala industrial é bastante discutida, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, sendo as mais importantes:

- pH, temperatura e força iônica, pois os processos de fotodegradação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semiconductor;
- A presença de íons carbonatos e cloretos retardam o processo de degradação, uma vez que atuam como sequestradores de radical hidroxila;
- O tipo de semiconductor por envolver questões relacionadas a custos e eficiência (MORAIS, 2005).

Apesar destas limitações, os processos fotocatalíticos baseados no semicondutor mais comum, o dióxido de titânio, tem alcançado um elevado grau de maturidade tecnológica (DOMÈNECH *et al*, 2001).

2.5.3. Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, conforme descrito a seguir por Gabardo Filho (2005), Domènech *et al.* (2001) e Teixeira; Jardim (2004):

- Em comparação às tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação, através dos POAs geralmente consegue-se a mineralização completa dos poluentes;
- São muito utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos, sobretudo o biológico;
- Permitem a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis;
- Podem ser empregados juntamente a outros processos como pré ou pós-tratamento;
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Tendo sido utilizada a quantidade de oxidante otimizada, podem mineralizar o contaminante sem formar subprodutos de reação;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;

- Quando comparado aos processos de destruição térmica (incineração) para efluentes líquidos, em muitos casos os POAs consomem menos energia, devido a esses tratamentos apresentarem muitas limitações, tanto de custo quanto de quantidade;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.5.4. Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente ao tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicação, dentre as quais é possível destacar (DOMÉNECH *et al*, 2001; MORAIS, 2005):

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Pode haver formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;
- Podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (TEIXEIRA; JARDIM, 2004);
- Quando utilizado o processo Fenton ou foto-Fenton, pode haver a formação de lodo devido à precipitação do ferro.

2.6. SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO

Nos processos aeróbios, a estabilização dos despejos é realizada por microorganismos aeróbios e facultativos, enquanto que nos processos anaeróbios os microorganismos atuantes são facultativos e anaeróbios (MENDES, 2004). Os reatores aeróbios podem ser: lodos ativados, filtro biológico e lagoa de estabilização aeróbia (MENDES, 2004). Os sistemas biológicos tradicionais (Tabela 4) são normalmente adotados com a finalidade de estabilizar a matéria a ser tratada, e o sucesso da aplicação de cada um deles está relacionado ao conhecimento prévio sobre as características físico-químicas do efluente.

Tabela 4 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.

Sistemas Biológicos	Funções Específicas
Lagoa de Estabilização	Fornecimento natural de oxigênio pelo desenvolvimento de algas em lagoas, para a degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes e conversão a CO_2 e H_2O .
Lodos Ativados, Filtros Biológicos, Lagoas Aeradas e Valas de Oxidação.	Degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes por meio do metabolismo aeróbio, facilitado pela disponibilidade artificial do oxigênio em reatores ou em lagoas, e conversão a CO_2 e H_2O .
Sistemas de Nitrificação	Conversão de compostos orgânicos nitrogenados e amônia a nitritos.
Sistemas de Desnitrificação	Conversão de nitrito e nitrato originados durante a nitrificação a N_2 .
Sistema Alternado Anaeróbio/Aeróbio	Remoção de nutrientes, particularmente de fosfatos.
Biodigestão Anaeróbia	Degradação microbiana de compostos orgânicos a ácidos orgânicos, alcoóis, hidrogênio, CO_2 e CH_4 .

Fonte: COOKSON JR. (1995) (Apud MENDES, 2004)

Segundo MENDES (2004), os processos anaeróbios são conduzidos, principalmente, por bactérias e archaeobactérias, que sobrevivem em condições ambientais extremas. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados e/ou mineralizados depende da eficiência das reações metabólicas e do equilíbrio entre as espécies

e os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA *et al*, 1991; Apud MENDES, 2004). A Figura 4 ilustra os principais microorganismos presentes no Lodo Ativado.

Figura 4 (Adaptada) - Principais microorganismos encontrados no lodo ativado (SENE, 2008).

Contrário aos processos aeróbios, os processos anaeróbios não necessitam de equipamentos de aeração artificial. Ocorre a geração de biogás (CH_4), que pode ser aproveitado na indústria como fonte de energia. Entretanto, a eficiência deste sistema costuma ser inferior às observadas em sistemas aeróbios.

2.7. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento experimental pode ser definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou de um grupo de parâmetros, permitindo além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, tempo de análise e custos envolvidos (BRUNS *et al*, 2003; PEIXOTO *et al*, 2008; BUTTON, 2005).

Há certos tipos de planejamentos fatoriais que são muito úteis. Um deles é o planejamento fatorial com k fatores (ou variáveis), cada um deles presente em diferentes níveis. Esses planejamentos têm uma análise estatística grandemente simplificada e formam, também, a base de muitos outros planejamentos úteis (BUTTON, 2005).

Um planejamento fatorial é completo quando todas as possíveis combinações entre os fatores envolvidos são experimentadas (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978). Em um experimento planejado, segundo a técnica do fatorial completo, cada fator é testado e retestado um número igual de vezes em cada um dos seus níveis, os quais são escolhidos de maneira apropriada dentro de sua amplitude normal de variação. Arranjos fatoriais completos cobrem todo o espaço experimental e correspondem ao arranjo experimental mais comum (PAIVA, 2006).

Tal técnica permite avaliar não somente os efeitos principais dos fatores, como também os efeitos de interação entre os mesmos. O número de experimentos é igual ao número de níveis experimentais elevado ao número de fatores. Para experimentos fatoriais em dois níveis, o número de corridas experimentais (N) para se avaliar os k fatores é dado por $N = 2^k$. Logo, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de corridas cresce exponencialmente (PONTES, 2007).

3. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho consiste primeiramente na verificação do potencial de aplicação da fotocatalise heterogênea na presença de TiO_2 anatase (suportado em uma placa metálica) e luz solar na degradação da vinhaça. Desta forma, foi necessária a realização das seguintes etapas:

- Caracterização do TiO_2 aplicado sobre as placas;
- Caracterização físico-química do efluente em questão (antes e após tratamento);
- Otimização dos parâmetros experimentais dos processos (fotoquímico e biológico);
- Aplicação da ferramenta estatística (Planejamento de Experimentos Fatorial Completo), tendo como resposta a porcentagem de redução de NPOC.

O emprego do sistema híbrido de tratamento (POA-SLA) foi avaliado e otimizado de forma que as características finais do efluente estivessem conforme a legislação ambiental CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) para descarte em rios.

4. MATERIAL E MÉTODO

Para a realização deste projeto foi utilizado efluente fornecido por pequenos produtores de cachaça da cidade de Guaratinguetá. Os experimentos foram desenvolvidos na Estação de Tratamento (ETE) e nos laboratórios de Absorção Atômica e de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP).

4.1. AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO

As amostras de efluente foram coletadas de alambiques de pequenos produtores de cachaça da cidade de Guaratinguetá, em bombonas de 50 L durante 5 dias. A vinhaça foi previamente filtrada em tecido de algodão, após o término da destilação e resfriamento do efluente. Após homogeneização, obteve-se uma amostra única que ficou acondicionada a 4 °C em uma câmara fria do Departamento de Biotecnologia (LOT) da EEL – USP.

4.2. PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO (POA) E BIOLÓGICO

4.2.1. Degradação do Efluente por Fotocatálise Heterogênea

Para a degradação da vinhaça foi utilizado como pré-tratamento a fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio fixado sobre uma placa metálica, na presença de radiação solar. Esta etapa teve como finalidade garantir uma melhor biodegradabilidade ao tratamento biológico, de forma que as características finais do efluente, após a biodegradação, estivessem em acordo com o artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8468/76 (Artigo 18 da CETESB), referente à legislação de despejo.

No processo de fotocatalise utilizou-se um reator solar de leito fixo, fundamentado em um processo por batelada e escala de bancada, contendo um sistema contínuo e descendente de percolação do efluente sobre o leito catalítico. Durante o período da reação fotocatalítica, foram mantidos constantes o volume (3 L), por adição contínua de água (minimizando a perda por evaporação) e a vazão (2 L min^{-1}) do efluente. Este sistema (Figura 5) é constituído basicamente por um reservatório de vidro (28 x 20,5 x 26 cm), uma bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T) e uma placa metálica revestida com TiO_2 (25 cm de largura e 75 cm de comprimento). A caracterização física do filme foi realizada por microscopia de varredura no Departamento de Engenharia de Materiais (LOM) da EEL – USP.

Figura 5 - Reator solar com placa metálica revestida com TiO_2 , detalhando o reservatório de vidro e a bomba centrífuga.

A tinta com elevada concentração de TiO_2 anatase, presente na placa metálica, foi formulada e aplicada pela DuPont do Brasil S.A, unidade de Guarulhos – SP. A Tabela 5 apresentada a seguir contempla a constituição do esmalte antes da preparação para pintura.

Tabela 5 - Formulação do esmalte antes da preparação para pintura (FERNANDES, 2005).

Parte A - Base de Moagem		
Matéria-Prima	Função	Fórmula (% m/m)
Solução de resina acrílica 55 % de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	28,38
Bentonita	Agente reológico anti-sedimentante	0,54
Solução de sal poliamida insaturada - poliéster de baixo peso molecular	Ativador polar da bentonita	0,27
Dispersante polimérico para o Dióxido de Titânio	Reduzir tensão interfacial pigmento/resina melhorando a umectação e facilitando a dispersão do pigmento	0,95
Dióxido de Titânio	Pigmento, cor e cobertura (opacidade)	22,97
Anti-oxidante	Anti-oxidante	0,54
Solvesso 100	Ajuste de viscosidade e balanço evaporação	4,05
Xileno	Ajuste de viscosidade e balanço evaporação	1,35
Solução de resina acrílica 55 % de sólidos	Umectação do pigmento e formador de filme	2,70
Subtotal		61,75
Moeu-se a mistura acima em Moinho Vertical 6 passes		
Após Moagem, Adicionou-se a Parte B		
Parte B – Completagem		
Solução de copolímero poliéster	Prover flexibilidade ao filme	2,70
Aditivo controlador de escorrimento ou reológico	Evitar escorrimento	10,81
Resina Poliuretânica	Prover resistência ao impacto	2,70
Solução de silicone 10 % em xileno	Quebra a tensão superficial da tinta, provendo alastramento	0,81
Querosene	Solvente com evaporação lenta para manter a pulverização adequada	1,35
Amina Bloqueada	Absorvedor de UV	4,25
Solvesso 100	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	9,46
Xileno	ajuste de viscosidade e balanço evaporação	6,16
Total		100,00

Da tinta acima foi selecionada uma fração e preparada para pintura pela adição de ativador isocianato em proporções específicas. Em seguida, esta mistura foi diluída para uma viscosidade de 24 segundos de escorrimento, em viscosímetro Ford 4 (4 mm de orifício) a uma temperatura de 25 °C, adicionando finalmente um solvente de diluição composto por uma mistura de ésteres e aromáticos. Após aplicação, as placas foram levadas à estufa a 140 °C por 30 minutos.

Uma estrutura de madeira foi confeccionada para adaptação e suporte da placa metálica, possibilitando que o conjunto ficasse direcionado em sentido ao Equador com um ângulo de inclinação de 23° , como apresentado na Figura 6. O efluente foi bombeado até a parte superior da placa, percorrendo-a em uma camada laminar uniforme enquanto recebia a radiação solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 6 - Esquema do reator solar com TiO_2 como fotocatalisador.

Para o controle da taxa de evaporação, fenômeno intrínseco deste tipo do reator em sistema aberto, foi necessário uma adequação ao reservatório do efluente (Figura 7). Em função de sua conexão (tubo em U) e após entrada do processo em regime, tornou-se possível o controle e ajuste do volume de efluente (adição de água, se necessário) durante todo o período de reação. Em alguns experimentos foi colocado um sistema similar em paralelo, utilizando-se uma placa metálica sem a superfície catalítica, para acompanhamento do teste em branco e da percentagem evaporada. O controle e ajuste do parâmetro pH durante os experimentos foi realizado por um pHmetro, adaptado ao reservatório, e medida da

temperatura por um termômetro infravermelho digital da INCOTERM[®] modelo MULT TEMP.

Figura 7 - Reservatório do efluente no reator fotocatalítico adaptado com tubo em U.

As caracterizações do filme catalítico sobre a placa metálica (morfologia, homogeneidade e espessura) e a estrutura do TiO_2 foram realizadas por microscopia de varredura e técnica de difração de raio X (DRX), respectivamente. Os valores de irradiação solar que chegaram à região no período da reação foram obtidos através da utilização de um radiômetro modelo ILT 1400-A da International Light.

4.2.2. Degradação do Efluente por Tratamento Biológico

Com relação ao tratamento biológico, após a adequação do pH do meio e da concentração do lodo à cultura digestora, realizou-se um planejamento fatorial completo (2^2) para o tratamento da amostra que obteve o melhor resultado quanto à redução de NPOC posteriormente ao tratamento fotoquímico. O melhor experimento do planejamento do

processo oxidativo avançado foi repetido para que houvesse amostra suficiente para dar prosseguimento ao tratamento da vinhaça.

O tempo adotado para o tratamento biológico foi de 8 horas. A eficiência do processo também foi avaliada em termos de redução (%) de NPOC. Para o melhor ensaio, foram feitas análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), teor de sólidos (ST, STF e STV), elementos metálicos, fenol e nitrogênio (Amoniacal e Orgânico).

O processo de tratamento biológico com lodo ativado (Figura 8) foi conduzido em recipientes com capacidade de 0,75 L, contendo um difusor de ar ($Q_{\text{ar}} = 0,75 \text{ L min}^{-1}$).

Figura 8 – Sistema aerado utilizado no tratamento biológico.

