



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**Tratamento de Vinhaça utilizando Processos Oxidativos
Avançados**

Paulo Mayovtch Martins

Campina Grande-PB

2019

Paulo Mayovtch Martins

Tratamento de Vinhaça utilizando Processos Oxidativos Avançados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientadora: Dr^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira

Campina Grande-PB

2019

M386t Martins, Paulo Mayovtch.
 Tratamento de vinhaça utilizando processos oxidativos avançados /
 Paulo Mayovtch Martins. – Campina Grande, 2022.
 139 f. : il. color.

 Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade
 Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
 "Orientação: Profa. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".
 Referências.

 1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Vinhaça. 3. Matéria Orgânica.
 4. Planejamento Experimental. 5. Engenharia de Processos. I. Oliveira,
 Líbia de Sousa Conrado. II. Título.

CDU 66.094.3(043)

Paulo Mayovtch Martins

Tratamento de Vinhaça utilizando Processos Oxidativos Avançados

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

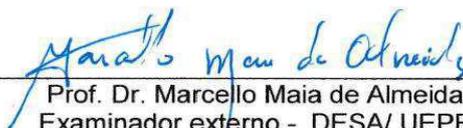
Aprovado em 28 de fevereiro de 2019,



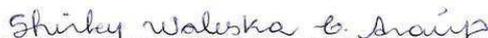
Prof^ª. Dr^ª. Líbia de Sousa Conrado Oliveira
Orientadora – DEQ/ UFCG



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Examinador externo - DESA/ UEPB



Prof. Dr. Marcelo Maia de Almeida
Examinador externo - DESA/ UEPB



Prof^ª. Dr. Shirley Waleska Cavalcante Araújo
Examinador externo DEQ/ UFCG



Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira
Examinador externo DEQ/ UFCG

Ao meu inesquecível avô, Paulo Martins de Oliveira (in memoriam), exemplo de esposo, irmão, pai, avô, figura de grande importância em minha formação e de quem sinto muitas saudades.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, por sua graça e divindade por ter vivido fases difíceis, que foram matérias-primas de aprendizado. O desânimo quis contagiar, porém, a garra e a tenacidade foram mais fortes, sobrepondo esse sentimento, fazendo-me seguir a caminhada, apesar da sinuosidade do caminho. Agora, ao olhar para trás, a sensação do dever cumprido se faz presente e constatar que as noites de sono perdidas; a ansiedade em querer fazer e a angústia de muitas vezes não o conseguir, por problemas estruturais, não foram em vão.

A minha Mãe pelo apoio e carinho oferecidos em todo momento de minha vida e principalmente nesta caminhada acadêmica.

Aos meus avós Paulo (in memoriam) e Cícera, minha tia Neide e demais familiares, por terem acreditado e fornecido condições para que eu concluísse mais uma etapa desta vida.

Ao Grupo de Oração Construtores da Paz, minha segunda família, onde pude amadurecer e conhecer verdadeiros amigos e companheiros, que sempre acreditaram em mim apoiando nos momentos de dificuldades, me ensinaram a fazer as melhores escolhas, me mostraram que a honestidade e o respeito são essenciais à vida, e que devemos sempre lutar pelo que queremos.

A prof.^a Líbia de Sousa Conrado Oliveira, a quem devo minha estimada gratidão pela acolhida e recepção no programa de doutorado, orientação, dedicação, paciência e principalmente pela amizade adquirida neste processo, um ser humano com um coração enorme

Ao Prof. Dr. Fernando Fernandez Vieira, pessoa simples, humilde, de um caráter exemplar, quero deixar o meu grande e especial agradecimento pelo apoio, paciência, credibilidade, compreensão que me proporcionou.

Ao professor Marcello Maia pela grande contribuição ao trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, por todo o conhecimento repassado através de seus professores.

A CNPq pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Ao prof. Valderir Leite e a UEPB por ceder o espaço para realização da pesquisa na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitário (EXTRABES).

Aos amigos, Yohanna e Gigliane pelo apoio e ajuda nas atividades experimentais, como também ao demais amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização desta conquista.

Aos colegas da turma 2014.3 em especial a Rebeca e todos os demais colegas da turma por passamos muitos momentos de alegrias e tristezas mas chegamos até o final de mais uma etapa de nossas vidas.

Aos membros da Banca, pela valiosa colaboração e pela atenciosa e dedicada leitura deste trabalho.

Muitas vezes na vida, não sabemos avaliar o que realmente necessitamos: se força ou coragem... Há momentos em que precisamos das duas! É preciso ter força para ser firme, mas é preciso coragem para ser gentil... É preciso força para se defender, mas é preciso coragem para não revidar... É preciso ter força para ganhar uma guerra, mas é preciso coragem para não se render.

Enfim, agradeço mais uma vez a Deus, pela capacidade e inspiração com que me proveu para a realização deste trabalho e por ter me concedido a graça de poder contar com tantas pessoas maravilhosas, contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

“Contudo, seja qual for o grau a que chegamos, o que importa é prosseguir decididamente..

Filipenses 3,16

RESUMO

A vinhaça é o principal resíduo obtido na produção de álcool, para cada litro de etanol produzido são gerados 15 litros de vinhaça sendo caracterizada como um efluente de elevado poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico. 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. Objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a eficiência dos processos Oxidativos avançados para o tratamento de vinhaça com ênfase na remoção de matéria orgânica. Para este estudo foi construído um sistema de tratamento de efluentes em escala de bancada, onde foram analisados três processos Oxidativos: a fotólise do H_2O_2/UV , Foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea com TiO_2 através de um planejamento fatorial. O principal parâmetro de controle no monitoramento dos reatores foi a quantificação de matéria orgânica, em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), e os parâmetros NTK, Cor e sólidos totais. Para o processo de fotólise ocorreu uma remoção de 39,40% de matéria orgânica e não ocorrendo remoção de cor de forma visível comprovado pela presença de sólidos no efluente final. O tratamento do vinhaça pelo processo foto-Fenton apresentou uma redução de DQO de 70,81% e 74,06% de cor, com a realização da precipitação química para finalização do ciclo de reação do foto-fenton obteve-se uma redução de DQO de 84,39% e 94,75% de cor, verificando que as melhores condições para este resultado foram com: pH 2, tempo de 3 horas, razão molar de $H_2O_2/Ferro$ 6 e taxa de radiação de 60W, sendo mais eficaz na remoção dos contaminantes em relação a fotólise que obteve 39% redução na DQO. Os resultados obtidos durante o tratamento utilizando o processo UV/ TiO_2 provocou uma redução na cor de 82,23% e 64,35% de redução na DQO apresentando também significativa eficiência no tratamento de vinhaça.

ABSTRACT

Vinasse is the main residue obtained in the production of alcohol, for each liter of ethanol produced, 15 liters of vinasse are generated, being characterized as an effluent of high polluting power, about one hundred times greater than that of domestic sewage. Without proper treatment, when released into rivers it compromises the survival of several aquatic beings and when used as fertilizer, untreated effluent can contaminate groundwater and affect terrestrial beings. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the advanced oxidative processes for the treatment of vinasse with an emphasis on the removal of organic matter. For this study, a system of treatment of effluents on a bench scale was built, where three Oxidative processes were analyzed: the photolysis of H_2O_2 / UV, Photo-Fenton and the heterogeneous photocatalysis with TiO_2 through a factorial design. The main control parameter in the monitoring of the reactors was the quantification of organic matter, in terms of Chemical Oxygen Demand (COD), and the parameters NTK, Color and total solids. For the photolysis process, there was a removal of 39.40% of organic matter and there was no visible color removal confirmed by the presence of solids in the final effluent. The treatment of vinasse by the photo-Fenton process showed a reduction in COD of 70.81% and 74.06% in color, with the completion of chemical precipitation to complete the reaction cycle of the photo-fenton obtained a reduction in COD of 84.39% and 94.75% of color, verifying that the best conditions for this result were: pH 2, time of 3 hours, molar ratio of H_2O_2 / Iron 6 and radiation rate of 60W, being more effective in removal of contaminants in relation to photolysis, which obtained a 39% reduction in COD. The results obtained during the treatment using the UV / TiO_2 process caused a color reduction of 82.23% and a 64.35% reduction in COD, also showing significant efficiency in the treatment of vinasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processo de produção de açúcar e álcool	23
Figura 2 -Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais	30
Figura 3 -Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor	44
Figura 4 - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO ₂	45
Figura 5 – Áreas de atuação da vinhaça.....	47
Figura 6 - Fluxograma das etapas investigativas do trabalho.....	54
Figura 7 - Câmara de madeira utilizada no sistema experimental	55
Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H ₂ O ₂ /UV	62
Figura 9 - Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo Foton-Fenton.....	65
Figura 10 - Fluxograma da precipitação química da vinhaça pré-tratada.	66
Figura 11 - Fluxograma da fotocatalise heterogênea da vinhaça.	68
Figura 12 - Vinhaça in natura	70
Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e NTK (b) e ST (c) com $\alpha = 0,05$ para o processo H ₂ O ₂ /UV ...	73
Figura 14 - Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a), NTK (b) e ST (c) para o processo H ₂ O ₂ /UV	74
Figura 15 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e H ₂ O ₂ (a); UV e pH (b); H ₂ O ₂ e UV (c) para o processo H ₂ O ₂ /UV	77
Figura 16 - Curvas de Contorno para remoção de NTK em função de pH e H ₂ O ₂ (a); UV e pH (b); H ₂ O ₂ e UV (c) para o processo H ₂ O ₂ /UV	78
Figura 17: Curvas de Contorno para remoção de ST em função de pH e H ₂ O ₂ (a); UV e pH (b); H ₂ O ₂ e UV (c) para o processo H ₂ O ₂ /UV	79
Figura 18: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 7g/L de H ₂ O ₂ e pH 2 para o processo H ₂ O ₂ /UV	81
Figura 19 - Gráfico da taxa de remoção das frações de sólidos para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	82
Figura 20 - Vinhaça antes e após tratamento H ₂ O ₂ /UV	83
Figura 21- Gráfico da taxa de remoção de DQO, NTK e ST dos experimento do processo H ₂ O ₂ /UV	84

Figura 22- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) DQO Solúvel (b), NTK (c), ST (d) e Cor (e) com $\alpha = 0,05$ para o processo Foto-Fenton.	86
Figura 23 - Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a), NTK (b) e ST (c) para o processo foto-Fenton	87
Figura 24 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H ₂ O ₂ /Fe (c); UV e H ₂ O ₂ /Fe (d); H ₂ O ₂ /Fe e pH (e) e UV e tempo (f)para o processo foto-fenton.	92
Figura 25 - Curvas de Contorno para remoção de DQO _{solúvel} em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H ₂ O ₂ /Fe (c); UV e H ₂ O ₂ /Fe (d); H ₂ O ₂ /Fe e pH (e) e UV e tempo (f)para o processo foto-fenton.	93
Figura 26 - Curvas de Contorno para remoção de NTK em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H ₂ O ₂ /Fe (c); UV e H ₂ O ₂ /Fe (d); H ₂ O ₂ /Fe e pH (e) e UV e tempo (f)para o processo foto-fenton.	94
Figura 27 - Curvas de Contorno para remoção de ST em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H ₂ O ₂ /Fe (c); UV e H ₂ O ₂ /Fe (d); H ₂ O ₂ /Fe e pH (e) e UV e tempo (f)para o processo foto-fenton.	95
Figura 28 - : Curvas de Contorno para remoção de COR em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H ₂ O ₂ /Fe (c); UV e H ₂ O ₂ /Fe (d); H ₂ O ₂ /Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton	96
Figura 29 - Formação de espuma no processo foto-fenton no tratamento de vinhaça	97
Figura 30 - Influência do pH na remoção de DQO (a) e Cor (b) processo foto-Fenton	98
Figura 31 - Geração de lodo no tratamento de vinhaça com foto-Fenton.....	101
Figura 32 - Gráfico da taxa de remoção de sólidos totais no processo foto-fenton.	102
Figura 33 - Taxa de remoção de DQO, DQO _{solúvel} NTK, ST e Cor dos experimentos do processo foto-Fenton.	105
Figura 34 – Vinhaça antes e após o tratamento foto-fenton	107
Figura 35 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para eficiência de remoção de DQO (a) Cor (b) e ST (c) com $\alpha = 0,05$ para o processo fotocatalise heterogênea	109
Figura 36 - Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a) Cor (b) e ST (c) para o processo fotocatalise heterogênea.	109

Figura 37 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e TiO ₂ (a); tempo e pH (b); TiO ₂ e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.....	113
Figura 38 - Curvas de Contorno para remoção de COR em função de pH e TiO ₂ (a); tempo e pH (b); TiO ₂ e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.....	114
Figura 39 - Curvas de Contorno para remoção de ST em função de pH e TiO ₂ (a); tempo e pH (b); TiO ₂ e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.	114
Figura 40 - - Influência do aumento do pH na turbidez da vinhaça.....	115
Figura 41 - Gráfico da Influência do pH na remoção de Cor processo fotocatalise heterogênea.....	116
Figura 42 - Ensaio do tratamento de vinhaça com fotocatalise heterogênea.....	117
Figura 43 - Gráfico da Influência do pH na remoção de DQO processo fotocatalise heterogênea.....	117
Figura 44 - Gráfico da Taxa de remoção de DQO, COR e ST dos experimentos do processo fotocatalise heterogênea.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Físico-Química média da vinhaça.....	24
Tabela 2 - Evolução da legislação brasileira sobre a disposição da vinhaça.....	27
Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes	33
Tabela 4 - Tipos de sistemas dos POAs	34
Tabela 5 – Etapas do processo Fenton.....	40
Tabela 6 – Parâmetros experimentais influentes no processo Fenton	41
Tabela 7 – Classificação dos matérias Quanto à condutividade elétrica	44
Tabela 8 - Parâmetros da caracterização química da vinhaça	55
Tabela 9 - Processos e variáveis analisadas	60
Tabela 10 - Níveis reais e codificados das variáveis para o processo H ₂ O ₂ /UV	61
Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental para o processo H ₂ O ₂ /UV	61
Tabela 12 - Níveis reais e codificados das variáveis para o processo Foto-Fenton..	63
Tabela 13 - Razão molar H ₂ O ₂ /Ferro avaliadas no processo Foto-Fenton	63
Tabela 14 - Matriz do planejamento experimental para o processo foto-fenton.....	64
Tabela 15 - Níveis reais e codificados das variáveis no para o processo TiO ₂ /UV ...	67
Tabela 16 - Matriz do planejamento experimental para o processo TiO ₂ /UV.....	67
Tabela 17 - Caracterização físico-química da vinhaça.	69
Tabela 18 - Matriz do planejamento experimental para o processo H ₂ O ₂ /UV	72
Tabela 19 - Efeitos estimados e coeficientes para decaimento da DQO para o processo H ₂ O ₂ /UV	75
Tabela 20 - Efeitos estimados e coeficientes para remoção de NTK do processo H ₂ O ₂ /UV.....	75
Tabela 21 - Efeitos estimados e coeficientes para remoção de ST do processo H ₂ O ₂ /UV.....	75
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros DQO, NTK e ST para o processo H ₂ O ₂ /UV	76
Tabela 23 - Coeficientes de regressão para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	80
Tabela 24 - Valores médios dos sólidos totais e suas frações para o processo H ₂ O ₂ /UV	82
Tabela 25 - Matriz do planejamento experimental para o processo foto-Fenton	85

Tabela 26- Efeitos estimados e coeficientes para redução da DQO e DQO _{solúvel} para o processo Foto-Fenton	88
Tabela 27 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da NTK e ST para o processo Foto-fenton	88
Tabela 28 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da Cor para o processo Foto-fenton	89
Tabela 29 - Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-fenton	90
Tabela 30 - Influência da taxa de radiação no processo foto-fenton.....	98
Tabela 31 - Influencia da razão molar de peróxido de hidrogênio e ferro no processo foto-fenton de acordo com o pH do meio e taxa de radiação de 60W.	100
Tabela 32 - Taxa de remoção de DQO e DQO _{solúvel} do processo foto-fenton.	103
Tabela 33- Taxa de remoção de NTK do processo foto-fenton.	104
Tabela 34 - Taxa de remoção de DQO do processo foto-fenton pós precipitação química	106
Tabela 35 - Taxa de remoção de Cor do processo foto-fenton pós precipitação química	106
Tabela 36 - Matriz do planejamento experimental para o processo Fotocatálise Heterogênea	108
Tabela 37 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da DQO para o processo fotocatalise heterogênea	110
Tabela 38 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da Cor para o processo fotocatalise heterogênea	111
Tabela 39 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da ST para o processo fotocatalise heterogênea	111
Tabela 40 - Análise de variância (ANOVA) para o processo fotocatalise heterogênea.	112
Tabela 41 - Influência do tempo no processo fotocatalise heterogênea	118
Tabela 42 - Valores médios dos sólidos totais e suas frações para o processo H ₂ O ₂ /UV	118
Tabela 43 - Influencia da razão molar de peróxido de hidrogênio e ferro no processo foto-fenton de acordo com o pH do meio e taxa de radiação de 60W.	120
Tabela 45 - Caracterização química da vinhaça pós tratamento oxidativo avançado.	121

LISTRA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
ANOVA	Análise de variância
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valencia
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
Copam	Conselho de proteção ambiental
COQ	Carência química
COV	Carga orgânica volumétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
EXTRABES	Estação de tratamento de biológico de esgotos
MINTER	Ministério do estado do interior
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
PC	Ponto central
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos avançados
PROÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
Sac	Coeficiente de absorção espectral
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 GERAL	20
2.2 ESPECÍFICOS.....	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 CANA DE AÇUCAR.....	21
3.2 VINHAÇA.....	22
3.2.1 Características Gerais	22
3.2.2 Impactos ambientais	26
3.2.3 Alternativas de tratamento e utilização da vinhaça	29
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	33
3.3.1 Fotólise - Peróxido de hidrogênio/UV.....	35
3.3.2 Processo Foto-Fenton	38
3.3.3 Fotocatálise heterogênea	42
3.4 ESTADO DA ARTE (VINHAÇA).....	47
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 VINHAÇA.....	54
4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	55
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	56
4.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	56
4.3.2 Determinação de (NTK).....	57
4.3.3 Determinação de Sólidos totais e suas frações	57
4.3.4 Determinação de Cor.....	58
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	59
4.4 PROCESSO H ₂ O ₂ /UV.....	60
4.5 PROCESSO FOTO-FENTON.....	63
4.5.1 Pós tratamento (Precipitação química/centrifugação)	66
4.6 Fotocatálise heterogênea	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 CARATERIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	69
5.2 PROCESSO H ₂ O ₂ /UV.....	72

5.2.1 Análise estatística.....	72
5.2.2 Análise dos parâmetros físico-químicos.....	80
5.3 PROCESSO FOTO-FENTON.....	85
5.3.1 Análise estatística.....	85
5.3.2 Análise dos parâmetros físico-químicos.....	97
5.4 PROCESSO FOTOCATALISE HETEROGÊNEA	108
5.4.1 Análise estatística	108
5.4.2 Análise dos parâmetros físico-químicos.....	115
5.5 CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA PÓS-TRATAMENTO COM POAs	121
6 CONCLUSÕES	123
7 REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a cultura da cana-de-açúcar vem ganhando espaço considerável no cenário agrícola, uma vez que, com o aumento populacional a demanda por combustíveis e energia vem se alargando. Constitui uma cultura renovável que poderá ser utilizada como fonte de energia limpa (uma vez que possibilita a produção de etanol) e apresenta-se também como uma matéria-prima importante de vários produtos, como é o caso do açúcar, (NOVACANA, 2015).

Conforme Vilela *et al.* (2017), com o aumento da produção de etanol, surgiu um grande problema ambiental, elevada produção de vinhaça, principal efluente de destilarias, rica em sais e matéria orgânica, altamente poluidora.

No processo de produção do etanol, a vinhaça é um subproduto gerado em grande escala, que devido ao caráter poluente do resíduo líquido gerado provoca preocupações com o seu descarte, Segundo Lima *et al.* (2016), a produção de vinhaça em uma usina de cana de açúcar gira em torno de 10 a 14 litros por litro de etanol produzido, além da geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas.

De acordo com Seixas *et al.* (2016), a vinhaça apresenta como composição básica: 93% de fase aquosa e 7% de sólidos em suspensão (orgânicos e minerais), por se tratar de um alto percentual de água, aparenta ser mais inofensiva ao meio ambiente. Seus 7% de sólidos consistem principalmente alta carga orgânica e potássio, além da presença significativa de cálcio, fósforo, sódio, magnésio, enxofre e sulfato, (FERREIRA *et al.*, 2018).

Segundo Souza (2018), inúmeras possibilidades foram estudadas para reciclar a vinhaça em processos de fermentação, práticas como fertirrigação, concentração por evaporação, aproveitamento da mesma na produção de leveduras e o uso na produção de energia. Dentre todas as alternativas de utilização da vinhaça a que ganhou maior destaque foi a fertirrigação, prática amplamente difundida nas regiões canavieiras, com resultados satisfatórios em relação ao aumento na produtividade.

De acordo com Christofolletti *et al.* (2013), a aplicação direta da vinhaça no solo pode causar problemas tais como: lixiviação de metais presentes no solo para águas subterrâneas, salinização, desequilíbrio de nutrientes, redução da alcalinidade, perdas nas colheitas, aumento da fitotoxicidade e odor desagradável.

Bichara (2014), no estudo de tratamento de vinhaça por precipitação e floculação comenta que se toda vinhaça produzida tiver como destino somente a fertirrigação, gera-se um segundo grande problema, de contaminação, salinização e lixiviação dos solos, podendo comprometer sua produtividade e ainda acarretar a contaminação de lençóis freáticos.

Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratarem de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais (ARAÚJO *et al.*, 2016). Estes processos surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação da matéria orgânica. Dentre as variedades desses processos, englobam-se a fotocatalise heterogênea, a fotólise (radiação ultravioleta), a oxidação por peróxido de hidrogênio com e sem radiação ultravioleta, e os processos com reagente de Fenton.

Os (POAs) têm se mostrado eficientes no tratamento de contaminantes, no tratamento de águas de subsolo e de superfícies contaminadas, efluentes industriais, água potável, lixiviados de aterros sanitários e esgoto doméstico, uma vez que estes processos são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação biológica e muitas vezes em baixa concentração, (SILVA, 2009).

De acordo com Araújo *et al.* (2016), a eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) no qual vem sendo aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes.

Com finalidade de remover e/ou diminuir as concentrações dos contaminantes presentes na vinhaça, principalmente a carga orgânica, surge a necessidade de se estudar e aplicar tratamentos que possibilitem a remoção de poluentes a fim de proporcionar alternativas seguras e viáveis de reuso. Nesse contexto, o presente trabalho visa estudar a potencialidade dos POAs no tratamento da vinhaça bruta para minimizar o impacto ocasionado pela elevada concentração de DQO, Cor e de substâncias recalcitrantes levando-se em consideração a sua contribuição com o aumento da biodegradabilidade do resíduo.

Desta forma o utilizou-se nesta pesquisa a fotólise do H_2O_2 , o foto fenton e a fotocatalise heterogênea que podem apresentar importante papel com relação às tecnologias emergentes para o tratamento de vinhaça, devido à maturidade tecnológica que estes tipos e processo alcançaram frente a outros tipos de efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo desta pesquisa é Investigar, avaliar e comparar a aplicabilidade de Processos Oxidativos Avançados no tratamento da vinhaça proveniente da destilação fracionada do caldo da cana de açúcar.

2.2 ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físico-químicas da vinhaça antes e após os tratamentos aplicados;
- Avaliar a influência das variáveis operacionais sobre as respostas do POA;
- Estudar a influência da variação da concentração de peróxido de hidrogênio, da intensidade da radiação ultravioleta e do pH no processo H_2O_2/UV ;
- Investigar a influência da variação da razão molar H_2O_2/Fe , da intensidade da radiação ultravioleta, do pH e do tempo no processo foto-Fenton;
- Analisar a influência da concentração de dióxido de titânio, do pH e do tempo no processo de fotocatalise heterogênea;
- Verificar se a degradação de DQO no processo H_2O_2/UV pode ser representada por modelo cinético de 1ª ordem;
- Propor as melhores condições operacionais para cada tratamento estudado

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CANA DE AÇUCAR

A cana-de-açúcar é uma planta da família *Poaceae*, classe *monocotiledonea* e gênero *Saccharum*. Considerada uma gramínea tropical, a cana-de-açúcar é a principal matéria-prima para a produção do etanol no Brasil, devido à adaptação da espécie ao clima brasileiro, e a tradição no cultivo da cultura, (SANTOS, 2013). Sendo composta basicamente por três partes: caldo, a parte líquida da planta; bagaço, parte fibrosa do caule e palha, que são as folhas e, as influências que ficam na parte superior da planta, (CANILHA *et.al*, 2010).

Nas últimas três décadas, a indústria sucroalcooleira recebeu fortes investimentos em ciência e tecnologia, tanto do setor público quanto do privado. Hoje, a cana-de-açúcar é o insumo básico não apenas para o açúcar, mas para uma variedade de produtos com valor agregado, particularmente o etanol que abastece os automóveis e ajuda a romper o domínio dos combustíveis fósseis sobre nossa sociedade, (LIMA, 2013).

No Brasil possui grande importância econômica, pois é utilizada para produção de açúcar e ainda usada na produção de biocombustíveis, que apresentam vantagens ambientais em relação aos outros combustíveis derivados do petróleo, por serem renováveis, (VILELA *et al*, 2017).

De acordo com o CONAB (2016), devido à alta do preço do petróleo e a conscientização da população sobre os efeitos indesejáveis da utilização de combustíveis fósseis o momento se mostra muito favorável para a agroindústria canavieira. No que se refere à produção de energia, a cana-de-açúcar é considerada uma das grandes alternativas para o setor de biocombustíveis devido ao grande potencial na produção de etanol e dos respectivos subprodutos.

Conforme Lima (2018), a cana-de-açúcar, que é cultivada em mais de 110 países e o Brasil lidera o ranking como o maior produtor mundial desse insumo. Além disso a produção dessa *commodity* segue com crescimento acentuado. Segundo dados do CONAB (2016), a produção de cana-de-açúcar para a safra 2016/2017 foi estimada em 694 milhões de toneladas, crescendo cerca de 4,4% em relação à safra

anterior e sendo estimada para a safra 2018/19 uma produção de 625,96 milhões de toneladas a serem colhidas em uma área de 8,61 milhões de hectares, (CONAB, 2018).

Conforme Souza (2018), o país possui atualmente 430 usinas operantes, as quais adotaram novas tecnologias desde o plantio até a produção de açúcar, etanol e bioeletricidade, fortalecendo cada vez mais o setor e ganhando reconhecimento mundial. Os noticiários relacionados à safra 2017/18 apontam que o volume fabricado de etanol totalizou 25,27 bilhões de litros, (UNICA, 2018).

A fermentação é o principal processo químico onde se fundamenta a produção de etanol no Brasil, e em demais países, como nos EUA. A rota tecnológica fermentativa é predominante devido à disponibilidade de matéria-prima e seu caráter econômico. As matérias-primas utilizadas variam entre amiláceas, como grãos, raízes e tubérculos, e açucaradas, como beterraba e cana-de-açúcar (SANTOS, 2013).

Conforme Sapla (2012), a industrialização da cana-de-açúcar e de outras matérias primas para produção de álcool gera grandes quantidades de resíduos como bagaço, cinzas, vinhaça, entre outros, sendo que a maioria destes apresenta alto teor de matéria orgânica. Neste contexto esses resíduos, quando dispostos incorretamente no meio ambiente, podem contaminar o solo, as águas superficiais e subterrâneas, (LIMA, 2013).

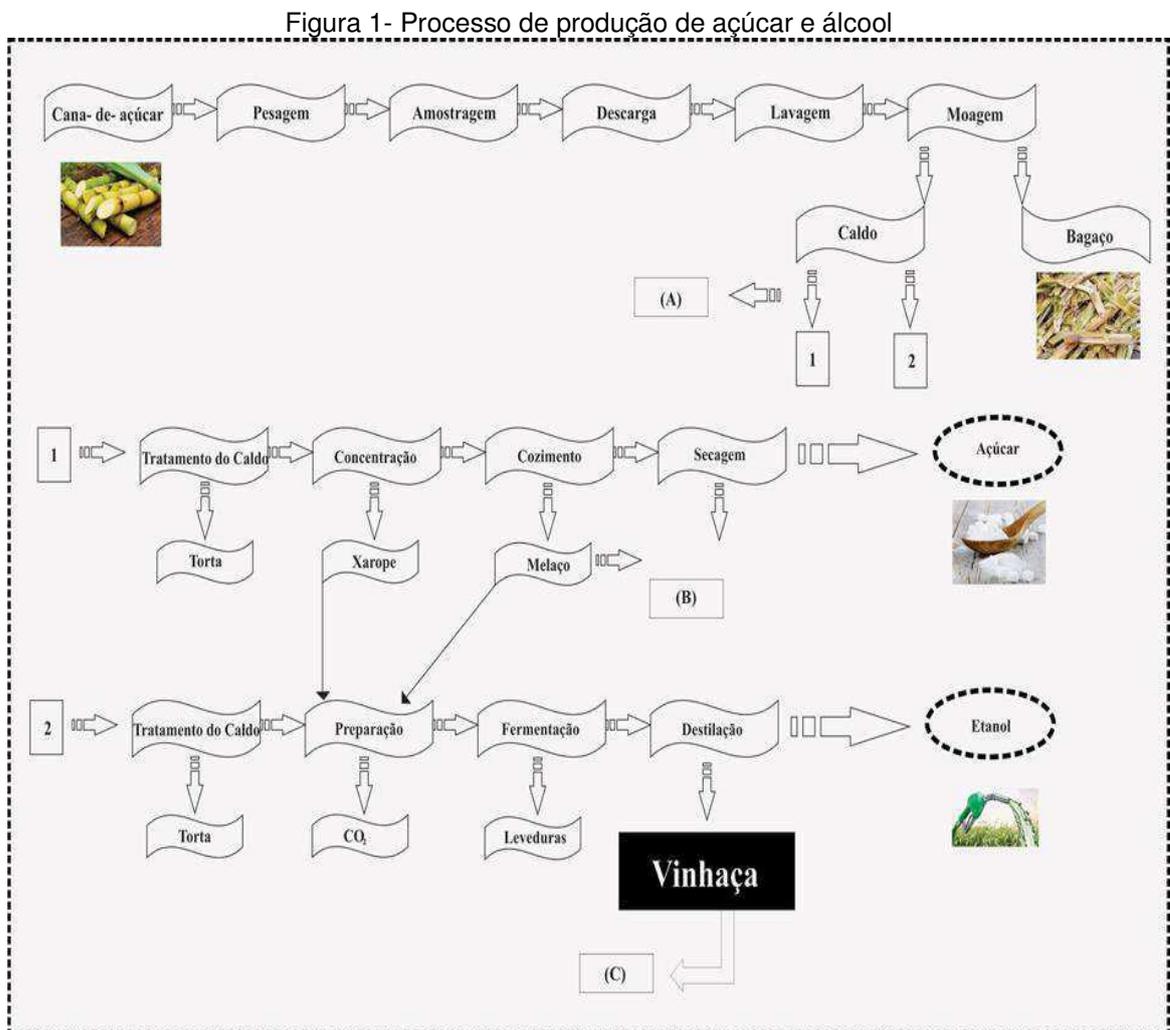
3.2 VINHAÇA

3.2.1 Características Gerais

O nome vinhaça (vinhoto, restila ou calda da destilaria) é empregado indistintamente para o resíduo da destilação de uma solução alcoólica chamada vinho, obtida do processo de fermentação alcoólica. O vinho é o produto ou subproduto da fermentação alcoólica a partir de uma solução açucarada chamada mosto. O mosto pode ser obtido do suco de vários produtos agrícolas como uva, frutas, beterraba, cana-de-açúcar ou do próprio açúcar, mel e melaço da indústria canavieira, (NETO, 2016).

A vinhaça de cana-de-açúcar pode receber três diferentes denominações de acordo com sua origem: vinhaça de mosto de caldo, vinhaça de mosto de melação e vinhaça de mosto misto. Portanto, a composição da vinhaça depende do tipo de matéria-prima empregada no preparo do mosto, da procedência ou localização da destilaria, da época de amostragem e do processo utilizado na fabricação do álcool, (WILKIE *et al*, 2000).

Segundo Rego e Hernández (2006), a vinhaça é um efluente líquido, produzido sobretudo nas destilarias de aguardente e de álcool (autônomas ou anexas às destilarias de cana-de-açúcar) quando se efetua a separação do etanol do mosto fermentado. Observando a Figura 1 pode-se evidenciar alguns fluxos de matéria e energia no processo, sendo de realçar a existência de três origens distintas de vinhaça no processo: vinhaça de mosto de caldo (A); vinhaça de mosto de melação (B) e vinhaça de mosto misto (C).



Fonte: Adaptado de Rego e Hernández (2006)

Pela Tabela 1 visualizamos as características físicas e químicas da vinhaça a partir de diferentes mostos de cana-de-açúcar e de diversas matérias-primas, respectivamente.

Tabela 1 - Composição Físico-Química média da vinhaça

Parâmetro	Vinhaça		
	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⁻¹O₂)	25000	6000 – 16500	19800
DQO (mg L⁻¹O₂)	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⁻¹N)	450 – 1610	150 – 700	480 – 710
Fósforo (mg L⁻¹P₂O₅)	100 – 290	100 – 210	9 – 200
Potássio (mg L⁻¹K₂O)	3740 – 7830	1200 – 2100	3340 – 4600
Cálcio (mg L⁻¹ CaO)	450 – 5180	130 – 1540	1330 – 4570
Magnésio (mg L⁻¹MgO)	420 – 1520	200 – 490	580 – 700
Sulfato (mg L⁻¹SO₄²⁻)	6400	600 – 760	3700 - 3730
Carbono (mg L⁻¹- C)	11200 – 22900	5700 – 13400	8700 – 12100

Fonte: Neto (2015).

A vinhaça é caracterizada como efluente de destilarias com alta capacidade de poluição e elevado valor fertilizante; o poder poluente decorre de seu baixo pH, de coloração parda clara, que escurece e torna-se castanho-escuro em razão da oxidação resultante do processo de fermentação; odor forte; elevada corrosividade e altos índices de demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores; (FREIRE e CORTEZ, 2000; CORREIA *et al.*, 2017a; SOUSA 2018).

Segundo Freire e Cortez (2000) e Maas (2018), 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, tem um poder poluente cerca de 100 vezes maior que o esgoto doméstico

A vinhaça com altas concentrações de sólidos solúveis pode ser obtida quando a cana, beterraba, uva, agaves ou sorgo doce são usados para produção de álcool. A

partir destas matérias-primas, 9 a 14 litros de resíduos são obtidas por litro de álcool produzido. Essas águas residuárias são ácidas (pH: 3,5 a 5) e têm um alto teor orgânico com valores de demanda química de oxigênio (DQO) de 50 a 150 g/L, (GAMBOA et al, 2011).

Segundo Pinto (1999), a vinhaça pode ser considerada uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, contendo os componentes do vinho não arrastados na etapa de destilação, além de quantidades residuais de açúcar, álcool e compostos voláteis mais pesados.

De acordo com Leme (2010), em geral, a vinhaça é um resíduo composto com cerca de 93% de água e 7% de constituintes sólidos. Destes sólidos, cerca de 75% são substâncias orgânicas, enquanto os 25% restantes são minerais. Entre os minerais presentes em quantidade significativa se encontra o potássio, além de teores apreciáveis de Ca, Mg e S, e outros minerais em menor quantidade (SILVA *et al.*, 2007).

As alterações nas propriedades do solo e nas características físicas, químicas e biológicas das águas subterrâneas e também superficiais pela aplicação da vinhaça são mais acentuadas nos casos de adição em grandes quantidades.