4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Foi realizado um planejamento Fatorial Completo 2^4 (Tabelas 6 e 7) em duplicata para o pré-tratamento do efluente via processo oxidativo avançado, que teve como variáveis de entrada o tempo de reação (120 e 180 minutos), aeração (sem e com aeração), pH (5 e 9) e concentração do efluente filtrado (1:1 v/v e *in natura*). Os níveis de cada fator foram

escolhidos após a realização de experimentos preliminares, variando principalmente o pH da amostra e o tempo de reação. A eficiência do processo foi avaliada em termos de redução (%) de NPOC. Já para o melhor ensaio foram feitas análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), teor de sólidos (ST, STF e STV), elementos metálicos, fenóis e nitrogênio (Amoniacal e Orgânico).

Para a análise estatística foram empregados os *softwares* MINITAB 14, Origin 6.0 e planilha Excel (Windows 2007).

Tabela 6 - Fatores e níveis do tratamento da vinhaça por POA.

FATORES	NÍVEL	
	Baixo (-)	Alto (+)
A – Tempo (min)	120	180
B – Aeração	Sem	Com
C – pH	5	9
D – Conc. do Efluente Filtrado	1:1 v/v	<i>In natura</i>

Tabela 7 - Planejamento de experimentos fatorial completo 2⁴ – Tratamento da vinhaça por POA.

EXPERIMENTOS	FATORES			
	A	B	C	D
1	+	+	+	+
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	-	-	+	+
5	+	+	-	+
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	-	-	-	+
9	+	+	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	-	-	+	-
13	+	+	-	-
14	-	+	-	-
15	+	-	-	-
16	-	-	-	-

Para o tratamento biológico foi realizado um Planejamento de Experimentos Fatorial Completo 2² (Tabelas 8 e 9), que teve como variáveis de entrada a concentração do lodo (3 e

5 g L⁻¹) e o pH do meio (6 e 8). Os níveis de cada fator também foram escolhidos após a realização de experimentos. A eficiência do processo também foi avaliada em termos de redução (%) NPOC. Já para o melhor ensaio foram feitas análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), teor de sólidos (ST, STF e STV), elementos metálicos, fenóis e nitrogênio (Amoniacal e Orgânico).

Deste modo, verificou-se a eficiência de degradação do efluente posterior aos tratamentos químico e biológico.

Tabela 8 - Fatores e níveis para tratamento biológico da vinhaça.

FATORES	NÍVEL	
	Baixo (-)	Alto (+)
A – Conc. do lodo (g L ⁻¹)	3,0	5,0
B – pH	6	8

Tabela 9 - Planejamento de experimentos fatorial completo 2² – Tratamento biológico da vinhaça.

EXPERIMENTOS	FATORES	
	A	B
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-

4.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA VINHAÇA

Métodos padrões já estabelecidos (USEPA, Standard Methods, CETESB, APHA-AWWA) foram utilizados na caracterização físico-química do efluente. A maior abrangência analítica, ou seja, a determinação dos parâmetros requisitados pelo Artigo 18 da CETESB, somente foram realizadas para o efluente *in natura* e para o melhor resultado (experimento com maior redução de NPOC) após os tratamentos (fotoquímico e biológico). Em virtude das complexas características do efluente foram necessárias algumas otimizações nos métodos para maior confiabilidade dos resultados.

4.4.1. Determinação de Turbidez

Para a determinação da turbidez nefelométrica da amostra de efluente *in natura* utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. Para a análise do efluente, a amostra foi diluída (1:1 v/v) com água deionizada.

4.4.2. Óleos e Graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é a de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano, sob aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para o cálculo da concentração de O&G's no efluente utilizou-se a Equação 13.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}} \quad (13)$$

Em que:

[O&G]: concentração de óleos e graxas no efluente (mg L^{-1});

m : relação mássica obtida pela diferença de massa do conjunto (balão + pérolas + óleos e graxas) pelo conjunto (balão + pérolas) (g);

f : fator de conversão ($f = 1000$, neste caso);

V_{am} : volume de amostra utilizado para a análise (L).

4.4.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Alto Teor

O teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) baseia-se no fato de que os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados pela ação de um agente oxidante forte em meio ácido. É um parâmetro muito útil quando utilizado conjuntamente com a DBO_5 para observar a biodegradabilidade de despejos.

Em tubos digestores foram adicionados 40 mg de HgSO_4 , exatamente 2,5 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4$, 0,3 mL de água deionizada, 0,5 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e 2,0 mL da amostra do efluente (completando até 2 mL com água deionizada, se necessário). A ordem de adição dos reagentes no tubo digestor seguiu a seqüência acima. Os tubos foram homogeneizados antes e após a digestão.

Em seguida, os tubos foram fechados e colocados em um digestor (bloco de alumínio com controle de temperatura analógico), construído no LOM/ EEL-USP, a temperatura de 150°C por 2 horas. Após condicionamento à temperatura ambiente, a amostra oxidada foi transferida para uma cubeta de vidro cilíndrica de 1 cm de diâmetro (2 mL) e a medida de absorbância foi realizada no comprimento de onda de 620 nm, em um espectrofotômetro BEL Photonics 1105. A DQO da amostra, expressa em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (massa de oxigênio consumido

por litro de amostra), foi obtida pela interpolação dos dados obtidos de uma curva analítica, que utilizou como padrão o biftalato de potássio.

4.4.4. Determinação de Carbono - NPOC

Para as medidas de carbono orgânico total (COT) foi utilizado um analisador TOC VCPH – Shimadzu. Este equipamento mede a quantidade de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) da amostra. O (COT) é dado pela subtração de CT e CI (Equação 14). Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina e que sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com ácido fosfórico 25 %, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂. O CO₂ produzido, tanto na oxidação catalítica como o proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo (FONSECA, 2006).

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (14)$$

Optou-se por utilizar a análise de carbono – NPOC (Carbono Orgânico não-purgável), em virtude de esta análise requerer menos tempo e da concentração de NPOC representar mais de 98 % do carbono orgânico total presente neste efluente.

4.4.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A expressão Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia,

para uma forma inorgânica estável, quando mantida a uma dada temperatura por um espaço de tempo convencionado. Frequentemente é usado e referido como DBO₅, tendo um período de 5 dias em temperatura de incubação de 20 °C (APHA-AWWA, 1998). Essa demanda pode ser suficientemente grande para consumir todo o oxigênio dissolvido da água, o que condiciona a morte de todos os organismos aeróbios de respiração subaquática. A quantificação do oxigênio dissolvido foi realizada utilizando-se a Titrimetria por Tiosulfatometria (*Standard Methods*).

4.4.6. Espectrometria de Absorção Atômica – Determinação de Elementos Metálicos

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte conforme o CONAMA 357 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998).

Adaptações do método do *Standard Methods* (3000 - Metals) foram feitas para a determinação dos elementos arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estanho (Sn), ferro (Fe), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn). Para os elementos Cu, Cr, Mn, Ni e Zn as determinações foram realizadas via atomização por chama [*Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*], enquanto que para os elementos As, Cd, Pb, Sn, Hg e Ag (APHA-AWWA, 1998), em função das limitações das concentrações máximas, as análises foram realizadas via atomização eletrotérmica [*Eletrothrmal atomic absorption spectrometry (ETAAS)*].

Estas determinações analíticas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da PerkinElmer modelo Aanalyst 800. Este equipamento possui um sistema

integrado, incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite, em um único instrumento. Possui sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), monocromador tipo Littrow, para automática seleção dos comprimentos de onda, ajustes e alinhamentos. Correção de background para chama por lâmpada de deutério e forno de grafite com aquecimento transversal que proporciona um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Todos os sistemas são controlados por um software Analyst AA.

4.4.7. Determinação de Fenol (Método CETESB)

Esta metodologia analítica de determinação espectrofotométrica, no visível, consiste na determinação de fenol ou de compostos com grupos fenólicos com médio ou baixo peso molecular, formando um complexo com o reagente de Folin de coloração azul. O procedimento analítico para a determinação de fenol consistiu na formação do complexo em um balão volumétrico de 25,0 mL, onde se colocou 1,0 mL de solução de Na_2CO_3 a 15 % m/v, 20 mL da amostra, 0,3 mL do reagente Folin e água deionizada (qsp). Agitou-se a mistura, deixando-a reagir por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume do balão com água deionizada e procedeu-se a medida espectrofotométrica em 760 nm.

4.4.8. Determinação de Ferro Solúvel (Método da Fenantrolina)

Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação ao limite de detecção e sensibilidade são: métodos espectrométricos de absorção atômica, métodos espectrométricos de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os

procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir Fe^{2+} e Fe^{3+} (especiação) (APHA-AWWA, 1998). O método utilizado baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe A – Phenanthroline Method do Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater.

4.4.9. Determinação de Nitrogênio

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser subdivididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. Neste projeto foram determinadas as formas reduzidas, que correspondem ao nitrogênio orgânico e amoniacal. A destilação da amônia é a operação fundamental, empregando-se hidróxido de sódio para a elevação do pH. Esta alteração força a conversão da amônia à forma gasosa. Assim, o balão contendo a amostra é colocado em manta de aquecimento para provocar o desprendimento. Após condensação, a amônia destilada é recolhida em solução de ácido bórico e a concentração de nitrogênio amoniacal é determinada na amostra. Para nitrogênio orgânico, após a remoção da amônia por destilação, o nitrogênio é convertido em sulfato de amônio por digestão com ácido sulfúrico, sulfato de potássio e catalisador sulfato mercúrico. O produto digerido é, em seguida, tratado com solução de tiosulfato de sódio em meio alcalino, e a amônia resultante é destilada.

Ambas as formas originais presentes na amostra serão convertidas em complexo estável com reagente de Nessler de coloração alaranjada ($\lambda = 420 \text{ nm}$) (APHA-AWWA, 1998).

4.4.10. Determinação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV)

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente serão divididos em: sólidos totais, totais fixos e totais voláteis.

4.4.10.1. Sólidos Totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 15.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (15)$$

Em que:

$S.T.$: sólidos fixos (mg L^{-1});

M : massa da cápsula de porcelana com amostra após secura a 105°C (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f : fator de conversão de unidades (10^6 neste caso);

V : volume de amostra (mL);

4.4.10.2. Sólidos Totais Fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. Para a determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 16.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (16)$$

Em que:

$S.T.F.$: sólidos totais fixos (mg L^{-1});

M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f : fator de conversão de unidades (10^6 neste caso);

V : volume de amostra (mL).

4.4.10.3. Sólidos Totais Voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 17 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

$$(S.T. - S.T.F.) \times f = S.T.V. \quad (17)$$

Em que:

$S.T.V.$: sólidos totais voláteis (mg L^{-1});

$S.T.$: sólidos totais (mg L^{-1});

S.T.F.: sólidos totais fixos (mg L^{-1});

4.4.11. Determinação de Cor

A cor de uma amostra está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico.

Para a determinação da cor aparente utiliza-se primeiramente a amostra em seu estado natural, sendo a cor verdadeira determinada após a filtração em membrana de $0,45 \mu\text{m}$. A realização da análise é feita pela leitura da cor aparente e verdadeira (após a filtração) em espectrofotômetro no comprimento de onda de 455 nm.

4.4.12. Varredura UV Visível

Esta análise consiste em determinar a faixa espectral do espectro de absorção, na qual existe a maior (ou melhor) absortividade da substância. A varredura na parte do espectro de interesse é realizada em função da medida do sinal de absorvância da solução, variando-se o comprimento de onda. Para estas medidas foi utilizado o equipamento da Perkin Elmer (Precisely) Lambda 25 UV/VIS Espectrometer e software UV Winlab.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor entendimento e interpretação dos dados obtidos durante o desenvolvimento do projeto, os resultados serão apresentados em seis etapas:

1. Para a caracterização do TiO_2 empregado na fotocatalise, bem como a sua distribuição no leito catalítico da placa metálica, foram empregadas as técnicas de Volumetria de Nitrogênio (BTE), Microscopia Ótica de Captura de Imagem, Análise de Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
2. Realizou-se a caracterização do efluente *in natura* em questão. Foram feitas algumas adaptações e validações em métodos analíticos já estabelecidos aplicados a matrizes simples como a água, em virtude da complexidade da amostra (APHA-AWWA, 1998).
3. Análise e discussão dos resultados obtidos após o tratamento fotocatalítico (planejamento fatorial completo 2^4). Análise estatística dos dados do planejamento de experimentos e escolha do experimento que obteve melhor percentual de redução, em termos de degradação de NPOC, para posterior tratamento biológico.
4. Análise e discussão dos resultados obtidos após tratamento biológico (planejamento fatorial completo 2^2). Análise estatística dos dados segundo o planejamento experimental e escolha do experimento no qual se obteve melhor desempenho em termos de degradação, em função dos parâmetros abordados pelo artigo 18 da CETESB e resolução 357 do CONAMA.
5. Análise da Eficiência do Processo Híbrido: POA e Lodo Ativado.
6. Estimativa de custo do Processo Fotocatalítico.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE TiO_2

Primeiramente, realizou-se a caracterizações físicas de 4 amostras de TiO_2 de diferentes fornecedores (P25 – Degussa, Certronic, Cerac e Merck). Determinou-se a área superficial, volume de partícula e tamanho de poros através de análises de BET. Por apresentar maior atividade fotocatalítica para a degradação de uma variedade de compostos orgânicos (ZIOILLI; JARDIM, 1998), é desejável que a fase do material particulado seja, majoritariamente, anatase.

Ao comparar as características do óxido de titânio P25 – Degussa com o TiO_2 de outros fornecedores (Tabela 10), verificou-se que o material particulado fornecido pela Degussa apresentou as características melhores para este trabalho em termos de área superficial ($42,5398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume da partícula ($0,146540 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e porosidade ($137,7910 \text{ \AA}$), pois quanto mais poros e sítios de vacância apresentar o material particulado, possivelmente maior será a eficiência do processo fotocatalítico (ZIOILLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Tabela 10 - Caracterização do TiO_2 por BET (n=4).