Conforme Pinto (1999), a composição da vinhaça depende de uma série de fatores enumerados a seguir:

- I. Natureza e composição da matéria-prima, isto é, se o mosto é proveniente de melaço obtido da fabricação de açúcar, se o melaço é diluído em água ou caldo das últimas moendas, ou ainda se o mosto é proveniente de caldo puro;
- II. Natureza e composição dos vinhos;
- III. Sistema de fermentação;
- IV. Aditivos utilizados na fermentação, produtos químicos, ácidos, antibióticos e nutrientes à base de nitrogênio e fósforo;
- V. Tipos de aparelhos utilizados na destilação;
- VI. Raça de levedura utilizada;
- VII. Qualidade da água usada; e, finalmente,
- VIII. Sistema de trabalho e influência dos operadores

3.2.2 Impactos ambientais

Um dos principais fatores de perdas na qualidade das águas está associado ao lançamento de efluentes sem o devido tratamento tanto nas águas como nos solos. As indústrias representam um dos setores com parcela significativa na destinação inadequada desses resíduos. A vinhaça quando disposta no meio ambiente de forma inadequada pode gerar uma série de problemas ambientais, principalmente nos recursos hídricos, devido seu alto teor de matéria orgânica, (MAAS 2018).

A dimensão do problema ambiental da destinação da vinhaça se associa a importância econômica para a própria indústria sucroalcooleira em nosso país. Pois os números do setor impressionam pela grande extensão da área cultivada, mobilização significativa de contingente humano, produtores rurais e trabalhadores braçais de baixa qualificação, (LIMA, 2013).

Durante décadas, mesmo quando ainda não era gerada nos grandes volumes atuais, a vinhaça já provocava nos órgãos de controle ambiental e, particularmente na comunidade científica, alguma preocupação quanto a seus impactos sobre a qualidade dos recursos naturais. Naquele momento o resíduo era despejado nos mananciais de superfície. Com a implementação do Proálcool, contudo, os danos ambientais causados à flora e à fauna desses mananciais, principalmente devido à carga orgânica da vinhaça, adquiriram uma dimensão preocupante, (LIMA, 2013).

Normalmente esse subproduto é reaproveitado em outros setores, como na fertirrigação de solos, entretanto, nos últimos anos vem ocorrendo um aumento expansivo na produção de álcool e por consequência, de vinhaça, o que gerou a necessidade de pesquisas voltadas para o tratamento e reutilização desse efluente, visto que o uso indiscriminado desse resíduo no solo pode alterar algumas propriedades físico-químicas, (REIS, 2014).

A vinhaça apresenta elevadas concentrações de nitrato, potássio e matéria orgânica; sua utilização pode alterar as características do solo promovendo modificações em suas propriedades químicas, favorecendo o aumento da disponibilidade de alguns elementos para as plantas. Por outro lado, a vinhaça também pode promover modificações das propriedades físicas do solo, de duas formas distintas: essas alterações podem melhorar a agregação, ocasionando a elevação da capacidade de infiltração da água no solo e, conseqüentemente,

umentar a probabilidade de lixiviação de íons, de forma a contaminar as águas subterrâneas quando em concentrações elevadas, além de promover a dispersão de partículas do solo, com redução da sua taxa de infiltração de água e elevação do escoamento superficial, com possível contaminação de águas superficiais, (SILVA *et al*, 2007).

Segundo Nogueira (2014), a partir da década de 1970 ficou limitado o lançamento da vinhaça nos mananciais superficiais, gerando multa a usina que violasse essa proibição.

Conforme a Tabela 2 observa-se o avanço da legislação brasileira no que diz respeito ao lançamento indevido da vinhaça nos mananciais superficiais.

Tabela 2 - Evolução da legislação brasileira sobre a disposição da vinhaça

Legislação	Descrição
Portaria MINTER nº 323, de 29/11/1978 (HASSUDA, 1989)	Proíbe o lançamento da linhaça nos mananciais superficiais
Lei nº 6.134 de 02/06/1988, art. 5º, do Estado de São Paulo (HASSUDA, 1989)	Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos provenientes de atividades agropecuárias, indústrias, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas.
Nova Técnica CETESB – P4.321 (companhia de tecnologia de saneamento ambiental – CETESB 2006).	Dispõe sobre os critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça, gerada pela atividade sucroalcooleira do processamento de cana-de-açúcar, do solo do Estado de São Paulo.
Deliberação Normativa COPAM nº 184, de 13/06/2013, art, 4º (COPOM, 2013)	“A aplicação de vinhaça, águas residuárias ou sua mistura em solo agrícola só pode ser feita em área de empreendimento do setor agrossilvipastoril para a qual tenha sido elaborado o Plano de Aplicação, cujo formulário encontra-se no anexo III dessa Deliberação Normativa.”
Deliberação Normativa COPAM nº 184, de 13/06/2013, art, 9º (COPOM, 2013)	“A vinhaça e as águas residuárias produzidas durante a safra e o que não forem utilizadas para aplicação em solo agrícola devem ter destinação ambientalmente adequada. “

Fonte adaptado de Nogueira (2014).

Em virtude dos elevados níveis de matéria orgânica e nutrientes, principalmente de potássio, quase toda destilaria brasileira tem adotado a utilização da vinhaça na fertirrigação de lavouras de cana-de-açúcar. Conforme afirmam Silva *et al.* (2007), esta é a técnica amplamente adotada pela agroindústria canavieira nacional, observada a partir da década de 80 e consiste na infiltração da vinhaça *in natura* no solo, com objetivo de fertilizá-lo e, ao mesmo tempo, de irrigar a cultura da cana-de-açúcar.

A fertirrigação é empregada como substituto ao uso da fertilização química, constituindo uma fonte de nutrientes minerais, principalmente de potássio, (CORRAZZA, 2000).

Seu manejo não responsável pode causar danos irreparáveis ao meio ambiente, como, por exemplo, a alta mortalidade de peixes, caso despejada em corpos de água, a supersaturação do solo e a contaminação do aquífero freático por sua percolação, (PEREIRA, 2009).

O excesso de vinhaça no solo, conseqüentemente, acarreta o excesso de seus nutrientes, que apesar de serem muito necessários para o desenvolvimento das plantas, há a quantidade adequada às necessidades da planta. A aplicação excessiva de vinhaça nos sulcos do solo, no perfilhamento, causa a lixiviação deste nutriente, além do risco de salinização, pela concentração de sais que ocorre devido a este excesso, por isso a fertirrigação deve ser parcelada e controlada, (LIMA, 2013).

Apesar das vantagens proporcionadas pela fertirrigação, restam questionamentos quanto à proteção dos recursos naturais, sobretudo no que diz respeito a seus efeitos de longo prazo. Há divergências sobre salinização do solo e contaminação de aquíferos subterrâneos. Se os efeitos da descarga da vinhaça sobre os mananciais de superfície são bastante conhecidos a ponto de não provocarem mais discussões, o mesmo parece não ocorrer com os impactos ambientais de sua disposição no solo, (CORRAZZA, 2000).

A vinhaça é considerada altamente tóxica para os organismos vivos, bem como para os microrganismos e para a microflora presente na água doce, os quais são essenciais para a reprodução e desenvolvimento de animais marinhos que se instalam nas águas da costa brasileira com esse propósito. Isto ocorre devido ao elevado teor de matéria orgânica que provoca depleção do OD da água, faz baixar o pH, implicando ainda elevada corrosividade; provoca também a morte da fauna e da flora aquática,

introduzindo contaminantes que impedem a utilização da água para uso humano; proporciona ainda cheiros desagradáveis (CHRISTOFOLETTI et.al, 2013).

De acordo com o estudo de Sapla (2012), quando lançada à copos d'água provoca a redução de oxigênio, causando a morte de peixes e de plantas, dificultando o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável. No Brasil há uma portaria do Ministério de Estado do Interior nº 323 que proibiu a partir da safra de 1979/80, o lançamento direto de vinhaça em qualquer corpo hídrico, pelas destilarias de álcool instaladas no país.

Diante os tratamentos que apontam o aproveitamento efetivo e rentável da vinhaça, encontramos o emprego como fertilizante, ração animal ou insumo para a produção de energia, contudo pressupõem, é claro, que o resíduo já foi produzido e necessita de algum destino. Porém, há ainda a opção de minimizar ao máximo seu impacto, com isso, surge o problema.

3.2.3 Alternativas de tratamento e utilização da vinhaça

O estudo de tratamento de efluentes tem ganhado bastante força nos últimos anos e um dos principais fatores que mais impulsionam este tipo de estudo reside na escassez crescente de água potável no planeta Terra, bem como o descarte inadequado das águas industriais que contêm poluentes orgânicos altamente estáveis, que são extremamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados. Estes fatores têm motivado o surgimento de novas leis ambientais, contendo padrões para a emissão de poluentes, cada vez mais rigorosos e o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes, (SOARES, 2016)

Segundo Nascimento (2017), o tratamento de efluentes pode ser realizado por meio de operações físicas, químicas e/ou biológicas, dependendo da natureza em que se encontra resíduo. A Figura 2 ilustra um esquema das principais classes de tratamento de efluentes e suas especificações.

Figura 2 -Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais



Fonte: REIS, 2014

O tratamento dado à vinhaça depende do uso a que ela se destina e este resíduo era simplesmente descartado nos rios e riachos próximos à destilaria, acarretando muitos problemas. Devido, principalmente, ao aumento das preocupações relacionadas ao meio ambiente, este hábito ficou cada vez mais difícil de ser prolongado e, com o advento do Proálcool e as perspectivas do aumento substancial da produção de álcool, cresceram as preocupações com o destino a ser dado ao resíduo da destilação, que representa um volume de 10 a 14 vezes maior que o de álcool produzido (PINTO, 1999).

As tecnologias para o tratamento da vinhaça, incluem o tratamento biológico em aerobiose e anaerobiose (digestão anaeróbia), fertirrigação, cultivo de microalgas, combustão, ozonização, coagulação/floculação e processos de oxidação avançados com reagente de Fenton, (NETO, 2015).

3.2.3.1 Tratamentos Biológicos

O tratamento biológico de águas residuais por processos aeróbios é aplicado, sobretudo, para remoção de cor e de substâncias tóxicas, tais como os fenóis e polifenóis. Contudo, não será o mais indicado para o caso da Vinhaça devido às elevadas concentrações de matéria orgânica que contém, uma vez que implicaria custos igualmente elevados pelas exigências energéticas que a sua remoção exigiria,

pelas dificuldades em garantir uma transferência adequada de oxigênio ao sistema e pela biomassa gerada que implicaria tratamento adicional, para deposição, (PANT e ADHOLEYA, 2007 e NETO, 2015).

Nos estudos de Siles *et. al.* (2011), a vinhaça foi submetida a um pré-tratamento de ozonização bastante curto (cerca de quinze minutos) antes de ser sujeita a um tratamento anaeróbio. Foi possível concluir que a aplicação da ozonização como pré-tratamento aumenta a produção de metano, em 14%. A combinação destes processos permitiu obter remoções de 50% de fenóis e de 80% de CQO.

Segundo Bichara (2014), a utilização de algas têm demonstrado inúmeras aplicações tais como na terapêutica, nas indústrias farmacêutica, alimentícia, química e cosmética, como biofertilizantes, no tratamento de efluentes e, como grande novidade, no aproveitamento de seu conteúdo celular e metabolismo para a produção de biocombustíveis. Novas abordagens com relação ao cultivo destes microrganismos têm sido publicadas nos últimos anos. As mais promissoras de tais abordagens são as tentativas de consorciar a produção de biomassa algal com o tratamento de águas residuárias, as quais já têm apresentado resultados bastante conclusivos.

O cultivo de microalgas nos mais diversos efluentes municipais e industriais pode proporcionar uma nova perspectiva de tratamento, uma vez que estes microrganismos consomem os nutrientes nitrogênio e fósforo, de difícil remoção nos sistemas de tratamento convencionais. Além de promover um efetivo tratamento terciário, a aplicação de algas no tratamento de águas residuárias pode reduzir os custos com produtos químicos e tecnologias operacionais e, concomitante a isso, gerar biomassa para extração de biocombustíveis, alimentos ou outros subprodutos, (BICHARA, 2014).

Mitra *et. al.* (2012), utilizaram dois efluentes da agro-indústria, o soro de soja e a vinhaça do processo de produção de etanol do milho, como meio de cultura para *Chlorella vulgaris*. Foi observado, após 4 dias de incubação em condições mixotróficas, uma biomassa de 6,3 e 9,8 g.L⁻¹ respectivamente, contra 8,0 g.L⁻¹ de biomassa no cultivo em meio padrão. Quanto ao teor de óleo celular, os cultivos apresentaram 43,11 e 27% respectivamente, o que confirma a possibilidade de utilizar-se tais efluentes como meio de cultura para produção de biodiesel.

3.2.3.2 Tratamentos físico-químicos

O tratamento físico-químico de águas residuárias industriais tem sido empregado, na maioria das vezes, em nível primário, precedendo o tratamento biológico, objetivando a redução da carga orgânica afluyente e, conseqüentemente, obtendo-se menores dimensões das unidades ou pela dificuldade de tratar por meio biológico, (METCALF e EDDY, 2004).

De acordo com Soares (2016), as técnicas físico-químicas incluem a coagulação/floculação, adsorção e a separação por membrana. Para a remoção dos corantes é preciso desestabilizar os coloides através da formação de micro flocos, e na sequência ocorre uma aglutinação pelo processo de floculação. O objetivo da floculação por adsorção ou aglomeração dos coloides previamente descarregados é contribuir para uma melhor separação das partículas formadas no processo de coagulação, tanto pela decantação quanto pela flotação. No entanto, esta abordagem produz grandes quantidades de lamas e elevado teor de sólidos dissolvidos permanece no efluente. A adsorção permite uma boa remoção de corantes a partir do efluente, mas a regeneração do adsorvente envolve perda e um alto custo.

O efluente da vinhaça da cana-de-açúcar foi também testado por coagulação/floculação utilizando diferentes tipos de coagulantes (biopolímeros, cloreto férrico, sulfato férrico e óxido de cálcio), alcançando-se remoções de CQO superiores a 30% e de COT de 76% para o cloreto e o sulfato férrico, respectivamente, (SAPLA, 2012).

A importância do estudo do tratamento físico químico da vinhaça pode ser justificada em função da avaliação da concentração de nutrientes no lodo que se poderia conseguir com este tipo de processo, tornando-se um importante insumo agrícola e aumentando a área de abrangência para transporte econômico deste material. Além disso, o tratamento físico químico precedendo o tratamento biológico, objetivando a redução da carga orgânica afluyente, poderá proporcionar menores dimensões destas unidades e, possivelmente, economia nos custos de implementação das estações de tratamento, (SAPLA, 2012).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Com a finalidade de minimizar ao máximo o impacto ambiental, atualmente existem novos métodos de tratamentos mais eficientes, baseando-se na degradação dos poluentes às substâncias mais facilmente degradáveis, mudando sua estrutura química. Neste aspecto destacam-se os (POAs), os quais utilizam da geração de espécies altamente oxidantes, em geral radicais hidroxila, para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado, (BRITO e SILVA, 2012).

Segundo Lima (2017), processos com oxidação química podem ser empregados no tratamento desses compostos, como pré ou pós-tratamento de processos biológicos convencionais ou para diminuir toxicidade ou adequar o efluente a padrões permitidos pela legislação.

Estes processos baseiam-se na geração *in situ* de espécies de oxigênio altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que controlam o mecanismo de degradação. Estas espécies possuem um potencial padrão de redução de 2,81V (Tabela 3), muito superior ao dos oxidantes convencionais, sendo menor apenas do que o flúor, que é de 3,05 V. Por isto reagem com as moléculas orgânicas de forma rápida e indiscriminada, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Em alguns casos, a ação de agentes intermediários, pode degradar o poluente orgânico e mineralizá-lo gerando como produto final dióxido de carbono e água, (MARTINS, 2011; SOARES, 2016)

Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Reação	Volts (V)
Flúor	$\text{F}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,05
*Radical Hidroxila	$\bullet\text{OH}_{(g)} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
Oxigênio Atômico	$\text{O}_{(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42
Ozônio	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,68
Cloro	$\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Dióxido de cloro	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,28
Iodo	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53
Flúor	$\text{F}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,05

Fonte: Martins, (2011).

A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética lenta. A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radiculares, (SILVA, 2009).

Estudos relatam que os radicais hidroxilas têm vida curta e podem ser obtidos a partir de fortes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio, combinados ou não com radiação ultravioleta (GUIMARÃES, 2000).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não irradiados (Tabela 4).

Tabela 4 - Tipos de sistemas dos POAs

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de Elétrons Ultrassom (US) H ₂ O ₂ /US UV/US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Heterogêneo	TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de Renou et al. (2008).

Nos sistemas homogêneos utilizam-se processos de oxidação aliados a fotólise direta com ultravioleta (UV). Em alguns casos as reações de radicais hidroxilas são lentas e podem ser auxiliadas pela fotólise, ou a fotólise atuando sozinha, em comparação com processos de radicais hidroxilas tem eficiência mais baixa. Assim, tem-se melhor eficiência atuando de forma conjunta; exemplo; H₂O₂ / UV, O₃ / UV e H₂O₂ / O₃ / UV.

Conforme os estudos de Moraiva *et al.* (2011), o peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível. Sua principal característica é a de ser

um oxidante enérgico e não contaminante, e é empregado para geração de radicais hidroxilas. Contudo é imprescindível a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais.

No sistema heterogêneo utiliza-se a presença de catalisador, geralmente na forma sólida, formando um sistema polifásico. Estes catalisadores ativados geralmente por irradiação de fótons ($h\nu$) aumentam a velocidade da reação alcançando equilíbrio químico rapidamente; este se denomina fotocatalise, (GUIMARÃES, 2000).

Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão ativo, por exemplo). Os produtos finais são o gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), quando ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos, (SILVA, 2009). Além da total mineralização dos poluentes, os Processos Oxidativos Avançados possuem uma cinética de reação elevada devido ao seu alto poder oxidante,

Os POAs podem ser utilizados como pré ou pós-tratamento, possibilitam tratamento *in-situ*, transformam compostos refratários em compostos biodegradáveis, geralmente não necessitam de pós-tratamento e, devido ao baixo consumo de energia, acarretam menores custos, (FRANCO, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados podem também ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos, (MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

3.3.1 Fotólise - Peróxido de hidrogênio/UV

A degradação de poluentes orgânicos através do processo UV/ H_2O_2 é baseada na geração de radicais hidroxilas *in-situ* que é um oxidante não-seletivo e com isso oxida eficientemente uma grande quantidade de poluentes orgânicos, (YUAN *et al.*, 2015).

A fotólise envolve a interação entre radiação e moléculas com intuito de trazer estas últimas a uma dissociação em fragmentos. Para que aconteça a fotólise de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton exceda a energia da ligação a ser quebrada. A maioria das reações fotolíticas requer que o comprimento de onda esteja na taxa ultravioleta do espectro, (MASSOROTO, 2010).

A formação de subprodutos que não absorvem o comprimento de onda (λ) da radiação fornecida impede que ocorra a mineralização dos compostos submetidos à fotólise (REDDY e KIM, 2015).

Utilizando lâmpadas de ultravioleta de alta intensidade, sem a adição de oxidantes ou catalisadores, é limitado a compostos que absorvem luz entre 200 e 300 nm e foto degradam com bastante facilidade; a fotólise é um processo prático para remoção de um componente único presente na água. Aconselha-se a adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio para auxiliar na oxidação de subprodutos visto que a mineralização completa não ocorre apenas com fotólise, (GALINDO *et al.*, 2001).

O peróxido de hidrogênio H_2O_2 vem sendo utilizado desde suas primeiras produções comerciais nos começos do século XIX, em diversas aplicações como os processos de branqueamento na indústria têxtil e na indústria de papel e celulose. Também é usado na indústria farmacêutica na forma de água oxigenada e mais recentemente, como reagente para despoluir efluentes líquidos, (LEIVA, 2016).

O H_2O_2 pode participar de reações como agente oxidante ou redutor, dependendo do composto com o qual reage. As reações nas quais o peróxido de hidrogênio atua como agente oxidante são as mais importantes para o uso industrial, pois oxida um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos, (CHURAMPI ARELLANO, 2012).

O peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radical hidroxila através da catálise, na presença ou ausência de irradiação. Este oxidante apresenta-se como solução clara, incolor e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações elevadas, tem odor ligeiramente pungente ou ácido. A sua reação de decomposição resulta em elementos comuns e não agressivo ao meio ambiente, o que torna vantajosas as técnicas de tratamento de efluentes baseadas neste reagente, (MORAIVA *et al.*, 2011).

Uma das maneiras de formação dos radicais hidroxilas é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com o potencial de oxidação de 1,8V. Segundo Shen e Wang (2002), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxilas (cisão homolítica), com rendimento de dois mols OH• para cada mol de H₂O₂.

Uma lâmpada de radiação ultravioleta de alta intensidade é utilizada no processo oxidativo avançado H₂O₂/UV para emitir radiação à solução aquosa contendo poluentes. Sendo fotolisado, o peróxido de hidrogênio é adicionado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxilas (OH•), de acordo com a reação expressa pela Equação (1):



O processo UV/H₂O₂ no qual a energia fornecida pela radiação UV-C (200-280 nm), principalmente 254 nm, é capaz de clivar a ligação O-O do peróxido de hidrogênio formando 2 radicais hidroxila para cada mol de H₂O₂. (REDDY; KIM, 2015). Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H₂O₂, conforme na equação (2), (SHEN e WANG, 2002; RODRÍGUEZ et al., 2013; LIMA, 2017).



Segundo Martins (2013), fatores internos como pH, temperatura e concentração de H₂O₂ são determinantes para que as reações descritas anteriormente não sejam interferentes, evitando a retardação da cinética de degradação. Temperaturas elevadas e pH muito básicos, por exemplo, podem acabar degradando o peróxido de hidrogênio. Dessa maneira, torna-se importante investigar os fatores que afetam diretamente a velocidade de degradação.

Rocha *et al* (2010), desempenharam estudos para avaliação do POA do tipo H₂O₂/UV, como opção de pós-tratamento de lixiviado. A pesquisa foi realizada em Fortaleza - CE, utilizando dois tipos de fotorreatores. A determinação de H₂O₂ foi feita pelo método de permangametria, que se baseia na determinação do teor de peróxido

de hidrogênio em amostras de água oxigenada (H_2O_2 comercial) considerando que o H_2O_2 comercial não é puro, contendo uma quantidade de água proveniente do uso como solvente, mas também porque o próprio peróxido se decompõe espontaneamente no decorrer do tempo.

O lixiviado utilizado no trabalho possuía características bem diferentes de um efluente doméstico, com elevada concentração de compostos orgânicos recalcitrantes, elevados teores de pH e turbidez. Entretanto, a eficiência da remoção de DQO, na investigação de Rocha *et al.* (2010), no tempo de 240 minutos, foi superior a 90%, independente da vazão testada. Acredita-se que fatores como: intensidade de radiação, concentração de H_2O_2 , tempo de exposição e volume de solução tenha contribuído para obtenção desse bom resultado.

Ainda de acordo com Rocha *et al.* (2010), a utilização de H_2O_2 /UV possui algumas vantagens, pois o peróxido é comercialmente disponível, possui uma estabilidade térmica, pode ser estocado e possui uma alta solubilidade na água. Outra vantagem da utilização de peróxido de hidrogênio é que nas fábricas de celulose kraft branqueada ele já é utilizado no branqueamento, e qualquer residual de peróxido nos efluentes pode ser aproveitado para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes antes de serem encaminhados ao tratamento biológico.

Segundo Churampi Arellano (2012), apesar da reação do peróxido de hidrogênio oxidar diversos poluentes orgânicos em água, a mineralização final de compostos orgânicos recalcitrantes e/ou remoção de tóxicos, pode não ser alcançada com eficiência por simples oxidação pelo H_2O_2 na forma isolada.

3.3.2 Processo Foto-Fenton

A reação de Fenton foi descoberta pelo cientista Henry John Horstman Fenton em 1894 na *University Chemical Laboratory* em Cambridge. De forma “aleatória” misturou ácido tartárico, peróxido de hidrogênio, sais de ferro e uma base. Logo das suas investigações Fenton chegou à conclusão de que o ácido tartárico tinha-se oxidado. Experimentou com outras substâncias orgânicas em presença dos mesmos reagentes e da mesma forma, os compostos orgânicos eram oxidados, Fenton chamou ao sistema de “Fenton reagent” (LEIVA, 2016; BARBUSINSKI, 2009).

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação, (MORAIS e PREALTA-ZAMORA, 2005).

Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila segundo Henle *et al.* (1996), a reação de Fenton conforme a Equação (3) mostrada abaixo.



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 até CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente.

Com os reagentes Fe²⁺/H₂O₂ e Fe³⁺/H₂O₂ a velocidade de remoção de poluentes orgânicos e a mineralização podem ser aumentadas por radiação ultravioleta ou luz visível. Este processo chama-se Foto-Fenton. Após a descoberta da ação da luz UV na reação obteve-se uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis, (PIGNATELLO, 1992).

Os íons Fe³⁺ sofrem fotólise (Equação 4), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H₂O₂, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila:



A reação de fotorredução dos íons férricos, também conhecida por reação de Foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante k= 0,02 Lmol⁻¹s⁻¹. Na prática, isso significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos, (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A foto redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} é provocada devido a incidência de radiação ultravioleta ao íon Fe(III) hidroxilado Fe(III)(OH)^{2+} que em solução aquosa produz o íon Fe^{2+} e radical OH^{\bullet} vista pela Equação (5):



Durante a reação Foto-Fenton assistido podem ser citadas as seguintes etapas do mecanismo: fotorredução de íons Fe^{3+} formando os íons Fe^{2+} , que reagem com H_2O_2 ; aumento da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV e fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidroxocomplexos de Fe^{3+} é uma fonte adicional de OH^{\bullet} (SOUZA, *et al.*, 2010).

Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação (Tabela 5). Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (DANTAS 2005; KANG e HWANG, 2000).

Tabela 5 – Etapas do processo Fenton

Etapas	Descrição
Ajuste de pH	A faixa de pH ideal é entre 3 e 4, para reação de Fenton homogênea. Para valores elevados ocorre a precipitação de Fe^{3+} .
Reação de oxidação	Processada em um reator não-pressurizado e com agitação. É feita a adição de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio
Neutralização e coagulação:	Deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro.
Precipitação	O hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução. A vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados.

Fonte: Nascimento, (2017).

A eficiência dos processos Fenton e Foto-Fenton estão diretamente relacionadas com a interação de diversos parâmetros experimentais, onde se destacam; pH, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e concentração de

ferro (Fe^{2+}) (TAMIMI *et al.*, 2007). Moreira (2009), explica a influência destes fatores conforme a Tabela 6:

Tabela 6 – Parâmetros experimentais influentes no processo Fenton

Parâmetro	Descrição
pH	Possui um papel crucial na eficiência do processo foto-Fenton, isto porque tem extrema importância nos complexos que se formam. O pH ótimo para o tratamento pelo processo foto-Fenton é 2,8 pois a este pH ainda não há precipitação do ferro e a espécie de ferro predominante em solução é $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, a mais foto ativa.
Concentração de peróxido de hidrogênio	A taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas, e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de radicais hidroxilas; assim, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica;
Concentração de ferro	A velocidade de degradação aumenta com a quantidade de ferro adicionado, contudo existe uma concentração ótima, a qual corresponde à concentração mínima para a qual se obtém maior velocidade de reação. Esta depende da fonte de luz, do diâmetro do foto-reator e do tipo de água residual.

Fonte: Moreira, 2009.

Segundo Ahmadian *et al.* (2013), particular atenção deverá ser dada a dosagem de Fe^{2+} , de modo a evitar a ocorrência da reação de consumo dos radicais hidroxila de acordo com a equação:



Segundo Silva (2017), embora seja considerada uma variável envolvida no processo, não há acordo na razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ que proporciona a obtenção de alta eficiência de degradação. Grandes excessos de H_2O_2 e Fe^{2+} podem ser prejudiciais, uma vez que estas espécies podem reagir com alguns dos intermediários como OH^\bullet (Equações 4 e 7), responsáveis pela oxidação direta da carga orgânica.



A razão $[H_2O_2]/[Fe_{2+}]$ ótima a ser adotada nos processos de oxidação Fenton e foto-Fenton varia muito principalmente devido ao tipo de poluente presente, efeito de matriz em águas residuárias complexas e variação do método de determinação da dosagem ótima (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Existe uma concentração ideal de H_2O_2 que propicia a eficiência máxima do processo foto-Fenton, no entanto a definição da faixa dessa concentração varia para diferentes resíduos (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008). Se houver um excesso de Fe^{2+} maior que a dose ótima para geração de radicais, também haverá um comportamento semelhante ao excesso de peróxido de hidrogênio, (SILVA, 2017).

Segundo Morais e Peralta-Zamora (2005), outro fator que influencia no processo foto-fenton é o tempo de reação que dependerá de outras variáveis como temperatura e dosagem de reagentes, e também da natureza do efluente.

O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura. O tempo típico de reação é de 30 a 60 minutos, sendo que para poluentes mais complexos e concentrados, a reação pode durar horas. Nestes casos, executar a reação (adição de reagentes) gradativamente pode ser mais efetivo e seguro do que aumentar a carga inicial dos mesmos, (KANG e HWANG, 2000).

O sistema Foto-Fenton é muito mais eficiente, promovendo mineralizações superior a 90 % a diversos compostos. Nos seus estudos de Monteagudo *et al.* (2008), obtiveram redução de 80 % do Carbono Orgânico Total (COT) e 100 % da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em efluente Corante Orange II.

Nas suas pesquisas kajitvichyanukul *et al.* (2008) obtiveram remoção de 94 % do formaldeído e 78 % do metanol em 80 minutos de reação.

3.3.3 Fotocatálise heterogênea

Os processos fotocatalíticos tiveram sua origem na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à

transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda, descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

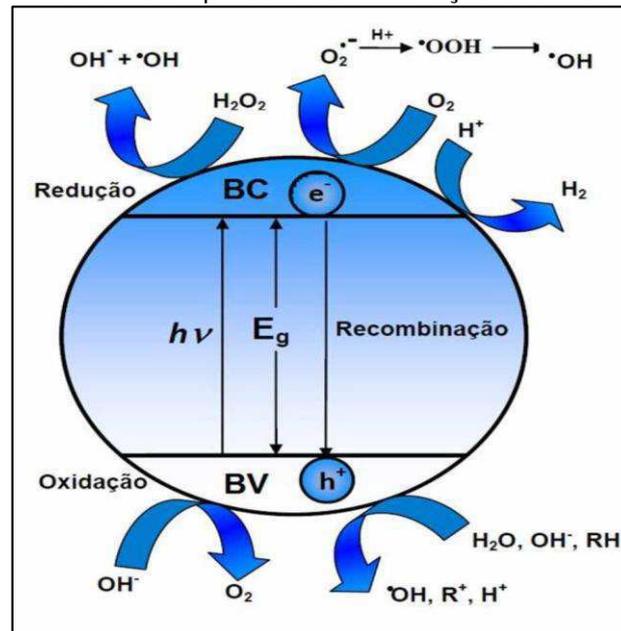
O método de tratamento fotocatalítico é baseado na transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, quando esse é submetido à radiação, gerando assim uma região deficiente em elétrons (h^+) na banda de valência. A região “positiva” na banda de valência pode oxidar diretamente o poluente ou a água para produzir $\cdot\text{OH}$, enquanto que os elétrons na banda de condução podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do fotocatalisador, (VALLEJO *et al.*, 2015).

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, (CARROCCI, 2009).

O processo fotocatalítico se fundamenta na geração de pares elétrons-lacuna (e^-/h^+), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu “*bandgap*” (Figura 3) 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).

Este conjunto representa sítios reativos com capacidade pra reduzir ou oxidar substratos de interesse. No entanto, admite-se que a principal via de reação é mediada por radical hidroxila, que surge da reação entre a lacuna foto-gerada e moléculas de água (ou OH^-), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor.

Figura 3 -Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor



Fonte: Machado et al., 2012.

Quanto à condutividade elétrica, os materiais são classificados em (Tabela 7):

Tabela 7 – Classificação dos materiais Quanto à condutividade elétrica

Condutividade	Descrição
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

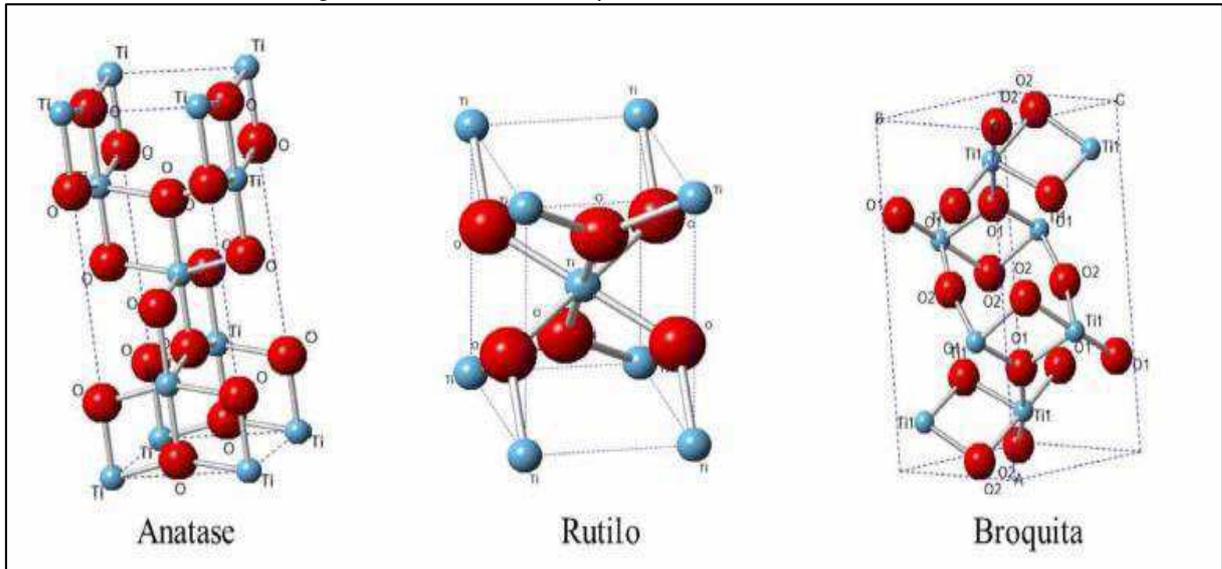
Fonte: Teixeira; Jardim, (2004).

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente; apresenta insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, e ausência de toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

De acordo com Santos (2017), o TiO_2 apresenta-se na natureza sob a forma de três polímeros cristalinos (Figura 4): anatase (tetragonal; grupo espacial $I4_{vamd}$;

densidade $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$), rutilo (tetragonal; grupo espacial $P42/mnm$; densidade $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$) e broquita (ortorrômbica; grupo espacial $Pbca$; densidade $4,12 \text{ g.cm}^{-3}$).

Figura 4 - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO_2 .



Fonte: Santos, 2007.

A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores. A maior recombinação do par elétron-buraco ocorre porque os buracos estão muito perto da superfície e são transferidos facilmente ocorrendo a recombinação, diminuindo a resposta fotocatalítica desta fase cristalina. A anatase é considerada o polimorfo mais ativo para aplicações fotocatalíticas porque sua estrutura contém mais defeitos, podendo ocorrer então zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centros de Ti, as quais atuam como armadilhas de elétrons, aprisionando-os, (SANTOS, 2017).

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P 25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, de acordo com Bickley *et al.* (1991), promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação.

Por estas razões o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: semicondutores, catálise, fotocatalise, fotoeletroquímica, sensores e células solares. Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos de material, (GONZÁLEZ *et al.*, 2004b).

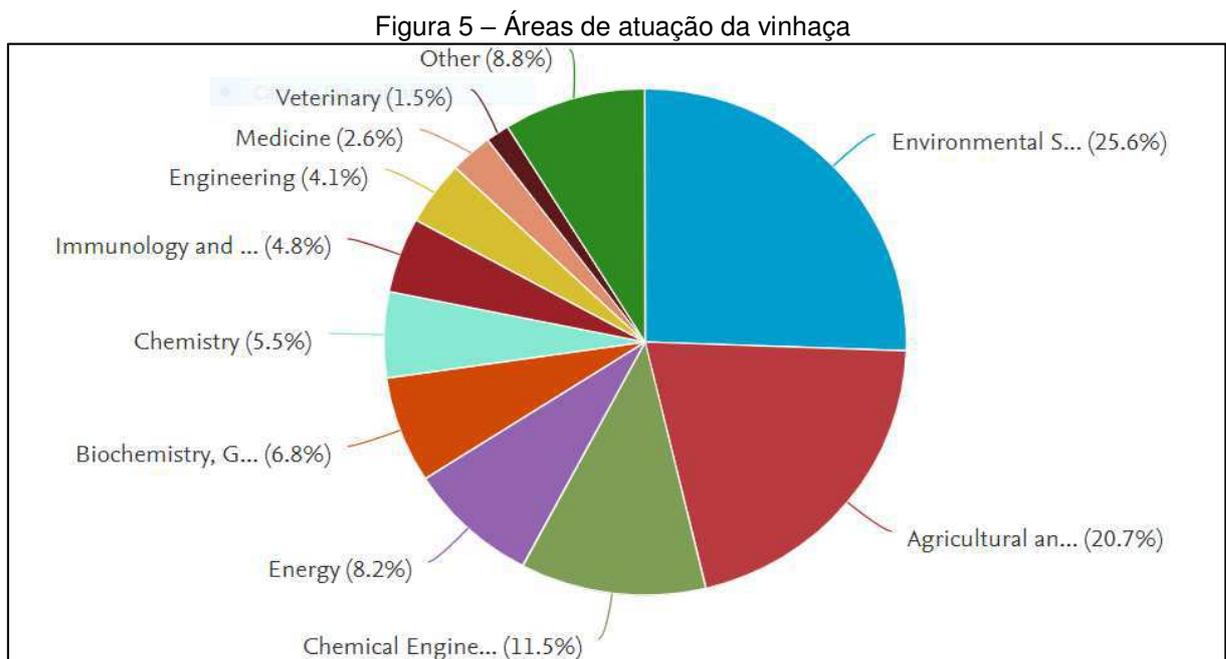
Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes, (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

As aplicações do TiO_2 na decomposição de compostos orgânicos nos últimos anos têm demonstrado ser um método inovador e alternativo para descontaminar água de compostos tóxicos. Durante o processo de degradação fotocatalítica utilizou um comprimento de onda adequado ($<400\text{nm}$). A diferença do que ocorre com outras tecnologias é que as substâncias mais complexas podem se decompor em substâncias mais simples diminuindo acentuadamente a concentração da matéria orgânica (GONZÁLEZ *et al.*, 2004b). Segundo os autores é bem conhecido que o semicondutor TiO_2 possui uma alta sensibilidade à radiação eletromagnética e em conjunto apresentam uma elevada atividade catalítica na decomposição de compostos tóxicos em solução aquosa.

A principal razão para a elevada atividade catalítica do TiO_2 se deve a sua capacidade para gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são fortes oxidantes que atacam as moléculas até degradá-las. Ainda que existam diferentes rotas para gerar radicais hidroxilas, um dos mais importantes é por meio da geração do par elétron lacuna criado durante a excitação eletromagnética do semicondutor. Os radicais hidroxila podem ser produzidos através da interação de moléculas de água com a lacuna da banda de valência (GONZÁLEZ *et al.*, 2004b).

3.4 ESTADO DA ARTE (VINHAÇA)

As áreas de atuação de pesquisas com vinhaça (Figura 5), pelos resultados da busca realizada indicou um total de 11 áreas, englobando: meio ambiente, medicina, veterinária, agricultura, engenharia, engenharia química, energia, bioquímica, imunologia e outros. Sendo que as áreas de agricultura e meio ambiente, são as áreas mais representativas em um total de 46,3%, (OLIVEIRA, 2018).



Fonte: Oliveira, (2018)

A utilização agrícola da vinhaça produzida pela agroindústria canavieira passou por várias mudanças ao longo dos anos, aliada à preocupação com a maior eficiência agrônômica e otimização no gerenciamento do uso desse resíduo. Cabello (2009), realizou a construção e operação de um reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF), para verificar a DQO da vinhaça, sob condições mesofílicas.

As concentrações de DQO da vinhaça variaram de 17.239 mg L⁻¹ até 28.174 mg L⁻¹. O pH do efluente manteve-se entre 6,4 e 8,6 durante a pesquisa. A produção de gás no reator não alcançou os índices esperados, chegando a apenas 46 mL dia⁻¹. A eficiência máxima na operação foi de 57,1%, correspondendo a um tempo de

operação de 14 dias, uma carga orgânica da vinhaça de $19,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ e um tempo de detenção hidráulica de um dia.

Sapla (2012), investigou da influência de um biopolímero experimental à base de cálcio, em desenvolvimento por uma empresa americana, no tratamento físico-químico da vinhaça, Foram realizados ensaios com outros coagulantes convencionais (sulfato ferroso, cloreto férrico e óxido de cálcio) para comparação com o biopolímero. Os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados em escala de laboratório com uso do equipamento Jar Test. Os ensaios foram divididos em três etapas.

O tratamento com biopolímero experimental apresentou resultados de remoção de matéria orgânica abaixo dos valores esperados, que era na faixa de 60% a 80%. Os resultados limitaram-se a valores de 10% a 35% de remoção de DQO. Porém, a remoção de turbidez atingiu valores elevados, próximos a 90%. Para os compostos relacionados à fertilização NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), o tratamento com biopolímero experimental obteve as melhores eficiências de remoção de fósforo (48,3%) e de NTK (17,2%) em relação aos demais coagulantes, porém não apresentou remoção de potássio. Não houve diferença significativa na eficiência de remoção de DQO quando se alteram as condições operacionais de velocidade de agitação. Já o aumento no tempo de agitação diminui a eficiência de remoção de DQO, (SAPLA, 2012).

Rocha (2012), comparou o desempenho de dois reatores anaeróbios híbridos de biomassa e imobilizada (RAHBI), em escala de laboratório, no processamento de vinhaça de cana-de-açúcar. Um (reator 1) recebendo vinhaça sem tratamento prévio e outro (reator 2) processando vinhaça previamente submetida à coagulação, utilizando-se de um biopolímero experimental a bas

Durante a Fase I, o reator 1 apresentou eficiência de remoção média de $82,9 \pm 4,4 \%$, e o reator 2 de $72,2 \pm 18,1 \%$. Durante a Fase II, o reator 1 apresentou eficiência de remoção média de $77,5 \pm 9,4 \%$, e o reator 2 de $79,2 \pm 9,7 \%$. A carga orgânica volumétrica (COV) média aplicada para o reator 1, durante esta fase, foi de $5,1 \pm 2,4 \text{ kg DQO/m}^3\text{d}$, e para o reator 2 foi de $5,0 \pm 2,3 \text{ kg DQO/m}^3\text{d}$. Ao final desta fase o reator 1 apresentou eficiência de remoção de 80,9%, e o reator 2 65.8%. e de cálcio. O principal parâmetro de monitoramento dos reatores foi a (DQO).

Em sua pesquisa Barbosa *et al.* (2012), analisaram o efeito da aplicação de vinhaça e fertirrigação mineral via irrigação por gotejamento enterrado nos valores

biométricos na fase de maturação, produção de colmos, qualidade do caldo da cana-de-açúcar e rendimento de açúcar teórico recuperável. O experimento foi instalado em blocos ao acaso, com quatro tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos foram: adubação mineral sem irrigação; irrigação e fertirrigação de NPK com adubos minerais; irrigação e fertirrigação com vinhaça, suprindo o K e complementação do NP com adubos minerais, além de irrigação e fertirrigação com vinhaça, suprindo o NK e complementação do P com adubos minerais.

O sistema de irrigação utilizado foi o gotejamento subsuperficial. Os tratamentos irrigados promoveram alterações no número de perfilhos e índice de área foliar quando comparados com o cultivo de sequeiro, independente do manejo da fertirrigação. A fertirrigação com vinhaça suprindo o K proporcionou maior Brix e produção de colmos, quando comparada ao cultivo não irrigado. A irrigação e a fertirrigação com a vinhaça atendendo ao NK, proporcionaram maior rendimento teórico de açúcar recuperável, quando comparado com o do cultivo sem irrigação.

Com o intuito da remoção dos sólidos presentes na vinhaça por meio do processo de coagulação/floculação/sedimentação, Vive e Rizk (2013), utilizaram o coagulante natural tanino, com ensaios realizados em *jar-test* na temperatura aproximada de 25°C, com amostras de 200 mL de vinhaça e a variação da concentração de coagulante. As amostras foram submetidas à mistura rápida por 1 minuto (100rpm), seguida de mistura lenta por 30 minutos (50rpm) e repouso para sedimentação de 24 horas. Os resultados mostraram que o tanino removeu cerca de 37% da DQO da vinhaça.

Morimoto *et al.* (2013), teve como objetivo estudar o tratamento da vinhaça por H₂O₂/UV solar, em pH 5,0, utilizando um reator composto por vidros curvos de borossilicato e mangueiras de silicone, no qual a vinhaça ficou em circulação, mantendo-se exposta à radiação UV solar.

Houve a variação da concentração de H₂O₂ e do tempo de exposição à radiação UV. Cada ensaio teve duração de 180 minutos, nos quais as amostras eram retiradas a cada 30 minutos. Os principais resultados obtidos para remoção de cor, turbidez e DQO foram de 41,72; 51,08 e 36,19%, após 120 e 180 minutos de exposição à UV, respectivamente nas concentrações de 27,02; 16,37 e 5,51g.L⁻¹ de H₂O₂.

Em seus estudos Morimoto e Rizk (2014), utilizaram o POA H₂O₂/UV de fontes naturais para tratamento de vinhaça. Os ensaios consistiram, inicialmente, na

passagem da vinhaça por um reator exposto à radiação UV solar em pH 5,0 em 6 diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, foram escolhidas as 3 melhores concentrações para a realização dos ensaios em pH 3,0 e 7,0.

Os resultados obtidos indicaram que houve oxidação de uma pequena parcela da matéria orgânica presente na vinhaça, diminuindo sensivelmente a sua DQO, entretanto, o tratamento deve ser associado a outros processos para remoção da DQO da vinhaça. As maiores taxas de remoção de DQO foram 21, 36,2 e 16,5% em pH 3,0; 5,0 e 7,0 e ocorreram nas concentrações de 10,96; 5,51 e 10,96 g/L, respectivamente.

Bichara (2014), avaliou duas formas de tratamentos físico-químicos da vinhaça, a precipitação química e a flotação por ar dissolvido (FAD), além de um tratamento biológico através do cultivo de microalgas no efluente do sistema FAD. Avaliou-se, adicionalmente, o potencial nutritivo do sólido separado pela FAD para aplicação como suprimento em alimentação animal. A precipitação química foi estudada variando-se pH (via adição NaOH) e tempo de reação, tendo atingido eficiências de remoção de fósforo, amônia e potássio de $31,3 \pm 3,4\%$, $7,8 \pm 4,1\%$ e $9,7 \pm 0,7\%$, respectivamente na faixa de pH de 8,5 a 9,5. Na FAD apenas o parâmetro dosagem apresentou significância estatística na separação dos sólidos suspensos da vinhaça.

A dosagem e o percentual de recirculação foram avaliados em ensaios de clarificação e de espessamento de lodo de vinhaça. Desses ensaios obteve-se que todas as faixas de dosagens e recirculações geraram eficiências de remoção de sólidos extremamente elevadas, sendo a dosagem de 20 mg/L de polímero e 13% de recirculação adotadas como vantajosas, apresentando remoção de 98,5% da turbidez. O sólido separado na FAD apresentou interessante potencial nutritivo quando comparado bromatologicamente a produtos já utilizados como alimento para bovinos. O cultivo no efluente do sistema FAD não apresentou resultados positivos mesmo na mínima concentração testada (10% v/v de vinhaça) com relação a crescimento de *Chlorella vulgaris* Beijerinck (1890), provavelmente pela vantagem competitiva das bactérias e possível toxicidade da vinhaça em concentrações elevadas.

Audibert (2015), analisou de forma quantitativa, a produção de biogás proveniente da biodigestão anaeróbia da vinhaça em diferentes concentrações de torta de filtro da usina sucroalcooleira, assim como verificou a viabilidade energética

do produto obtido. Para isso, foram coletados 20 litros de vinhaça, 2 kg de torta de filtro e aproximadamente 5 litros de lodo do fundo das lagoas.

As amostras foram inoculadas em 8 reatores UASB, divididos em duplicatas de 4 concentrações da torta de filtro, sendo elas: (1) somente vinhaça (branco), (2) vinhaça e 50g de torta, (3) vinhaça e 70g de torta, (4) vinhaça e 90g de torta, sendo que em todos os reatores foram adicionados 200 mL de lodo para acelerar a reação. O resultado da produção máxima de biogás foi 4,63 litros em 17 dias de operação, resultando no potencial energético equivalente a 214,47 KWh/h e o dimensionamento foi realizado em 4 reatores com capacidade diária de 829 m³ de vinhaça.

Em sua pesquisa Seixas *et al.* (2016), tinham como objetivo desenvolver uma tecnologia eficaz e economicamente viável para o tratamento da vinhaça, antes de sua disposição no solo para fertirrigação e visando reduzir os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado desse efluente, propondo o tratamento da vinhaça por adsorção. Os adsorventes foram preparados a partir do bagaço de cana e sua eficiência avaliados em relação ao tratamento da vinhaça.

O bagaço de cana foi mais eficiente na remoção da turbidez da vinhaça do que nas amostras ativadas com NaOH. A amostra carbonizada em 800°C foi o mais eficiente para remover a turbidez das águas residuais (83%). Durante um processo de adsorção de vinhaça em duas etapas, foi possível obter remoção de cor, turbidez e DQO de aproximadamente 76, 85 e 69%, respectivamente. Após a adsorção os resíduos sólidos gerados no segundo estágio de adsorção podem ser queimados nas caldeiras da própria usina, proporcionando uma energia de 4606 cal g⁻¹.

Dentre as tecnologias mais promissoras para um tratamento de efluentes orgânicos, Frias Ya e Parizi Mps (2018), abordaram o tratamento de vinhaça pelos processos de peroxidação foto-assistida (UV/H₂O₂) e foto-Fenton, em um reator fotoquímico equipado com lâmpada emitindo em 254 nm. Obtiveram 22% de remoção de COT, 25% de remoção de cor e apenas 1,5% de remoção de turbidez., após duas horas de irradiação para o processo foto-fenton.

Santos *et al.* (2018), realizaram o tratamento de vinhaça e torta de filtro com dois reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) (R1 e R2), em série para o tratamento da vinhaça suplementada com a torta de filtro. No R1 e R2 foram obtidas eficiências de remoção de DQO de até 41% para os sistema R1+R2. A produção volumétrica de CH₄ máxima foi de 0,627 Nm³CH₄ (m³d)⁻¹ para as maiores COV, de 22,87 g DQO total (L d)⁻¹, no R1.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas em um sistema, têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis, (RODRIGUES FILHO 2012).

Segundo Adário (2014), confirma que o planejamento fatorial é um método que tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas no design de experimentos em que as variáveis de interesse são avaliadas simultaneamente. Para sua utilização escolhem-se quais serão os fatores (variáveis) e os níveis em que as mesmas serão estudadas. Sendo utilizado em vários experimentos recentes envolvendo POAs com a finalidade de se entender a influência de cada variável no processo e, a partir disso, encontrar as condições mais apropriadas para atingir maiores porcentagens de remoção de poluentes.

Após a realização dos experimentos previamente definidos na matriz de planejamento fatorial e aquisição dos resultados, são realizados tratamentos estatísticos para determinar qual a influência das variáveis estudadas, suas interações no sistema (efeitos) e obtenção do ajuste de um modelo de regressão relacionando a resposta aos níveis dos fatores, (ADÁRIO,2014; MONTGOMERY, 2003).

A avaliação do modelo pode ser feita através de análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. O método divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste.

A análise da variância é utilizada para verificar se os efeitos das interações são de fato significativos. Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento, (RODRIGUES FILHO, 2007).

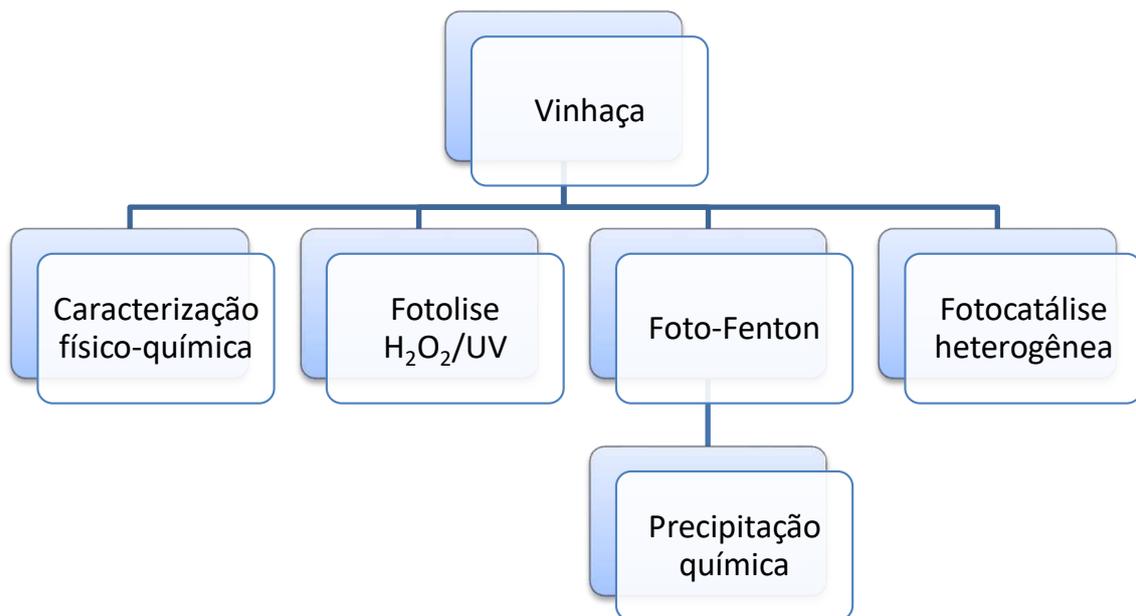
A avaliação da significância estatística para um determinado efeito pode ser realizada via Distribuição de *Student* (Teste "t"). Onde o parâmetro analisado é pensado como o menor nível de significância (α) que levaria à rejeição da hipótese, H_0 , na utilização do Teste de Hipótese, na avaliação de quais fatores ou interações são significativos, (NASCIMENTO, 2017).

O valor P (ou valor de probabilidade) é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira. Enquanto a abordagem tradicional do teste de hipóteses resulta em uma conclusão do tipo “rejeitar/não rejeitar”, os valores P dão o grau de confiança ao rejeitarmos uma hipótese nula. (BARROS NETO *et al.*, 2001; RODRIGUES FILHO, 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental da aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de vinhaça deu-se de acordo com o fluxograma representado na Figura 6:

Figura 6 - Fluxograma das etapas investigativas do trabalho



O sistema experimental foi instalado e monitorado nas dependências físicas do Laboratório da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitário (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, localizado no Bairro do Catolé na cidade de Campina Grande-PB.

4.1 VINHAÇA

A vinhaça utilizada neste estudo foi obtida numa destilaria (Engenho Triunfo) situada na cidade de Areia, Estado da Paraíba– Brasil onde foi armazenada em reservatórios de fibras de vidro e transportada para as dependências da EXTRABES. Em seguida realizou-se a sua caracterização química de acordo com os parâmetros da Tabela 8 para cada coleta realizada.

Tabela 8 - Parâmetros da caracterização química da vinhaça

PARÂMETRO	UNIDADE	MÉTODO	REFERÊNCIAS
pH	-	Potenciométrico	APHA, 2005
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹	Micro Kjeldahl	APHA, 2005
Nitrogênio Total	(mgN.L ⁻¹)	Micro Kjeldahl	APHA, 2005
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Refluxação fechada	APHA, 2005
ST	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA, 2005
STF	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA, 2005
STV	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA, 2005
Cor	uH	Espectofométrico	PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008

Fonte: Própria

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental consiste em uma câmara de madeira com 0,7x0,7x0,40m (Figura 7) possuindo radiação artificial. No interior da câmara foram acopladas três lâmpadas germicidas, do tipo FL T8 de 20 W e cor de 6500 K, que emitem radiação ultravioleta (pico de 254 nm). A vinhaça era colocada em um Becker de 1000 mL, sobre o qual será assentado um agitador magnético e acoplado ao sistema uma bomba a dosadora para a adição do agente oxidante.

Figura 7 - Câmara de madeira utilizada no sistema experimental



Fonte: Autor

Para o sistema experimental foram utilizados 500 mL da amostra de vinhaça, com o volume de reagentes correspondente a cada processo oxidativo avançado, nas condições definidas pelo planejamento experimental.

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro. A aleatorização permite que os efeitos de fatores não controlados, que afetam a variável resposta e que podem estar presentes durante a realização do experimento, sejam balanceados entre todas as medidas.

Os reagentes utilizados nos ensaios de POA foram solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em concentração de 30% (v/v) da marca VETEC, o reagente sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e o TiO_2 (Degussa P25).

4. 3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO mede a quantidade de O_2 equivalente ao conteúdo de Matéria Orgânica (M.O.) que é susceptível à oxidação por um agente oxidante forte. O Agente oxidante forte utilizado é o dicromato de potássio em meio ácido, na presença de catalisador de Sulfato de prata.

A DQO é utilizada para águas residuais, em geral, para avaliar o grau de poluição de mananciais hídricos e de efluentes. Portanto, a DQO é um parâmetro que pode ser utilizado para avaliar o conteúdo de possível oxidação de um corpo de água, permitindo de forma indireta, estabelecer indicativo do grau de contaminação do mesmo. A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão descrita em APHA (2005).

A oxidação foi conduzida durante duas horas no digestor a $T=150^\circ C$. Após o resfriamento da amostra até temperatura ambiente, fez-se a titulação da solução. Todas as amostras foram diluídas e as análises foram realizadas em triplicata. A DQO foi expressa em $mgO_2 L^{-1}$. Ao realizar filtrações nas amostras denominamos de $DQO_{solúvel}$.

4.3.2 Determinação de (NTK)

O nitrogênio orgânico e a amônia podem ser determinados juntos e são referidos como “Nitrogênio de Kjeldahl”, o termo que reflete a técnica usada para suas determinações. Nitrogênio orgânico inclui matéria natural (proteínas, peptídios, ácidos nucleicos, uréia) e numerosos compostos orgânicos sintéticos.

A metodologia padrão descrita em APHA (2005) para a determinação de NTK é baseada na decomposição da matéria orgânica através da digestão da amostra que será realizada em um bloco digestor de Kjeldahl da marca Quimis Modelo 03278281 a aproximadamente 380°C na presença de ácido sulfúrico concentrado, sulfato de cobre e sulfato de potássio, como catalisador, que atua na aceleração da oxidação da matéria orgânica. O nitrogênio presente na solução ácida resultante será determinado pelo método de destilação por arraste de vapor em destilador seguida da titulação com ácido sulfúrico 0,02N.

Para determinação do nitrogênio amoniacal as amostras em seu estado bruto foram colocadas em tubos de destilação e em seguida adicionada solução de NaOH 50% e solução indicadora de fenolftaleína até atingir o pH igual a 9,5. Em seguida foi iniciada a destilação da solução onde a amônia (NH₃) era recolhida em um frasco contendo ácido bórico e solução de indicador misto para determinar o ponto de viragem e em seguida era realizada a titulação com ácido sulfúrico.

4.3.3 Determinação de Sólidos totais e suas frações

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 foram divididos em: sólidos totais, totais fixos e totais voláteis. “Sólidos Totais” é o termo aplicado ao resíduo de material permanecido no recipiente após a evaporação de uma amostra e subsequente secagem em estufa à temperatura de 103 a 105°C, até peso constante. “Sólidos fixos” é o termo aplicado ao resíduo total, suspenso, ou dissolvido dos sólidos, após aquecimento para secagem por um tempo

e temperatura específicas (550°C por uma hora). O peso perdido por ignição (combustão) é chamada de “sólidos voláteis”.

A determinação dos sólidos foi realizada de acordo com metodologia padrão descrita em APHA (2005), de acordo com as seguintes etapas:

4.3.3.1 Determinação de sólidos totais

- 1 - Secar uma cápsula de porcelana, em forno mufla à 550°C, por uma hora, esperar que a cápsula esfrie e colocá-la no dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesá-la em balança analítica;
- 2 - Transferir para a cápsula 50 mL (medida em proveta) de uma porção homogênea da amostra. Lave a proveta com um pouco de água destilada, afim de retirar todo o material que fica aderido a parede da proveta, e despeje esse conteúdo na cápsula;
- 3 - Levar a cápsula ao banho-maria até que a amostra seque;
- 4 - Levar a cápsula à estufa a 103° - 105°C, durante uma hora;
- 5 - Esfriar a cápsula mais resíduo, no dessecador e pesar o conjunto em balança analítica.

4.3.3.2 Determinação de Sólidos totais fixos

Após a pesagem da cápsula, levá-la ao forno mufla à $550 \pm 50^\circ\text{C}$, durante uma hora. Esfriar a cápsula no dessecador e pesá-la.

4.3.3.3 Determinação de sólidos totais voláteis

É a porção de resíduo (matéria orgânica) que se perde na ignição da amostra à $550 \pm 50^\circ\text{C}$.

4.3.4 Determinação de Cor

A cor é uma característica estética e está associada à presença de substâncias dissolvidas, materiais em suspensão. 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 foi utilizada a metodologia Primo *et al.*, (2008), no qual utilizou-se o “número de cor” (Equação 8) para caracterizar a cor e baseia-se na determinação do coeficiente de absorção espectral (*Spectral Absorption Coefficient-SAC*, em cm^{-1}), na faixa do visível, nos comprimentos de onda de 436 nm, 525 nm e 620 nm.

O SAC foi calculado pelo valor da absorbância (*Abs*) de uma célula de espessura “*l*” (cm) usando a Equação 9 (PRIMO *et al.*, 2008). O valor da absorbância foi determinado a partir de um espectrofotômetro UV/Visível.

$$NC = \frac{SAC^2_{436} + SAC^2_{525} + SAC^2_{620}}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (8)$$

$$SAC = \frac{Abs}{l} \quad (9)$$

4. 3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Levando em consideração todos os aspectos apresentados pela literatura a respeito da influência das variáveis envolvidas nos POAs, foram escolhidas a variáveis e as respostas estudadas para cada processo (Tabela 9), determinando o número de experimentos realizados, visando a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento. Para cada processo todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável foram avaliadas e analisada a interdependência entre as mesmas.

Tabela 9 - Processos e variáveis analisadas

Processo	Variáveis	Respostas
H₂O₂/UV	✓ Concentração de H ₂ O ₂	✓ DQO total
	✓ Taxa de Radiação Ultravioleta	✓ NTK
	✓ pH	✓ Sólidos totais
Foto-Fenton	✓ Concentração de H ₂ O ₂ /FeSO ₄	✓ DQO total
	✓ Tempo	✓ DQO solúvel
	✓ Taxa de Radiação Ultravioleta	✓ Cor
	✓ pH	✓ Sólidos totais
Fotocatálise heterogênea	✓ Concentração de TiO ₂	✓ DQO total
	✓ Tempo	✓ Cor
	✓ pH	✓ Sólidos totais

A escolha destes parâmetros para a elaboração do planejamento e desenvolvimento do estudo é justificada pelo levantamento realizado na revisão bibliográfica e juntamente com as possibilidades de desenvolvimento da pesquisa nas dependências da universidade.

As respostas foram expressas em rendimento (taxa de decaimento) na qual foi calculado pela equação (10) e analisados depois da execução do planejamento fatorial, utilizando o software MINITAB, no qual foram gerados os gráficos de pareto, preditos x observados, tabela de efeitos, tabela ANOVA e curvas de contorno.

$$Z_{rendimento} = \frac{(Z_{inicial} - Z_{final})}{Z_{inicial}} \quad (10)$$

Onde Z representa os valores de DOQ, NTK e ST, Cor

4.4 PROCESSO H₂O₂/UV

Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar três variáveis desse processo oxidativo avançado: pH, concentração H₂O₂ e taxa de radiação. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um

planejamento 2³ com pontos centrais (PC) em triplicata. Pode-se observar na Tabela 10 os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis. Estes valores foram estimados de acordo com testes preliminares.

Tabela 10 - Níveis reais e codificados das variáveis para o processo H₂O₂/UV

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	2	3,5	5
H ₂ O ₂	3gL ⁻¹	5gL ⁻¹	7gL ⁻¹
UV	20W	40W	60W

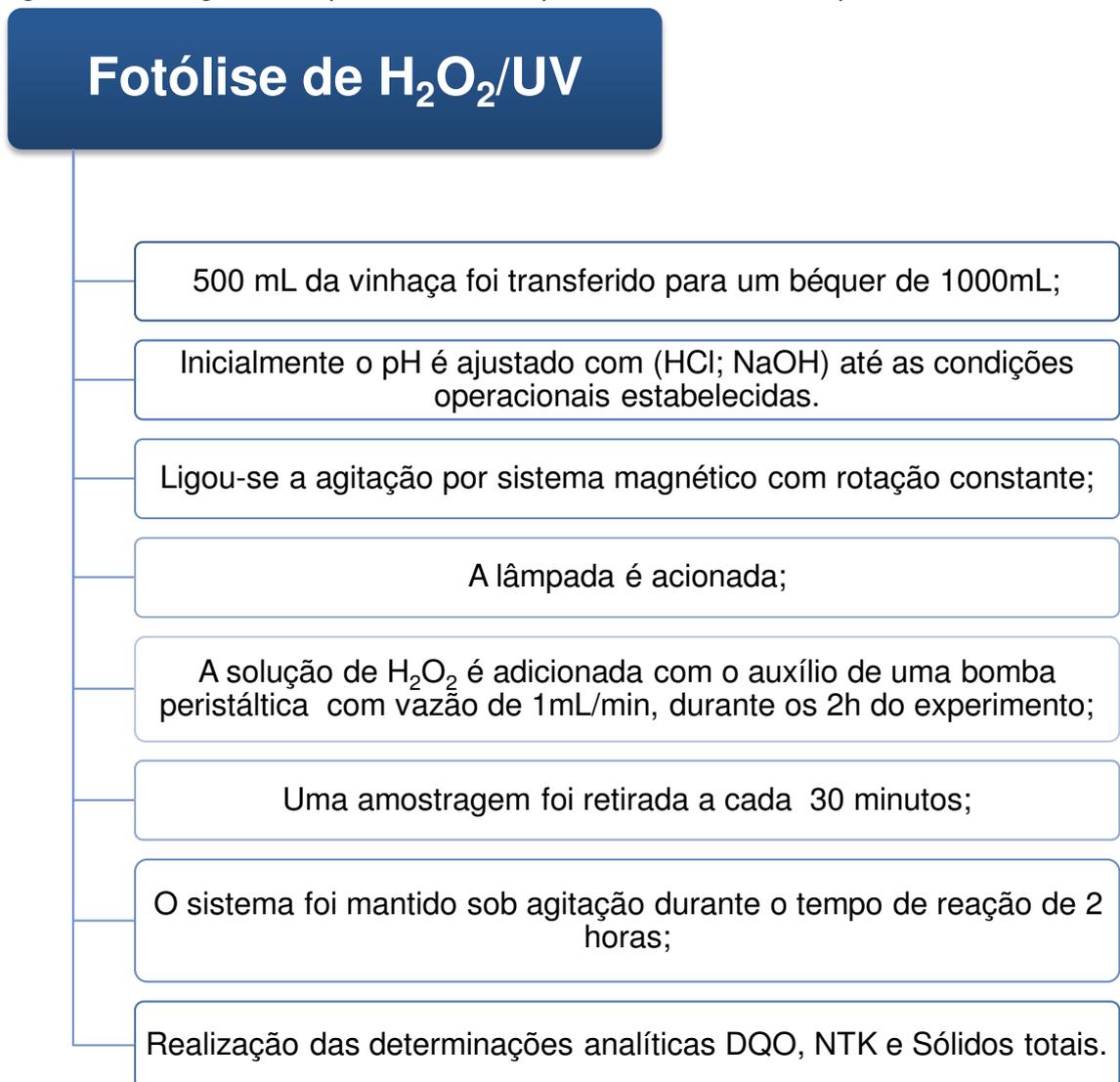
Na Tabela 11 pode-se visualizar as condições (níveis codificados) em que os ensaios foram realizados.

Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV

Ensaio	pH	H ₂ O ₂	UV
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (PC)	0	0	0
10 (PC)	0	0	0
11(PC)	0	0	0

Para o sistema do processo H₂O₂/UV, os testes de cada ensaio conforme o planejamento foram realizados em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na Figura 8. Foi realizado um acompanhamento do processo de tratamento mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos regulares e feita a caracterização da vinhaça para propor o modelo cinético de degradação de DQO, NTK e sólidos totais.

Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H_2O_2/UV



Após a realização do procedimento experimental do processo fotolítico realizou-se as análises dos seguintes efeitos: taxa de radiação, pH, concentração de peróxido de hidrogênio e suas interações para o processo de fotólise, utilizando ferramentas estatísticas como teste F ($\alpha=5\%$), análise de variância e o coeficiente de determinação (R^2).

Posteriormente a realização desta etapa, foram escolhidos os níveis dos efeitos que apresentaram maior significância nas respostas escolhidas e proposto um modelo cinético para a degradação de matéria orgânica pelo monitoramento da DQO.

4.5 PROCESSO FOTO-FENTON

Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar quatro variáveis desse processo oxidativo avançado: influência do pH, concentração de peróxido de hidrogênio/ferro, tempo e taxa de radiação. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2^4 com pontos centrais em triplicata de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12 - Níveis reais e codificados das variáveis para o processo Foto-Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Tempo	2h	2,5h	3h
H ₂ O ₂ /Ferro	6	12	18
pH	2	3	4
UV	20W	40W	60W

As concentrações entre o peróxido de hidrogênio e ferro aplicadas no processo foram em termos molares. A faixa de concentração de solução de H₂O₂ foi determinada realizando testes preliminares e estabelecendo a razão molar com o ferro conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Razão molar H₂O₂/Ferro avaliadas no processo Foto-Fenton

Relação H₂O₂/Ferro	Concentração de H₂O₂ (mol/L)	Concentração de ferro (mol/L)
6	0,5	0,083
12	0,5	0,041
18	0,5	0,027

Na Tabela 14 pode-se visualizar as condições (níveis codificados) em que os ensaios foram realizados.