Fabricantes	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de Partícula ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Tamanho de Poro ($\text{\AA}$)
P25 – Degussa	$42,5398 \pm 0,1427$	0,146540	137,7910
Certronic	$4,6931 \pm 0,3783$	0,011637	72,4176
Cerac	$0,9971 \pm 1,4031$	0,008736	350,4449
Merck	$9,9303 \pm 0,3680$	0,034183	137,6919

Fonte: Dema – UFSCar.

O valor da massa de TiO_2 distribuída por área também foi determinada pela DuPont, que para confirmação da presença de $0,025 \text{ g cm}^{-2}$ de dióxido de titânio no filme, e considerando a espessura de $50 \text{ }\mu\text{m}$, utilizou-se da fórmula do volume do paralelepípedo, conforme apresentado abaixo (Figura 9).

Figura 9 - Esquema geral de um filme de tinta seco (FERNANDES, 2005).

O modelo que melhor representa a relação entre espessura e volume de tinta seca sobre a área pintada é um paralelepípedo. Esta condição é controlada por teores de pigmento da fórmula e pela espessura do filme, já que a área do paralelepípedo é fixa. Quanto menos pigmento, mais alta a espessura e quanto mais pigmento, menor a espessura requerida, para se ter a massa de $0,025 \text{ g cm}^{-2}$. Desta forma, foram realizados cálculos para a determinação da espessura ideal do filme formado com 18 % de TiO_2 e o teor de pigmento desejado dentro de uma área de 1 cm^2 . No filme sólido, os solventes são desprezados, pois evaporam, no entanto, a proporção entre polímeros sólidos que encapsulam os pigmentos é mantida.

Conforme análises realizadas na própria DuPont, os filmes contendo anatase e rutilo apresentaram espessuras variando de 55 a 65 μm . Estes dados puderam ser confirmados através de micrografias realizadas no LOM/EEL-USP (Figuras 10 e 11).

Figura 10 - Micrografia da camada do filme com TiO_2 do tipo Anatase (ampliação de 50x).

Figura 11 - Micrografia da camada do filme com TiO_2 do tipo Rutilo (ampliação de 50x).

Também fez-se a análise morfológica da camada do filme aplicado sobre as placas, em que as características físicas visuais observadas foram de uma camada lisa, homogênea, aderente e com coloração branca para ambas, como mostrado na Figuras 12 (a) com TiO_2 anatase e 12 (b) com TiO_2 rutilo.

Figura 12 - Características físicas visuais - (a) Anatase e (b) Rutilo.

Do ponto de vista microscópico, as micrografias das Figuras 13 e 14, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), confirmam as mesmas características observadas visualmente, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão da placa e morfologia nodular.

Figura 13 - Micrografia da superfície do filme com TiO_2 Anatase (ampliação de 5000 x).

Figura 14 - Micrografia da Superfície do Filme com TiO_2 Rutilo (ampliação de 5000 x).

Através da análise de difração de Raio-X (DRX), pode-se comprovar a presença de uma única fase na composição do pó de dióxido de titânio, que neste exemplo é o rutilo, empregado para o preparo do esmalte e da placa (Figura 15).

Figura 15 - Difratoograma de difração de Raio-X (DRX) para TiO_2 - Rutilo.

Fez-se também uma análise de difração de Raio-X (DRX) (Figura 16), na placa utilizada nos experimentos Branco (sem aplicação da tinta formulada pela Dupont), a fim de identificar a composição da mesma. Além de carbono, oxigênio, silício e alumínio, foi verificada também a presença de dióxido de titânio, representado na Figura 16 em sua forma elementar. Desta forma, pode-se considerar este como um fatores que explicam a redução considerável de DQO e NPOC nos experimentos “Branco”, como será discutido posteriormente.

Figura 16 - Difratoograma de difração de Raio-X (DRX) da placa sem a aplicação da camada de TiO_2 .

5.2. CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DA VINHAÇA

Devido à complexidade deste efluente, foram observadas durante a caracterização analítica da vinhaça variações significativas entre a maioria dos resultados e respectivos desvios padrões. Primeiramente, deve-se considerar a possibilidade de instabilidade físico-química da amostra. Esta variação é perfeitamente possível, em função das características do

efluente, que podem ser alteradas, mesmo sob refrigeração (neste caso, 4 °C), em função dos microorganismos presentes, como leveduras restantes da fermentação.

As leveduras crescem numa ampla faixa de variação térmica, de 0 a 47 °C; algumas não se desenvolvem acima de 15 °C, enquanto outras não se reproduzem abaixo desta temperatura. Em geral, as leveduras crescem melhor em meio ácido; esses microrganismos se desenvolvem bem em pH ente 3,5 e 3,8, que inibem a maioria das bactérias (PELCZAR, 1980).

Com relação aos ensaios do planejamento de experimentos para a fotocatalise, deve-se considerar que apesar destes terem sido realizados durante o mesmo período do dia, as datas foram distintas para cada um. Este fato pode ter influenciado os resultados em decorrência das variações de temperatura e radiação solar.

5.2.1. Turbidez

Com o intuito de verificar o comportamento da turbidez na vinhaça, em virtude da complexa carga orgânica que escurece e parcialmente turva este efluente em pH alcalino (Figura 17), plotou-se um gráfico (Figura 18) variando o pH da amostra de 4 até 13, com solução de NaOH 5 eq L⁻¹.

Figura 17 - Influência do aumento do pH na turbidez da vinhaça.

Figura 18 - Perfil da turbidez na vinhaça (1:1) em função da variação do pH.

É possível verificar através da Figura 18 que a turbidez do efluente é diminuída com o aumento do pH. Por meio da Figura 17, em que características visuais e físicas podem ser avaliadas, nota-se um escurecimento da solução a partir de pH 7. A turbidez do efluente é significativamente diminuída em pH 9, sendo acompanhada também por uma crescente melhora na coloração da amostra. Segundo Nogueira e Jardim (1998), uma das características

que faz do TiO_2 o catalisador semiconductor mais comumente utilizado é a ampla faixa de pH em que ele é ativo. SILVA (2007) estudando a aplicação de processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada, verificou que em pH 8,0 a eficiência na oxidação com TiO_2/UV era favorecida.

Em função destes resultados e de experimentos preliminares, aliado aos dados da literatura para o TiO_2 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), optou-se em trabalhar no processo POA deste projeto em um pH ácido e outro alcalino, a fim de verificar o comportamento do efluente frente a este parâmetro, sem descaracterizar as condições para ocorrer o efeito cinético deste processo POA específico. O pH 5 foi escolhido por apresentar coloração favorável ao processo fotocatalítico, facilitando a absorção de radiação UV, além de possuir menor turbidez frente aos pH ácidos. Já o pH 9 foi selecionado por ter apresentado a melhor relação turbidez – pH para a vinhaça.

5.2.2. Óleos e Graxas

Segundo o Artigo 18 da CETESB, a concentração máxima permitida de Óleos e Graxas para descarte de efluentes deve ser de 100 mg L^{-1} . Esta análise foi realizada em uma amostra de vinhaça *in natura* e o valor encontrado foi de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 11), concentração esta que está condizente para este tipo de efluente. Desta forma, esta análise não foi realizada nos ensaios do planejamento após tratamento fotoquímico e biológico.

Tabela 11 – Resultado da análise de óleos e graxas na vinhaça *in natura*.

Amostra	Volume de amostra (mL)	Massa Inicial Balão de Destilação (mg)	Massa Final Balão de Destilação (mg)	Concentração – Óleos e Graxas (mg L^{-1})	Concentração – Óleos e Graxas (mg L^{-1})
Branco	250	173550,5	173548,7	1,8	0,3
Vinhaça <i>in natura</i>	250	158502,6	158500,5	2,1	

5.2.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro indispensável em estudos de caracterização de efluentes industriais, sendo muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO₅ para verificação da biodegradabilidade do efluente. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO₅ e o tempo requerido para realização do teste é muito menor.

Para as medidas espectrofotométricas de DQO de alto teor, o comprimento de onda selecionado foi de 620 nm em decorrência da melhor absorbância para espécies de coloração verde (Cr³⁺).

Para realizar as medidas espectrofotométricas, primeiramente construiu-se uma curva de calibração. Esta curva foi preparada com 11 pontos, a partir de diluições da solução padrão de biftalato de potássio a 1600 mg L⁻¹, conforme mostrado na Tabela 12. Foi utilizada a relação de que 1065,5 mg O₂ L⁻¹ correspondem a 850 mg L⁻¹ de padrão de biftalato, conforme cálculos estequiométricos abaixo.

Cálculo da massa de O₂:

$$E_{\text{oxigênio}} = \text{MM}/4 = 32/4 = 8$$

$$ne_{(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = ne_{(\text{O}_2)}$$

$$0,0005 \times 1 = (m/8) \rightarrow m = 0,004 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$$

$$[\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}] = (0,004 \times 1000)/0,002 = 2000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

Cálculo da concentração de O₂:

Padrão: Biftalato de Potássio (C₈H₅KO₄), 850 mg L⁻¹

850 mg ——— 1000 mL

$$X \text{ mg} \quad \text{---} \quad 2,0 \text{ mL}$$

$$X = 1,7 \text{ mg}$$

$$204,22 \text{ g mol}^{-1} \quad \text{---} \quad 8 \times 32$$

$$0,0017 \text{ g} \quad \text{---} \quad Y$$

$$Y = 0,0021310 \text{ g}$$

$$[\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}] = (0,0021310 \times 1000)/0,002$$

$$[\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}] = 1065,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$$

Após a digestão e análise espectrofotométrica, plotou-se a curva analítica a partir dos valores de absorvância (Figura 19).

Tabela 12 - Preparo da curva analítica para a determinação de DQO alto teor ($n = 2$).

Conc. Biftalato (mg L^{-1})	Concentração O_2 (mg L^{-1})	Absorvância Média
0	0	0,000
160	200	0,063
320	400	0,131
480	600	0,194
640	800	0,257
800	1000	0,320
960	1200	0,383
1120	1400	0,446
1280	1600	0,509
1440	1800	0,572
1600	2000	0,635

Figura 19 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO.

A curva analítica para a determinação de DQO mostrou-se linear até a concentração de 2000 mg L⁻¹, com uma correlação significativa ($R^2 = 0,999$). Os resultados das concentrações de DQO encontradas na vinhaça *in natura* foram de 39202, 5 ± 5453, 3 mg L⁻¹ O₂. Comparando este resultado médio com os apresentados por Prada *et al.* (1998), pode-se dizer que o efluente em questão encontra-se entre os valores da literatura, estando mais próximo da vinhaça obtida a partir do mosto de caldo. A variação da concentração de DQO em aproximadamente 14 % do valor médio deve-se possivelmente, como dito anteriormente, a uma provável degradação microbiana do efluente.

5.2.4. Carbono - NPOC

Duas curvas de calibração foram construídas no equipamento de TOC VCPH – Shimadzu: a primeira para baixo teor de carbono, variando de 0 a 100 mg L⁻¹, e a segunda para alto teor, variando de 100 a 1000 mg L⁻¹ de carbono.

Preliminarmente, em todas as amostras fez-se uma diluição (50x) e a correção do pH (entre 2 e 3), a fim de garantir a digestão ácida previamente à combustão.

Este equipamento foi programado para realizar duas medidas, tanto para padrões quanto para amostras, sendo que o controle analítico é realizado em função de um coeficiente de variação (CV) menor do que 3 %. Caso contrário, realiza-se outra medida.

Em decorrência das primeiras análises realizadas em amostras de vinhaça, optou-se por utilizar a análise de carbono – NPOC (Carbono Orgânico não-purgável). A Tabela 13 abaixo apresenta os resultados, que justificam a escolha, de carbono total (CT), carbono orgânico total (COT), carbono orgânico não-purgável (NPOC) e carbono inorgânico (CI) para a vinhaça *in natura*.

Tabela 13 – Concentrações médias (mg L^{-1}) de CT, COT, NPOC e CI na amostra de vinhaça *in natura* (n = 2).

Médias das Concentrações (mg L^{-1}) e Desvios Padrões				(NPOC/ COT) *100 (%)
CT - Carbono Total	COT - Carbono Orgânico Total	NPOC - Carbono Orgânico não -purgável	CI - Carbono Inorgânico	
14700,0 $\pm$ 70,7	14590,0 $\pm$ 77,7	14367,5 $\pm$ 10,6	103,1 $\pm$ 0,6	98,5

Para NPOC, as determinações analíticas encontradas na vinhaça *in natura* foram de $14367,5 \pm 10,6 \text{ mg L}^{-1}$. Ao comparar este resultado com os de Prada *et al.* (1998), pode-se dizer que este efluente encontra-se entre os valores da literatura, estando mais próximo da vinhaça obtida a partir do mosto de caldo. A variação do valor médio da concentração de NPOC foi de 0,07 %.

5.2.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)

Para as análises de DBO_5 , foram realizadas adaptações no método de referência, como alteração no volume da amostra a ser empregado. Primeiramente, o efluente *in natura* foi

diluído 100 vezes. Na Tabela 14 encontram-se os valores de DBO_5 obtidos em função do volume amostrado.

Tabela 14 – Concentrações médias de DBO_5 ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), em função das alíquotas de vinhaça *in natura* diluída 100 vezes ($n = 4$), e relação DQO/DBO.

Alíquotas (mL)	Médias e Desvios Padrões ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	DQO/DBO
3	$19750,6 \pm 1016,2$	1,98
4	$20618,3 \pm 915,5$	1,90
6	$20551,5 \pm 887,7$	1,91

Em função dos resultados apresentados, foram adotados alíquotas com valores entre 3 a 6 mL de vinhaça, diluídas 100 vezes, para concentrações de DQO de aproximadamente 40000 mg L^{-1} , o que expressa uma relação aproximada de $\text{DQO/DBO} = 2$.