Tabela 14 - Matriz do planejamento experimental para o processo foto-fenton

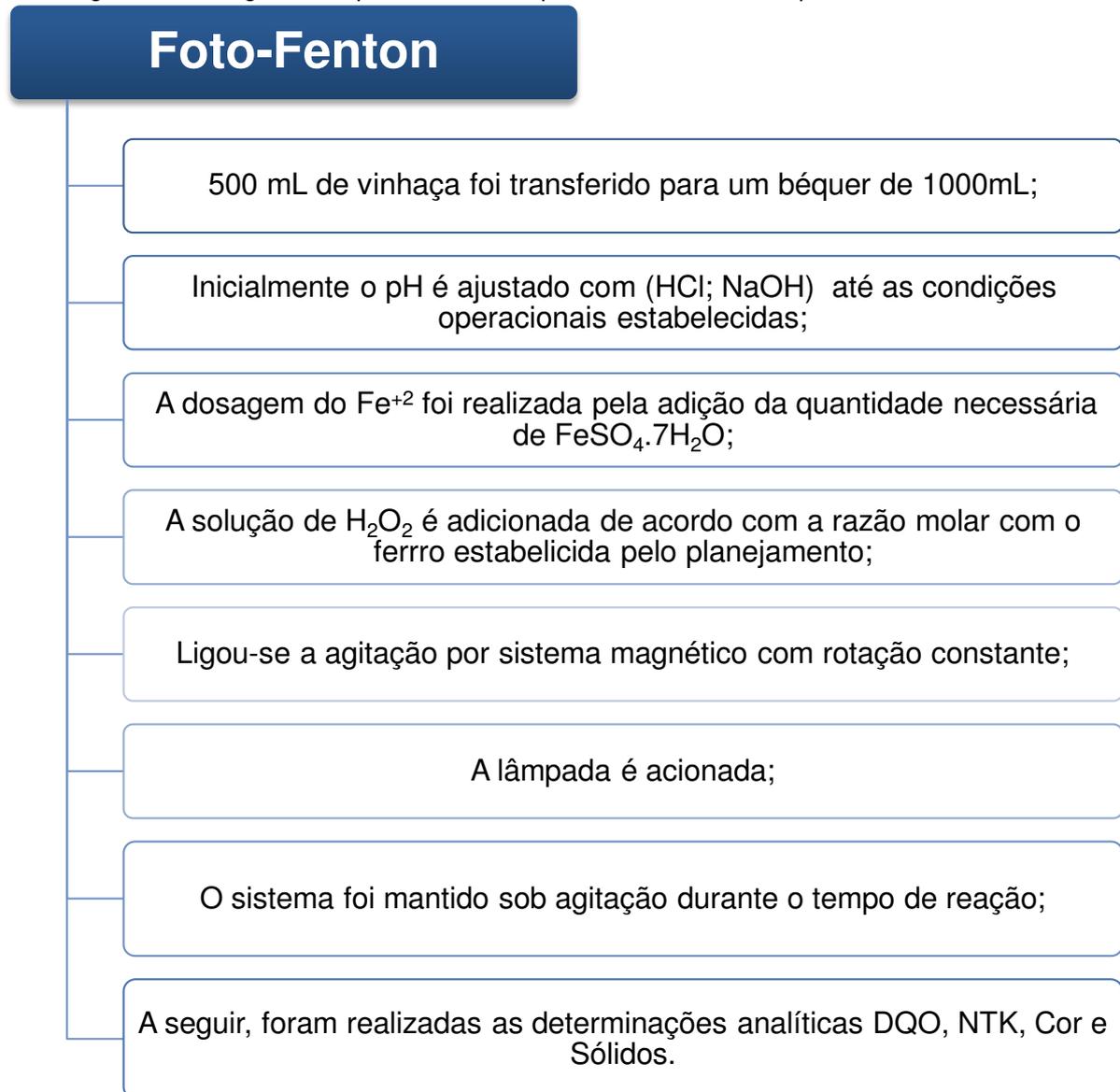
Ensaio	pH	H₂O₂/Ferro	Tempo	UV
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17 (PC)	0	0	0	0
18 (PC)	0	0	0	0
19 (PC)	0	0	0	0

Para o sistema do processo Foton-fenton, os testes foram realizados em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na Figura 9. Os valores dos parâmetros operacionais pH, razão da concentração de ferro e peróxido de hidrogênio, tempo e UV foram definidos pelo planejamento experimental.

A adição do H₂O₂ foi de forma escalonada de 30 em 30 minutos no decorrer do tempo de reação estimado pelo planejamento experimental, na tentativa de melhorar o uso do H₂O₂ de forma mais eficiente na reação (SILVA, 2009), e para minimizar o problema da formação de espuma, (MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

A massa de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) foi adicionada na vinhaça no início do processo.

Figura 9 - Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo Foton-Fenton.



Após a realização do procedimento experimental do processo foto-Fenton realizou-se as análises dos seguintes efeitos: pH, concentração de ferro e peróxido de hidrogênio, tempo, taxa de radiação e suas interações para o processo, utilizando ferramentas estatísticas como teste F ($\alpha=5\%$), análise de variância, R^2 .

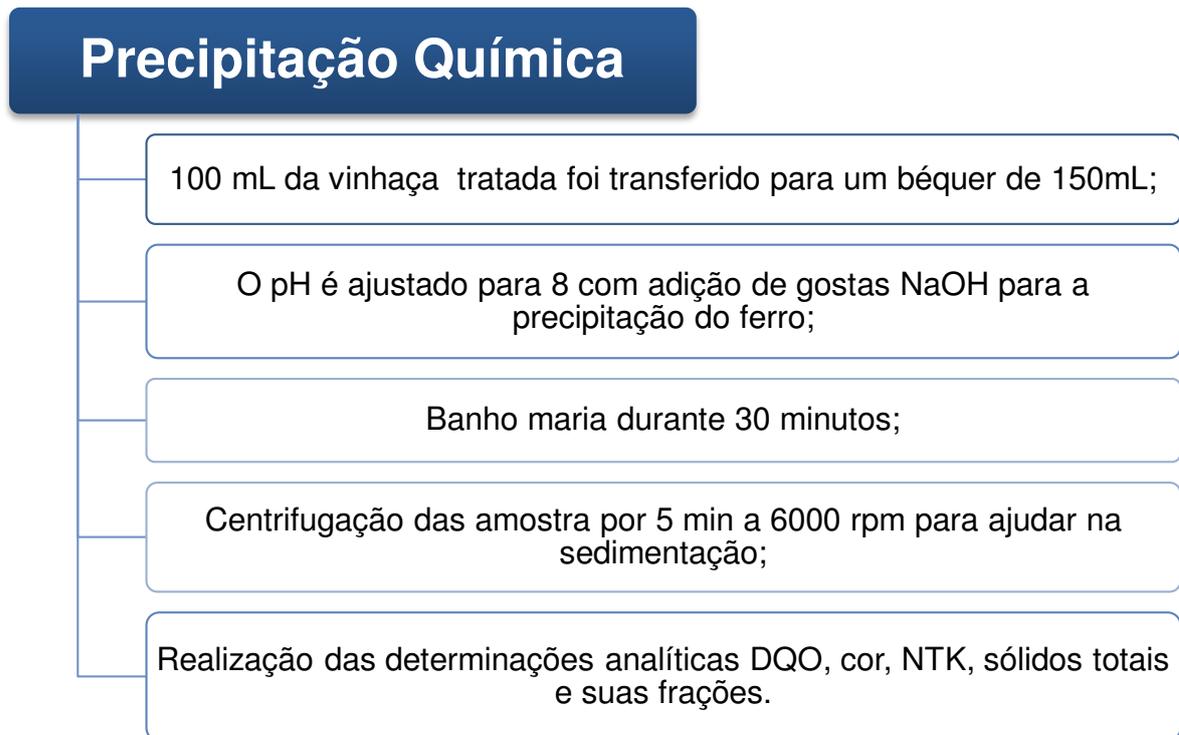
Posteriormente FOI realizado um pós tratamento físico-químico para obtenção de um melhor resultado dos parâmetros estudados.

4.5.1 Pós tratamento (Precipitação química/centrifugação)

A precipitação química foi realizada de acordo com as etapas observadas na Figura 10, consistiu no aumento do pH através de progressiva adição de solução 6N de hidróxido de sódio (NaOH) ajustando o pH para 8, com a finalidade de inibir a reação através da precipitação do ferro remanescente do foto-Fenton e alguns metais pesados que precipitam e podem ser removidos da solução.

Em sequência, realizou-se a eliminação do H₂O₂ residual, a partir do procedimento de aquecimento a 50 °C, por 30 minutos, em banho-maria (LUCENA, 2016; GHANBARZADEH LAK *et al.*, 2012). As amostras foram centrifugadas por 10 min a 6.000 rpm, para reduzir a interferência das partículas em suspensão nas análises da DQO e cor.

Figura 10 - Fluxograma da precipitação química da vinhaça pré-tratada.



4.6 Fotocatálise heterogênea

Foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar três variáveis desse processo oxidativo avançado: pH, concentração TiO_2 e tempo. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2^3 com pontos centrais (PC) em triplicata. Pode-se observar na tabela 15 os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis. Estes valores foram estimados de acordo com testes preliminares.

Tabela 15 - Níveis reais e codificados das variáveis no para o processo TiO_2/UV

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	2	3,5	5
TiO_2	0,1%	0,3%	0,5%
Tempo	2h	2,5h	3h

Na Tabela 16 pode-se visualizar as condições (níveis codificados) em que os ensaios foram realizados.

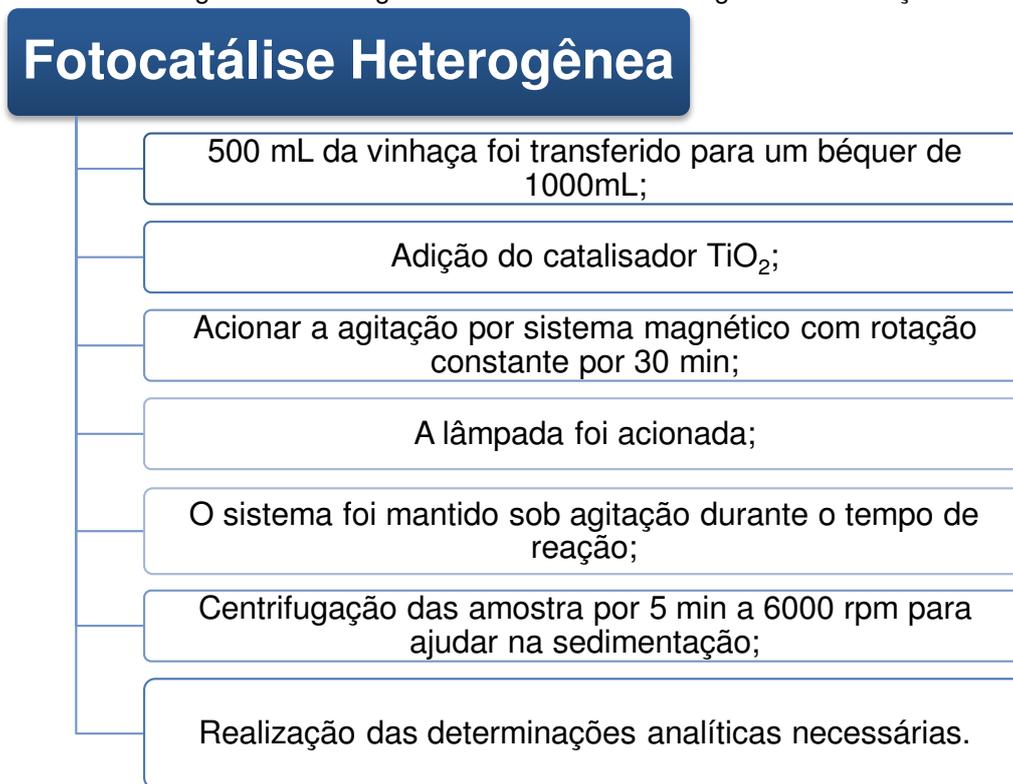
Tabela 16 - Matriz do planejamento experimental para o processo TiO_2/UV

Ensaio	pH	H_2O_2	TEMPO
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (PC)	0	0	0
10 (PC)	0	0	0
11(PC)	0	0	0

Para o sistema do processo TiO_2/UV , os testes de cada ensaio foram realizados conforme o planejamento em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na figura 11. Foi realizado um acompanhamento do processo de tratamento mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos

regulares e feita a caracterização da vinhaça para propor o modelo cinético de degradação de DQO, cor e sólidos totais.

Figura 11 - Fluxograma da fotocatalise heterogênea da vinhaça.



Após a realização do procedimento experimental do processo realizou-se as análises dos seguintes efeitos: pH, concentração de TiO₂ e tempo e suas interações para o processo, utilizando ferramentas estatísticas como teste F ($\alpha=5\%$), análise de variância, R².

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARATERIZAÇÃO DA VINHAÇA

Foram realizadas 03 coletas nos meses de março agosto e dezembro de 2017 e no mês de agosto de 2018, época em que a indústria está em pleno processo de produção. Foi realizada a caracterização físico-química do efluente *in natura* em estudo e os valores para os parâmetros obtidos estão expressos na Tabela 17.

Tabela 17 - Caracterização físico-química da vinhaça.

Parâmetros	Vinhaça In Natura		
	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
NTK (mgN.L⁻¹)	207,573	15,32	18,30
Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	0,70	0,50	0,45
DQO (mgO₂.L⁻¹)	62.586,21	52.570,28	49.398,63
Sólidos Totais (mg.L⁻¹)	27.600	37.853	25.760
Sólidos Totais Voláteis (mg.L⁻¹)¹	23.680	29.565	21.936
Sólidos Totais Fixo (mg.L⁻¹)	3.920	8.288	3.824
Sulfato (mg SO₂/L)	864,49	928,36	1023,26
Condutância (us)	4,3	4,4	4,3
TDS (g.L⁻¹)	2,02	2,02	2,02
Sal % (NaCl)	8,1	8,4	8,0
Potencial Redox (mV)	135	135	135
pH	3,70	3,76	3,86
Cor (UH)	19.865	16.500	17.702

Fonte: Própria

A composição quantitativa da vinhaça pode variar em função do tempo, índice de maturação, tipo de solo e da matéria prima utilizada para produção de etanol, além de fatores como a natureza do mosto fermentado, o sistema de fermentação, o tipo de levedura utilizada, o tipo de tratamento das leveduras, os aditivos utilizados na fermentação, os aparelhos utilizados na destilação, a qualidade da água usada, bem como, os componentes utilizados para desinfecção e, até mesmo, diariamente, dependendo da qualidade da matéria prima utilizada no processamento (LIMA, 2013;

ARAUJO; OLIVEIRA, 2016; SOUZA, 2018). Na Figura 12 está ilustrada uma amostra da vinhaça *in natura* estudada nesta pesquisa.

Figura 12 - Vinhaça in natura



Fonte: própria

De acordo com Seixas et al. (2016), a coloração marrom escura apresentada pela vinhaça é atribuída, principalmente, a um pigmento castanho escuro, denominado melanoidina, bem como pela presença de compostos fenólicos, açúcares e melanina.

Observando a Tabela 17 notam-se as variações nas características das amostras coletadas em épocas diferentes, que segundo Sapla (2012), esta variação pode ser devida a constituição das diferentes culturas de cana-de-açúcar, que são resultados de vários fatores como tempo de colheita, variedade cultivada, tipo de solo local, condições climáticas, tecnologias de processamento da cana, e outros.

De acordo com a caracterização da vinhaça de cada coleta é possível perceber diferenças significativas entre os valores de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK), isto provavelmente foi ocasionado pela diferença de aplicação de fertilizantes à base de nitrogênio na lavoura de cana-de-açúcar, (ROCHA, 2012).

Avaliando os resultados dos parâmetros físico-químicos do efluente mostrados na Tabela 17 verifica-se que a vinhaça como pode ser considerada uma água residuária de grande potencial poluidor, que de acordo com Lima (2013), em virtude dos elevados valores obtidos para a DQO, material orgânico, além de pH ácido esta água residuária pode ser considerada uma suspensão de sólidos orgânicos e

minerais, contendo os componentes do vinho não arrastados na etapa de destilação, além de quantidades residuais de açúcar, álcool e compostos voláteis mais pesados.

Conforme Lyra (2003), os resultados de DQO da vinhaça superior a um valor de 21000 mgL⁻¹, inviabiliza o uso em fertirrigação, pois altos valores prejudicam o crescimento das plantas, especialmente em solos pobres. A DQO pode reduzir os níveis de oxigênio, afetando assim a sobrevivência dos organismos presentes no solo devido também ao pH baixo.

Podemos observar que são necessárias análises da vinhaça antes de sua dispersão nos canais, porque os valores DQO podem variar consideravelmente, minimizando os eventuais riscos de acidentes ao meio ambiente durante manuseio desse resíduo, pois nos laboratórios das próprias indústrias não é uma prática comum à caracterização da vinhaça, a não ser quanto ao teor alcoólico, ou seja, uma não preocupação com a contaminação dos solos, (LIMA,2013).

O pH das amostras apresentaram valores próximos, mesmo sendo coletadas em períodos diferentes. De acordo com Seixas (2016), a acidez do efluente se deve principalmente à presença do ácido sulfúrico que é adicionado ao mosto durante a etapa de fermentação, além da presença de matéria orgânica que se encontra basicamente sob a forma de ácidos orgânicos. Segundo Espanã-Gamboa *et al.* (2010), os ácidos orgânicos presentes na vinhaça são encontrados basicamente sob a forma de oxalato, lactato, acetato e malato.

Um dos principais problemas em relação à vinhaça é sua intensa coloração marrom escura, a amostra de efluente analisada apresentou elevado valor de coloração (Figura12). Segundo Espanã-Gamboa *et al.* (2010), esta coloração se deve principalmente à presença de compostos fenólicos, tais como: melanoidinas, ácido tânico e ácido húmico. Estes compostos são provenientes da reação de Maillard que ocorre entre açúcares (carboidratos) e grupamentos amino de proteínas, caramelos de açúcar superaquecidos e furfural oriundo de hidrólise ácida.

Tais compostos são altamente recalcitrantes e prejudicam os tratamentos biológicos aplicados à vinhaça. Neste sentido, os processos de tratamento aos quais a vinhaça é submetida visam principalmente a remoção de cor do efluente, (SEIXAS *et al.*, 2016).

5.2 PROCESSO H₂O₂/UV

5.2.1 Análise estatística

Os resultados obtidos da aplicação do planejamento fatorial no sistema tiveram como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método. Foram estudadas 3 fatores em 2 níveis, mais um ponto central em triplicata, as variáveis foram: concentração de peróxido, pH e taxa de radiação.

Na Tabela 18 observamos o planejamento estatístico na matriz real do planejamento experimental juntamente com as respostas: DQO, NTK e Sólidos totais (ST).

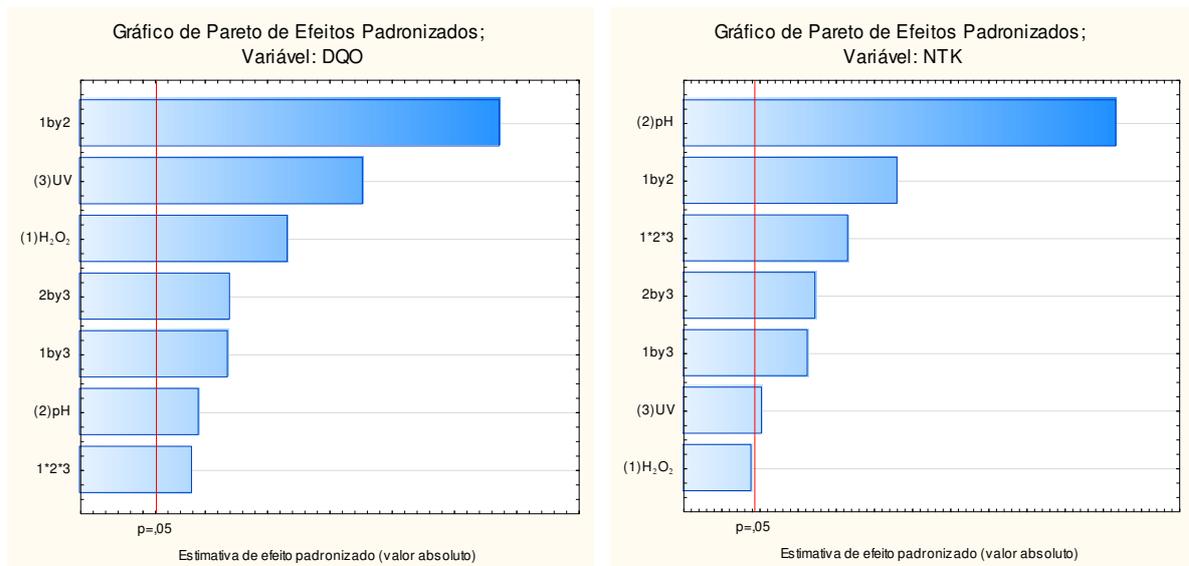
Os valores das respostas estão expressos em forma de rendimento (taxa de remoção).

Tabela 18 - Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV

Ensaio	H ₂ O ₂	pH	UV	Resposta (DQO)	Resposta (NTK)	Resposta (ST)
1	3	2,0	20	0,15799	0,7377	0,1596
2	7	2,0	20	0,26481	0,7585	0,2039
3	3	5,0	20	0,28943	0,6882	0,0626
4	7	5,0	20	0,21739	0,6896	0,0870
5	3	2,0	60	0,20830	0,7564	0,1636
6	7	2,0	60	0,39396	0,7931	0,2608
7	3	5,0	60	0,31765	0,7198	0,1260
8	7	5,0	60	0,26639	0,6370	0,1411
9	5	3,5	40	0,22650	0,7380	0,1674
10	5	3,5	40	0,22705	0,7341	0,1608
11	5	3,5	40	0,22894	0,7346	0,1631

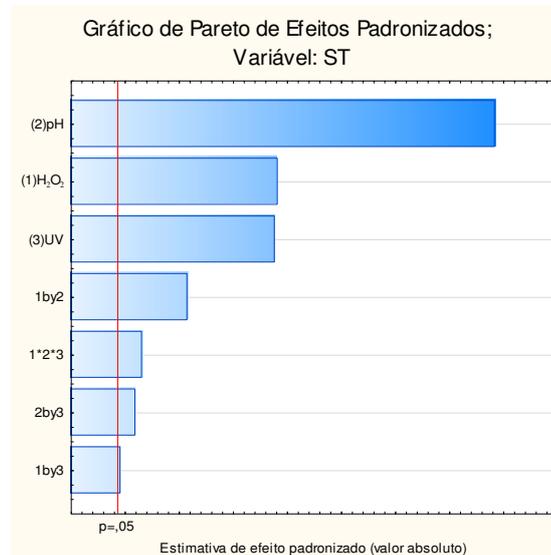
A Figura 13, apresenta o diagrama de pareto no qual pode-se observar quais efeitos são estatisticamente significativos, com 95% de confiança. O eixo Y representam-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões.

Figura 13 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e NTK (b) e ST (c) com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2/UV



(a)

(b)

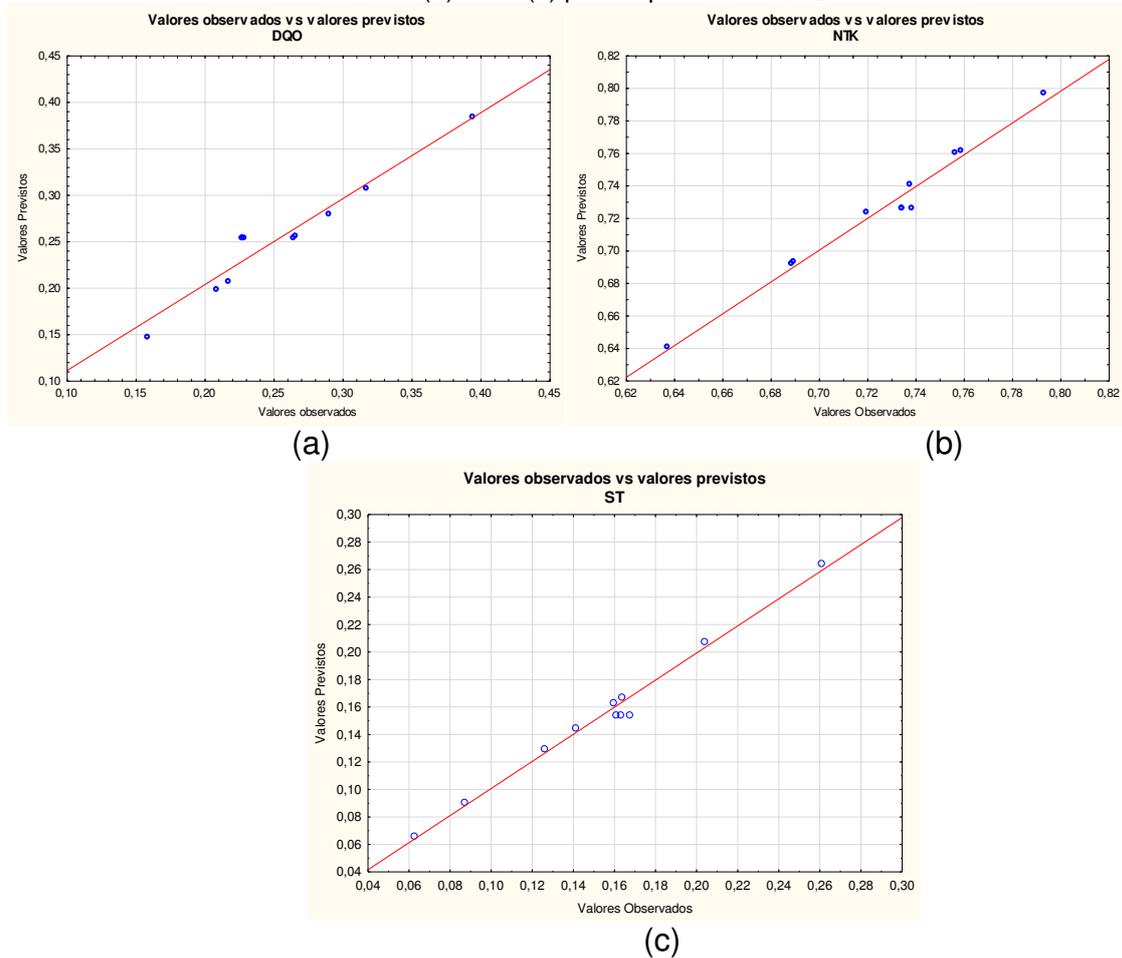


(c)

Todos os valores que aparecem no gráfico que se situam à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes. Observando a Figura 13 constata-se que todos os efeitos que ultrapassam a linha vermelha são significantes, desse modo pode-se visualizar que, somente o efeito peróxido de hidrogênio não é significativo para remoção de NTK sob o ponto de vista estatístico, porém do ponto de vista fenomenológico o peróxido de hidrogênio tem grande importância justamente pelo fato de ser a fonte de geração do radical hidroxila na qual contribui para a redução de matéria orgânica.

De acordo com os gráficos de dispersão entre valores preditos e observados (Figura 14), houve uma excelente concordância entre os valores observados e esperados, confirmando o modelo como linear e constatando que os resíduos do modelo seguem distribuição normal visto que os pontos se aproximam da reta.

Figura 14 - Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a), NTK (b) e ST (c) para o processo H_2O_2/UV



Nas Tabelas 19, 20 e 21 constam os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no processo e suas respectivas interações. Para saber qual fator ou efeito é significativo é necessário avaliar o valor do p-valor, comparando-o ao nível de significância. Normalmente considera-se o nível de significância $\alpha = 0,05$, quando o p-valor for menor que o nível de significância então, pode-se dizer também que o fator é significativo, portanto verificamos que todos os efeitos são significativos.

Tabela 19 - Efeitos estimados e coeficientes para decaimento da DQO para o processo H₂O₂/UV

Termos	Efeitos	Coefficientes	P
Constante		0,254401	0,000002
H₂O₂	0,042298	0,021149	0,000457
pH	0,016450	0,008225	0,003011
UV	0,064169	0,032085	0,000199
H₂O₂*pH	-0,103945	-0,051972	0,000076
H₂O₂*UV	0,024908	0,012454	0,001317
pH* UV	-0,025560	-0,012780	0,001251
H₂O₂*UV*pH	-0,014515	-0,007257	0,003863

Tabela 20 - Efeitos estimados e coeficientes para remoção de NTK do processo H₂O₂/UV

Termos	Efeitos	Coefficientes	P
Constante		0,72254	0,000001
H₂O₂	-0,00597	-0,00299	0,057798
pH	-0,07782	-0,03897	0,000372
UV	0,00806	0,00403	0,033000
H₂O₂*pH	-0,03472	-0,01736	0,001865
H₂O₂*UV	-0,01706	0,00853	0,007660
pH* UV	-0,01856	-0,00928	0,006484
H₂O₂*UV*pH	-0,02500	-0,01250	0,003587

Tabela 21 - Efeitos estimados e coeficientes para remoção de ST do processo H₂O₂/UV

Termos	Efeitos	Coefficientes	P
Constante		0,154169	0,000043
H₂O₂	0,045261	0,022630	0,002723
pH	-0,092794	-0,046397	0,000650
UV	0,044629	0,022314	0,002800
H₂O₂.pH	-0,025511	-0,012755	0,008497
H₂O₂.UV	0,010866	0,005433	0,044307
pH.UV	0,014148	0,007074	0,026861
H₂O₂.UV.pH	-0,015572	-0,007786	0,022327

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. Observando as Tabelas 19, 20 e 21 verificamos que do ponto de vista estatístico o

efeito da interação H₂O₂.pH apresentou maior influência para remoção de DQO e o efeito pH para remoção de NTK e ST do ponto de vista estatístico.

O H₂O₂ exerce influência significativa na eficiência do processo para a remoção de DQO e ST da vinhaça, apresentando efeito positivo assim como a taxa de radiação. Considerando as interações entre o H₂O₂.UV apresentam significância indicando sua importância para a eficiência do processo, obtendo-se assim, reduções significativas dos parâmetros DQO e ST.

Realizando a análise de variância (ANOVA) conforme a Tabela 22, verificamos a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando o teste F.

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros DQO, NTK e ST para o processo H₂O₂/UV

Parâmetro	Fonte de Variação	SQ	G L	MQ	F cal.	F tab.	Fc/Ftab
DQO	Regressão	0,039620742	7	0,0056601	56,29	8,89	6,33
	Resíduos	0,000301642	3	0,0001005	--	--	--
	Total	0,039922	10	--	--	--	--
	R ²	0,9999	--	--	--	--	--
NTK	Regressão	0,0172433	7	0,002463	19,46	8,89	2,19
	Resíduos	0,0003797	3	0,000127	--	--	--
	Total	0,0176230	10	--	--	--	--
	R ²	0,9995	--	--	--	--	--
ST	Regressão	0,0277249	7	0,003961	29,52	8,89	3,32
	Resíduos	0,000402517	3	0,000134	--	--	--
	Total	0,028127	10	--	--	--	--
	R ²	0,9992	--	--	--	--	--

Como se pode observar na Tabela 22 os modelos apresentaram regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), evidenciando que o modelo explicou 99,99%, 99,95% e 99,92% da variação dos dados experimentais para redução de DQO, NTK e ST respectivamente. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi 6 vezes maior que o F_{tabelado} , para redução de DQO, 2 vezes maior para redução de NTK e 3 vezes maior para redução de ST indicando que todos os modelos são significativos.

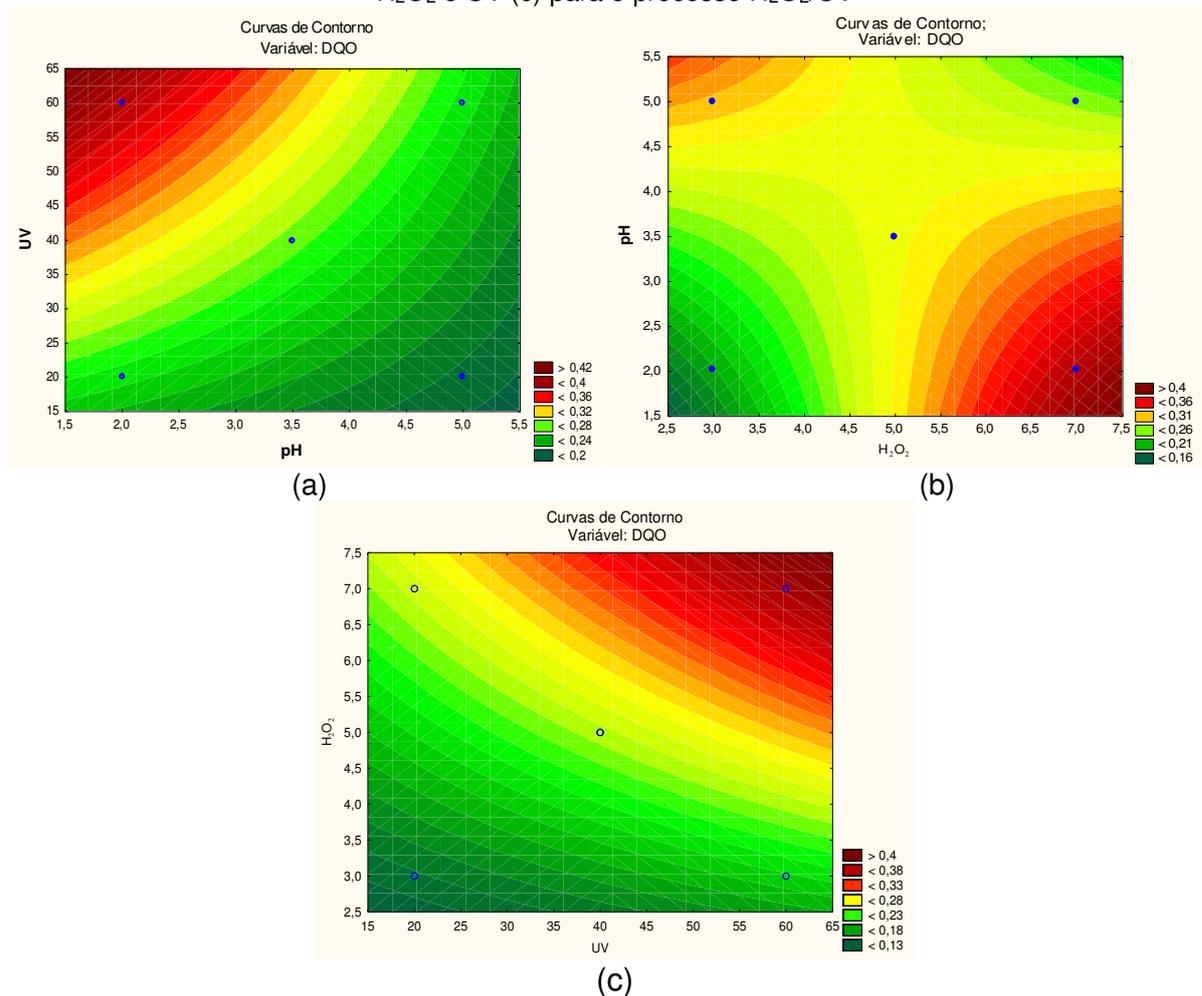
Com base nos resultados obtidos foi possível determinar um modelo matemático linear para a remoção de DQO, NTK e ST respectivamente mostrados pelas equações 11, 12 e 13:

$$DQO = 0,254401 + 0,021149H_2O_2 + 0,008225 \cdot pH + 0,03225 \cdot UV - 0,051972 \cdot H_2O_2 \cdot pH + 0,012454 \cdot H_2O_2 \cdot UV - 0,012780 \cdot pH \cdot UV - 0,00726 \cdot H_2O_2 \cdot pH \cdot UV \quad (11)$$

$$NTK = 0,72254 - 0,00299 \cdot H_2O_2 - 0,03897 \cdot pH + 0,00403 \cdot UV - 0,01736 \cdot H_2O_2 \cdot pH + 0,00853 \cdot H_2O_2 \cdot UV - 0,00928 \cdot pH \cdot UV - 0,01250 \cdot H_2O_2 \cdot pH \cdot UV \quad (12)$$

$$ST = 0,154169 + 0,022630 \cdot H_2O_2 - 0,46397 \cdot pH + 0,22314 \cdot UV - 0,012755 \cdot H_2O_2 \cdot pH + 0,05433 \cdot H_2O_2 \cdot UV + 0,007074 \cdot pH \cdot UV - 0,007786 \cdot H_2O_2 \cdot pH \cdot UV \quad (13)$$

Figura 15 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e H₂O₂ (a); UV e pH (b); H₂O₂ e UV (c) para o processo H₂O₂/UV



Observando a Figura 15(a) de curvas de contorno, nota-se que para uma maior remoção de DQO em função de pH e H_2O_2 será na menor faixa de pH e maior concentração de H_2O_2 ; na Figura 15(b) verificou-se que quanto maior a incidência de radiação e menor o nível de pH, ocorre melhor desempenho de diminuição da resposta; na Figura 15(c) pode-se observar que ocorre melhor remoção de DQO em seus níveis mais elevados de concentração de H_2O_2 e incidência de radiação e tempo de reação.

Figura 16 - Curvas de Contorno para remoção de NTK em função de pH e H_2O_2 (a); UV e pH (b); H_2O_2 e UV (c) para o processo H_2O_2 /UV

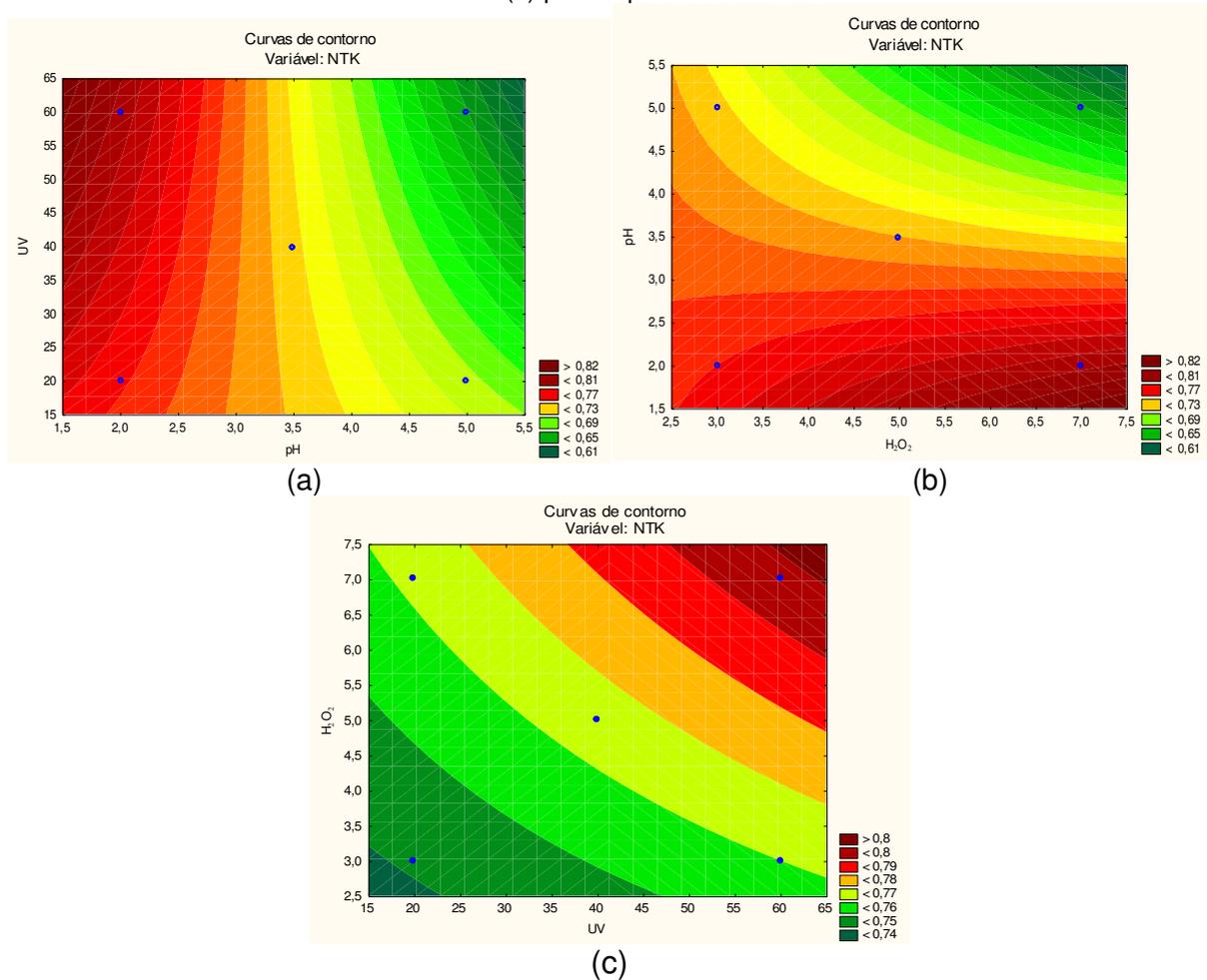
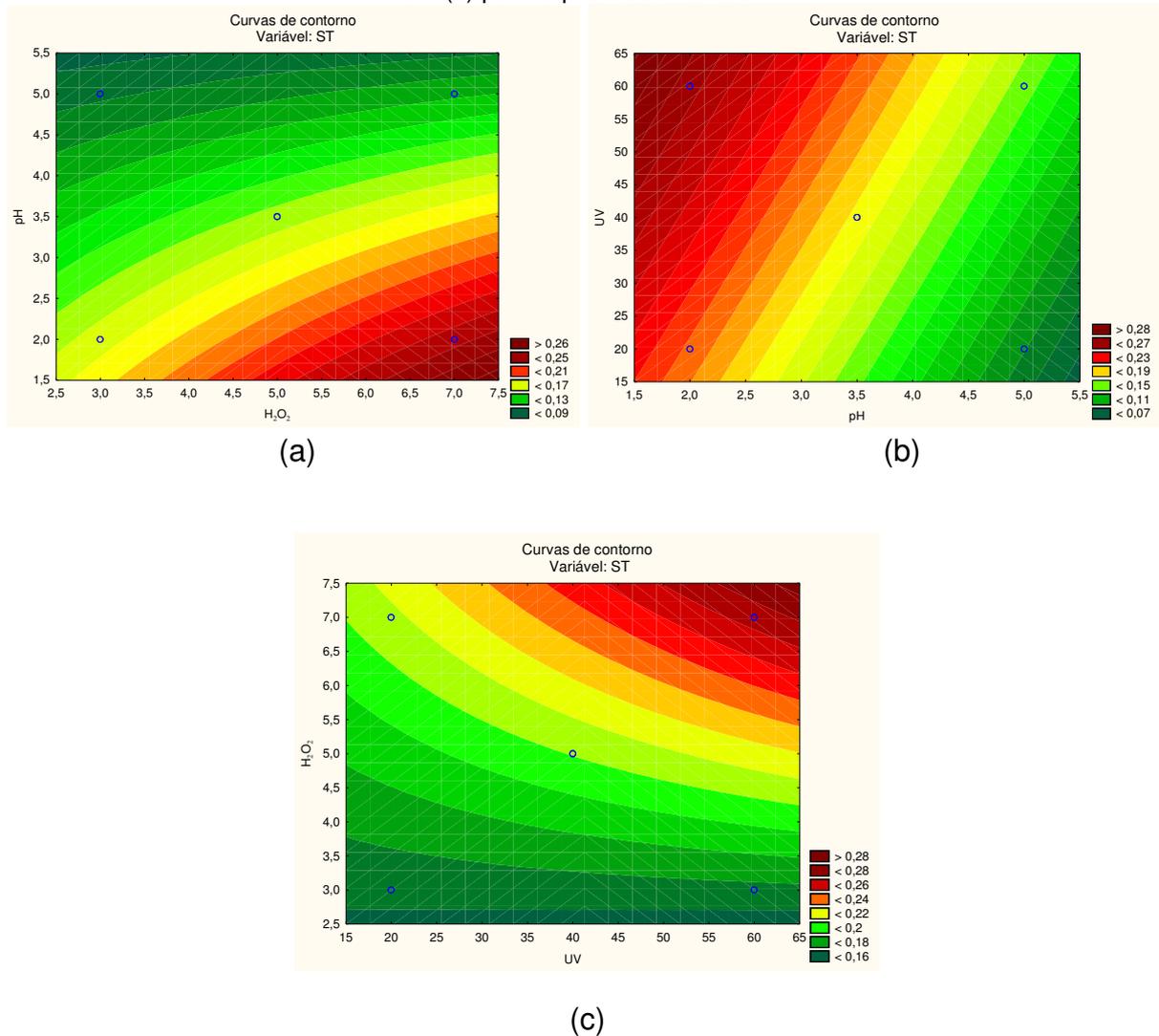


Figura 17: Curvas de Contorno para remoção de ST em função de pH e H₂O₂ (a); UV e pH (b); H₂O₂ e UV (c) para o processo H₂O₂/UV



Analisando de curvas de contorno das Figuras 16 e 17 nota-se que as zonas de cor vermelho e vinho indicam a região de melhor condições dos fatores relativo à eficiência de remoção de NTK e ST. Para cada umas das relações vistas nos gráficos (a), (b) e (c) constata-se que em todos os gráficos, os maiores níveis dos efeitos H₂O₂ e UV e menor nível de pH geram os melhores desempenhos de diminuição da resposta.

5.2.2 Análise dos parâmetros físico-químicos

Analisando os resultados da DQO em função do tempo, foi proposto um modelo cinético de primeira ordem: $\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = kt$. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela Tabela 23.

Onde: C_{A_0} e C_A , são respectivamente DQO_{Inicial} e DQO_{final}

Tabela 23 - Coeficientes de regressão para o processo H₂O₂/UV

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²	% remoção de DQO
1	0,0065	0,9258	15,80%
2	0,0067	0,9367	26,48%
3	0,0077	0,9326	28,94%
4	0,0108	0,9441	21,74%
5	0,0059	0,9512	20,83%
6	0,0070	0,9967	39,40%
7	0,0067	0,9252	31,76%
8	0,0098	0,9870	26,64%
9	0,0077	0,9732	22,65%
10	0,0076	0,9808	22,70%
11	0,0075	0,9731	22,89%

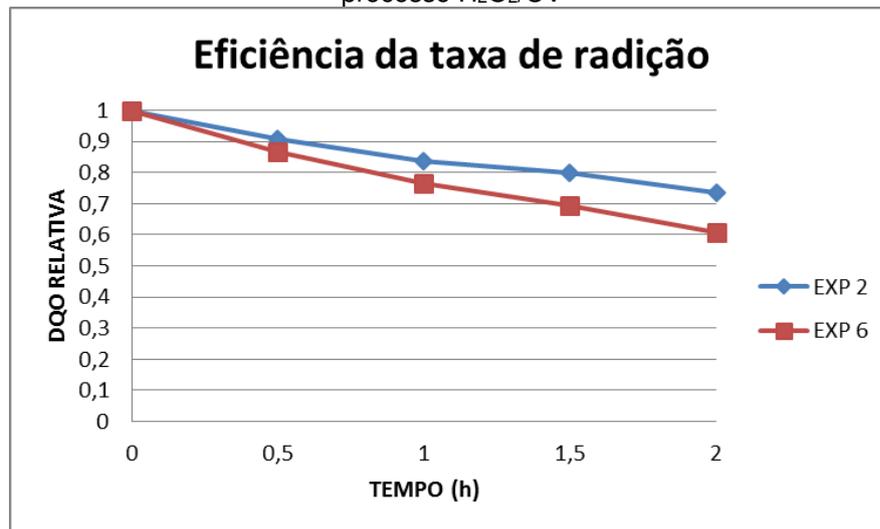
Observando a tabela 23 constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,9252 verifica-se que no mínimo 92,52% da variável dependente consegue ser explicada pelos valores observados. O experimento 6 apresentou melhor ajuste aos dados explicando 99,67% da variação com 39,40% de remoção da DQO.

Analisando as constantes de velocidade que constam na Tabela 23 observamos ver que a melhor velocidade de remoção ocorreu no experimento 4 com $K=0,0108 \text{ min}^{-1}$ e apresentou 21,74% de remoção da DQO portanto mesmo com uma maior velocidade não apresentou a melhor eficiência de redução de matéria orgânica.

Fixando os valores das concentrações de H₂O₂ e o pH do meio podem-se analisar os resultados da interação da radiação ao longo do tempo. Observando a

Figura 18 verifica-se que ocorreu um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica com o passar do tempo e com o aumento da radiação ultravioleta, portanto com o aumento da taxa de incidência de radiação UV de 20 W para 60 W para os experimentos 2 e 6 no processo de radiação ultravioleta melhorou o desempenho do sistema quanto à remoção de matéria orgânica da vinhaça.

Figura 18: Gráfico da taxa de remoção de DQO para os ensaios com 7g/L de H₂O₂ e pH 2 para o processo H₂O₂/UV



Para o cálculo da DQO relativa foi utilizada a Equação (14):

$$DQO \text{ relativa} = \frac{DQO \text{ final}}{DQO \text{ inicial}} \quad (14)$$

Desta forma, encontra-se uma eficiência de remoção de matéria orgânica para o experimento 2 e 6 respectivamente de 26,48 % para 39,40%, valores estes considerado interessantes devido à complexidade de tratamento da matéria orgânica presente na vinhaça.

Analisando os sólidos e sua frações, Nogueira (2014), descreve que caracterizados físico-quimicamente os sólidos são classificados em voláteis e fixos, sendo que a soma de ambos determina os sólidos totais. A grande maioria dos sólidos voláteis é material orgânico (biodegradável e não biodegradável) e a grande maioria dos sólidos fixos é de natureza mineral. Segundo Lima (2013), pela composição dos sólidos, verifica-se que a vinhaça proveniente do processamento de cana-de-açúcar

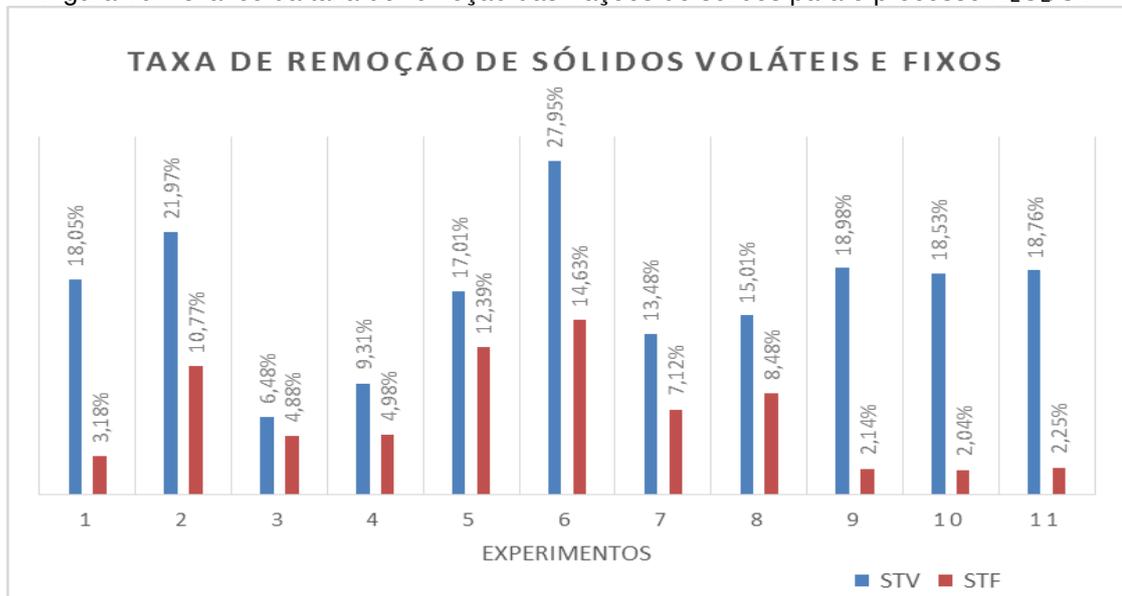
é um resíduo orgânico em que aproximadamente 70% dos sólidos totais são substâncias voláteis.

Na Tabela 24 são apresentadas as médias das análises dos valores para sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos do planejamento realizado. Os resultados mostram que ocorreu uma redução no valor dos sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (este com o maior percentual de redução).

Tabela 24 - Valores médios dos sólidos totais e suas frações para o processo H₂O₂/UV

Experimentos	ST		STV		STF	
	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)	Entrada (mg.L ⁻¹)	Saída (mg.L ⁻¹)
1	26824	22544	23052	18892	3772	3652
2	26210	20866	22514	17568	3696	3298
3	26824	25146	23052	21558	3772	3588
4	26824	24490	23052	20906	3772	3584
5	26210	21922	22514	18684	3696	3238
6	26824	19828	23052	16608	3772	3220
7	26722	23354	23044	19938	3678	3416
8	26722	22952	23044	19586	3678	3366
9	25760	21514	21936	17772	3824	3742
10	25760	21618	21936	17872	3824	3746
11	25760	21558	21936	17820	3824	3737

Figura 19 - Gráfico da taxa de remoção das frações de sólidos para o processo H₂O₂/UV



Observando a Figura 19, nota-se que os valores das taxas de remoção das frações dos sólidos para o experimento 4 apresentou menor taxa de redução com 6,48% de STV e 4,88% de STF. Tais resultados podem ser justificados pelo fato de ser realizado com pH 5 e baixa incidência de radiação, resultando numa baixa eficiência na geração de radical hidroxila para a degradação da matéria orgânica. O experimento 6 apresentou melhor desempenho com 27,95% de redução de STV e 14,635 de STF, ensaio realizado com a maior concentração de H_2O_2 (7g/L) e maior radiação (60W) e menor nível de pH(2), comprovando a ação do processo fotolítico, que mineralizou 27,95% parte da carga orgânica do efluente.

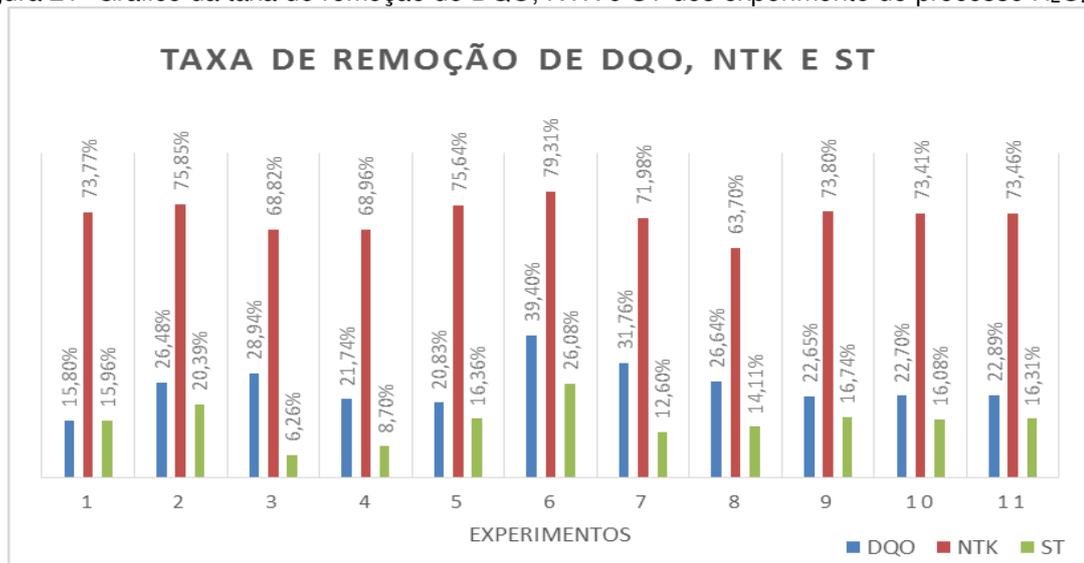
Os sólidos são responsáveis pelo aparecimento de cor e turbidez nos efluentes, portanto mediante os resultados obtidos no planejamento não foram suficientes para provocar uma remoção de cor, como pode-se visualizar na figura 20.

Figura 20 - Vinhaça antes e após tratamento H_2O_2/UV



Fonte: própria

Constata-se que o tratamento da vinhaça através de peróxido de hidrogênio e radiação, obteve valores medianos de remoção de matéria orgânica. Analisando os resultados dos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência de remoção para DQO, NTK e ST foram do experimento 6 (Figura 21) com 39,40%, 79,31% e 26,08% respectivamente. Tal experimento possui a maior taxa de incidência de radiação, concentração de H_2O_2 e pH baixo.

Figura 21- Gráfico da taxa de remoção de DQO, NTK e ST dos experimento do processo H₂O₂/UV

Observando a eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento (6) partindo da DQO inicial do lixiviado de 43.357 mgO₂L⁻¹ para a concentração final de 24.285 mg O₂L⁻¹, esta taxa de remoção em média eficiente, ainda gera um rejeito com um valor alto de matéria orgânica, sendo possível destacar também que visivelmente não há redução do cor da vinhaça.

Os resultados de remoção de DQO obtidos neste trabalho foram superiores a resultados obtidos por Vive (2012) no qual melhor resultado de remoção da demanda química de oxigênio da vinhaça ocorreu no ensaio com 5,51 g.L⁻¹ de H₂O₂ após o tempo de 180 minutos de exposição à UV, obtendo-se 18% de remoção.

De acordo com Vive (2012), o tratamento da vinhaça com o pH 5 e obteve baixas eficiências de remoção de DQO constatando que a maior eficiência foi atingida com o pH 2 uma vez que quanto menor a acidez menor a eficiência do o tratamento por H₂O₂/UV.

Moriomoto e Rizk (2014), obteve taxas de remoção de DQO de 21, 36,2 e 16,5% em pH 3,0; 5,0 e 7,0 e ocorreram nas concentrações de 10,96; 5,51 e 10,96 g/L de H₂O₂, respectivamente no tempo de reação de 180 minutos, modelo no qual explicaram 73,5% da variabilidade total dos dados.

5.3 PROCESSO FOTO-FENTON

5.3.1 Análise estatística

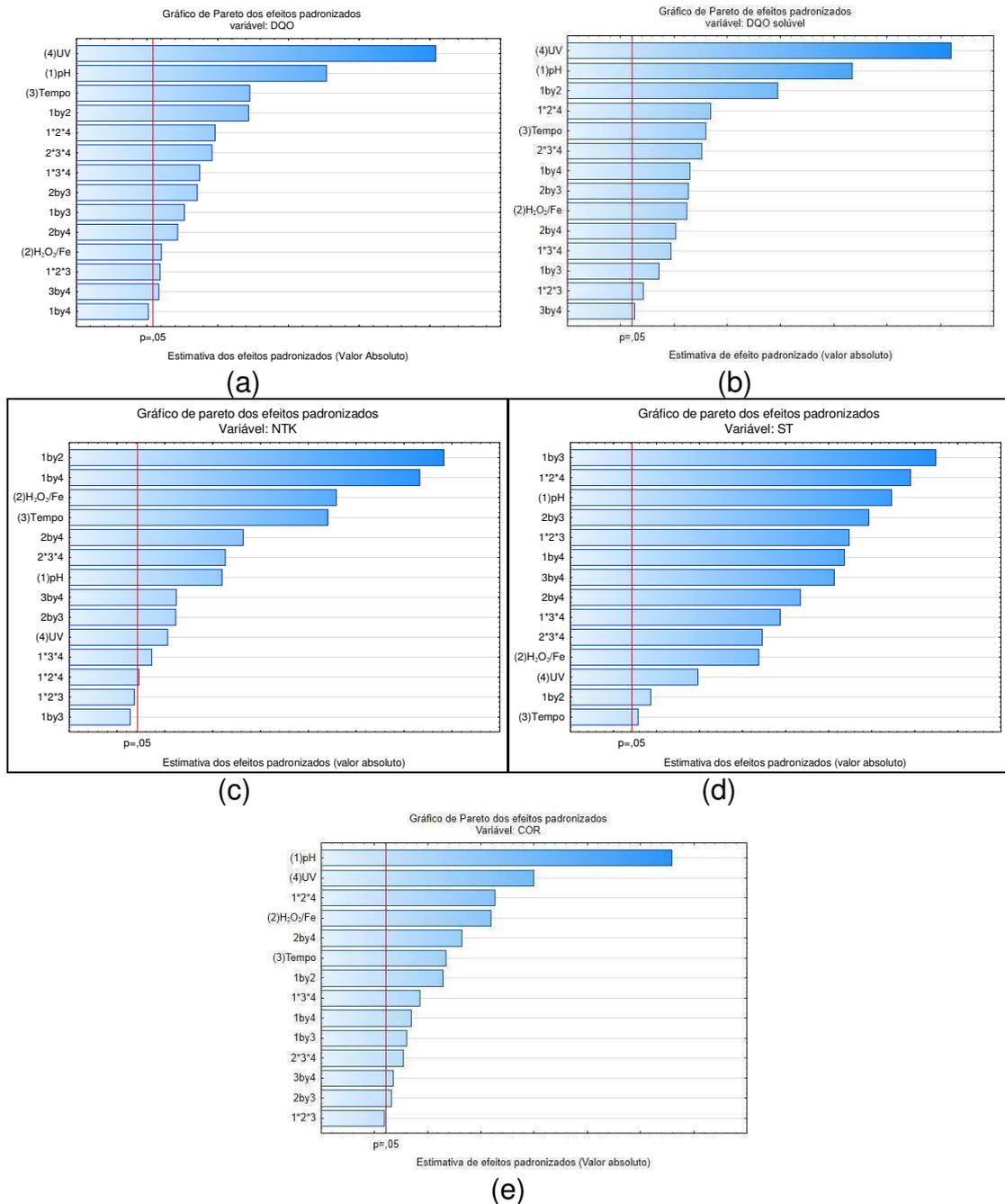
Realizou-se experimentos em escala de bancada para avaliar o efeito da razão molar entre o peróxido de hidrogênio e íons ferros, pH, taxa de radiação e tempo sobre a redução de DQO, DQO_{solúvel}, NTK, ST e de Cor a partir de um planejamento experimental fatorial 2⁴ com três repetições no ponto central. A amostra de vinhaça utilizada foi a realizada no mês de agosto referente a segunda coleta.

Na Tabela 25 observamos o planejamento estatístico na matriz real do planejamento experimental juntamente com as resposta expressas em forma de rendimento.

Tabela 25 - Matriz do planejamento experimental para o processo foto-Fenton

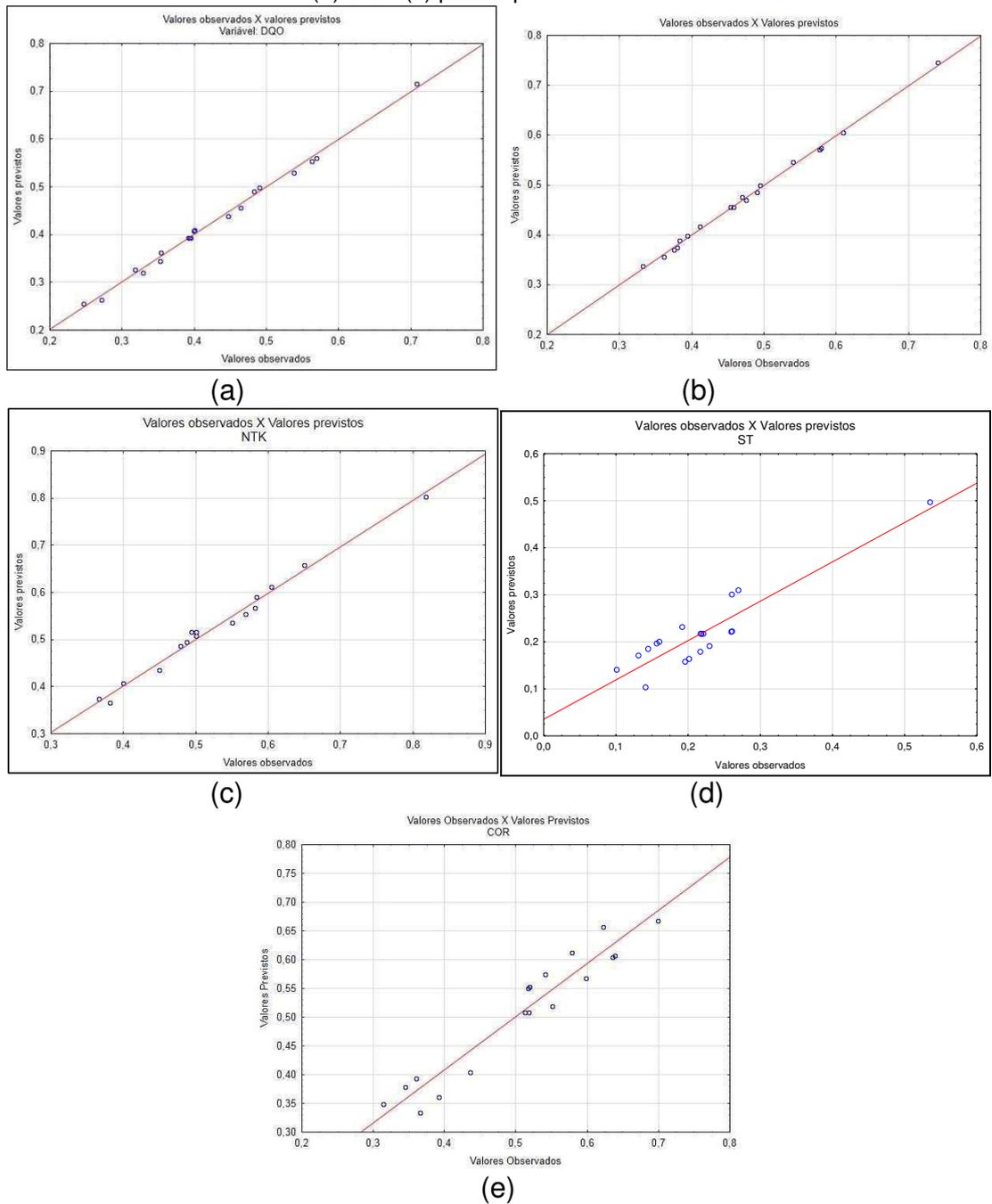
Ensaio	Variáveis				Resposta				
	pH	H ₂ O ₂ / Ferro	Tempo	UV	(DQO)	(DQO) solúvel	(NTK)	(ST)	(COR)
1	2	6	2,0	20	0,4005	0,4702	0,5686	0,2018	0,5508
2	4	6	2,0	20	0,2712	0,3617	0,4872	0,2608	0,3146
3	2	18	2,0	20	0,3526	0,3797	0,3659	0,2699	0,5190
4	4	18	2,0	20	0,2463	0,3318	0,5814	0,2600	0,3655
5	2	6	3,0	20	0,4467	0,4908	0,5833	0,1922	0,5165
6	4	6	3,0	20	0,3180	0,3934	0,5500	0,2297	0,4360
7	2	18	3,0	20	0,3989	0,4118	0,4500	0,2610	0,6386
8	4	18	3,0	20	0,3290	0,3750	0,6500	0,1314	0,3599
9	2	6	2,0	60	0,5382	0,6098	0,6047	0,1451	0,5415
10	4	6	2,0	60	0,3543	0,3833	0,3810	0,1962	0,3923
11	2	18	2,0	60	0,4899	0,5405	0,4500	0,2170	0,6351
12	4	18	2,0	60	0,5629	0,5766	0,4000	0,1568	0,5788
13	2	6	3,0	60	0,7081	0,7406	0,8182	0,5353	0,6995
14	4	6	3,0	60	0,4646	0,4754	0,5000	0,1010	0,3449
15	2	18	3,0	60	0,5694	0,5788	0,4783	0,1604	0,6229
16	4	18	3,0	60	0,4827	0,4942	0,4500	0,1413	0,5986
17	3	12	2,5	40	0,3916	0,4578	0,5000	0,2186	0,5131
18	3	12	2,5	40	0,3949	0,4536	0,5000	0,2213	0,5178
19	3	12	2,5	40	0,3940	0,4578	0,4937	0,2175	0,5123

Figura 22- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) DQO Solúvel (b), NTK (c), ST (d) e Cor (e) com $\alpha = 0,05$ para o processo Foto-Fenton.



De acordo com o diagrama de Pareto Figura 22 constata-se que para as respostas DQO, DQO_{solúvel}, NTK, ST e Cor todos os efeitos são significativos visto que ultrapassam a linha do valor P de 0,05. Com exceção para a DQO a interação pH•UV não é significativa sob o ponto de vista estatístico e as interações pH•H₂O₂/Fe•UV e pH•Tempo também não foram significativas para remoção de NTK.

Figura 23 - Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a), NTK (b) e ST (c) para o processo foto-Fenton



A figura 23 apresentam a dispersão entre valores preditos e observados, conforme se pode observar constata-se uma excelente concordância entre os valores observados e esperados, confirmando o modelo como linear e constatando que os resíduos do modelo seguem distribuição normal visto que os pontos se aproximam da reta identidade.

Tabela 26- Efeitos estimados e coeficientes para redução da DQO e DQO_{solúvel} para o processo Foto-Fenton

Termos	DQO			DQO _{solúvel}		
	Efeitos	Coef.	P	Efeitos	Coef.	P
Constante		0,433335	0,0000		0,475840	0,0000
pH	-0,109407	-0,054703	0,0000	-0,103837	-0,051919	0,0001
H₂O₂/Fe	-0,008756	-0,004378	0,0095	-0,029594	-0,014797	0,0016
Tempo	0,062670	0,031335	0,0001	0,038314	0,019157	0,0009
UV	0,175824	0,087912	0,0000	0,148097	0,074048	0,0000
pH·H₂O₂/Fe	0,061937	0,030968	0,0001	0,070557	0,035279	0,0002
pH·tempo	-0,022776	-0,011388	0,0014	-0,017138	-0,008569	0,0048
pH·UV	-0,000876	-0,000438	0,4161	-0,031178	-0,015589	0,0014
H₂O₂/Fe· tempo	-0,030602	-0,015301	0,0007	-0,030529	-0,015264	0,0015
H₂O₂/Fe·UV	0,018647	0,009323	0,0021	0,024832	0,012416	0,0023
Tempo·UV	0,007192	0,003596	0,0140	0,006419	0,003209	0,0329
pH·H₂O₂/Fe·Tempo	-0,008033	-0,004017	0,0113	-0,010233	-0,005116	0,0133
pH·H₂O₂/Fe·UV	0,041482	0,020741	0,0004	0,040253	0,020127	0,0008
pH·Tempo·UV	-0,032042	-0,016021	0,0007	-0,022702	-0,011351	0,0027
H₂O₂/Fe·Tempo·UV	-0,039622	-0,019811	0,0004	-0,036242	-0,018121	0,0010

Tabela 27 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da NTK e ST para o processo Foto-fenton

Termos	NTK			ST		
	Efeitos	Coef.	P	Efeitos	Coef.	P
Constante		0,516437	0,0000		0,216244	0,0000
pH	-0,039925	-0,019963	0,0020	-0,063187	-0,031594	0,0002
H₂O₂/Fe	-0,083425	-0,041713	0,0004	-0,033037	-0,016519	0,0008
Tempo	0,080125	0,040063	0,0005	0,005587	0,002794	0,0292
UV	-0,019275	-0,009637	0,0087	-0,019213	-0,009606	0,0025
pH·H₂O₂/Fe	0,124225	0,062112	0,0002	0,008487	0,004244	0,0130
pH·tempo	-0,005025	-0,002512	0,1098	-0,073188	-0,036594	0,0001
pH·UV	-0,115125	-0,057562	0,0002	-0,052438	-0,026219	0,0003
H₂O₂/Fe· tempo	-0,022375	-0,011187	0,0065	-0,057988	-0,028994	0,0002
H₂O₂/Fe·UV	-0,047975	-0,023988	0,0014	-0,042487	-0,021244	0,0005
Tempo·UV	0,022575	0,011287	0,0064	0,050138	0,025069	0,0003
pH·H₂O₂/Fe·Tempo	0,006575	0,003288	0,0687	0,053537	0,026769	0,0003
pH·H₂O₂/Fe·UV	-0,008325	-0,004162	0,0445	0,067487	0,033744	0,0002
pH·Tempo·UV	-0,013175	-0,006588	0,0185	-0,037888	-0,018944	0,0006

H₂O₂/Fe·Tempo·UV	-0,041175	-0,020588	0,0019	-0,033787	-0,016894	0,0008
---	-----------	-----------	--------	-----------	-----------	--------

Tabela 28 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da Cor para o processo Foto-fenton

Termos	Efeitos	Coeficientes	P
Constante		0,507153	0,000002
pH	-0,166669	-0,083335	0,000080
H₂O₂/Fe	0,065291	0,032645	0,000520
Tempo	0,039911	0,019955	0,001389
UV	0,089090	0,044545	0,000279
pH·H₂O₂/Fe	0,038481	0,019241	0,001493
pH·tempo	-0,017869	-0,008934	0,006871
pH·UV	0,020588	0,010294	0,005189
H₂O₂/Fe· tempo	-0,009522	-0,004761	0,023586
H₂O₂/Fe· UV	0,049039	0,024520	0,000920
Tempo·UV	-0,010371	-0,005186	0,019991
pH·H₂O₂/Fe·Tempo	-0,005436	-0,002718	0,067508
pH·H₂O₂/Fe·UV	0,067351	0,033676	0,000488
pH·Tempo·UV	-0,025474	-0,012737	0,003398
H₂O₂/Fe·Tempo·UV	-0,016230	-0,008115	0,008310

As tabelas 26, 27 e 28 expõem os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no foto-Fenton e suas respectivas interações para cada resposta estudada. De acordo com o nível de significância, $\alpha = 0.05$, observando as tabelas verificamos que todos os efeitos são significativos com exceção da interação pH·UV para a DQO.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, a significância dos efeitos entre processo e suas interações são verificadas pela análise de variância (ANOVA). Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Análise de variância (ANOVA) para o processo foto-fenton

Parâmetro	Fonte de Variação	SQ	G L	MQ	F cal.	F tab.	Fc/Fta b
DQO	Regressão	0,231857221	15	0,015400	39,96	8,89	4,49
	Resíduos	0,001160563	3	0,001081	--	--	--
	Total	0,233018	18	--	--	--	--
	R ²	0,9950	--	--	--	--	--
DQO SOLÚVEL	Regressão	0,186739839	15	0,012598	86,36	8,89	9,71
	Resíduos	0,000432464	3	0,001170	--	--	--
	Total	0,187172	18	--	--	--	--
	R ²	0,9976	--	--	--	--	--
NTK	Regressão	0,19862218	15	0,013241	19,41	8,89	2,23
	Resíduos	0,00204696	3	0,000682	--	--	--
	Total	0,20066914	18	--	--	--	--
	R ²	0,9898	--	--	--	--	--
ST	Regressão	0,14975800	15	0,009984	1032,81	8,89	118,71
	Resíduos	0,00002900	3	0,000010	--	--	--
	Total	0,149787	18	--	--	--	--
	R ²	0,9999	--	--	--	--	--
COR	Regressão	0,22273648	15	0,23996842	26,05	8,89	2,99
	Resíduos	0,00170995	3	0,00115258	--	--	--
	Total	0,241121	18	0,241121	--	--	--
	R ²	0,9245	--	--	--	--	--

Analisando a significância do modelo pelo teste F no qual o fator resultante da análise (Fcalculado) deve ser maior que o fator de Student (Ftabelado), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Os valores de Fcalculado da regressão foram (4,49, 9,71, 2,23, 118,71 e 2,99) vezes maior que o Ftabelado, para redução de DQO, DQOsolúvel, NTK, ST e cor, indicando que todos os modelos são significativos.