Pode-se considerar, a partir dos resultados apresentados, que os valores de DBO da vinhaça *in natura* encontram-se próximos aos da literatura. Entretanto, estes dados aproximam-se mais da vinhaça obtida a partir do mosto misto (melaço + caldo). Este fato pode ser explicado em decorrência de variações quanto ao tipo de solo, clima, cana e processo de destilação utilizado.

5.2.6. Elementos Metálicos – Via Absorção Atômica

As determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, conforme previsto no artigo 18 da CETESB e CONAMA 357. Adaptações do método do *Standard Methods* (3000 - Metals) foram realizadas para a determinação dos elementos via atomização por chama e eletrotérmica.

Para a digestão das amostras *in natura* e tratada, alíquotas de 5,0 mL da amostra de vinhaça foram digeridas com 6,0 mL de uma mistura ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$ 1:1 ou 2:1 v/v) e,

em alguns casos, com adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta mistura foi digerida sob aquecimento em chapa metálica.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos das análises via *FAAS* e *ETAAS*, realizadas no efluente *in natura*.

Tabela 15 - Resultados da análise de elementos metálicos (mg L^{-1}) por absorção atômica na Vinhaça *in natura* (n=2).

Elementos	Concentração Máxima Permitida (mg L^{-1}) [*]	Conc. Médias (mg L^{-1})
Arsênio	0,2	<0,1
Bário	5,0	<0,5
Boro	5,0	<1,0
Cádmio	0,2	<0,1
Chumbo	0,5	<0,1
Cobre	1,0	$1,90 \pm 0,28$
Cromo Total	5,0	<0,1
Estanho	4,0	<0,5
Manganês (Mn^{2+})	1,0	$1,15 \pm 0,49$
Mercurio	0,01	<0,001
Níquel	2,0	<0,1
Prata	0,02	<0,001
Selênio	0,02	<0,001
Zinco	5,0	<0,1

(*) Conforme Artigo 18 da CETESB

Complementando os dados da tabela, os íons inorgânicos cianeto (CN^-), fluoreto (F^-) e cromo hexa (Cr^{6+}) foram determinados por espectrofotometria UV-visível, apresentando os valores de concentração < 0,1 mg L^{-1} . Os resultados mostram que o efluente *in natura*, apresenta valores inferiores à concentração limite imposta pela legislação para a maior parte dos metais discriminados no artigo 18 da CETESB. Desta forma, as análises posteriores aos tratamentos foram realizadas apenas para cobre e manganês, já que estes apresentaram valores superiores aos limites de controle. Segundo apresentado por Medeiros (1981), as concentrações de cobre e manganês obtidas na vinhaça de caldo de cana foram de 1,40 e 2,90 mg L^{-1} , respectivamente, concentrações também acima dos estabelecidos no artigo 18 da CETESB. Provavelmente, estes valores são devido a fatores relacionados ao tipo de cana, solo, processo de destilação utilizado entre outros. A concentração de cobre acima dos níveis

permitido pelos órgãos ambientais pode ser justificada em decorrência do processo de destilação do vinho, em alguns casos, ser realizado em destilador de cobre.

5.2.7. Fenol

Os resultados das concentrações de fenol, para a vinhaça *in natura* e para as amostras posteriores aos tratamentos, foram calculados a partir de uma curva de analítica (Figura 20), composta por 6 padrões de calibração, utilizando como padrão analítico a vanilina P.A. As determinações espectrofotométricas do complexo de coloração azul formado foram medidas a 760 nm. Os valores de absorvância estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de absorvância em função da massa de padrão (mg), medida em 760 nm.

Massa de Padrão (mg)	Absorvância
0,0000	0,000
0,0202	0,046
0,0404	0,084
0,0606	0,124
0,0808	0,146
0,1010	0,176

Figura 20 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de fenol.

Pode-se verificar que os dados obtidos foram ajustados linearmente na faixa estudada, com significativa correlação ($R^2 = 0,994$). Após construção da curva analítica, realizou-se a análise no efluente *in natura*. As determinações para fenol encontradas na vinhaça foram de $20,8 \pm 10,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 3$). O alto desvio padrão encontrado, deve-se possivelmente em função da instabilidade físico-química da amostra, que mesmo sob refrigeração, pode ocasionar degradação microbiana.

A origem de fenol no ambiente pode ser tanto natural, quanto xenobiótica. As fontes xenobióticas são constituídas de resíduos dos processos industriais. Segundo García *et al.* (1997), a vinhaça contém matéria orgânica abundante, que inclui numerosos compostos fenólicos e seus polímeros. A vinhaça obtida a partir das destilarias de álcool pode conter concentrações de 470 mg L^{-1} de fenóis totais. Pode-se verificar que a concentração de fenol encontrada nas amostras da vinhaça é muito superior ao limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, previsto pela legislação do Estado de São Paulo (Artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8468/76), quanto pela Legislação Federal (Artigo 21 da Resolução n.º 20/86 do CONAMA).

5.2.8. Ferro Solúvel (Fe^{2+})

Os resultados de ferro solúvel foram calculados segundo uma curva analítica ($y = - 3,1372 \cdot 10^{-3} + 0,03966 x$), com correlação linear significativa ($R^2 = 0,999$), utilizando-se como padrão analítico uma solução de sulfato ferroso heptaidratado padronizada. O método consiste na formação do complexo $[(\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{N}_2)_3 \text{Fe}^{2+}]$ de cor vermelho-alaranjado entre o íon ferroso e a fenantrolina, cuja absorção ocorre em 510 nm.

Os resultados de ferro solúvel encontrados na vinhaça *in natura* foram de $22, 11 \pm 2,28 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 2$). Segundo Medeiros (1981), a concentração de ferro presente na vinhaça obtida

a partir do mosto de caldo de cana é de 45 mg L^{-1} , valor que também está acima do estabelecido (15 mg L^{-1}) no artigo 18 da CETESB.

5.2.9. Nitrogênio Orgânico e Amoniacal

A curva analítica de nitrogênio foi preparada com nove pontos contendo concentrações de amônia até $2,4883 \text{ mg L}^{-1}$. As determinações espectrofotométricas foram medidas a 420 nm, devido às formas originais presentes na amostra (nitrogênio amoniacal e orgânico) serem convertidas em um complexo estável com reagente de Nessler (Nesslerização) e coloração alaranjada, com elevados valores de absorvidade nesta região do espectro visível.

Os valores de absorvância médios ($n = 2$) estão apresentados na Tabela 17, em função de cada concentração dos padrões de N-NH_3 .

Tabela 17 - Valores médios de absorvância em função da concentração dos padrões de N-NH_3 , medidas em 420 nm ($n = 2$).

Pontos	[N] (mg L^{-1})	Absorvância Média
Branco	0	0
1	0,4977	0,110
2	0,7465	0,163
3	0,9953	0,257
4	1,2440	0,298
5	1,4930	0,364
6	1,7418	0,437
7	2,2395	0,580
8	2,4883	0,660

A partir dos resultados obtidos plotou-se a curva analítica (Figura 21).

Figura 21 - Curva analítica para determinação espectrofotométrica de nitrogênio.

Pode-se verificar que os dados obtidos foram ajustados linearmente na faixa de concentração estudada, com significativa correlação ($R = 0,995$).

Os resultados médios da análise de nitrogênio encontrados na vinhaça *in natura* ($n = 2$) foram de $43,4 \pm 7,0 \text{ mg L}^{-1}$ para nitrogênio amoniacal e $79,3 \pm 11,7 \text{ mg L}^{-1}$ para nitrogênio orgânico. Considerando a concentração total de Nitrogênio (Amoniacal + Orgânico), obtido a partir da análise da vinhaça *in natura*, pode-se dizer que este resultado, de aproximadamente 120 mg L^{-1} , aproxima-se dos valores conseguidos por Prada *et al.* (1998) para o efluente derivado do mosto de caldo de cana.

5.2.10. Sólidos (ST, STF e STV)

Determinações de Sólidos Totais, Totais Fixos e Totais Voláteis foram realizadas para o efluente *in natura*. A Tabela 18 abaixo apresenta as concentrações médias (mg L^{-1}) para cada uma das análises.

Tabela 18 – Concentração de sólidos (totais, fixos e voláteis) na vinhaça *in natura*.

Concentração de Sólidos Totais (mg L^{-1})	Concentração de Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1})	Concentração de Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1})
14400,0 $\pm$ 3111,2	3450,0 $\pm$ 919,2	10950,0 $\pm$ 4030,5

Através dos resultados da tabela 18, foi possível observar que as concentrações de sólidos (ST, STF e STV) obtidas na vinhaça foram inferiores às aquelas apresentadas por Prada *et al.* (1998). Entretanto, estes valores encontram-se mais próximos do mosto de caldo de cana. Estas diferenças podem ocorrer em função de diversos fatores relacionados ao plantio da cana-de-açúcar e ao processo de fermentação e de destilação.

5.2.11. Determinação de Cor

Os resultados da determinação de cor foram calculados segundo uma curva de calibração analítica ($y = 6,6930 \cdot 10^{-4} + 8,3413 \cdot 10^{-4} x$), com correlação linear significativa ($R^2 = 0,999$), utilizando-se a escala Platina – Cobalto (Pt-Co) como padrão analítico. Para a análise da vinhaça *in natura*, o resultado médio encontrado na análise de cor ($n = 2$) foi de $2160,7 \pm 84,9$ Pt-Co. Segundo a Figura 17 (item 5.2.1), a coloração do efluente diluído 1:1 v/v em pH natural (3,5) é clara, porém, sofre turvação em virtude da oxidação da complexa composição da vinhaça.

5.3. ANÁLISES DOS DADOS OBTIDOS NO TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

5.3.1. Determinação da Taxa de Evaporação da Vinhaça no Processo Fotocatalítico

O processo fotoquímico se comportou como um sistema em semi-batelada, que, neste caso, iniciava-se com um volume fixo de amostra (3,0 L) e, ao final do experimento, pode-se observar a redução do volume de líquido, devido à taxa de evaporação e a retirada de alíquotas para os testes analíticos. Deste modo, determinou-se a taxa de evaporação média do efluente, permitindo que fosse adicionada a quantidade teórica de água destilada durante todo o processo fotocatalítico, minimizando os efeitos da evaporação e da retirada das alíquotas. Para o cálculo da taxa média de evaporação (T_{ev}) utilizaram-se as Equações 18 e 19.

$$T_{ev} = (V_0 - V_f) / t_e \quad (18)$$

$$V_f = V_r + n \cdot V_a \quad (19)$$

Em que:

V_0 : volume inicial (mL);

V_f : volume final (mL);

t_e : tempo de experimento (h);

V_r : volume do efluente no reator no final do experimento (mL);

V_a : volume das alíquotas retiradas durante o experimento (mL);

n : número de alíquotas retiradas (mL);

T_{ev} : taxa média de evaporação (mL h^{-1}).

Ao longo dos experimentos foram realizados três ensaios para a determinação da taxa de evaporação. O valor médio encontrado foi de $216,67 \pm 7,64 \text{ mL h}^{-1}$. Com base nesse

resultado foram feitos ao longo de cada experimento fotocatalítico, adições periódicas de água destilada, em proporções de 215 mL h⁻¹ de reação.

5.3.2. Análise Resposta – Tratamento Fotoquímico (Planejamento de Experimentos

Fatorial Completo 2⁴)

O fator resposta utilizado para o planejamento de experimentos fatorial completo 2⁴, realizado em duplicata, foi a porcentagem de redução de carbono – NPOC. Segundo o planejamento utilizado, os experimentos de 1 a 8 foram realizados com efluente *in natura* e os de 9 a 16 com efluente diluído 1:1 v/v. Todos os ensaios foram realizados entre os meses de janeiro e março de 2009. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados médios (n = 2) de NPOC (mg L⁻¹) após o tratamento fotoquímico, indicando a intensidade média de radiação UV e respectivos desvios padrões.

Experimento	Médias e Desvios Padrões			% Redução NPOC
	UV medido (μW cm ⁻²)	NPOC Inicial (mg L ⁻¹)	NPOC Final (mg L ⁻¹)	
1	798,1 ± 370,5	12802,5 ± 1219,8	7806,0 ± 1062,1	39,0
2	687,5 ± 300,5	12785,5 ± 2679,2	9765,5 ± 1173,1	23,6
3	661,2 ± 154,2	13167,0 ± 3009,5	9357,0 ± 1248,8	28,9
4	904,0 ± 65,1	10789,5 ± 976,5	9161,5 ± 775,7	15,1
5	784,3 ± 118,3	11972,5 ± 1212,7	9622,0 ± 640,6	19,6
6	702,6 ± 108,3	12993,5 ± 3042,7	9878,5 ± 744,6	24,0
7	830,6 ± 128,5	12835,0 ± 2467,8	9225,0 ± 1004,1	28,1
8	770,5 ± 98,3	12042,5 ± 1757,2	9972,0 ± 1015,4	17,2
9	920,9 ± 102,9	6766,0 ± 1780,5	4790,5 ± 352,9	29,2
10	790,0 ± 458,2	6934,5 ± 1655,3	4857,5 ± 604,6	30,0
11	972,9 ± 118,2	6654,5 ± 1570,5	4677,5 ± 406,6	29,8
12	493,9 ± 20,8	6529,5 ± 1358,4	4983,5 ± 504,2	23,7
13	868,7 ± 145,2	5092,3 ± 216,0	4354,8 ± 277,5	14,5
14	899,1 ± 69,2	5676,0 ± 698,6	4781,5 ± 662,6	15,8
15	919,3 ± 155,0	6204,0 ± 1026,7	4246,5 ± 775,7	31,6
16	670,5 ± 287,8	5979,0 ± 652,0	4956,0 ± 458,2	17,1
Branco (pH 5)	601,4	11475	9615	16,2
Branco (pH 9)	577,0	11890	10300	13,4
Exp. 1 (420 min)	592,0	13315	7355	44,8

Primeiramente, faz-se necessário salientar algumas considerações. Um dos fatores importantes, que deve ser destacado quando se utiliza um processo fotoativado por radiação solar, é a heterogeneidade na intensidade de radiação UV, fato que pode ser observado na Tabela 19, entre os experimentos. Apesar de terem sido realizados no mesmo período do dia, as datas foram distintas para cada ensaio. Outro fator importante a ser ressaltado é a instabilidade da amostra de vinhaça *in natura*. Como já mencionado as características do efluente podem ser alteradas, mesmo sob refrigeração, em função dos possíveis microorganismos presentes, como leveduras restantes da fermentação que possuem temperatura de crescimento entre 0 e 47 °C e pH ente 2,2 e 8,0 (PELCZAR, 1980).