A análise da ANOVA mostrou que o modelos previstos (Equação 15,16,17,18 e 19) são válidos no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma reprodução muito boa das respostas experimentais. Conforme apresentado na Tabela 30, os valores de R² igual a 0,9950, 0,9817, 0,9976, 0,9999 e 0,9245 evidenciam que o modelo explicou 99,50%, 99,76%, 98,98%, 99,99% e 92,45% da variação dos dados experimentais para redução de DQO, DQO_{solúvel}, NTK, ST e cor respectivamente.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear para a remoção de DQO, DQO_{solúvel} NTK, ST e Cor respectivamente mostrados pelas equações 15, 16, 17, 18 e 19.

$$\begin{aligned} \text{DQO} = & 0,433335 - 0,054703 \cdot \text{pH} - 0,004378 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} + 0,031335 \cdot \text{tempo} + 0,087912 \cdot \text{UV} + \\ & 0,030968 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} - 0,011388 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} - 0,0153015 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{tempo} + 0,009323 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} \\ & + 0,003596 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,004017 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} + 0,020741 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,016021 \cdot \\ & \text{pH} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,019811 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{DQO}_{\text{solúvel}} = & 0,476925 - 0,050850 \cdot \text{pH} + 0,015875 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} + 0,018075 \cdot \text{tempo} + \\ & 0,064388 \cdot \text{UV} + 0,034200 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} - 0,009650 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} - 0,025263 \cdot \text{pH} \cdot \text{UV} - \\ & 0,014175 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{tempo} + 0,022087 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} + 0,012863 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - \\ & 0,004050 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} + 0,029788 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,001688 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,027788 \cdot \\ & \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{NTK} = & 0,516437 - 0,019963 \cdot \text{pH} - 0,041713 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} + 0,040063 \cdot \text{tempo} - 0,09637 \cdot \text{UV} + \\ & 0,062112 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} - 0,057562 \cdot \text{pH} \cdot \text{UV} - 0,011187 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{tempo} - 0,023988 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} + \\ & 0,022387 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,004162 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,006588 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,020588 \cdot \\ & \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{ST} = & 0,216244 - 0,031594 \cdot \text{pH} - 0,016519 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} + 0,002794 \cdot \text{tempo} - 0,009606 \cdot \text{UV} + \\ & 0,004244 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} - 0,036594 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} - 0,026219 \cdot \text{pH} \cdot \text{UV} - 0,028994 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{tempo} - \\ & 0,021244 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} + 0,025069 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} + 0,026769 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} + \\ & 0,033744 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,018944 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,016894 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{COR} = & 0,507153 - 0,083335 \cdot \text{pH} + 0,032645 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} + 0,019955 \cdot \text{tempo} + 0,044545 \cdot \text{UV} \\ & + 0,019241 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} - 0,008934 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} + 0,010294 \cdot \text{pH} \cdot \text{UV} - 0,004761 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{tempo} + \\ & 0,024520 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,005186 \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,002718 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} + \\ & 0,033676 \cdot \text{pH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{UV} - 0,0012737 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} - 0,008115 \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{UV} \end{aligned} \quad (19)$$

Figura 24 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H_2O_2/Fe (c); UV e H_2O_2/Fe (d); H_2O_2/Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton.

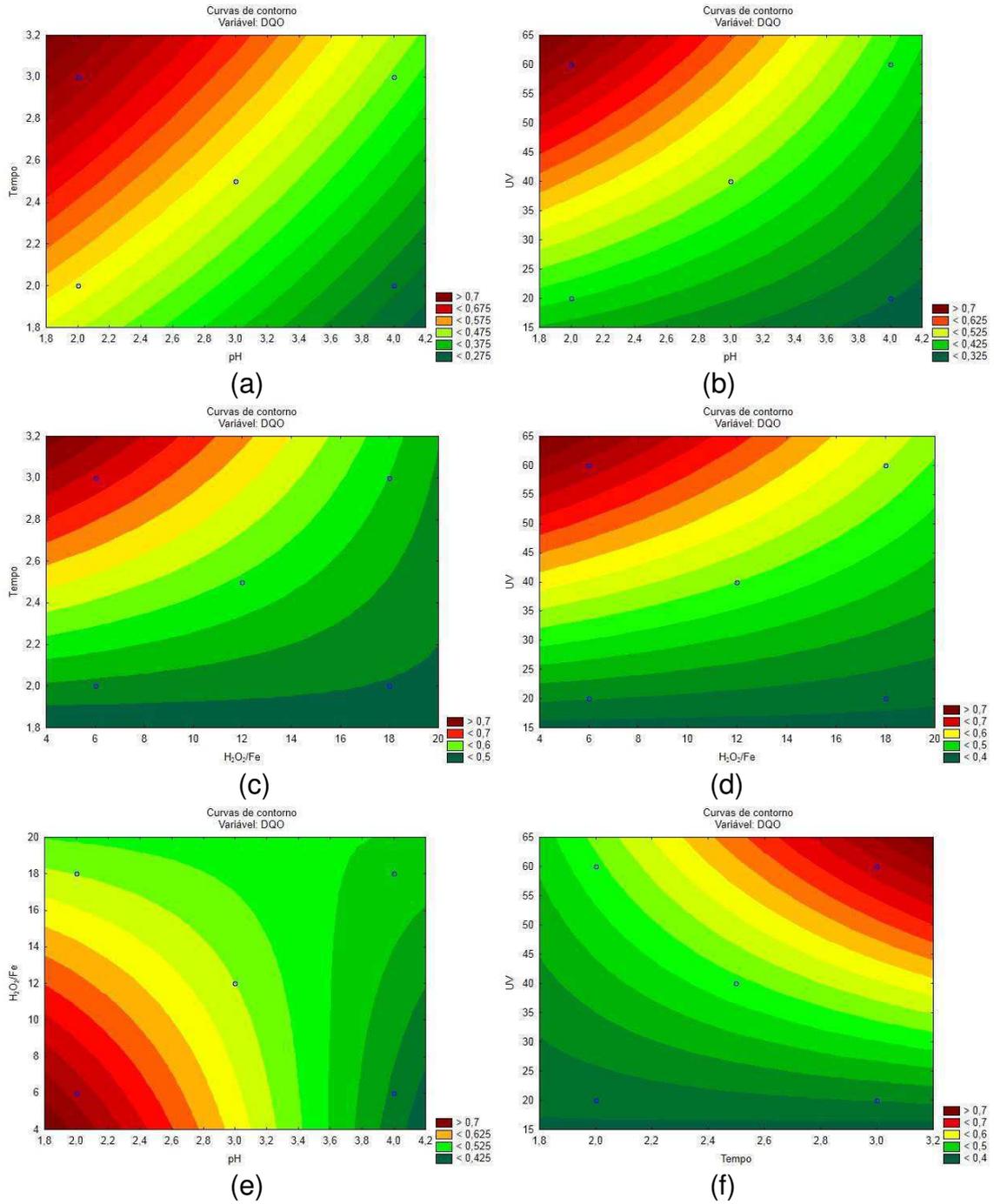


Figura 25 - Curvas de Contorno para remoção de DQO_{solúvel} em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H₂O₂/Fe (c); UV e H₂O₂/Fe (d); H₂O₂/Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton.

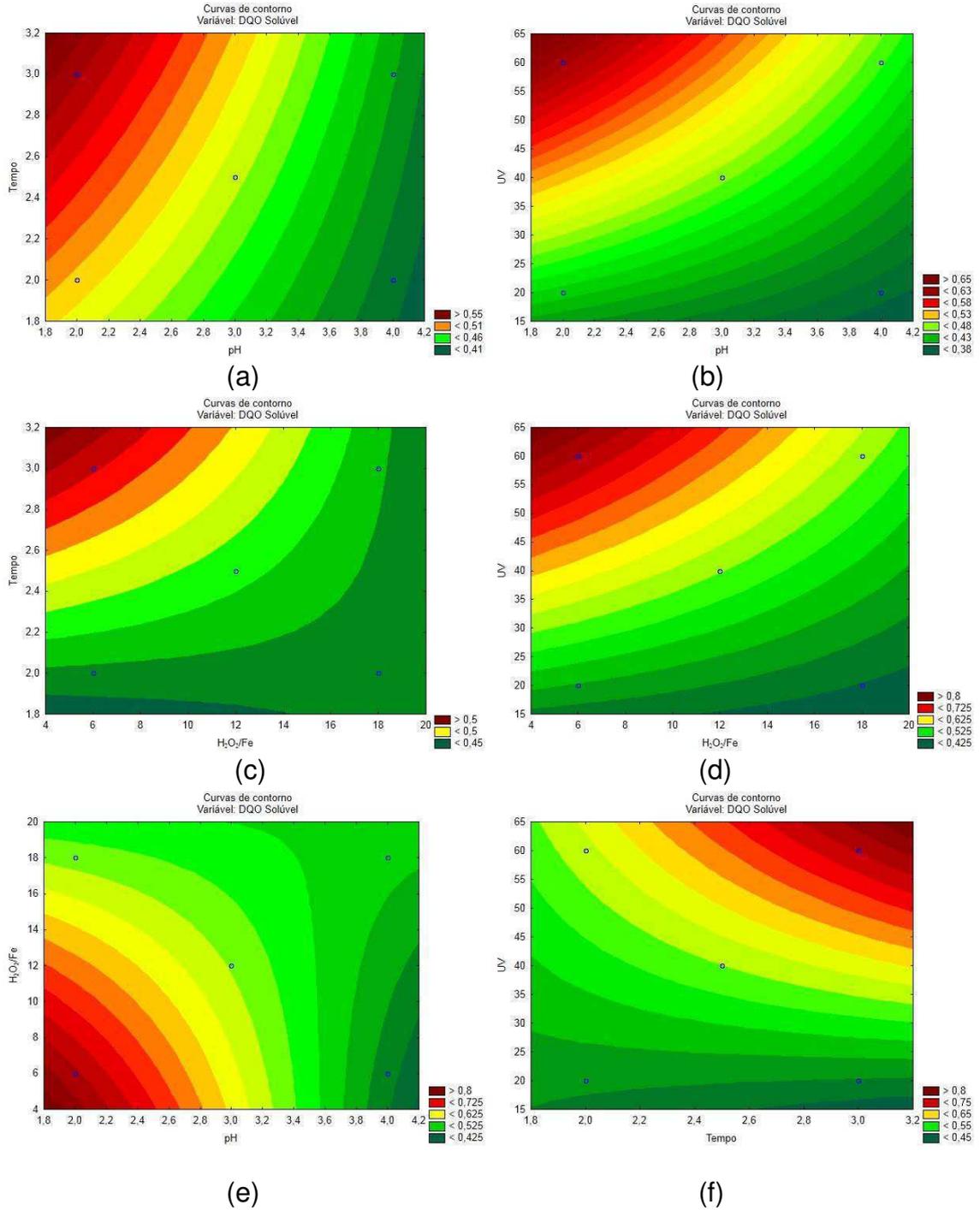


Figura 26 - Curvas de Contorno para remoção de NTK em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H_2O_2/Fe (c); UV e H_2O_2/Fe (d); H_2O_2/Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton.

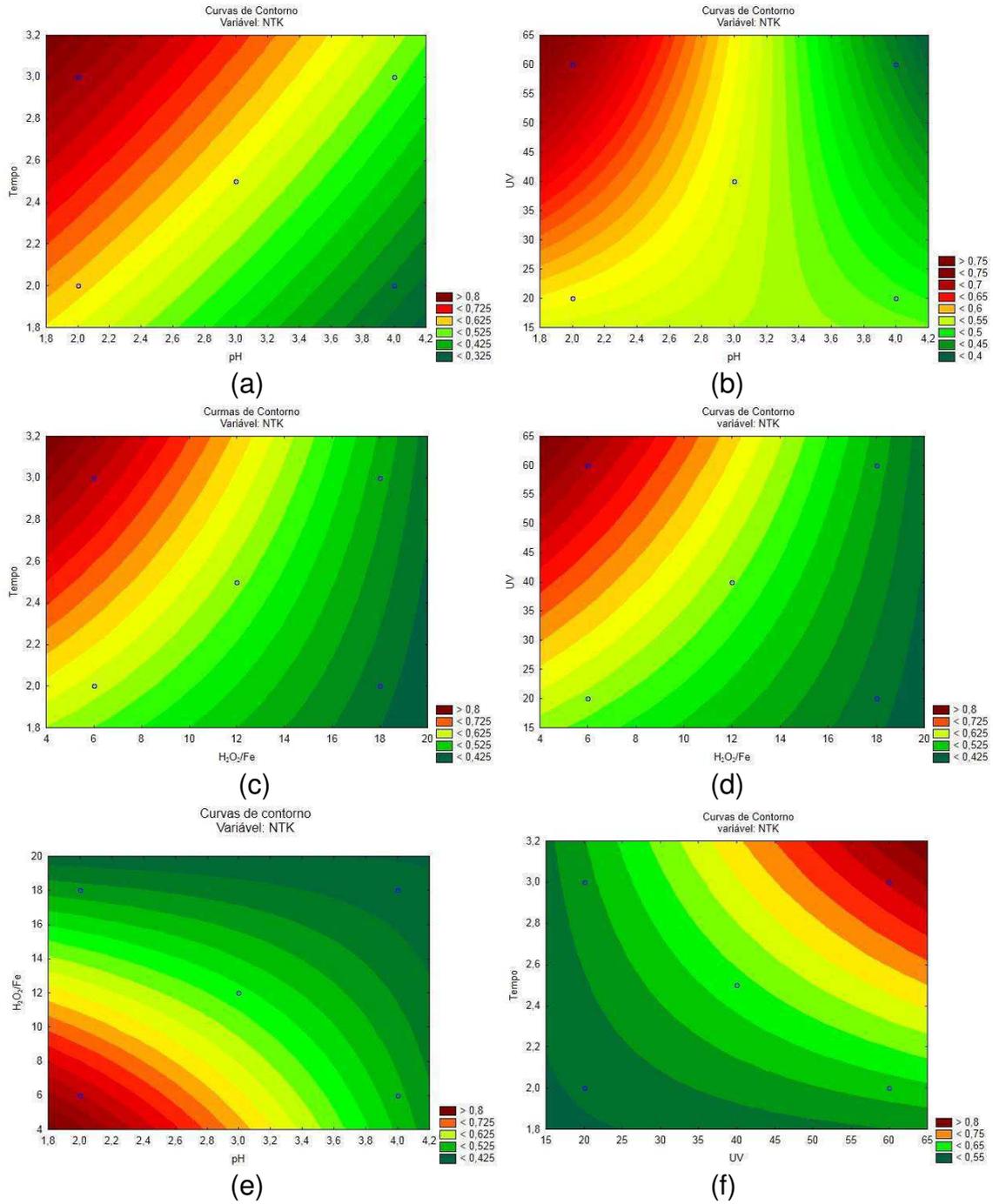


Figura 27 - Curvas de Contorno para remoção de ST em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H_2O_2/Fe (c); UV e H_2O_2/Fe (d); H_2O_2/Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton.

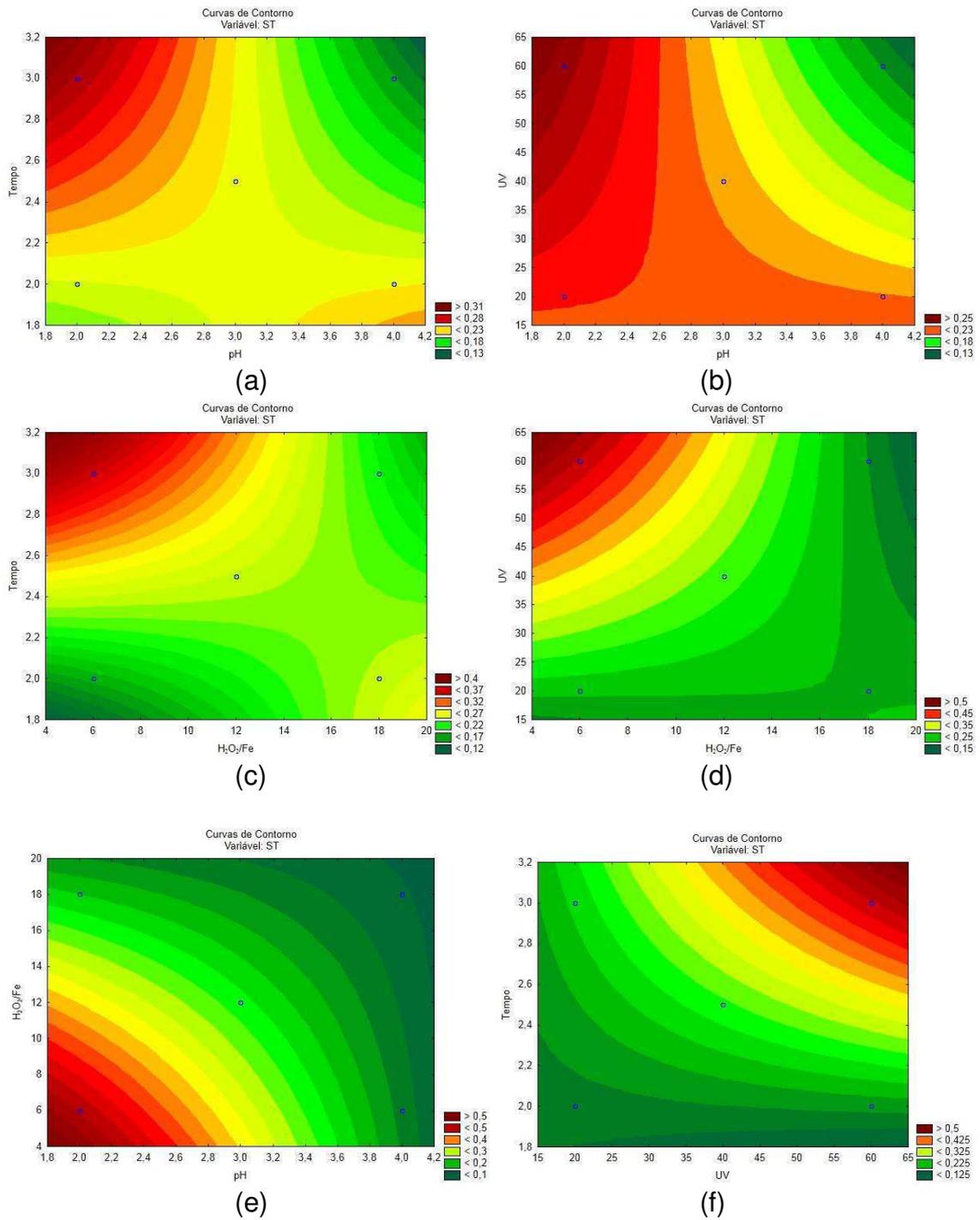
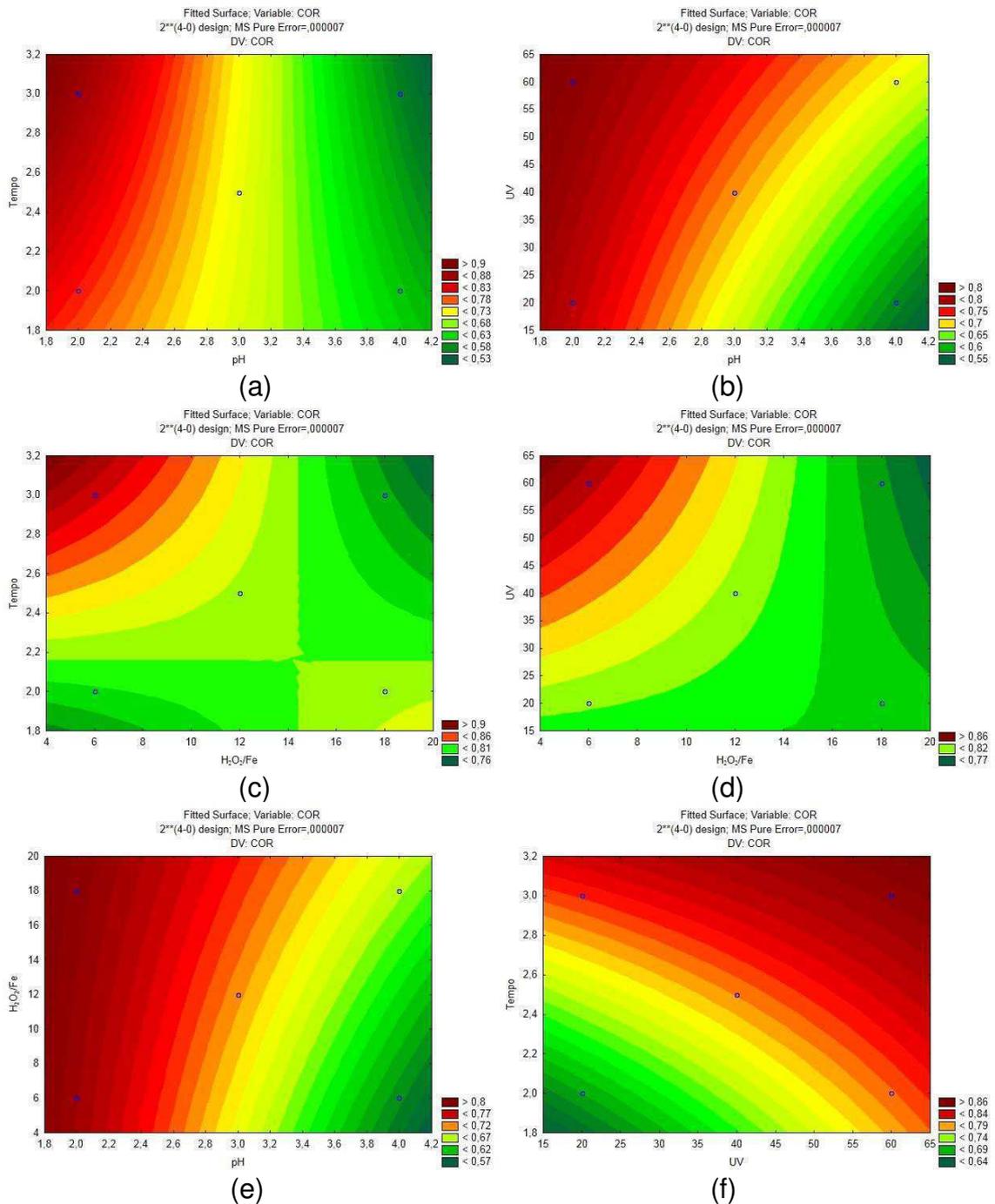


Figura 28 - : Curvas de Contorno para remoção de COR em função de tempo e pH (a); UV e pH (b); tempo e H_2O_2/Fe (c); UV e H_2O_2/Fe (d); H_2O_2/Fe e pH (e) e UV e tempo (f) para o processo foto-fenton



Analisando as Figuras 24, 25, 26, 27 e 28 de curvas de contorno, nota-se que para uma melhor remoção de DQO, $DQO_{solúvel}$, NTK, ST e Cor em função de pH, H_2O_2/Fe , tempo e UV, ocorreu com as menores faixas de pH e razão molar de H_2O_2/Fe aliada a maior intensidade de radiação UV e maior tempo de reação apresentando melhores resultados nas respostas estudadas.

5.3.2 Análise dos parâmetros físico-químicos

Nos instantes iniciais do experimento do processo foto-Fenton foi observada a formação de espuma (Figura 29) com a adição do peróxido de hidrogênio, não foi possível identificar a causa, mas segundo Molder *et al* (2010), a adição de H_2O_2 em lixiviado provoca a formação de espuma que se deve à presença de substâncias tensoativas que se formam pela ação de bactérias sulfonantes e que atuam sobre moléculas de alquilbenzenos lineares formando sulfonatos de alquilbenzenos. Pode-se então relacionar que na vinhaça possa existir qualquer um desses compostos. Por esta razão a adição do peróxido de hidrogênio foi adicionada de forma fracionada durante o tempo do processo de acordo com o planejamento experimental.

Figura 29 - Formação de espuma no processo foto-fenton no tratamento de vinhaça



Fonte: Própria

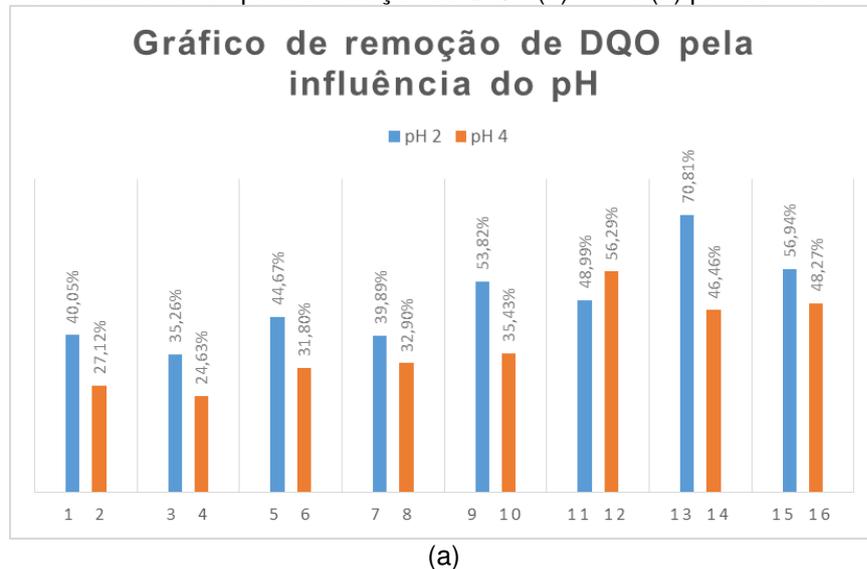
Para analisar a influência da taxa de radiação no processo pelo percentual de remoção do DQO, combinou-se os experimentos com os mesmos valores dos parâmetros razão molar H_2O_2/Fe , pH e tempo. Avaliando os resultados na Tabela 30 verifica-se que ocorreu um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica com o aumento da radiação ultravioleta de 20 W para 60 W. Destacando os experimentos 5 e 13 com melhor desempenho do sistema quanto à remoção de matéria orgânica da vinhaça em 26,14%.

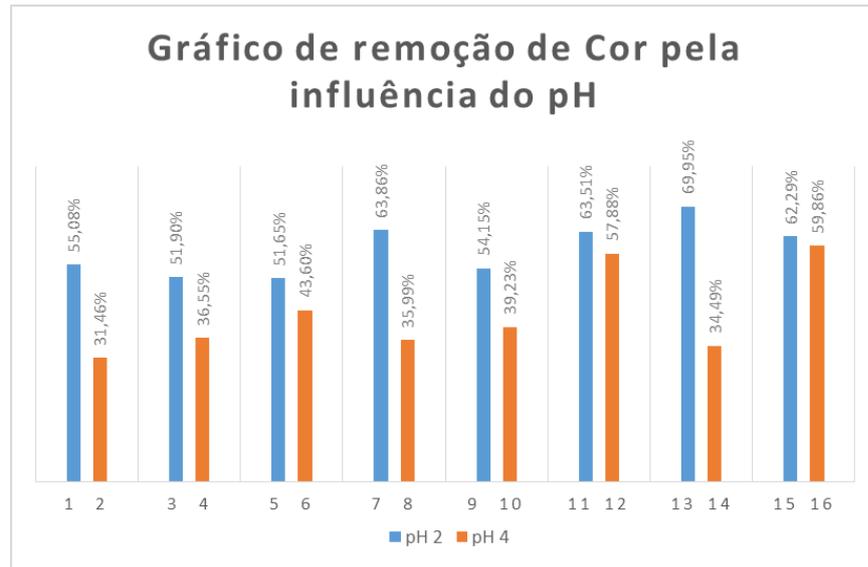
Tabela 30 - Influência da taxa de radiação no processo foto-fenton

Experimentos	pH	H ₂ O ₂ /Fe	Tempo (h)	% remoção	% remoção	Eficiência
				de DQO (20W)	de DQO (60W)	
1 e 9	2	6	2,0	40,05% (1)	53,82% (9)	13,77%
2 e 10	4	6	2,0	27,12% (2)	35,43% (10)	8,31%
3 e 11	2	18	2,0	35,26% (3)	48,99% (11)	13,73%
4 e 12	4	18	2,0	24,63% (4)	56,29% (12)	31,65%
5 e 13	2	6	3,0	44,67% (5)	70,81% (13)	26,14%
6 e 14	4	6	3,0	31,80% (6)	46,46% (14)	14,66%
7 e 15	2	18	3,0	39,89% (7)	56,94% (15)	17,05%
8 e 16	4	18	3,0	32,90% (8)	48,27% (16)	15,36%

Observando a Figura 30(a), visualizamos que os experimentos de 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 apresentam percentuais de redução da carga orgânica de 40,05%, 35,26%, 44,67%, 39,89%, 53,82%, 48,99%, 70,81% e 56,94% respectivamente no pH inicial (2,0). No caso dos experimentos de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 verificou-se uma redução de 27,12%, 24,63%, 31,80%, 32,90%, 35,43%, 56,29%, 46,46% e 48,27% com pH (4,0), diante dos valores pode-se constatar que o meio mais ácido tem forte influência sobre o processo. De acordo com Molder *et al.* (2010), para os ensaios de pH=4 a baixa remoção pode ser explicada pela formação de pequena quantidade de espécies radiculares oriundas dos reagentes de Fenton.

Figura 30 - Influência do pH na remoção de DQO (a) e Cor (b) processo foto-Fenton





(b)

Analisando a Figura 30(b), visualizamos que os experimentos de 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 apresentam percentuais de redução da cor de 55,08%, 51,90%, 51,65%, 63,86%, 54,15%, 63,51%, 69,95% e 62,29% respectivamente com pH inicial (2,0), no caso dos experimentos de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 o percentual de redução 31,46%, 36,55%, 43,60%, 35,99%, 39,23%, 57,88%, 34,49% e 59,86% com pH (4,0) podendo constatar que o meio mais ácido tem forte influência sobre o processo.

Na maior parte dos experimentos descritos na literatura (Massaroto, 2010; Moraiva *et al.* 2011; Nascimento 2017), o pH do sistema afeta significativamente a degradação de poluentes quando estes são tratados pelo processo Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos realizados o pH considerado ótimo encontra-se entre 2 e 4.

De acordo com os resultados alcançados pode-se notar que a eficiência máxima de remoção de DQO ocorreu no pH igual a 2 que de acordo com Massarotto (2010), é o melhor pH para oxidação neste processo. Este fator influencia diretamente o processo uma vez que está relacionado com a estabilidade dos reagentes.

Segundo Silva (2009), a redução da eficiência da reação para valores de pH superiores a 4 deve-se à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas – $Fe(OH)_3$. Estas espécies decompõem cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação dos radicais hidroxil. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção dos radicais hidroxil. O pH 2 respondeu satisfatoriamente, com melhores remoções da DQO da vinhaça.

Analisando a influência da razão molar H_2O_2/Fe na remoção de matéria orgânica e cor do processo em função do pH do meio e tempo de reação com a taxa de radiação de 60 W, podemos perceber, pelos dados da Tabela 31 que a combinação de peróxido de hidrogênio e ferro tem maior eficiência com razão molar 6 e pH 2, com o percentual de remoção de DQO e cor de 53,82% e 54,14% respectivamente para o tempo de 2h e 70,81% e 69,94% para o tempo de 3h.

Tabela 31 - Influencia da razão molar de peróxido de hidrogênio e ferro no processo foto-fenton de acordo com o pH do meio e taxa de radiação de 60W.

Razão molar	pH	% Remoção de DQO (2h)	% Remoção de DQO (3h)	% Remoção de Cor (2h)	% Remoção de Cor (3h)
6	2	53,82% (9)*	70,81% (13)*	54,14% (9)*	69,94% (13)*
6	4	35,43% (10)*	46,46% (14)*	39,22% (10)*	34,48% (14)*
18	2	48,99% (11)*	56,94% (15)*	63,50% (11)*	62,28% (15)*
18	4	56,29% (12)*	48,27% (16)*	57,88% (12)*	59,86% (16)*

*Número do experimento da matriz do planejamento.

Para o processo Fenton nestas condições experimentais podemos observar pelos resultados obtidos a eficiência do processo com o aumento do tempo de reação de 2h para 3h como vistos no Experimento 9 e 13 obteve-se uma remoção crescente de DQO de 53,82% a 70,81% respectivamente e uma remoção de cor de 54,14% a 69,94%.

A reação principal responsável pela ocorrência do processo Fenton é inicializada pela catálise dos íons ferrosos, que são oxidados para íons férricos, decompondo as moléculas de peróxido de hidrogênio, e rapidamente gerando radicais hidroxila. Com isso a concentração de ferro empregado como catalisador nos processos Fenton afeta a cinética reacional, ou seja, influencia na velocidade de degradação dos compostos orgânicos poluentes presentes no efluente a ser tratado, (SILVA, 2017).

A velocidade da reação Fenton, bem como a sua eficácia na degradação de poluentes orgânicos aumentam com a concentração de ferro até certa quantidade de Fe^{2+} (TAKASHINA, 2013), já que excessos deste íon acarretam em perda de eficiência, devido à ocorrência da reação de eliminação de radicais hidroxila, (LI et al., 2010).

Os resultados da razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ que apresentaram alta eficiência estão relacionadas a influência do ferro no sistema reacional, conforme Vieira *et al.* (2018), existe um valor ótimo que pode ser estabelecido, levando-se em consideração a quantidade de matéria orgânica removida, o tempo e a eficiência do processo, para o tratamento da vinhaça, observou-se maior eficiência com a razão molar ($6 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$).