De uma forma abrangente, observa-se na Tabela 19, variações entre 14,5 e 39,0 % na redução de NPOC (considerando as médias dos experimentos). Ressalta-se a importância dos resultados obtidos em cada um dos experimentos do planejamento. Entretanto, quando analisada as reduções de NPOC, os experimentos 1, 10 e 15 foram os melhores por terem alcançado reduções superiores a 30 %.

Os experimentos realizados como Branco (em pH 5 e 9), também obtiveram uma redução considerável quanto à NPOC, o que pode ter influenciado nas análises individuais de cada experimento do planejamento. Este fato pode ser justificado pela degradação da matéria orgânica mediante a ação da Fotólise e da evaporação de compostos voláteis (álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos orgânicos), inicialmente presentes e/ou formados durante o processo de oxidação do efluente, uma vez que o reator opera em sistema aberto. Deve-se lembrar também, que segundo o difratograma (Figura 16) apresentado no item 5.1, a placa metálica utilizada como Branco (sem adição da tinta formulada pela Dupont), também possui dióxido de titânio em seu revestimento, o que provavelmente pode ter promovido o processo de oxidação.

A fim de verificar a influência do tempo sobre a degradação do efluente, uma reação foi realizada utilizando os mesmos fatores do experimento que obteve maior redução de NPOC (ensaio 1), porém durante 420 minutos de reação. As Figuras 22 e 23 ilustram o perfil de degradação da vinhaça, em função do tempo de reação e da intensidade de radiação UV durante o experimento. A Figura 22 apresenta estes valores para o experimento 1, realizado durante 180 minutos. Já a Figura 23 mostra o perfil de degradação obtido após 420 minutos de ensaio. Os gráficos referentes aos demais experimentos do planejamento do processo fotoquímico realizado em duplicata, encontram-se em anexo (ANEXO A).

Figura 22 - Perfil de degradação da vinhaça (experimento 1), durante 180 minutos de reação fotocatalítica.

Figura 23 - Perfil de degradação da vinhaça (experimento 1), durante 420 minutos de reação fotocatalítica.

Foi possível observar que durante a realização dos dois ensaios houve uma significativa variação de radiação solar, o que pode ter influenciado na oxidação da vinhaça. Constatou-se que quanto maior o tempo dedicado à fotocatalise, maior é a degradação do efluente com relação à DQO e NPOC, o que mostra uma maior efetividade do processo em função do tempo, dado a complexidade deste efluente específico.

Uma diferença expressiva entre os valores iniciais de DQO foi observada com relação aos dois ensaios. Desta forma, um fator importante que deve ser destacado é a análise de DQO, que se fundamenta basicamente no processo de oxidação entre o agente oxidante $K_2Cr_2O_7$ e o agente redutor, que, neste caso, pode ser a matéria orgânica e todos os íons que se oxidam sob o aquecimento realizado durante o processo químico (tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do despejo são oxidadas). Este processo também é influenciado por alguns íons, como por exemplo o cloreto, ditos como interferentes, que são oxidados pelo dicromato de potássio. Desta forma, o resultado de DQO, pela própria imprecisão analítica do método, aliado ao fato de que os produtos e sub-produtos do efluente, antes e após o tratamento, podem, aleatoriamente, serem oxidados ou não, faz com que o

resultado tenha uma inexatidão analítica (PEIXOTO *et al*, 2008), como apresentado nas figuras 22 e 23. O mesmo não acontece em relação ao resultado de NPOC, na qual o método de combustão catalítica apresenta maior precisão analítica (FONSECA *et al*, 2006).

A partir dos valores experimentais obtidos para cada experimento, foi possível avaliar o efeito e a distribuição residual do fator resposta deste planejamento. A Figura 24 ilustra a distribuição dos resultados para a concentração de NPOC.

Figura 24 - Análise Residual dos dados obtidos para o Fator Resposta NPOC do Planejamento Fatorial Completo (2^4) na Reação Fotoquímica.

Através da Figura 24, constata-se que os resíduos dos resultados experimentais obtidos, para o fator resposta NPOC, seguem comportamento normal, com distribuição simétrica ao redor de zero, evidenciando a qualidade dos dados experimentais.

Após análises estatísticas dos valores experimentais e residuais, elaborou-se o gráfico dos efeitos de 1ª ordem do parâmetro avaliado (Figura 25).

Figura 25 - Efeitos de 1ª Ordem sobre % de Redução de NPOC, obtidos do Planejamento Fatorial Completo 2^4 do Tratamento Fotoquímico.

Os gráficos da Figura 25 indicaram que o melhor resultado de redução relacionado ao parâmetro NPOC foi atingido em 180 minutos de reação, com aeração, pH 9, e efluente *in natura*. O fator aeração apresentou baixa significância quanto à redução de NPOC. Isto pode ser explicado em decorrência de ter sido utilizado no sistema um compressor de aquário, de pequena vazão e baixa pressão. Pode-se considerar, também, que já havia uma aeração do próprio sistema para todos os experimentos, decorrente da queda do efluente ao reservatório de vidro (como já apresentado) para a recirculação do mesmo, interferindo possivelmente neste parâmetro avaliado.

Para melhor interpretação dos efeitos e interações dos resultados obtidos para o parâmetro NPOC (Tabela 20), realizou-se a análise de variância do processo fotoquímico.

Tabela 20 - Análise de Variância para os dados obtidos referentes à concentração de NPOC do processo fotocatalítico.

Fontes	DF	Seq. SS	Adj. SS	Adj. MS	F	P	S	R – Sq (%)
Tempo (A)	1	354,05	354,05	354,05	5,91	0,027	7,74020	59,38
Aeração (B)	1	0,40	0,40	0,40	0,01	0,936		
pH (C)	1	264,16	264,16	264,16	4,41	0,052		
Conc. Efluente (D)	1	2,93	2,93	2,93	0,05	0,828		
A x B	1	143,48	143,48	143,48	2,39	0,141		
A x C	1	18,73	18,73	18,73	0,31	0,584		
A x D	1	41,63	41,63	41,63	0,69	0,417		
B x C	1	243,43	243,43	243,43	4,06	0,061		
B x D	1	102,10	102,10	102,10	1,70	0,210		
C x D	1	14,58	14,58	14,58	0,24	0,628		
A x B x C	1	75,03	75,03	75,03	1,25	0,280		
A x B x D	1	18,39	18,39	18,39	0,31	0,587		
A x C x D	1	115,90	115,90	115,90	1,93	0,183		
B x C x D	1	0,71	0,71	0,71	0,01	0,915		
A x B x C x D	1	5,73	5,73	5,73	0,10	0,761		
Erro	16	958,57	958,57	59,51				
Total	31	2359,82						

Conforme os dados gerados pela ANOVA (Tabela 20), verificou-se que o fator Tempo (A) é estatisticamente o mais significativo para a resposta de NPOC, com grau de confiança de 97,3 % ($F = 5,91$), seguido pelo fator pH (C) (94,8 %). Entretanto, os fatores Aeração (B) e Concentração do Efluente (D) não apresentaram significância, por possuírem grau de confiança de 7 % e 18 % respectivamente.

Observou-se, também, que a maior interação (93,9 %) ocorreu entre as variáveis aeração e pH, e outros de menores valores entre as variáveis tempo e aeração (85,9 %) e entre tempo, pH e concentração do efluente (81,7 %) na reação fotoquímica, o que mostra a importância destes parâmetros conjuntamente.

Estes resultados obtidos após o tratamento fotoquímico também podem ser visualizados através da análise de Pareto, com 95 % de confiança (Figura 26).

Figura 26 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram a reação fotoquímica da vinhaça em relação à resposta NPOC.

Foi possível confirmar a partir da Figura 26 e dos dados da Tabela 20, que para a resposta analisada, o fator tempo de reação foi o que mais influenciou as reduções.

5.3.3. Avaliação dos Parâmetros Analíticos do Processo Fotoquímico

Em decorrência dos resultados da análise estatística e de redução de NPOC para o ensaio 1, foi necessária a repetição deste experimento, a fim de se conservar o volume final de efluente (3 L) para a realização de todas as análises necessárias ao processo fotocatalítico e biológico. As análises requeridas, segundo artigo 18 da CETESB, para ambos os tratamentos foram realizadas somente a partir de amostras deste ensaio (1) repetido.

A Tabela 21 apresenta dados e características físicas do ensaio 1 realizado anteriormente em duplicata, bem como, os dados do ensaio 1 repetido. Podem ser visualizadas informações como a data e horário em que os experimentos foram realizados, média da temperatura e da radiação solar no período da reação, além do volume de NaOH 5 eq L⁻¹

utilizado para se obter o pH desejado no experimento selecionado, já que o pH inicial da amostra era ácido (3,5).

Tabela 21 – Dados e características físicas do melhor experimento (1) do planejamento, segundo os parâmetros e níveis estabelecidos para o tratamento fotoquímico.

Exp.		Data do Exp.	Horário (Início/Fim)	Temp. Média (°C)	UV médio (W/cm ²)	pH Inicial	pH final	V _{NaOH} adicionado (mL)
Replicatas	1.1	08/01/09	10:10/13:10h	34,7	1060,0	3,5	9,0	60
	1.2	10/02/09	10:10/13:10h	31,3	536,1	3,5	9,0	60
1 (Repetido)		29/04/09	10:10/13:10h	31,7	668,6	3,5	9,0	60

Conforme explicado anteriormente, em virtude da necessidade de se repetir o melhor experimento (1) do planejamento fotoquímico, foi necessário também realizar as análises de NPOC e DQO novamente. A Tabela 22 apresenta os resultados do ensaio 1 realizado anteriormente em duplicata, bem como, os resultados do ensaio 1 repetido.

Tabela 22 - Resultados de DQO e NPOC para o melhor experimento, novamente realizado, após o tratamento fotoquímico.

Exp.		DQO Inicial (mg L ⁻¹)	DQO Final (mg L ⁻¹)	% Redução	NPOC Inicial (mg L ⁻¹)	NPOC Final (mg L ⁻¹)	% Redução
Replicatas	1.1	38915,9	24138,0		13665	7055	
	1.2	36377,6	26041,7	33,4*	11940	8557	39,0*
1 (Repetido)		40185,1	23979,3	40,3	11940	7780	34,8

(*) Médias da Replicatas (1.1 e 1.2)

Com relação aos resultados do experimento 1 repetido, foi possível verificar reduções significativas para ambos os parâmetros, porém diferentes entre si. Os valores de DQO e NPOC diferem dos obtidos nas replicatas em decorrência das diferentes datas, temperaturas e intensidades de radiação solar média referentes a cada reação. Observou-se que para NPOC, quanto maior a intensidade de radiação solar, melhores foram os resultados.

A partir dos resultados da Tabela 22, é possível verificar o efetivo processo de degradação ocorrido tanto nas análises de DQO quanto de NPOC, uma vez que houve redução significativa dos mesmos após tratamento fotoquímico. De modo geral, em ambos os parâmetros (DQO e NPOC), o tratamento por POA não foi capaz de adequar o efluente para descarte, segundo o Artigo 18 da CETESB (rendimento < 80 %).

Com relação à análise de DBO (Tabela 23), esta foi realizada a fim de avaliar a redução da carga do efluente, após o tratamento fotoquímico. Outro fator importante a ser analisado é a relação DQO/ DBO. Segundo a CETESB, esta relação é diferente para os diversos resíduos, alterando-se mediante tratamento, especialmente o biológico. A relação DQO/DBO diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição de determinada carga orgânica. Quando a relação DQO/DBO é inferior a 2,5, o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação estiver entre 2,5 e 5,0, este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica, e se DQO/DBO for maior que 5,0, então o processo biológico tem muita pouca chance de sucesso (JARDIM; CANELA, 2004).

Tabela 23 - Resultado de DBO₅ e da relação DQO/DBO do experimento 1 repetido após tratamento fotoquímico.

Experimento	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)			Relação DQO/DBO Inicial	Relação DQO/DBO Final
	Inicial	Final	% Red.		
1	23000	11700	49,1	1,74	2,04

O resultado revela que a redução atingida para este parâmetro não foi suficiente para descarte do efluente como exigido pela CETESB. Por outro lado, este resultado é importante no processo geral, pois confirma a biodegradabilidade do efluente, permitindo que o mesmo possa ser tratado por processo biológico (lodo ativado).

Devido aos resultados obtidos após a análise dos elementos metálicos por Absorção Atômica para o efluente *in natura*, somente as determinações que estavam fora das

especificações, como cobre, ferro solúvel e manganês foram realizadas para o experimento 1.

Na Tabela 24 estão apresentadas estas concentrações, conjuntamente com a concentração de fenol.

Tabela 24 - Concentrações de cobre (Cu), ferro solúvel (Fe^{2+}), Manganês (Mn^{2+}) e fenol (mg L^{-1}) no experimento 1 repetido, após o tratamento fotoquímico.