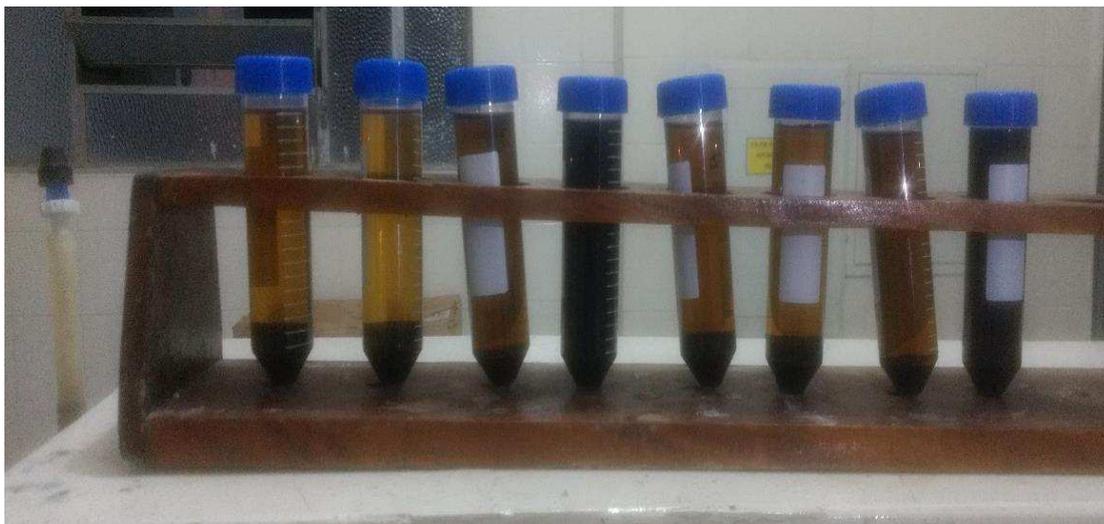
A partir das concentrações de H_2O_2 pré-estabelecidas constata-se que a melhor eficiência do processo foi avaliada a partir da dosagem de H_2O_2 do meio reacional que segundo Martins (2013), a adição de doses excessivas de peróxido de hidrogênio pode reduzir rapidamente sua concentração e ocasionar uma degradação ineficiente.

Comparando a razão molar $18 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ em relação a razão 6 (Tabela 31) observou uma diminuição da degradação da DQO. Isto pode estar associado ao excesso de peróxido de hidrogênio em relação ao ferro, o que não propicia à formação de radical hidroxila. Entretanto, apesar da razão 6 produzir o melhor resultado de remoção da DQO, a quantidade de ferro adicionado ocasionou a geração de lodo como podemos visualizar pela Figura 31.

Figura 31 - Geração de lodo no tratamento de vinhaça com foto-Fenton



(a)



(b)

Analisando a quantidade de sólidos totais removidos nos experimentos realizados (Figura 32), podemos constatar que ocorreu em quase todos os ensaios uma redução inferior a 50% de ST com exceção do experimento 13 no qual obteve-se 53,53% de degradação de matéria orgânica.

A baixa redução da concentração de sólidos totais pode estar relacionada a presença do ferro adicionado ao sistema no qual ocorre geração de lodo quando a matéria orgânica não é mineralizada totalmente, comprovando que a vinhaça é um efluente com alta recalcitrância.

Figura 32 - Gráfico da taxa de remoção de sólidos totais no processo foto-fenton

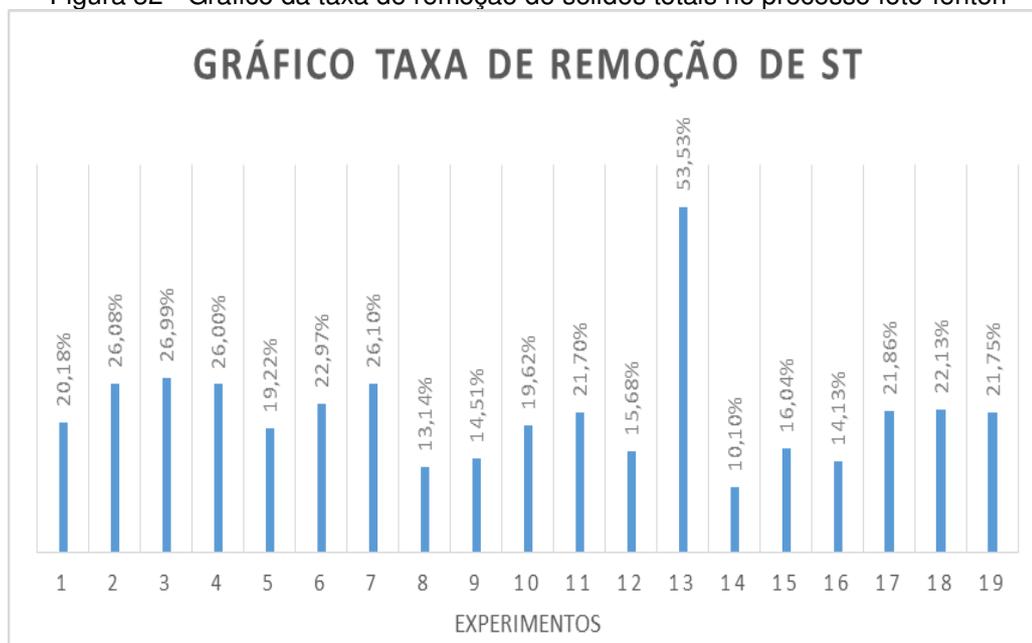


Tabela 32 - Taxa de remoção de DQO e DQO_{solúvel} do processo foto-fenton.

Experimentos	DQO total	DQO solúvel	% da remoção de sólidos
1	40,05%	47,02%	6,96%
2	27,12%	36,17%	9,04%
3	35,26%	37,97%	2,71%
4	24,63%	33,18%	8,55%
5	44,67%	49,08%	4,41%
6	31,80%	39,34%	7,54%
7	39,89%	41,18%	1,29%
8	32,90%	37,50%	4,60%
9	53,82%	60,98%	7,15%
10	35,43%	38,33%	2,90%
11	48,99%	54,05%	5,06%
12	56,29%	57,66%	1,37%
13	70,81%	74,06%	3,25%
14	46,46%	47,54%	1,08%
15	56,94%	57,88%	0,94%
16	48,27%	49,42%	1,16%
17	39,16%	45,78%	6,62%
18	39,49%	45,36%	5,88%
19	39,40%	45,78%	6,37%

A Tabela 32 apresenta as variações das concentrações DQO total e solúvel da vinhaça obtidas pelo tratamento da vinhaça com o processo Fenton, os valores da DQO solúvel foram obtidos pela filtração das amostras provenientes dos ensaios realizados neste processo. Pela relação (DQO_{Solúvel} – DQO_{total}), podemos verificar o aumento de remoção de matéria orgânica com uma variação de 0,94% (experimento 15) a 9,04% (experimento 2).

Os valores mais elevados de DQO solúvel em relação aos obtidos para DQO total indicam que a presença de sólidos no efluente final contribuiu para o aumento da DQO total efluente. Os valores médios da DQO total obtidos nas amostras provenientes da vinhaça bruta variaram de 52.570,28 a 46.708,33 mgO₂/L e para DQO solúvel de 49.784,17 a 44417,67 mgO₂/L. Segundo Bichara (2014), por possuir concentração de sólidos suspensos bastante elevada, um grande desafio é garantir perfeita homogeneização da vinhaça bruta no momento da coleta de amostra para o ensaio.

A presença de sólidos no efluente final do processo contribuiu para a diminuição das eficiências de remoção DQO total efluente quando comparado com os valores obtidos para DQO solúvel.

Tabela 33- Taxa de remoção de NTK do processo foto-fenton.

Experimentos	% da remoção NTK	Experimentos	% da remoção NTK
1	56,86%	11	45,00%
2	48,72%	12	40,00%
3	36,59%	13	81,82%
4	58,14%	14	50,00%
5	58,33%	15	47,83%
6	55,00%	16	45,00%
7	45,00%	17	50,00%
8	65,00%	18	50,00%
9	60,47%	19	49,37%
10	38,10%		

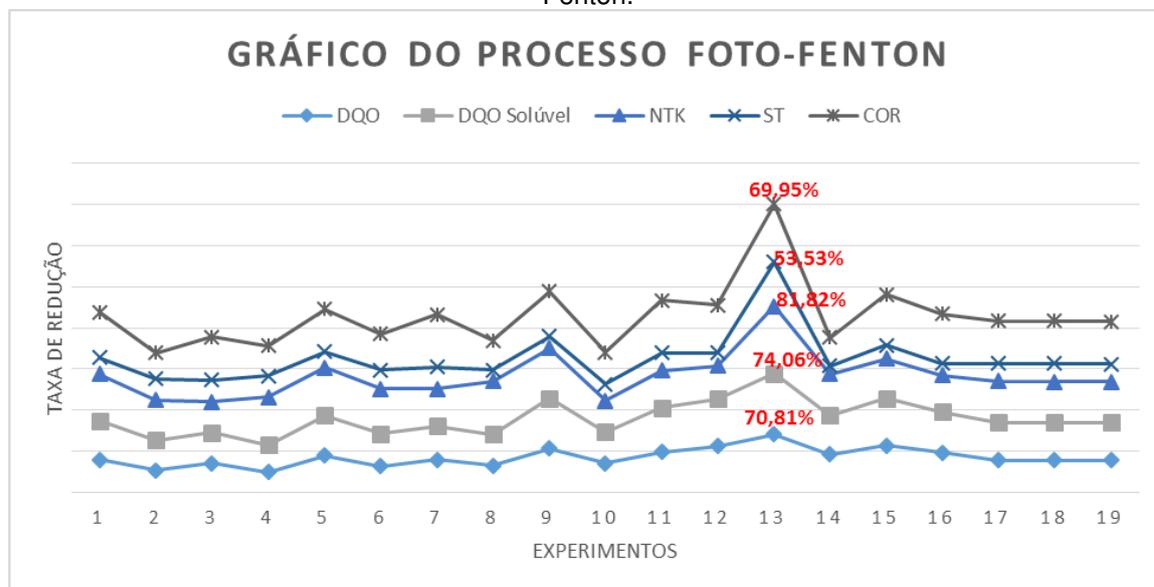
Na Tabela 33 observamos o percentual de remoção de NTK no tratamento da vinhaça pelo processo foto-Fenton. Os valores medianos obtidos nas amostras provenientes da vinhaça bruta foi de 15,32 mgN/L. Para os experimentos realizados obtivemos como menor percentual de remoção 36,59% (experimento 3) e a máxima remoção com 81,82% (experimento 13).

Constata-se que o tratamento da vinhaças através de foto-Fenton produz valores significativos de remoção de matéria orgânica. Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência de remoção da DQO, DQO_{solúvel}, NTK, ST e cor foram do experimento 13 (Figura 33) com 70,81%, 74,06%, 81,82%, 53,53% e 69,95% decaimento, Tal experimento possui o maior taxa de incidência de radiação e tempo, menor razão molar de de H₂O₂/Fe e pH baixo.

O processo apresentou um ótimo desempenho para remoção de NTK, tendo em vista a vinhaça ser um efluente de descarte sem tratamento prévio, Nogueira (2014), descreve que a vinhaça ao ser lançada em corpos aquáticos sem uma gestão ou controle de sua composição química, apresentando uma alta concentração de

nitrogênio total e afeta negativamente o desenvolvimento de microalgas e plantas aquáticas (eutrofização) podendo comprometer qualidade dos copos receptores.

Figura 33 - Taxa de remoção de DQO, DQO_{solúvel} NTK, ST e Cor dos experimentos do processo foto-Fenton.



5.4.3.1 pós tratamento Fenton

Com o intuito de finalizar o ciclo de reação foto-Fenton foi realizada uma precipitação química nos ensaios para assim eliminar o ferro residual em sua forma complexada no efluente. As amostras destinadas à análise eram previamente neutralizadas para valor de pH igual a 8 e filtradas para a separação do hidróxido férrico. Conforme Silva 2009, este procedimento era necessário em decorrência da interferência dos íons de ferro na análise da DQO e Cor. Foi observado que ao proceder a neutralização até o pH 8, ocorria a formação de lodo que favorecia a clarificação da amostra da amostra o que não era observado em pH 2, onde a amostra apresentava coloração marrom e não amarelada do ferro.

Na Tabela 34 observamos o percentual de remoção de DQO após a precipitação química no tratamento da vinhaça pelo processo foto-Fenton. Para os experimentos realizados obtivemos uma taxa de eficiência de precipitação variando de 4,70% a 17,79%.

Tabela 34 - Taxa de remoção de DQO do processo foto-fenton pós precipitação química

Experimentos	% remoção DQO	% remoção DQO (Pós precipitação)	Eficiência	DQO (mgO₂/L)
1	40,05%	52,44%	12,39%	21.124,50
2	27,12%	41,59%	14,47%	25.943,78
3	35,26%	47,47%	12,21%	23.333,33
4	24,63%	41,18%	16,55%	26.666,67
5	44,67%	61,40%	16,73%	17.500,00
6	31,80%	48,53%	16,73%	23.333,33
7	39,89%	55,88%	15,99%	20.000,00
8	32,90%	48,53%	15,63%	23.333,33
9	53,82%	69,11%	15,29%	14.285,71
10	35,43%	51,16%	15,73%	22.180,45
11	48,99%	60,55%	11,56%	19.640,29
12	56,29%	62,72%	6,43%	18.561,15
13	70,81%	84,39%	13,58%	7.769,78
14	46,46%	51,16%	4,70%	24.316,55
15	56,94%	64,31%	7,37%	17.769,78
16	48,27%	59,10%	10,83%	20.359,71
17	39,16%	56,95%	17,79%	19.548,87
18	39,49%	56,54%	17,05%	19.736,84
19	39,40%	56,13%	16,73%	24.624,06

Observa-se no experimento 13, onde ocorreu a maior degradação, que o efeito real de degradação do processo foto-Fenton, em termos de porcentagem foi 84,39%, obtendo uma diferença de fração orgânica co-precipitada de 13,58% de DQO na degradação, mostrando uma ótima significância no resultado de remoção do processo, chegando a uma DQO final de 7.769,78 mgO₂/L.

Na Tabela 35 observamos o percentual de remoção de Cor após a precipitação química no tratamento da vinhaça pelo processo foto-Fenton. Para os experimentos realizados obtivemos uma taxa de eficiência de precipitação variando de 14,12% a 27,55%, no experimento 13, onde ocorreu o maior percentual de remoção de Cor com 90,75%.

Tabela 35 - Taxa de remoção de Cor do processo foto-fenton pós precipitação química

Experimentos	% remoção Cor	% remoção Cor (Pós precipitação)	Eficiência
1	55,08%	71,34%	16,26%
2	31,46%	48,18%	16,72%
3	51,90%	80,94%	29,04%

4	36,55%	50,67%	14,12%
5	51,65%	79,21%	27,55%
6	43,60%	72,27%	28,67%
7	63,86%	82,96%	19,10%
8	35,99%	61,95%	25,97%
9	54,15%	77,82%	23,67%
10	39,23%	64,67%	25,44%
11	63,51%	84,85%	21,34%
12	57,88%	75,40%	17,52%
13	69,95%	90,75%	20,81%
14	34,49%	54,94%	20,45%
15	62,29%	76,30%	14,01%
16	59,86%	79,91%	20,05%
17	51,31%	67,43%	16,12%
18	51,78%	67,67%	15,89%
19	51,23%	67,96%	16,73%

Segundo Cavalcanti (2013), durante a precipitação do hidróxido de ferro, espécies co-precipitadas (complexos de ânions e cátions) formam hidróxidos absorvidos pela superfície de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por interação eletrostática aumentando a eficiência real do processo.

Nota-se através dos resultados apresentados, que a precipitação em meio alcalino influenciou o processo foto-Fenton, devido à quantidade de matéria contida no precipitado, obtendo ótimos resultados finais de remoção de DQO e cor. Na Figura 34 podemos visualizar a cor da vinhaça bruta, tratada com o foto-Fenton e a com a precipitação química.

Figura 34 – Vinhaça antes e após o tratamento foto-fenton



Fonte: Própria

5.4 PROCESSO FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

5.4.1 Análise estatística

Realizou-se experimentos em escala de bancada para avaliar o efeito do pH, concentração de TiO_2 e tempo sobre a redução de DQO, ST e de Cor a partir de um planejamento experimental fatorial 2^3 com três repetições no ponto central, com a influência de radiação com taxa fixa de 60W.

Pela Tabela 36 observamos a matriz do planejamento experimental juntamente com as respostas expressas em forma de rendimento.

Tabela 36 - Matriz do planejamento experimental para o processo Fotocatálise Heterogênea

Ensaio	pH	TiO_2 (%)	Tempo (h)	Resposta (DQO)	Resposta (Cor)	Resposta (ST)
1	3,0	0,1	2	0,54348	0,72974	0,4511
2	6,0	0,1	2	0,43478	0,54854	0,1967
3	3,0	0,5	2	0,57391	0,71472	0,3773
4	6,0	0,5	2	0,43478	0,56188	0,1871
5	3,0	0,1	3	0,64348	0,85227	0,5145
6	6,0	0,1	3	0,48261	0,55178	0,2492
7	3,0	0,5	3	0,51217	0,74600	0,4208
8	6,0	0,5	3	0,48261	0,58049	0,2688
9	4,5	0,3	2,5	0,50435	0,69142	0,3820
10	4,5	0,3	2,5	0,50870	0,69320	0,3744
11	4,5	0,3	2,5	0,50957	0,69274	0,3703

De acordo com o diagrama de Pareto Figura 35 constata-se que para as respostas DQO, Cor e ST com todos os efeitos são significativos visto que ultrapassam a linha do valor P de 0,05, com exceção para o ST a interação pH• TiO_2 •Tempo, pH•Tempo e TiO_2 •Tempo não foram significantes sob o ponto de vista estatístico, porém estas interações são importantes para o fenômeno tendo em vista que para a remoção de DQO e Cor foram significantes.

Figura 35 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para eficiência de remoção de DQO (a) Cor (b) e ST (c) com $\alpha = 0,05$ para o processo fotocatalise heterogênea

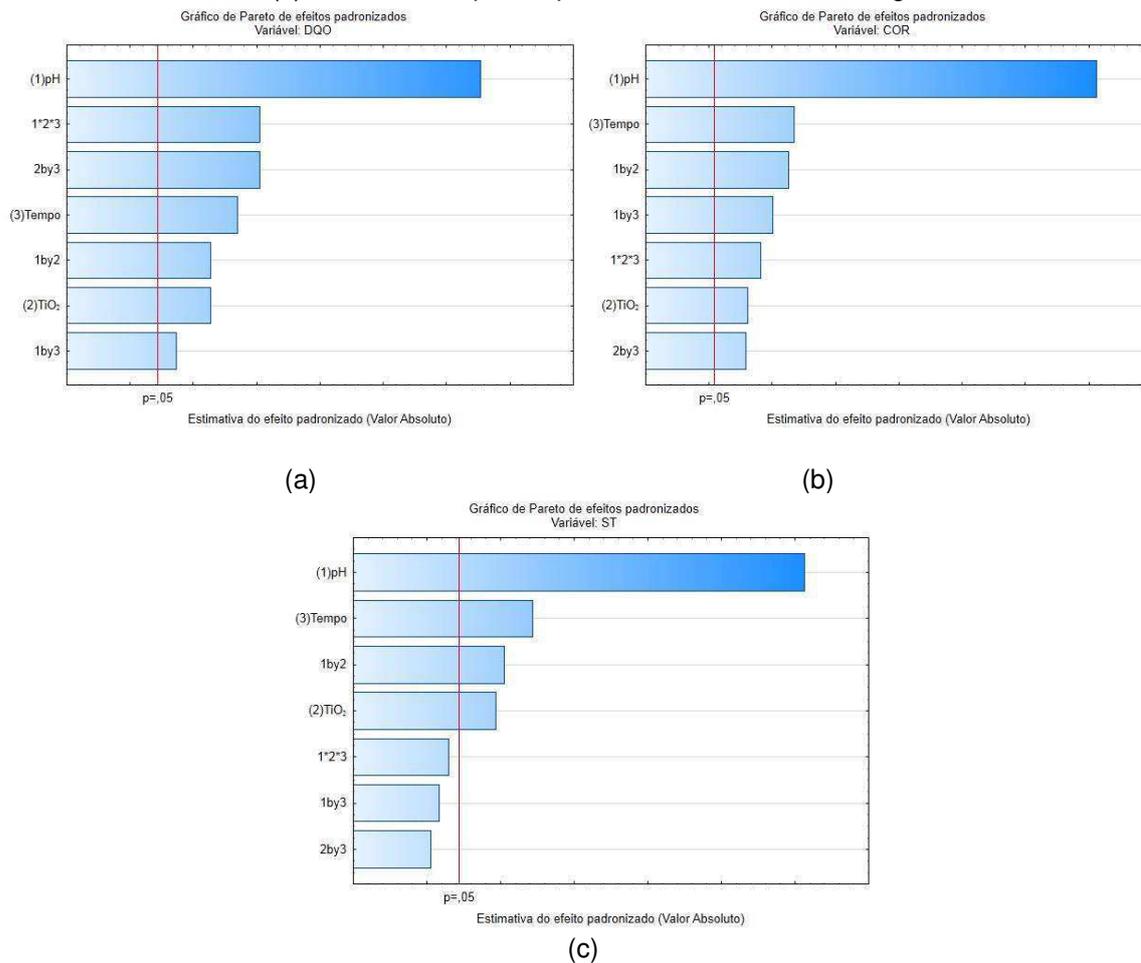
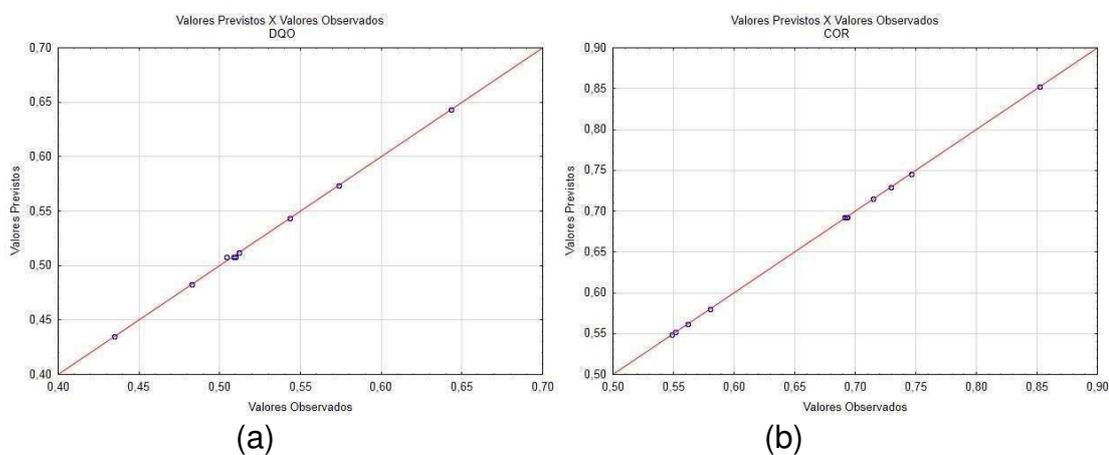
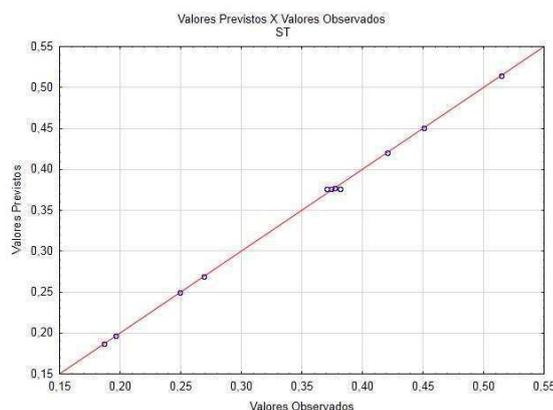


Figura 36 - Gráfico dos valores previstos e observados para a eficiência de decaimento da DQO (a) Cor (b) e ST (c) para o processo fotocatalise heterogênea.





(c)

A Figura 36 apresenta a dispersão entre valores preditos e observados, conforme se pode observar a partir dos dados apresentados constata-se uma excelente concordância entre os valores observados e esperados, confirmando o modelo como linear e constatando que os resíduos do modelo seguem distribuição normal visto que os pontos se aproximam da reta identidade.

Os valores obtidos por meio dos modelos matemáticos e aqueles observados nos experimentos apresentam pouca dispersão, o que comprova o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais.

As Tabela 37, 38 e 39 expõem os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos na fotocatalise heterogênea e suas respectivas interações para cada resposta estudada, de acordo com o nível de confiança $\alpha = 0.05$.

Tabela 37 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da DQO para o processo fotocatalise heterogênea

Termos	Efeitos	Coeficientes	P
Constante		0,513478	0,000004
pH	-0,109565	-0,054782	0,000326
TiO₂	-0,025220	-0,012610	0,006092
Tempo	0,033480	0,016740	0,003471
pH-TiO₂	0,025220	0,012610	0,006092
pH-Tempo	0,014350	0,007175	0,018466
Tempo ·TiO₂	-0,040435	-0,020218	0,002383
pH-TiO₂ ·Tempo	0,040435	0,020218	0,002383

Tabela 38 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da Cor para o processo fotocatalise heterogênea.

Termos	Efeitos	Coeficientes	P
Constante		0,660678	0,000000
pH	-0,200010	-0,100005	0,000011
TiO₂	-0,019810	-0,009905	0,001086
Tempo	0,043915	0,021957	0,000221
pH·TiO₂	0,040835	0,020418	0,000256
pH·Tempo	-0,032990	-0,016495	0,000392
Tempo ·TiO₂	-0,018970	-0,009485	0,001184
pH·TiO₂·Tempo	0,026655	0,013327	0,000600

Tabela 39 - Efeitos estimados e coeficientes para redução da ST para o processo fotocatalise heterogênea.

Termos	Efeitos	Coeficientes	P
Constante		0,333188	0,000040
pH	-0,215475	-0,107738	0,000379
TiO₂	-0,039375	-0,019687	0,011176
Tempo	0,060275	0,030137	0,004815
pH·TiO₂	0,044375	0,022187	0,008831
pH·Tempo	0,006825	0,003413	0,245494
Tempo ·TiO₂	0,002325	0,001163	0,635332
pH·TiO₂·Tempo	0,012275	0,006138	0,099757

Observando os efeitos nas Tabela 37, 38 e 39 verificamos o efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Podemos visualizar que para todas as respostas o efeito mais significativo foi o pH, mostrando uma ótima concordância entre as respostas estudadas.

Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. O tempo de reação e a interação pH·TiO₂ exercem influência significativa na eficiência do processo para a redução de DQO, Cor e ST da vinhaça, apresentando efeito positivo. O TiO₂ exerce influência significativa na eficiência do processo para a remoção de DQO, Cor e ST da vinhaça, porém em menores proporções, apresentando efeito negativo. Considerando as interações pH·Tempo, Tempo ·TiO₂ e pH·TiO₂·Tempo não proporcionam significância na eficiência de redução de ST na vinhaça apresentando (P>0,05).

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, a significância dos efeitos entre processo e suas interações são verificadas pela análise de variância (ANOVA). Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40 - Análise de variância (ANOVA) para o processo fotocatalise heterogênea.

Parâmetro	Fonte de Variação	SQ	G L	MQ	F cal.	F tab.	Fc/Ftab
DQO	Regressão	0,0357464	7	0,005107	165,44	8,89	18,61
	Resíduos	0,0000926	3	0,000031	--	--	--
	Total	0,233018	10	--	--	--	--
	R ²	0,9950	--	--	--	--	--
COR	Regressão	0,092302301	7	0,013186	17,94	8,89	2,02
	Resíduos	0,002204697	3	0,000735	--	--	--
	Total	0,094507	10	--	--	--	--
	R ²	0,9999	--	--	--	--	--
ST	Regressão	0,107569489	7	0,015367	11,56	8,70	1,30
	Resíduos	0,003989019	3	0,001330	--	--	--
	Total	0,111559	10	--	--	--	--
	R ²	0,9993	--	--	--	--	--

A análise da ANOVA mostrou que o modelo previsto é válido no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma reprodução muito boa das respostas experimentais. Conforme apresentado na Tabela 30 os valores de R² igual a 0,9950, 0,9999 e 0,9993 evidenciando que o modelo explicou 99,50%, 99,99%, 99,93%, da variação dos dados experimentais para redução de DQO, Cor e ST respectivamente.

Analisando o significância do modelo pelo teste F no qual o fator resultante da análise ($F_{\text{calculado}}$) deve ser maior que o fator de Student (F_{tabelado}), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Os valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foram (18,61, 2,02 e 1,30) vezes maior que o F_{tabelado} , para redução de DQO, Cor e ST, indicando todos os modelos são significativos.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear para a remoção de DQO, DQO_{solúvel} NTK, ST e Cor respectivamente mostrados pelas Equações 20, 21, e 21.

$$\begin{aligned} \text{DQO} = & 0,513478 - 0,054782 \cdot \text{pH} - 0,012610 \cdot \text{TiO}_2 + 0,016740 \cdot \text{tempo} + 0,012610 \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 \\ & + 0,007175 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} - 0,020218 \cdot \text{tempo} \cdot \text{TiO}_2 + 0,020218 \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{tempo} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \text{COR} = & 0,660678 - 0,100005 \cdot \text{pH} - 0,09905 \cdot \text{TiO}_2 + 0,021957 \cdot \text{tempo} + 0,020418 \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 - \\ & 0,016495 \cdot \text{pH} \cdot \text{tempo} - 0,009485 \cdot \text{tempo} \cdot \text{TiO}_2 + 0,013327 \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{tempo} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\text{ST} = 0,333188 - 0,107738 \cdot \text{pH} - 0,019687 \cdot \text{TiO}_2 - 0,030137 \cdot \text{tempo} + 0,022187 \cdot \text{pH} \cdot \text{TiO}_2 \quad (22)$$

Analisando as Figuras 37, 38 e 39 de curvas de contorno, nota-se que para uma melhor remoção de DQO, Cor e ST e em função de pH, TiO_2 e tempo, ocorreu com as menores faixas de pH e concentração de TiO_2 e maior tempo de reação estas condições são visualizadas pelas zonas de cor vermelho escuro evidenciando os melhores resultados nas respostas estudadas.

Figura 37 - Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e TiO_2 (a); tempo e pH (b); TiO_2 e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.

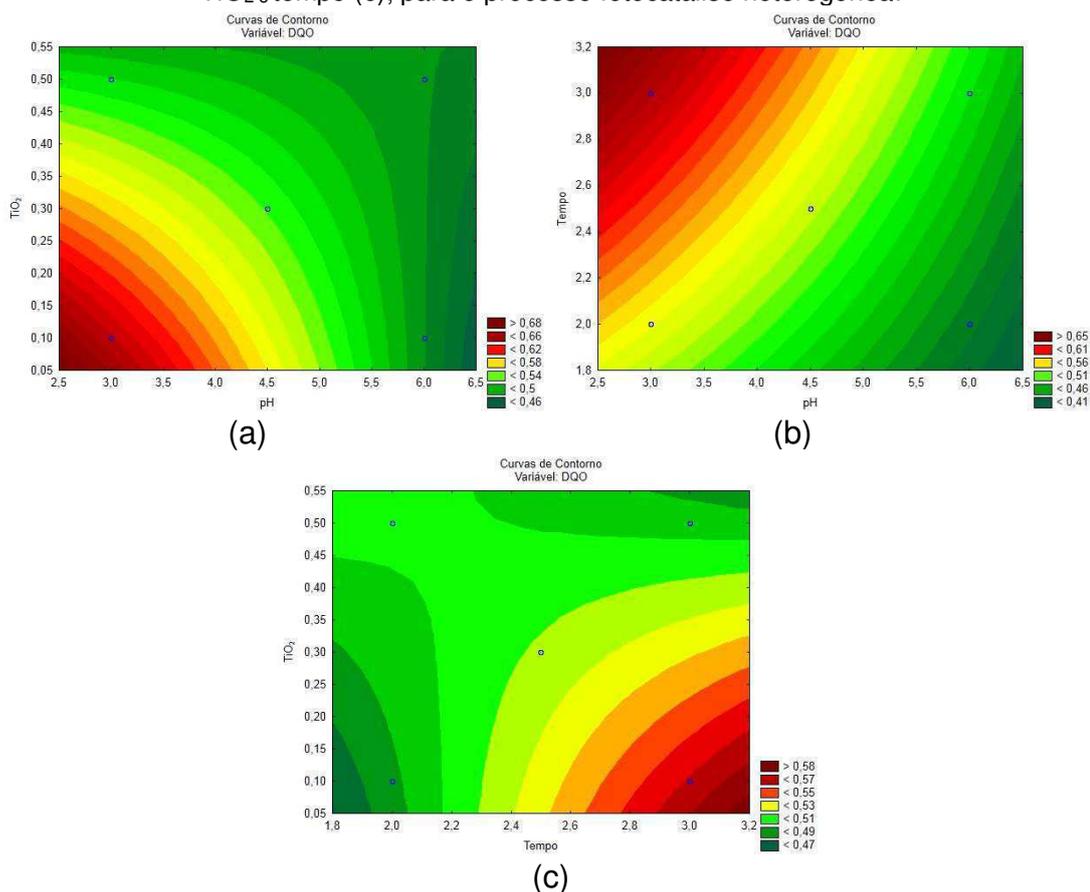


Figura 38 - Curvas de Contorno para remoção de COR em função de pH e TiO_2 (a); tempo e pH (b); TiO_2 e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.

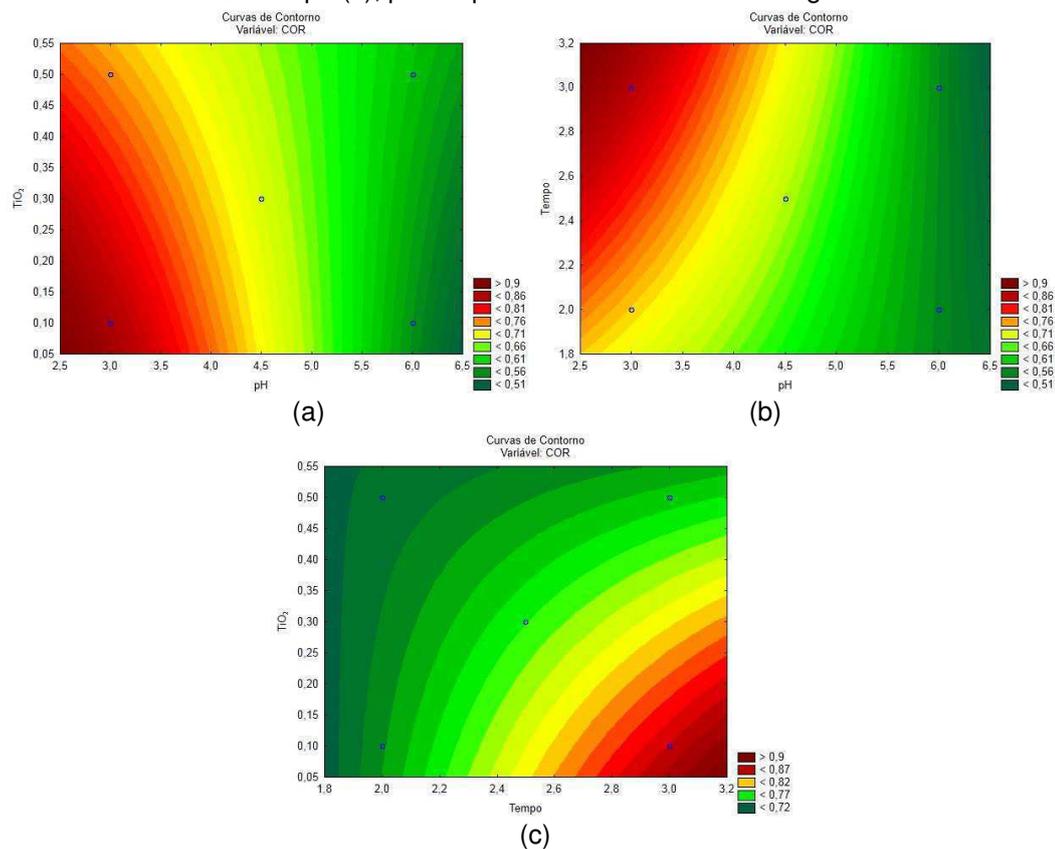
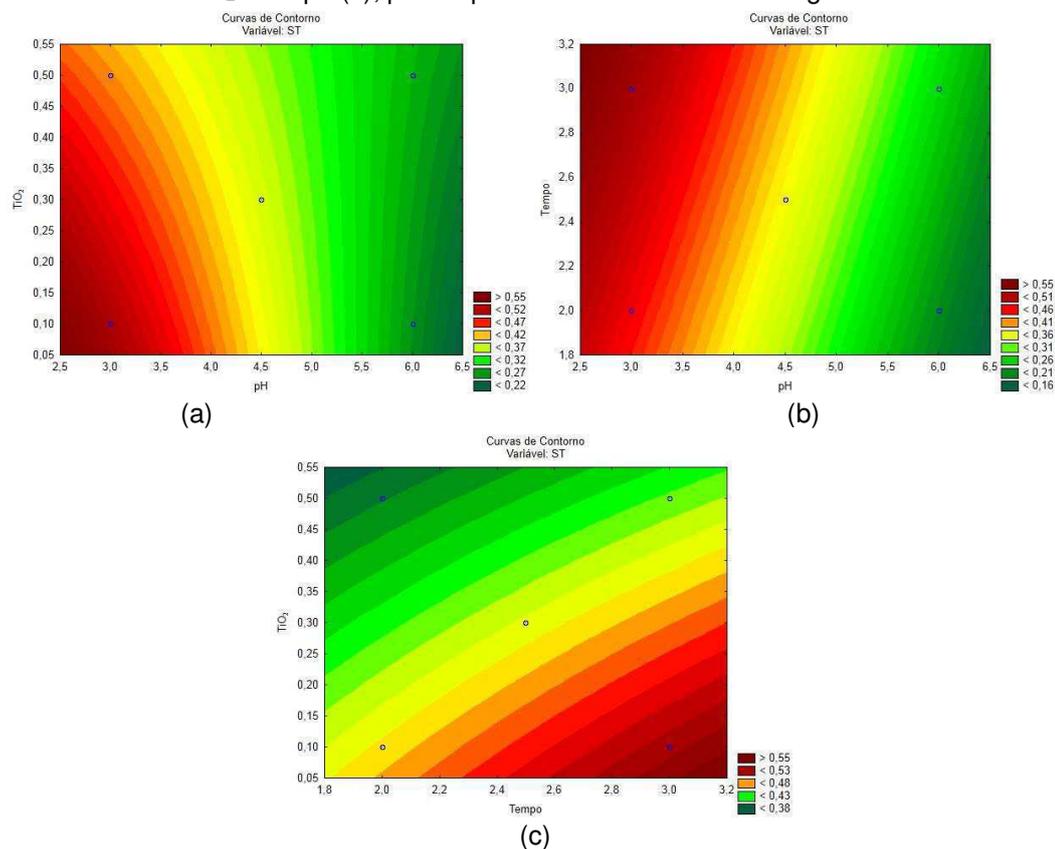


Figura 39 - Curvas de Contorno para remoção de ST em função de pH e TiO_2 (a); tempo e pH (b); TiO_2 e tempo (c); para o processo fotocatalise heterogênea.