Elementos	Conc. Máxima Permitida (mg L^{-1}) *	Exp. 1 (mg L^{-1})		% Red.
		Inicial	Final	
Cobre	1,0	1,7	1,5	11,8
Ferro Solúvel (Fe^{2+})	15,0	20,5	16,5	19,7
Manganês (Mn^{2+})	1,0	1,1	0,8	27,3
Fenol	0,5	23,3	19,6	16,2

(*) Conforme Artigo 18 da CETESB

Após tratamento fotoquímico, a concentração de manganês encontrada na vinhaça reduziu 27,3 %, atingindo assim, valor inferior ao requerido pela legislação. Esta redução pode ter ocorrido em virtude de uma possível precipitação de óxido de manganês ao longo da reação fotocatalítica. Os níveis de cobre continuaram acima do permitido pelos órgãos ambientais. A concentração de fenol no ensaio 1 foi reduzida (16,2 %), entretanto, esta redução não foi suficiente, pois o índice de fenol constitui também um dos padrões de emissão, sendo estipulado o limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Artigo 18 da CETESB e CONAMA). Quanto à concentração de ferro solúvel, a redução também foi significativa (19,72%), apesar de não ter sido suficiente para descarte do efluente como exigido pela CETESB.

As análises de Nitrogênio (Amoniacal e Orgânico) e Sólidos (ST, STF e STV) foram também realizadas, a fim de verificar as porcentagens de reduções atingidas após tratamento fotoquímico. Os resultados podem ser visualizados nas Tabelas 25 e 26, respectivamente.

Tabela 25 - Resultados de Nitrogênio para o Experimento 1 repetido, após o Tratamento Fotoquímico.

Exp.	Concentração de Nitrogênio Amoniacal (mg L^{-1})			Concentração de Nitrogênio Orgânico (mg L^{-1})		
	Inicial	Final	% Red.	Inicial	Final	% Red.
1	48,3	31,6	34,5	87,5	39,9	54,4

Reduções consideráveis foram observadas nas concentrações de nitrogênio Amoniacal e Orgânico após tratamento fotoquímico. Estes valores foram maiores nas análises de nitrogênio orgânico, evidenciando a oxidação das espécies nitrogenadas.

Tabela 26 - Resultados de sólidos (ST, STF e STV) para o experimento 1 repetido, após o Tratamento Fotoquímico.

Exp.	Sólidos Totais (mg L ⁻¹)			Sólidos Totais Fixos (mg L ⁻¹)			Sólidos Totais Voláteis (mg L ⁻¹)		
	Inicial	Final	% Red.	Inicial	Final	% Red.	Inicial	Final	% Red.
1	12200	10100	17,21	4100	3700	9,76	8100	6400	20,99

Os resultados mostram que ocorreu uma redução no valor dos sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (este com o maior percentual de redução) para o experimento 1, comprovando a ação do processo catalítico, que mineralizou parte da carga orgânica do efluente, transformando-a possivelmente em uma maior fração volátil.

A análise de cor também foi realizada, tendo como intuito a verificação da influência dos sólidos dissolvidos presentes no efluente em questão, no processo de fotocatalise heterogênea. Em decorrência do ensaio 1 ter sido realizado em pH 9, após adição de NaOH 5 eq L⁻¹, foi possível observar um escurecimento do efluente, que foi aumentando gradativamente em decorrência da complexa composição da vinhaça, como a presença de compostos fenólicos e de algumas oxidações ocorridas neste efluente.

O valor inicial de cor encontrado para este ensaio (pH 9 e efluente *in natura*) foi de 6413,8 Pt-Co. Apesar de pequeno, foi possível verificar um aumento de 1 % na coloração da amostra após 180 minutos de reação.

Uma análise de varredura na região do UV-visível (Figura 27) foi realizada, a fim de comparar a absortividade dos componentes presentes no efluente *in natura* e na amostra do ensaio 1, após o processo fotocatalítico.

Figura 27 - Espectro de Varredura no UV-Visível para o experimento 1 em pH 9 (diluição 150x).

A Figura 27 revela a ocorrência de alteração no perfil de absorvância do ensaio 1, após aplicação do POA, em relação ao efluente bruto, comprovando a alteração e/ou uma possível degradação dos constituintes na vinhaça.

5.4. ANÁLISES DOS DADOS OBTIDOS NO TRATAMENTO BIOLÓGICO

Para iniciar o tratamento biológico da vinhaça após aplicação do Processo Oxidativo Avançado, amostras de lodo ativado coletadas na estação de tratamento da Escola de Engenharia de Lorena foram levadas ao laboratório para condicionamento da flora microbiana, necessário quando a carga orgânica é oriunda de efluentes específicos. Foram avaliados os parâmetros pH, morfologia e identificação de microrganismos resistentes, viabilizando a obtenção de dados e a evolução do cultivo.

Após fornecimento de meio sintético, como fontes adicionais de nitrogênio e fósforo, assim como aeração contínua, notou-se um crescimento desse cultivo (aumento da massa da

flora por unidade de volume). Na etapa seguinte, com duração de aproximadamente 3 meses, foram adicionadas pequenas alíquotas da vinhaça ao lodo a cada 24 horas, aumentando gradativamente o volume de efluente adicionado, a fim de adaptar os microrganismos do lodo à vinhaça e, assim, poder iniciar o tratamento biológico.

Segundo as micrografias apresentadas na Figura 28, verificou-se a presença de importantes tipos de protozoários [ciliados (Fig. 28a), rotíferos (Fig. 28b) e pedunculados (Fig. 28c e 28d)], importantes ao tratamento biológico. De acordo com a análise microscópica, foi possível iniciar o tratamento biológico, em função da quantidade de microrganismos encontrados no lodo.

Figura 28 – Fotomicrografias do lodo utilizado no tratamento biológico (ampliação de 1000x).

5.4.1. Tratamento Biológico da Vinhaça *in natura*

Previamente ao início dos testes do planejamento de experimentos para a degradação biológica do efluente tratado por reação fotoquímica, foi realizado um tratamento com a vinhaça *in natura*, tendo com objetivo verificar a importância do processo oxidativo avançado

como pré-tratamento. Os fatores de diluição (f), aplicados para cálculo dos resultados foram empregados em decorrência das diferentes concentrações de lodo (3 e 5 g L⁻¹) utilizadas tanto para estas análises, quanto para o planejamento. Os cálculos explicativos para a obtenção de tais fatores encontram-se no item 5.4.2 abaixo. As Tabelas 27 e 28 apresentam os resultados de DQO e NPOC obtidos após o tratamento biológico.

Tabela 27 – Resultados de DQO da vinhaça *in natura*, após o tratamento biológico.

Concentração do Lodo (g L ⁻¹)	DQO Inicial (mg L ⁻¹)	DQO Final (mg L ⁻¹)	DQO Final x f (mg L ⁻¹)	% Red.
3	37964,1	25338,9	31752,9	16,4
5		24951,9	37691,6	0,7

Tabela 28 - Resultados de NPOC da vinhaça *in natura*, após o tratamento biológico.

Concentração do Lodo (g L ⁻¹)	NPOC Inicial (mg L ⁻¹)	NPOC Final (mg L ⁻¹)	NPOC Final x f (mg L ⁻¹)	% Red.
3	9105	5877,8	7365,6	19,1
5		5015,0	7575,5	16,8

Pode-se observar que a degradação biológica da vinhaça *in natura* apresentou redução inferior a 17 % quando utilizado o lodo com concentração de 3 g L⁻¹ e inferior a 1% com lodo de concentração 5 g L⁻¹ para DQO. Já para as análises de NPOC estas reduções foram de 19,1 % e 16,8 % para as concentrações de lodo de 3 e 5 g L⁻¹, respectivamente. Desta forma, somente o tratamento biológico não foi suficiente para a obtenção de rendimentos que atendam a legislação, devendo o efluente ser tratado previamente físico-químico ou quimicamente.

5.4.2. Análise Resposta – Tratamento Biológico (Planejamento de Experimentos

Fatorial Completo 2²)

Os experimentos do planejamento fatorial completo 2² foram realizados tendo como amostra o ensaio 1 repetido do tratamento fotoquímico. As análises realizadas, após o tratamento biológico, seguiram os mesmos procedimentos analíticos utilizados para as amostras tratadas por POA.

Em decorrência das diferentes concentrações de lodo (3 e 5 g L⁻¹) nos experimentos segundo o planejamento biológico proposto, foi necessário a utilização de fatores de diluições para a obtenção dos resultados das análises, em consequência da variação de volume Efluente/Lodo nos ensaios, sendo, então, considerados nos cálculos finais. A partir da análise de sólidos totais no lodo aclimatado (14,8 g L⁻¹) foi possível calcular o volume de lodo e efluente utilizado em cada experimento, conforme os valores apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Volume de efluente e lodo (mL) utilizados no tratamento biológico, conforme a concentração de lodo nos experimentos do planejamento.

Concentração do Lodo (g L ⁻¹)	Volume de Efluente (mL) adicionado ao Ensaio	Volume de Lodo (mL) adicionado ao Ensaio	Volume Total (Efluente + Lodo) (mL)	Fator de Diluição (f)
3	399	101	500	1,25313
5	331	169	500	1,51057

Após o tratamento biológico segundo o planejamento efetivado, as amostras foram deixadas em repouso para a sedimentação do lodo e a partir do sobrenadante (vinhaça tratada), foram realizadas as análises de NPOC. Os resultados estão dispostos na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultados de NPOC da vinhaça pré-tratada por POA, após o tratamento biológico.

Exp. Fotoquímico	Exp. do Planejamento Biológico	Condições Exp. Planejamento	NPOC Inicial (mg L ⁻¹)	NPOC Final (mg L ⁻¹)	NPOC Final x f (mg L ⁻¹)	% Red.
Exp. 1	1	++	7780	4393,5	6636,7	14,7
	2	- +		5845,9	7325,7	5,8
	3	+ -		4759,5	7189,6	7,6
	4	--		5979,3	7492,8	3,7

Os resultados dos experimentos do planejamento revelaram que o tratamento biológico foi eficiente em decorrência da redução de matéria orgânica do efluente tratado por POA. O experimento 1 (1) obteve o melhor desempenho com 14,7 % de redução, tendo sido utilizado pH 8 e concentração do lodo de 5 g L⁻¹.

A partir dos valores experimentais obtidos para cada ensaio, foi possível verificar o efeito e a distribuição residual do fator resposta deste planejamento. Entretanto, devido ao pequeno número de ensaios realizados, esta análise ficou comprometida, mas dentro do intervalo de confiança. A Figura 29 ilustra a distribuição dos resultados para NPOC.

Figura 29 - Análise Residual dos dados obtidos para o fator resposta NPOC do planejamento fatorial completo (2²), utilizado no tratamento biológico da vinhaça previamente foto-oxidada.

Os valores de pH e concentração de lodo utilizados, com 95 % de nível de confiança, não se mostraram significativos, em relação às respostas de redução de NPOC, como pode ser observado no gráfico de Pareto (Figura 30).

Figura 30 - Análise de Pareto para os efeitos que influenciaram o tratamento biológico da vinhaça foto-oxidada, em relação à determinação de NPOC.

No aspecto geral, o processo biológico foi eficiente, tendo sido obtida uma redução de 14,7 % para NPOC no experimento 1 (1). Como discutido anteriormente, o lodo utilizado neste tratamento biológico foi adaptado para esta específica degradação, cujas condições de concentração de lodo e pH do meio, selecionadas para o planejamento biológico, foram estimadas em condições otimizadas de uma estação de tratamento para efluente doméstico, uma vez que não se encontrou informações deste tipo de tratamento para a vinhaça.

De acordo com a Figura 31, observa-se que para a redução de NPOC segundo o planejamento de experimentos do tratamento biológico, os fatores concentração do lodo de 5 g L⁻¹ e pH 8, mostraram-se mais significativos.

Figura 31 - Efeitos de 1ª ordem sobre % Redução de NPOC, obtidos do planejamento fatorial completo 2² do tratamento biológico.

5.4.3. Avaliação dos Parâmetros após Tratamento Biológico

Para as caracterizações analíticas após o tratamento biológico, segundo o planejamento de experimentos fatorial completo 2², todos os experimentos foram avaliados em função da DQO. Para os demais parâmetros analíticos, somente o experimento 1 (1) foi analisado.

As Tabelas 31 e 32 apresentam os resultados obtidos para DQO e DBO₅, respectivamente.

Tabela 31 – Resultados de DQO da vinhaça pré-tratada por POA, após o tratamento biológico.

Exp. Fotoquímico	Exp. Biológico	Condições Exp. Planejamento	DQO Inicial (mg L ⁻¹)	DQO Final (mg L ⁻¹)	DQO Final x f (mg L ⁻¹)	% Red.
1	1	++	23979,3	7697,6	11627,8	51,5
	2	- +		13028,1	16325,9	31,9
	3	+ -		11885,8	17954,4	25,1
	4	--		13091,5	16405,4	31,6

Tabela 32 - Resultados de DBO₅ da vinhaça tratada por POA e após o tratamento biológico.

Exp.	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)				Rel. DQO/DBO Inicial	Rel. DQO/DBO Final
	Inicial	Final	Final x f	% Red.		
1(1)	11700,0	2069,0	3125,4	73,3	2,05	3,72

Foi possível verificar reduções (%) significativas de DQO após o tratamento biológico, variando de 25,1 a 51,5 %. O experimento 1 (1) alcançou a maior porcentagem de redução (51,5 %) para este parâmetro. Com relação aos valores da Tabela 32 acima, é possível observar que o tratamento biológico foi capaz de reduzir em 73,3 % o valor da DBO₅, após tratamento biológico. Isto demonstra que a carga orgânica presente na vinhaça, após o tratamento fotoquímico, foi degradada pelos microorganismos presentes no lodo ativado condicionado.

Após o tratamento biológico, houve um aumento na relação DQO/DBO do efluente, quando comparado à relação anterior ao tratamento fotoquímico para o ensaio 1 (DQO/DBO = 1,74). Esta relação é diferente para os diversos resíduos, sendo alterada, especialmente mediante tratamento biológico. Desta forma, confirma-se a maior influência do tratamento biológico frente à DBO, como parâmetro apresentado pela CETESB.

Para a análise de elementos e íons, somente as determinações de cobre, ferro solúvel e fenol foram realizadas após tratamento híbrido fotoquímico/biológico (Tabela 33). A análise de manganês não foi mais necessária devido ao resultado obtido após tratamento fotoquímico ter sido inferior ao requerido pela legislação.

Tabela 33 - Concentrações de cobre (Cu), ferro (Fe²⁺) e fenol (mg L⁻¹) na vinhaça após tratamento fotoquímico e biológico.

Elementos	Conc. Máxima Permitida (mg L ⁻¹)*	Trat. Biológico			%
		Inicial	Final	Final x f	
Cobre	1,0	1,5	0,6	0,9	- 40,0
Ferro (Fe²⁺)	15,0	16,5	3,9	6,0	- 63,6
Fenol	0,5	19,6	14,7	22,2	+ 13,3

(*) Conforme Artigo 18 da CETESB

Os níveis de cobre e ferro solúvel diminuíram significativamente devido ao fato de que esses elementos são absorvidos pelos microorganismos, durante o processo de degradação aeróbia, por serem nutrientes metabólicos. Os resultados mostraram que ocorreu um aumento de 13,3 % na concentração de fenol para o ensaio 1 (1). Este fato pode ser justificado pela absorção dos compostos fenólicos solúveis presentes no lodo ativado, que segundo análise apresentou concentração igual a 18,9 mg L⁻¹. Os compostos fenólicos são tóxicos para o homem, microorganismos aquáticos e para os microorganismos presentes nos processos de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Em sistemas de lodos ativados, somente concentrações de compostos fenólicos superiores a 50 mg L⁻¹ ocasionam inibição, sendo que 40 mg L⁻¹ são suficientes para a inibição da nitrificação (CETESB, 2009).

Também foram realizadas as análises de Nitrogênio (Amoniacal e Orgânico) e Sólidos (ST, STF e STV) para o ensaio 1(1). Os resultados podem ser visualizados nas Tabelas 34 e 35, respectivamente.

Tabela 34 - Concentrações de nitrogênio na vinhaça após os tratamentos por POA e biológico.

Exp.	Conc. Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)				Conc. Nitrogênio Orgânico (mg L ⁻¹)			
	Inicial	Final	Final x f	% Aum.	Inicial	Final	Final x f	% Aum.
1 (1)	31,6	24,5	37,1	+ 17,4	39,9	32,7	49,4	+ 23,8
Lodo	20,1				290,9			

Foi observado um aumento de 17,4 % no valor da concentração de nitrogênio amoniacal e de 23,8 % para nitrogênio orgânico. Este fato se deve em função da concentração de nitrogênio (amoniacal e orgânico), intrínseca no lodo biológico proveniente de uma estação de tratamento biológica. Salienta-se que este parâmetro não é limitado para descarte pelos órgãos fiscalizadores, mas é de grande importância para o controle dos parâmetros para um pleno funcionamento de uma estação de tratamento biológico.

Tabela 35 - Concentrações de Sólidos (ST, STF e STV) na vinhaça após os tratamentos por POA e biológico.

Exp.	ST (mg L ⁻¹)				STF (mg L ⁻¹)				STV (mg L ⁻¹)			
	Inicial	Final	Final x f	% Aum.	Inicial	Final	Final x f	% Red.	Inicial	Final	Final x f	% Aum.
1 (1)	10100	7400	11178	+ 10,7	3700	2350	3550	- 4,1	6400	5050	7628	+ 19,2
Lodo	14800				1300				13500			

Os resultados mostram que ocorreu um aumento na concentração de sólidos totais e totais voláteis para o experimento 1 (1). Para Sólidos Totais Fixos a redução foi de 4,1 %. Como discutido anteriormente para nitrogênio, possivelmente houve transferência de massa do lodo para a realização desta análise, ou o processo de sedimentação não se mostrou eficiente.

5.5. EFICIÊNCIA DO PROCESSO HÍBRIDO: POA e LODO ATIVADO

Ao caracterizar a vinhaça *in natura*, verificou-se que parte dos parâmetros a serem analisados como previsto no artigo 18 da CETESB para o descarte de efluentes, estava em desacordo com os limites estabelecidos. Em função deste fato, a eficiência do sistema híbrido (POA – SLA) foi avaliada quanto à redução da matéria orgânica, dada em termos de redução (%) de NPOC, DQO e DBO, além de adequações nas concentrações de cobre, íon ferroso e fenol. Também foram avaliadas as reduções de sólidos (ST, STF e STV), e nitrogênio (Amoniacal e Orgânico), parâmetros estes que não são limitados para descarte pelos órgãos fiscalizadores, mas são de grande importância para o controle funcional de uma estação de tratamento biológico.

Previamente à degradação biológica do efluente tratado por reação fotoquímica, foi realizado um tratamento com a vinhaça *in natura*, a fim de verificar a importância da utilização de um pré-tratamento ao sistema SLA, em termos de redução de DQO e NPOC (Tabela 36).

Tabela 36 – Resultados de DQO e NPOC para a vinhaça *in natura*, após o tratamento biológico.

Concentração do Lodo (g L ⁻¹)	Fatores	Carga Orgânica Inicial	Após Trat. Biológico
3	DQO (mg L ⁻¹)	37964,1	31752,9
3	NPOC (mg L ⁻¹)	9105	7365,6
5	DQO (mg L ⁻¹)	37964,1	37691,6
5	NPOC (mg L ⁻¹)	9105	7575,5

Ao analisar os resultados, verificou-se uma baixa eficiência do sistema na redução da carga orgânica apenas por tratamento biológico. Estes resultados confirmaram a necessidade de se fazer um pré-tratamento da vinhaça, que permita maior biodegradação deste quando submetido ao tratamento biológico.

Após adequação do sistema biológico, a amostra do experimento 1 proveniente do tratamento fotocatalítico foi submetida ao tratamento biológico. A maior eficiência de biodegradação da carga orgânica foi observada para o ensaio 1 (1), em termos de redução de DQO, NPOC e DBO (Tabela 37).

Tabela 37 – Resultados de DQO, NPOC e DBO do experimento 1 (1) para o tratamento da vinhaça no sistema híbrido (POA – SLA).

Fatores	Carga Orgânica inicial	Após POA	Após SLA
DQO (mg L ⁻¹)	40185,1	23979,3	11627,8
NPOC (mg L ⁻¹)	11940,0	7780,0	6636,7
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	23000,0	11700,0	3125,4

Ao analisar o sistema híbrido verificou-se uma eficiência de 71,06, 44,41 e 86,41 % na redução da carga orgânica para DQO, NPOC e DBO, respectivamente. Estes valores são significativos devido à complexidade do efluente, aliado às altas concentrações iniciais dos parâmetros analisados acima.

Com relação ao elemento cobre e íon ferroso, que após o tratamento fotoquímico ainda estavam em desacordo com os limites da legislação, após aplicação do tratamento biológico os valores de concentração adequaram-se aos exigidos.

Para a análise de fenol, nitrogênio (amoniacoal e orgânico) e sólidos (ST e STV), foi observado um aumento nas concentrações após tratamento híbrido (POA – SLA). Este fato se deve em função da concentração de fenol, nitrogênio e sólidos intrínsecos no lodo biológico proveniente de uma estação de tratamento (aclimatado com vinhaça), ou em decorrência do processo de sedimentação não ter se mostrado eficiente.

Desta forma, pode-se constatar que, o processo híbrido (POA/ Lodo Ativado), mostrou-se viável, uma vez que para DBO a redução atingida foi superior a 80 %, além da adequação de concentrações de elementos e íons ao artigo 18 da CETESB.

5.6. ANÁLISE DE CUSTOS DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: TiO_2/UV .

A análise de custo consiste em avaliar o impacto econômico de um projeto, tendo como objetivo determinar a viabilidade do mesmo, transformando em unidades monetárias. Neste trabalho fez-se uma avaliação simples e rápida de custos envolvidos ao tratamento fotoquímico da vinhaça em escala de bancada, processo principal deste trabalho, utilizando o dióxido de titânio fixado em placa metálica.

No processo de fotocatalise, basicamente empregou-se uma bomba centrífuga de 0,013 CV de potência (BOMAX, Modelo NH-30PX-T) e uma placa metálica de 1875 cm^2 revestida com TiO_2 a 0,025 g cm^{-2} , além de uma pequena estrutura de sustentação feita em madeira, equipada com a tubulação de distribuição da vinhaça sobre a placa.

Para a confecção da Placa Metálica foram gastos R\$ 4,20, tendo sido considerado o preço pago na placa metálica, a massa de dióxido de titânio (46,875 g) aplicado sobre a mesma, sendo a cotação do dólar comercial (US\$ 1,7070) no dia 19/10/09, e o valor da tonelada de TiO_2 (aproximadamente US\$ 2500,00). Com relação ao consumo de energia, o valor obtido para o kWh Industrial no mês de outubro/2009 foi de R\$ 0,29837. Já para a

aquisição da bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T), foram gastos R\$ 897,00 (Orçamento do dia 10/11/08).

Considerando um total de 4800 minutos utilizados para a realização de 32 experimentos (planejamento de experimentos fatorial completo 2^4 realizado em duplicata), foram gastos aproximadamente R\$ 0,27 relacionados ao consumo de energia. Como para cada experimento foram utilizados 3 L de efluente (96 L no total), foi possível calcular o gasto de energia por litro de efluente tratado, sendo de R\$ 0,003.

A partir destes valores e do gasto relacionado à placa metálica, bomba centrífuga, estrutura de madeira do reator e suas respectivas tubulações, e considerando a taxa anual mínima (5 %) de depreciação anual para equipamentos hidráulicos e elétricos, obteve-se um gasto de R\$ 0,29 para cada litro de efluente tratado. Este valor pode ser diminuído em aproximadamente 1/3 do valor inicial, através da ampliação de escala e, conseqüentemente, do tempo utilizado para os experimentos.

Desta forma, pode-se dizer que a aplicação deste processo é financeiramente viável, uma vez que os custos de implantação envolvidos são baixos e tornam possível a ampliação de escala e, conseqüentemente, a aplicação em usinas.

6. CONCLUSÃO

Apesar de ainda não haver uma fiscalização considerável pelos órgãos de controle ambiental com relação ao descarte de vinhaça e do aumento da procura por produtos oriundos da cana-de-açúcar, a potencial toxicidade deste efluente continua causando sérios danos ao meio ambiente, principalmente pela contaminação de lençóis freáticos e águas superficiais. Para atenuar esta contaminação ambiental, estudos de novos processos de tratamento aparecem como alternativas diretas e eficazes.

O presente trabalho teve como intuito mostrar a viabilidade da aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO_2 anatase fixado sobre placa metálica para o tratamento da vinhaça, seguido de um tratamento biológico (SLA), de forma que as características finais do efluente estivessem conforme a legislação ambiental da CETESB, após emprego do sistema híbrido de tratamento.

Para a análise do TiO_2 , foram empregadas as técnicas de Microscopia ótica de captura de imagem, Análise de difração de Raio-X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS), a fim de confirmar as estruturas cristalinas dos pós de TiO_2 (anatase e rutilo), bem como, composição, aderência e homogeneidade da camada depositada sobre a superfície das placas metálicas. Ao comparar as características do óxido de titânio P25 – Degussa com o de outros fornecedores, verificou-se que este material apresentou as melhores características para este trabalho em termos de área superficial ($42,5398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume da partícula ($0,146540 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e porosidade ($137,7910 \text{ \AA}$). A massa de dióxido de titânio distribuída por área foi de $0,025 \text{ g cm}^{-2}$, e as espessuras dos filmes contendo anatase e rutilo depositados sobre as superfícies metálicas, apresentaram variação de 55 a 65 μm . Do ponto de vista microscópico, as micrografias confirmam as mesmas características observadas visualmente do filme aplicado sobre as

placas, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão da placa e morfologia nodular.

A análise de difração de Raio-X (DRX) na placa utilizada nos experimentos Branco (sem revestimento de TiO_2), mostrou que além de carbono, oxigênio, silício e alumínio, foi verificada também a presença de dióxido de titânio, representado em sua forma elementar. Desta forma, foram obtidas reduções consideráveis de NPOC para estes experimentos, fato que pode ser justificado pela degradação da matéria orgânica mediante a ação da fotólise, evaporação de compostos voláteis, inicialmente presentes e/ou formados durante o processo de oxidação do efluente, ou provavelmente devido ao próprio revestimento das placas, o que pode ter promovido o processo de oxidação. Em decorrência da utilização de um reator solar de leito fixo em sistema aberto no processo fotocatalítico, adições periódicas de água destilada foram realizadas, numa proporção de 215 mL h^{-1} de reação, visando corrigir o volume final, além de minimizar os efeitos de pré-concentração durante a fotodegradação.

A caracterização da vinhaça *in natura* e tratada empregou técnicas espectrofotométricas, espectrométricas e gravimétricas estabelecidas para a determinação de DQO, NPOC, DBO_5 , elementos metálicos, algumas espécies iônicas, Fenol, Nitrogênio (orgânico e amoniacal) e Sólidos (ST, STF, STV), sendo necessárias algumas otimizações em virtude das complexas características deste resíduo.

A partir de um planejamento fatorial completo 2^4 foi possível determinar as melhores condições do processo oxidativo avançado, tendo como fator resposta a redução de NPOC. A condição experimental do planejamento fatorial que apresentava como variáveis 180 minutos de reação, com aeração, pH 9 e efluente *in natura*, foi a que obteve o melhor resultado de degradação da matéria orgânica da vinhaça, resultando em uma redução de 39 % para NPOC.

Os experimentos do planejamento fatorial completo 2^2 foram realizados tendo como amostra o ensaio 1 repetido do tratamento fotoquímico. Verificou-se que as melhores

condições analíticas do sistema biológico para o tratamento do efluente pré-tratado com POA foram: concentração do lodo igual a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH 8, para 8 horas de reação, resultando em uma redução de NPOC de 14,7 %.

A eficiência do sistema híbrido (POA – SLA) foi avaliada quanto à redução da matéria orgânica, dada em termos de redução de NPOC (44,41 %), DQO (71,06 %) e DBO (86,41 %), além de reduções nas concentrações de elementos e íons conforme legislação. Em função dos significativos resultados obtidos, aliando-se o tratamento por processo oxidativo avançado, baseado na fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$), com o sistema biológico (SLA), pode-se dizer que este sistema híbrido apresenta grandes potenciais de aplicação para o tratamento da vinhaça, que aliado ao processo biológico com lodo ativado pode degradar a sua carga orgânica dentro dos valores de rendimento estabelecido pelo Artigo 18 (CETESB), viabilizando o seu descarte.

Conforme análise de custos envolvidos no tratamento fotoquímico da vinhaça em escala de bancada apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o emprego deste processo é viável financeiramente, uma vez que os custos de implantação envolvidos são baixos e tornam possível a ampliação de escala e, conseqüentemente, a aplicação em usinas.

REFERÊNCIAS

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

ANDRADE, J.M.F; DINIZ, K.M. *Impactos Ambientais da Agroindústria da cana-de-açúcar: Subsídios para a Gestão*. 2007. Monografia (Título de Especialista em Gerenciamento Ambiental) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba. 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MARROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/ UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials*, v.103 B, p. 233-246, 2003.

A NOVA Norma Paulista para Vinhaça Norma Técnica CETESB – P4.231 (Versão Janeiro/2005). Vinhaça – Critério e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola; Disponível em: http://www.udop.com.br/download/legislacao_vinhaca.pdf. Acesso em: 10/set/2009.

APHA-AWWA. *Standart methods for examination of water and wastewater*. 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – American Water works association, 1998.

AUGUGLIARO, V, et al. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal*, v.69, p. 323-340, 1991.

BARBOSA, V. Novas Tecnologias no Uso da Vinhaça e Aspectos Legais. In: MARQUES, M.O. et al. ed. *Tópicos em Tecnologia Sucroalcooleira*. Jaboticabal: UNESP, 2006. p. 141-150.

BARROS, R.P; VIÉGAS, P.R.A.; HOLANDA, F.S.R. *Estudo dos Efeitos da Aplicação da Vinhaça na Qualidade de Solos em Cultivo de Cana-de-Açúcar (Saccharum officinarum L.), e o Uso de Indicadores no Sistema de Produção*. 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/2315/139>. Acesso em 24/out/2007.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters*. New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRASIL. Portaria MINTER n.º 323, de 29 de novembro de 1978. Proíbe, a partir da safra 1979/1980, o lançamento, direto ou indireto, do vinhoto (vinhaça) em qualquer coleção hídrica, pelas destilarias de álcool instaladas ou que venham a instalar no País. Diário Oficial da União.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. *Como Fazer Experimentos*. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

BUTTON, S.T. *Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados*. Campinas: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Agosto/2005. Disponível em: <http://pessoal.utfpr.edu.br/lincolnusmao>. Acesso em: 12/out/09.

CAMBUIM, F. A. *A ação da vinhaça sobre a retenção de umidade, pH, acidez total, acumulação e lixiviação de nutrientes em solo arenoso*. 1983. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 1983.

CAMHI, J.D. Tratamento do vinhoto subproduto da destilação de álcool. *Brasil Açucareiro*, v. 94, n. 1, p.18-23, 1979.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1 – 2, p. 33-177, 2004.

CARR, S.A.; BAIRD, R.B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. *Water Research*, v. 34, n.16, p. 4036-4048, 2000.

CARVALHO, E. P. Formulação de uma estratégia para garantir o aumento da produção. In: SEMINÁRIO "UMA ESTRATÉGIA PARA O ETANOL BRASILEIRO". 2006. *Anais...* Rio de Janeiro: Casa do Brasil, 2006.

CENTURIÓN, R.E.B.; MORAES, V.A.; PERCEBON, C.M.; RUIZ, R.T. Destinação final da vinhaça produzida por destilarias autônomas e anexas, enquadradas no programa nacional do álcool. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11, 1989, Fortaleza. *Anais...* Fortaleza: ABES, 1989. p.07.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. CONAMA Nº 357: disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em: 30/nov/2007.

CORAZZA, R.I.; Impactos Ambientais da Vinhaça: Controvérsias Científicas e Lock-in na Fertirrigação? In: CONGRESSO DA SOBER “Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”, 44, 23 a 27 de Julho de 2006, Fortaleza. *Anais...* [SL]: Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural, 2006.

CRUZ, R.L. *Efeito da aplicação de vinhaça sobre o solo e água subterrânea*. 1991. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, 1991.

DANTAS, T.L.P. *Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado*. 2005. (Dissertação de Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v. 21, p. 455-464, 1989.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *ELIMINACIÓN de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1.

FERNANDES, M. *Curso Básico de Tintas*. Guarulhos: DuPont do Brasil S.A., 2005. (Apostila).

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FONSECA, J.C.L.; SILVA, M.R.A.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P.; MARCHI, M.R.R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). *Ecl. Quím.*, v. 31, n. 3, p. 47-52, 2006.

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

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 1, n. 1, p. 1 – 21, 2000.

GABARDO FILHO, H. *Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GARCÍA, I.G., VENCESLADA, B., PEÑA, P.R.J., GÓMEZ, E.R. Biodegradation of phenol compounds in vinasse using *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. *Water Research*. v. 31, n. 8, p. 2005-2011, 1997.

GLOEDEN, E.; CUNHA, R. C. A.; FRACCAROLI, M. J. B.; CLEARY, R. W. The behaviour of vinasse constituents in the unsaturated and saturated zones in the Botucatu aquifer recharge area. *Water Science Technology*, v. 24, n. 11, p. 147-157, 1991.

HASSUDA, S. *Impactos da infiltração da vinhaça de cana no Aquífero Bauru*. 1989. 92p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 47, p. 103-112, 1989.

HIRATA, R.C.A. et al. Groundwater pollution risk and vulnerability map of the state of São Paulo, Brazil. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 11, p. 159-169, 1991.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. *Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos*. Campinas: Instituto de Química (IQ). Universidade de Campinas, 2004. Caderno Temático, v. 1.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quim. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUM, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. *Water Science and Technology*, v. 24, n. 8, p. 79-86, 1991.

LUDOVICE, M.T. *Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático*. 1996. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

LYRA; M.R.C.C.; ROLIM, M.M; SILVA, J.A.A. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 7, n. 3, p.525-532, 2003.

MACEDO, I. C. Situação atual e perspectivas do etanol. *Estudos Avançados*, v. 21, n. 59, p. 157-165, 2007.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 272-278, 1997.

MEDEIROS, A. P. Composição química dos diferentes tipos de vinhaça nos Estados de Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. *Saccharum STAB*, v. 4, n. 12, p 36-40, 1981.

MENDES, A. A. *Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas*. 2004. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

MIHAYLOV, B.V.; HENDRIX, J.L.; NELSON, J.H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. *J. Photochem. Photobiol, A. Chem.*, v. 72, p. 173-177, 1993.

MORAIS, J. L. *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro*

sanitário. 2005. 229f. Tese (Doutorado em Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NASCIMENTO, G.A. *Aproveitamento de Bagaço em Usinas de Álcool e Açúcar – Venda, Queima ou Hidrólise*. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Guaratinguetá, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v. 49, n. 1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NUNES, M. R.; VELLOSO, A. C. X.; LEAL, J. R. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 16, n. 2, p.171-176, 1981.

OELLER, H.J.; DEMEL, I; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/ UV reactor stages. *Water Science Technology*, v. 35, n. 2-3, p. 260-276, 1997.

OPPELT, E.T. Hazardous waste destruction – thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. *Environ. Sci. Technol.*, v.20, n.4, p.312-318, 1986.

PAIVA, A. P. *Metodologia de Superfície de Resposta Multivariada – Uma proposta de otimização para processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas*. 2006. 279f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

PEIXOTO, A.L.C. *Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}* . 2008. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2008.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. *Quim. Nova*, v. 31, n. 7, 2008 (on-line).

PELCZAR, M.J.; REID, R.; CHAN, E.C.S. *Microbiologia*. São Paulo: McGraw- Hill do Brasil, 1980. v. 1. 576p.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research.*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

PONTES, F.J.; FERREIRA, J.R.; PAIVA, A.P.; BALESTRASSI, P.P. Aplicação de um Arranjo Fatorial Completo ao Projeto dos Parâmetros de uma rede Neural Artificial RBF para

Predição da Rugosidade em Processo de Torneamento. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27., Outubro 2007, Foz do Iguaçu, Paraná.

PORTAL da União da Agroindústria Canavieira de São Paulo; Disponível em: <http://www.portalunica.com.br>. Acesso em: 12/set/2008.

PORTAL DO GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO: CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental); Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 05/set/2009.

PRADA, S. M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-LHA, M. E. V. Metodologia Analítica para a Determinação de Sulfato em Vinhoto. *Química Nova*, v.21, n.3, maio/jun. 1998.

RAFALDINI, M.E.; PISSINATTO, L.B.; MANOEL, R.M.; CHAGAS, P.R.R.; ALMEIDA, R.M.A. Controle Biológico para Sistemas de Aplicação de Vinhaça no Solo. *Engenharia Ambiental*, v.3, n.2, p.041-057, jul/dez 2006.

RIGHETTO, A. M.; CRUZ, R.L.; NOGUEIRA, M. A.. Experimental investigation of soil groundwater impacts caused by vinasse disposal. *Water Science Technology*, v. 24, n. 11, p. 77-85, 1991.

RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, p. 135-152, 2006.

ROLIM, M.M. Avaliação Físico-Mecânica do Material Solo-Vinhaça Concentrada e sua Utilização para fins de Fabricação de Tijolos. 1996. (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

ROSA, M.A. Tratamento de Efluente de Indústria Papeleira por Processo Combinado Químico (Ozonização) e Enzimático (Lacase). 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Química. Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

ROSSETTO, A. J. Utilização Agronômica dos Subprodutos e Resíduos da Indústria Açucareira e Alcooleira. In: PARANHOS, S. B. (Coord.). *Cana-de-açúcar: cultivo e utilização*. Campinas: Fundação Cargill, 1987. p.433-504.

SALAZAR, R.F.S. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. 2009. 210f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena - USP, Lorena, 2009.

SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

SENE, L. Tratamento Biológico de Efluentes. Cascavel: Curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Biotecnologia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, 2008. Disponível em: <http://www.unioeste.br/cursos/cascavel/biotecnologia/aulas/2008/tratamentoeffluentes.pdf>. Acesso em 17/set/2009.

SILVA, M.R.A.; OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclet. Quím.*, v. 29, n. 2, 2004.

SILVA, T.C.F. *Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada*. 2006. 109f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

SZMRECSÁNYI, T. Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo. *Revista Informações Econômicas*, v. 24, n.10, out/1994.

TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorcarbon alternatives on metal oxide. *Sol. Energy*, v. 52, n. 5, p. 447-450, 1994.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*. Campinas: Instituto de Química (IQ) e Laboratório de Química Ambiental (LQA). Universidade de Campinas, 2004. Caderno Temático, v. 3.

TEIXEIRA, S.C.G.; MATHIAS, L.; CANELA, M.C. Recuperação de sílica-gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo. *Quim. Nova*, v. 26, n. 6, p. 931-933, 2003.

TERMO de Referência para o Workshop Tecnológico – Vinhaça. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Departamento de Tecnologia. Câmpus de Jaboticabal. Universidade Estadual Paulista – UNESP. Setembro 2007; Disponível em: http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Termo_de_Referencia_Vinhaca.pdf. Acesso em 15/ago/2009.

TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N.H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. *Ultrasonics*, v. 42, p. 603-609, 2004.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA); Disponível em: <http://www.portalunica.com.br>. Acesso em: 02/mai/2009.

WOODS, S.L.; FERGUSON, J.F.; BENJAMIM, M.M. Characterization of chlorophenol and chloromethoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, n. 1, p. 62-68, 1989.

WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*, v. 4, p. 339-346, 2000.

VENTURA, S.; GIRALDEZ, R. *Cachaça – Cultura e Prazer do Brasil*. São Paulo: Damara Editora Ltda, 2006. 193p.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. *Quim. Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

ANEXO

ANEXO A – Perfil de degradação da vinhaça para os experimentos do planejamento fatorial completo 2^4 do processo fotoquímico realizado em duplicata.

Experimento 1

Experimento 1 (Replicata)

Experimento 2

Experimento 2 (Replicata)

Experimento 3

Experimento 3 (Replicata)

Experimento 4 **Experimento 4 (Replicata)** **Experimento 5** **Experimento 5 (Replicata)** **Experimento 6** **Experimento 6 (Replicata)**

Experimento 7

Experimento 7 (Replicata)

Experimento 8

Experimento 8 (Replicata)

Experimento 9

Experimento 9 (Replicata)

Experimento 10 **Experimento 10 (Replicata)** **Experimento 11** **Experimento 11 (Replicata)** **Experimento 12** **Experimento 12 (Replicata)**

Experimento 13

Experimento 13 (Replicata)

Experimento 14

Experimento 14 (Replicata)

Experimento 15

Experimento 15 (Replicata)

Experimento 16

Experimento 16 (Replicata)