5.4.2 Análise dos parâmetros físico-químicos

A fotocatalise pode ser afetada por vários fatores, como pH, concentração de compostos inorgânicos, tempo de contato e presença de sólidos suspensos. Segundo Arcanjo (2017), na literatura, encontram-se diversos trabalhos que mostram os efeitos desses fatores na degradação de compostos modelo, sendo encontrados poucos trabalhos utilizando efluentes reais.

Com o intuito de verificar o comportamento da cor na vinhaça, em virtude da complexa carga orgânica que escurece e parcialmente turva este efluente em pH alcalino (Figura 40) foi realizado um ajuste de pH com variação de 3 a 13 com solução de HCl e NaOH.

Figura 40 - - Influência do aumento do pH na turbidez da vinhaça.



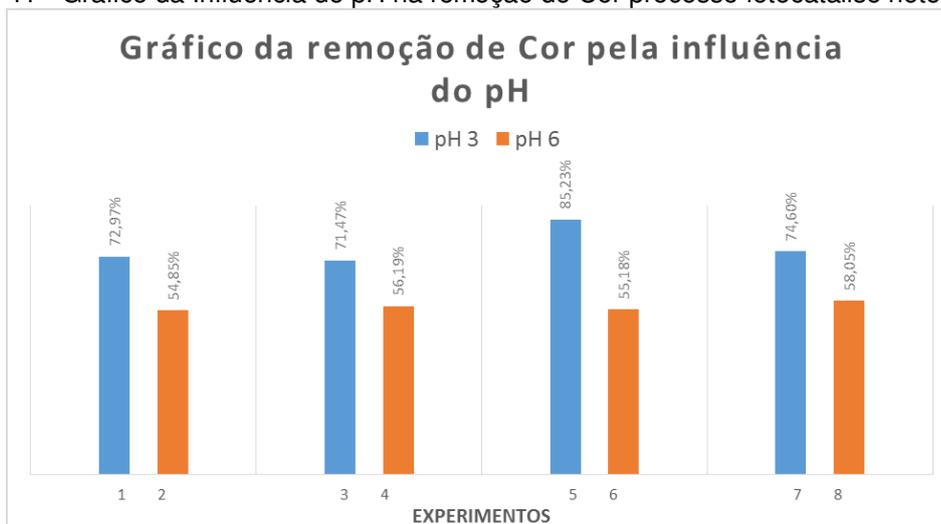
Fonte: Própria

É possível verificar através da Figura 39 que a cor e turbidez da vinhaça variou de acordo com o ajuste do pH, por meio de características visuais e físicas, nota-se um escurecimento da solução a partir de pH 5, chegando a uma diminuição em pH 10, sendo acompanhada também por uma crescente melhora na coloração da amostra após este valor. Uma das características que faz do TiO_2 ser o catalisador

semicondutor mais comumente utilizado é a ampla faixa de pH em que ele é ativo, (NOGUEIRA E JARDIM, 2004; CARROCCI, 2009).

Avaliando a influência do pH no processo pelo percentual de remoção do Cor, combinou-se os experimentos com os mesmo valores do catalizador TiO_2 e tempo reação, pela a Figura 41, visualizamos que os experimentos de 1, 3, 5, 7, apresentam os seguintes percentuais de redução de cor 72,97%, 71,47%, 82,23% e 74,60%, respectivamente com pH inicial (3,0), os experimentos de 2, 4, 6, 8, apresentam redução de 54,85%, 56,19%, 55,18%, 58,05% com pH 6, comprovando que em pH mais ácidos tem maior influência na fotocatalise na redução de cor do efluente.

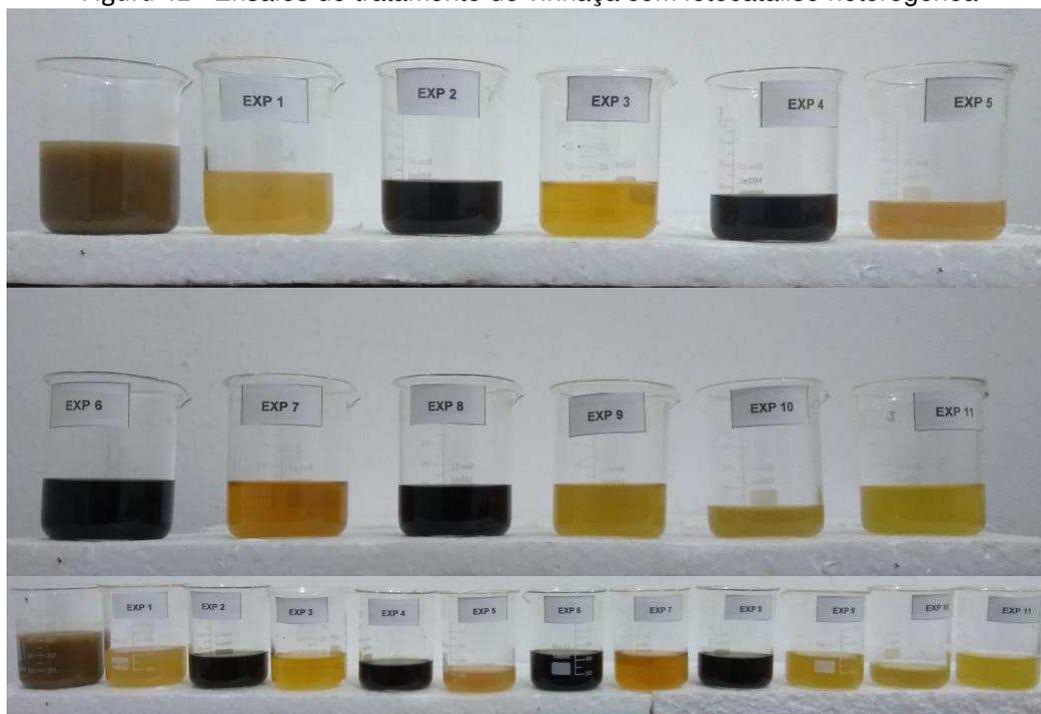
Figura 41 - Gráfico da Influência do pH na remoção de Cor processo fotocatalise heterogênea



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. A presença de sólidos suspensos (SS) e turbidez nos efluentes a serem tratados por fotocatalise pode diminuir bastante a eficiência do processo, pois os SS afetam as propriedades ópticas da solução e impedem a penetração da luz, tanto pela dispersão, quanto pela absorção de fótons que chegariam ao semicondutor, (TANG; CHEN, 2004; ARCANJO, 2017).

Em decorrência dos ensaios com pH 6, após adição de NaOH, foi possível observar um escurecimento do efluente, que foi aumentando gradativamente como vistos na Figura 40, Carrocci (2009), relata que essa mudança de coloração ocorre em decorrência da complexa composição da vinhaça, como a presença de compostos fenólicos e de algumas oxidações ocorridas neste efluente, pela Figura 42 observados a coloração final dos experimentos realizado para o processo.

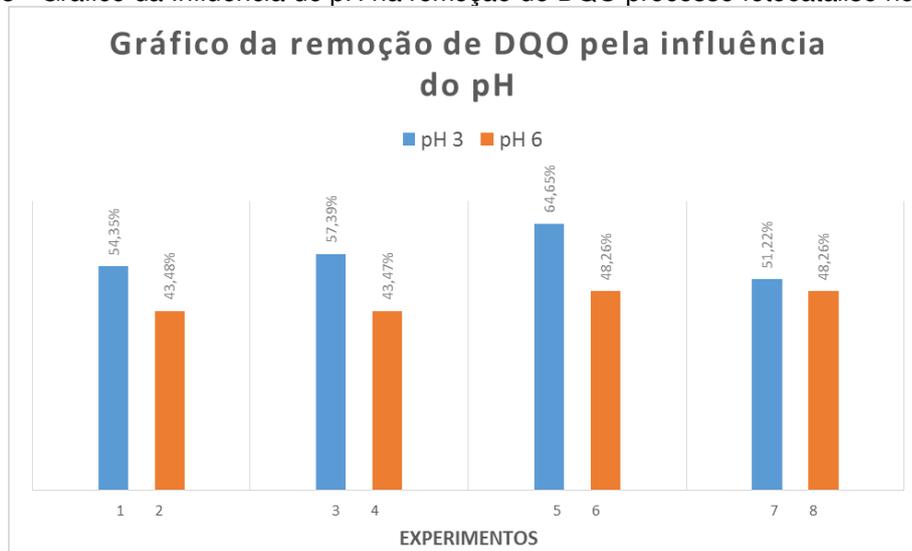
Figura 42 - Ensaio do tratamento de vinhaça com fotocatalise heterogênea



Fonte: Própria.

De forma análoga foi avaliada a influência do pH para redução de matéria orgânica (DQO), pela Figura 43 verificamos que os experimentos de 1, 3, 5, 7, apresentam os seguintes percentuais de redução de cor 54,35%, 57,39%, 64,65% e 51,22%, respectivamente com pH inicial (3,0), os experimentos de 2, 4, 6, 8, apresentam redução de 43,48%, 43,47%, 48,26%, 48,26% com pH 6, confirmando meios mais ácidos tem maior influência na fotocatalise na redução de DQO.

Figura 43 - Gráfico da Influência do pH na remoção de DQO processo fotocatalise heterogênea



Analisando a influência do tempo no processo pelo percentual de remoção do DQO, combinou-se os experimentos com os mesmo valores dos parâmetros de %TiO₂ e pH, avaliando dos resultados na Tabela 41 verifica-se que ocorreu um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica com o aumento do tempo de 2h para 3h destacando o experimentos 1 e 5 melhorou o desempenho do sistema quanto à remoção de matéria orgânica da vinhaça em 10%, a associação 3 e 7 ocorreu um desempenho negativo podendo ser explicado por algum fator de execução experimental.

Tabela 41 - Influência do tempo no processo fotocatalise heterogênea

Experimentos	pH	% TiO ₂	% remoção	% remoção	Eficiência
			de DQO (2h)	de DQO (3h)	
1 e 5	3	0,1	54,35% (1)	64,35% (5)	10,00%
2 e 6	6	0,1	43,48% (2)	48,26% (10)	4,78%
3 e 7	3	0,5	57,39% (3)	51,52% (11)	-5,87%
4 e 12	6	0,5	43,47% (4)	48,26% (12)	4,79%

Na Tabela 42 são apresentadas as médias dos valores sólidos totais, sólidos totais voláteis e sólidos totais fixos do planejamento realizado. A relação STV/STF representa a razão entre a fração orgânica e a fração inorgânica. A baixa relação SSV/SSF indica a predominância de substância inorgânica. Pelos resultados obtidos dos sólidos fixos podemos constatar um presença significativa de compostos inorgânicos na vinhaça.

De acordo com Arcanjo (2017), a presença de ânions inorgânicos em solução tende a reduzir a eficiência da degradação de compostos orgânicos na fotocatalise que funcionam como sequestradores de radicais hidroxila e podem ser adsorvidos pelo semicondutor, diminuindo os sítios de adsorção disponíveis.

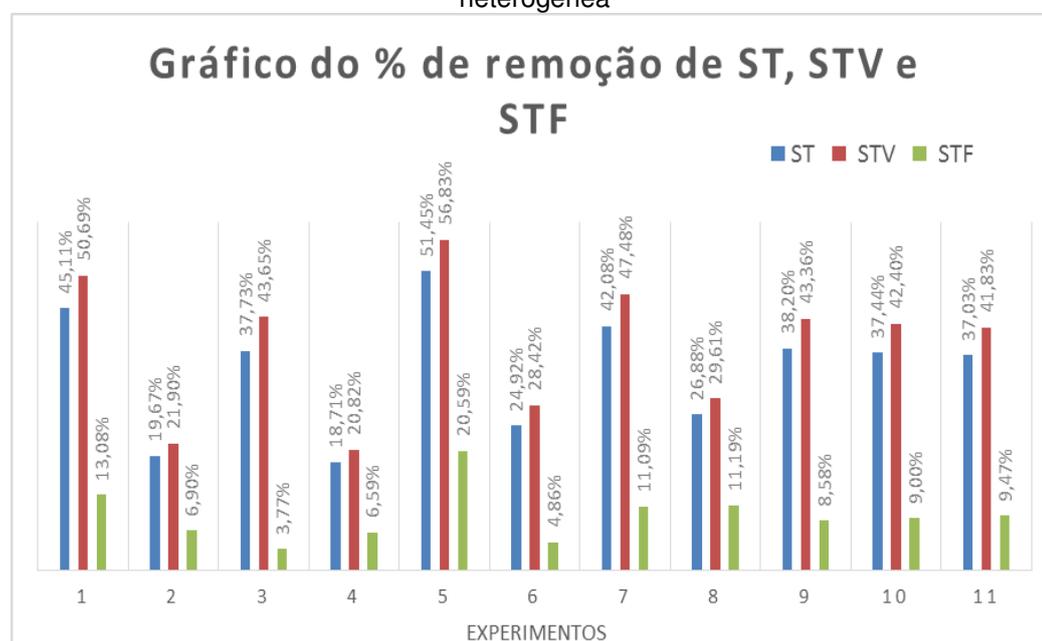
Tabela 42 - Valores médios dos sólidos totais e suas frações para o processo H₂O₂/UV

Experimentos	ST		STV		STF	
	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)
1	25760	14140	21936	10816	3824	3324
2	25760	20692	21936	17132	3824	3560

3	25760	16040	21936	12376	3824	3664
4	25760	20940	21936	17368	3824	3572
5	25760	12506	21936	9470	3824	3036
6	25760	19340	21936	15702	3824	3638
7	25760	14920	21936	11520	3824	3400
8	25760	18836	21936	15440	3824	3396
9	25760	15920	21936	12424	3824	3496
10	25760	16116	21936	12636	3824	3480
11	25760	16222	21936	12760	3824	3462

Os resultados mostram que ocorreu uma redução no valor dos sólidos totais, totais fixos e totais voláteis (este com o maior percentual de redução), analisando a quantidade de sólidos totais removidos nos experimentos realizados (Figura 43), podemos constatar que ocorreu em quase todos os ensaios uma redução inferior a 52% de ST (experimento 5) comprovando a ação do processo catalítico, que mineralizou parte da carga orgânica do efluente, transformando-a possivelmente em uma maior fração volátil, para os STV e STF obtivemos uma maior remoção de 56,83% e 20,59% respectivamente.

Figura 43: Gráfico da taxa de remoção de sólidos totais e suas frações para o processo fotocatalise heterogênea



Analisando a influência catalizador TiO_2 na remoção de matéria orgânica pela DQO, Cor e ST do processo em função do pH no tempo mínimo de reação de 2h pela Tabela 43 percebe-se que a maior eficiência ocorreu nos experimentos 1 e 3 com 0,1% de TiO_2 e pH 3.

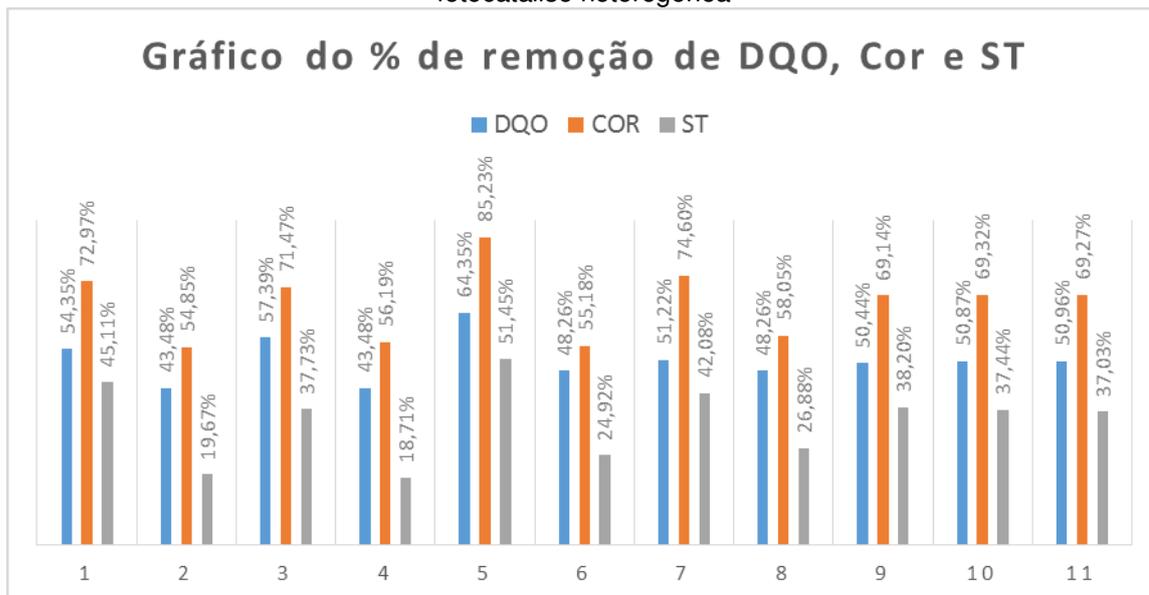
A concentração da suspensão do semicondutor aplicada no reator de fotocatalise é um importante fator que afeta não somente a taxa de degradação do(s) substrato(s), mas também os custos do tratamento. Conforme Arcanjo (2017), a degradação de compostos orgânicos é diretamente proporcional à concentração do catalisador, uma vez que aumenta o número de sítios disponíveis na superfície para a produção de radicais hidroxila, bem como da adsorção dos compostos. Entretanto, existe um valor ótimo acima do qual o aumento da concentração do catalisador passa a não influenciar na taxa de degradação, ou até ter efeito negativo na taxa de reação

Tabela 43 - Influencia da razão molar de peróxido de hidrogênio e ferro no processo foto-fenton de acordo com o pH do meio e taxa de radiação de 60W.

% de TiO_2	pH	Experimentos	% Remoção de DQO	% Remoção Cor	% Remoção ST
0,1	3	1	54,35%	72,97%	45,11%
0,1	6	2	43,48%	54,85%	19,67%
0,5	3	3	57,39%	71,47%	37,73%
0,5	6	4	43,48%	56,18%	18,71%

Constata-se que o tratamento da vinhaças através de fotocatalise heterogenia utilizando o dióxido de titânio como catalizador obteve valores significativos de remoção de matéria orgânica. Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência de remoção da DQO, cor e ST foram do experimento 5 (Figura 44) com 64,35%, 85,23%, 81,82%, 51,45% e tal experimento possui o menor percentual de TiO_2 , menor pH e maior tempo de reação.

Figura 44 - Gráfico da Taxa de remoção de DQO, COR e ST dos experimentos do processo fotocatalise heterogênea



5. 5 CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA PÓS-TRATAMENTO COM POAs

A Tabela 45 apresenta os valores dos percentuais de maior eficiência remoção dos parâmetros monitorados no tratamento da vinhaça utilizando H₂O₂/UV, Foto-Fenton, TiO₂/UV.

Tabela 44 - Caracterização química da vinhaça pós tratamento oxidativo avançado.

Parâmetros (% de remoção)	Processo			
	H ₂ O ₂ /UV	Foto-Fenton	Foto-Fenton (Pós precipitação)	TiO ₂ /UV
DQO	39,40%	70,81%	84,39%	64,35%
NTK	79,31%	81,82%	92,25%	80,23%
ST	26,08%	53,53%	—	51,45%
STV	27,95%	57,35%	—	56,83%
STF	14,63%	39,92%	—	20,59%
Cor	12,43%	69,95%	90,75%	82,23%

O parâmetro DQO apresentou uma melhor remoção utilizando o processo foto-Fenton com 70,81% de redução e 84,39 após a precipitação química com uma DQO final de 7.769,78 mgO₂/L, porém para a fotocatalise obtivemos um percentual significativo de 69,34% deixando a perspectiva que ao otimizar as condições operacionais alcançaremos melhores resultado tendo em vista que o catalizador TiO₂ não gera lodo como o ferro no processo foto-Fenton.

Em relação à remoção de cor constata-se que o processo H₂O₂/UV não apresentou diminuição em sua coloração, já processo foto-Fenton apresentou maior percentual de remoção, o que garantiu um efluente bem clarificado levemente transparente. A desvantagem desse processo é a exigência de duas etapas de acerto de pH, antes do processo fotoquímico e após

Para o NTK todos os processos apresentaram percentuais de remoção com 79,31%, 81,82% e 80,23% para os processos H₂O₂/UV, Foto-Fenton e TiO₂/UV respectivamente, podendo constatar que independente do processo os valores de remoção são próximos.

Na Tabela 45 estão expostos os valores médios de sólidos totais (ST), 26,08 % 53,53% e 51,45% % para os processos H₂O₂/UV, Foto-Fenton e TiO₂/UV Verifica-se que as médias de eficiência de remoção de ST foram significativas em todas as fases, levando em consideração que os sistemas trabalharam com uma carga relativamente alta de sólidos. Após a precipitação química no processo foto-Fenton as amostras de da vinhaça tratada no final do teste, foi possível constatar, uma transparência significativa do sobrenadante, que pode ser responsável por uma redução nos Sólidos suspensos, porém ocorreu um geração de lodo no qual necessita ser estudado e avaliado.

Avaliando os processos em termos econômicos a fotocatalise apresenta ser mais viável em relação ao foto-fenton, devido ao pequenos manuseios de ajuste de pH, como também há geração de lodo.

6 CONCLUSÕES

O tratamento de vinhaça representa um grande desafio, tendo em vista a variação das suas características em função da sua origem. A variabilidade de volumes e de concentração desse efluente torna delicada a determinação de técnicas efetivas de tratamento.

Com base no trabalho realizado, e os resultados obtidos durante todas as etapas do estudo, pode-se concluir:

- A utilização de planejamento fatorial mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre os POAs;
- O pH da solução em que são realizados ensaios dos POAs são determinantes para a eficiência do processo na degradação da matéria orgânica;
- Para os ensaios utilizando tratamento por processo oxidativo H_2O_2/UV , apresentaram significativa eficiência de remoção da DQO (39%), ST (79,31%) e baixa redução de cor;
- Ressalta-se que o aumento da incidência de radiação ultravioleta no processo H_2O_2/UV apresenta melhores desempenhos na redução na DQO, devido a maior geração de radicais hidroxila;
- Observa-se pelos estudos cinéticos de reação do POA H_2O_2/UV , que os dados de decaimento de DQO durante a oxidação se ajustam a um modelo cinético de primeira ordem;
- O processo Foto-Fenton obteve bons índices de remoção para DQO, sólidos totais e suas frações, NTK, Cor, indicando que o mesmo é adequado para o tratamento de vinhaça, contudo há necessidade de estudar a otimização dos parâmetros investigados;
- O processo de precipitação química à vinhaça tratada com Foto-Fenton permitiu um melhor aproveitamento deste tratamento em estudo. Os resultados mostraram uma elevação, em termos de eficiência de remoção de DQO de 84,39% para 90,75%;
- A fotocatalise heterogênea com TiO_2 mostrou ser uma alternativa promissora no tratamento de vinhaça, removendo 82,23% de cor e 69,95% de DQO;

- Em função dos resultados apresentados, é possível concluir que os tratamentos fotocatalíticos (UV/TiO₂) induzem importantes modificações na degradação da matéria orgânica. Percebeu-se que o processo pode ser aplicado tanto como pré-tratamento antes de passar por tratamento biológico convencional, quanto como pós-tratamento, para degradação das substâncias recalcitrantes dos tratamentos convencionais;
- Estes processos apresentam mineralização parcial ou total dos compostos orgânicos presentes na vinhaça em um curto tempo de reação, que nesta pesquisa foi de 3h;
- Embora o tratamento os POAs estudados tenham obtido remoções do parâmetro analisado positivas, conclui-se que, devido à alta recalcitrância do efluente, somente estes processos não são indicados como a única forma de tratamento da vinhaça, principalmente devido aos sólidos suspensos que causam o espalhamento da luz UV e os sólidos dissolvidos que, durante a reação com a radiação ultravioleta, produzem outros radicais livres de eliminação;
- Durante as pesquisas observou-se o grande valor de degradação do sistema POA utilizando o reagente de Fenton e a Fotocatalise heterogênea. Ambos mostraram-se eficazes quanto à degradação de matéria orgânica, sendo comprovada através de seus resultados, a eficiência da utilização desse tipo de processo. Porém a fotocatalise apresenta maior viabilidade econômica;
- Do ponto de vista estatístico os modelos gerados nos processos estudados foram significativos e podem ser utilizados para prever o comportamento do sistema.

7 REFERÊNCIAS

ADÁRIO, M. L. **Utilização do processo fenton Homogêneo no tratamento de Efluentes gerados em cabines de Pintura da indústria moveleira.** Trabalho de Final de Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

AHMADIAN, M.; RESHADAT, S.; YOUSEFI, N.; MIRHOSSIENI, S.H.; ZARE, M.R.;GHASEMI, S.R.; GILAN, N.R.; KHAMUTIAN, R.; FATEHIZADEH, **A. Municipal leachate treatment by Fenton process: effect of some variable and kinetics.** Journal of Environmental and Public Health, v.ID 169682, p. 1-6, 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington, D. C., 2005.

ARAUJO, G. J. F.; OLIVEIRA, S. V. W. B. **Vinhaça - conceito, desafios e oportunidades: uma revisão bibliográfica.** In: XXIII Simpósio de Engenharia de Produção, Gestão de Operações em Serviços e seus Impactos Sociais, Bauru, SP, p. 1-14, 2016.

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais,** Revista Ambiente e Água, vol. 11, n. 2, p. 387-401, Taubaté, 2016.

ARCANJO, G. S. **Fotocatálise heterogênea com tio₂ modificado com hidrotalcita e óxido de ferro para a remoção de cor e toxicidade do efluente secundário de uma fábrica têxtil.** Pós-Graduação Em Engenharia Civil, Viçosa-MG, 2017.

AUDIBERT, A. L. E. **Avaliação quantitativa e análise do potencial energético do biogás a partir da vinhaça na indústria sucroalcooleira,** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

BARBOSA, E. A. A; ARRUDA, F. B.; PIRES, R. C. M.; SILCA, T. J. A.; SAKAI, E. **Cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça e adubos minerais via irrigação por gotejamento subsuperficial: ciclo da cana-planta.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.16, n.9, p.952–958. Campina Grande, PB, UAEA/UFCG, 2012.

BARBUSINSKI, K. **Henry John Horstman Fenton-short biography and brief history of Fenton reagent discovery,** Gliwice, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, S. L.; BRUNS E. ROY. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas, SP. Editora da UNICAMP, 2001.

BICHARA, A. **Tratamento de vinhaça por processos físico-químicos de precipitação química e flotação e sua utilização como meio de cultivo para a microalga de potencial bioenergético, *Chlorella vulgaris*.** Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D.; J. **Solid State Chem.** 1991.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery.** 2a. ed. [S.I.]: Wiley-Interscience New York, 2005.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. - REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil nº 3, (2012)

CABELLO, P.E.; SCOGNAMIGLIO, F.P.; TERÁN, F.J.C. / **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado.** Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 1, p. 321-338, jan/abr 2009.

CANILHA, L.; CARVALGO, W.; FELIPE, M.G.A.; SILVA, J.B.A.; GIULIETTI, M. **Ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate using *Pichia stipitis***. Appl. Biochem. Biotechnology, 161:84-92, 2010.

CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Novos Materiais e Química Fina, Universidade de São Paulo, 2009.

CAVALCANTI, A. S. **Estudo da aplicação do foto-fenton solar como tratamento de chorume proveniente do aterro sanitário de cachoeira paulista-sp**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; PEDRO-ESCHER, J.; CORREIA, J. A.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: **Environmental implications of its use**. Waste Management (Elmsford), v. 33, p. 2752-2761, 2013.

CHURAMPI ARELLANO, M.T., **Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio**. PUC-Rio, 2012.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira cana-de-açúcar**, p. 1-74, Brasília, dez. 2016.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira - Cana-de-açúcar, Safra 2018/19**, v. 5, n. 1, 2018.

CORRAZA, I. C. **Reflexões sobre o papel das políticas ambientais e de ciência e tecnologia na modelagem de opções produtivas mais limpas numa perspectiva evolucionista: um estudo sobre a disposição da vinhaça**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2000.

CORREIA, J. A.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; ANSOAR-RODRIGUEZ, Y.; GUEDES, T. A.; FONTANETTI, C. S. **Comet assay and micronucleus tests on *Oreochromis niloticus* (Perciforme: Cichlidae) exposed to raw sugarcane vinasse and to phisicochemical treated vinasse by pH adjustment with lime (CaO).** Chemosphere, (Oxford), v. 173, p. 494-501, 2017.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado.** Dissertação Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, 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.

ESPAÑA-GAMBOA, E.; MINAGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATEGAVIRIA, L. **Vinasse: characterization and treatments.** *Waste Management and Research*, p. 1235- 1250, 2011.

FERREIRA, T. M.; SOTO, M.A.A; CHANG, H. K. **Águas Subterrâneas**, v. 32, n.3, p. 354-363, 2018.

FILHO, G. M. R. **Adsorção do corante amarelo reativo bf-4g 200% por argila esmectita**, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

FRANCO, M. S. **Estudo da Otimização do Processo H₂O₂/UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil.** Dissertação, Instituto de Química, São Carlos, 2010.

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

FRIAS YA e PARIZI MPS. **Processos oxidativos avançados aplicados ao tratamento de vinhaça** XVII Congresso brasileiro sobre o ensino de engenharia química(COBEQ). USP, São Paulo- SP, 2018

FUJISHIMA, A.; HONDA, K., **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode**. Nature. v.238, p.32-37,1972.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photochemical and photocatalytic degradation of a indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB 74)**. Journal of Photochemistry and Photobiology A.: Chemistry, v. 141, p. 47 - 56, 2001.

GAMBOA, E. E.; CORTES, J.M.; PEREZ, L.B.; MALDONADO, J.D.; ZARATE, G.H.; GAVIRIA, L.A. **Vinasses: characterization and treatments**. Waste Management & Research, 0(0), p. 1-16, 2011.

GONZÁLEZ, A.J.; LEAL, M.T.; GELOVER, S. **Estudios de desinfección por fotocátalisis heterogénea de aguascontaminadas con escherichia coli y klebsiella pneumoniae**. Avances en tecnologías económicas solares para deisnfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS)- Proyecto OEA AE 141. Editores: Martal.Litter y Antonio Jiménez González, AICD- Agência Interamericana para la Cooperación y el Jiménez González, AICD-, 2004 b.

GHANBARZADEH LAK, M. et al. **Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate**. Waste Management, v. 32, n. 10, p. 1895–1902, 2012.

GUIMARÃES, J.R. **Apostila de processos Oxidativos Avançados**. Campinas – SP, 2000.

HASSUDA, S. **Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero de Bauru**. Dissertação de mestrado em recursos Minerais e Hidrogeologia. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1898

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.** Journal of Environmental Management, v. 86, 2008.

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.

LEIVA, B. G. **Degradação de xantato em efluentes por oxidação com peróxido de hidrogênio, processos Fenton e foto-Fenton.** Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

LEME, E. J. A. **Manual Prático de Tratamento de Águas Residuárias.** EdUFScar. São Carlos, Brasil, 2010.

LI, H., ZHOU, S., SUN, Y., LV, J. **Application of response surface methodology to the Waste Management,** v. 30, p. 2122 2129, 2010.

LIMA, A. L.; SANTOS, A. C.; MARTINS, L. C.; SARROUH, B.; LOFRANO, R. C. Z. **Revisão sobre a toxicidade e impactos ambientais relacionados à vinhaça, efluente da indústria sucroalcooleira.** Cadernos UniFOA, Volta Redonda, n. 32, p. 27-34, 2016.

LIMA, C. J. M. **Análise de propriedades térmicas de briquetes de bagaço de cana-de-açúcar.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, 2018.

LIMA, H. H. S. **Tratamento físico-químico da vinhaça por coagulação e adsorção em carvão ativado do bagaço da cana de açúcar.** Dissertação (Mestrado) –UFPB. João Pessoa, 2013.

LIMA, R. M. **Avaliação da radiação UVC, processos UV/H₂O₂ e foto-Fenton na degradação do agrotóxico clorpirifós com acompanhamento da ecotoxicidade.**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

LUCENA, L. G. **Otimização de Múltiplas Respostas do Processo Foto-Fenton solar no Pós-Tratamento de Lixiviado Antigo de Aterro Sanitário.** Dissertação (mestrado) Universidade Federal da Paraíba, 2016.

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

MAAS, A. S. V. **Análise da eficiência de linhagens fúngicas do gênero *pleurotus* no tratamento da vinhaça.** Programa de Pós – Graduação em Tecnologia, Ambiente e Sociedade Universidade Federal Dos Vales Do Jequitinhonha E Mucuri, 2018.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MÜLLER JR., P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion.** In: BABATUNDE, E. B. (Ed). Solar Radiation. Rijeka: InTech. p.339 - 378, 2012.

MARINHO, M. R. M. **Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta Poderosa Para Os Pesquisadores.** Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia. Paraíba, 2005.

MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto Fenton.** Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2013.

MARTINS, L. D. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso.** Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente (MDMA), Teresina - PI, 2011.

MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2010.

MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2010.

MITRA, D.; LEEUWEN, H. V.; LAMSAL, B. **Heterotrophic /mixotrophic cultivation of oleaginous *Chlorella vulgaris* on industrial co-products**. Algal Research.v.1, p. 40-48, 2012.

MOLDER, K. C.; FREITAS, D. C. A.; BALTAZAR, M. P. G.; SILVA, D. N. e NASCIMENTO, C. A. O. **Aplicação do processo foto-fenton ao tratamento de chorume**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

MONTEAGUDO, J.M.; DURAN,A.; LOPEZ ALMODO, C. **Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions**. applied Catalysis, 2008.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2 ed., Rio de Janeiro: LTC, p. 463, 2003.

MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

MORAIVA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado**. Quím. Nova, vol.34, no.8, São Paulo, 2011.

MOREIRA, J. M. S. **Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar**. Mestrado

Integrado em Engenharia do Ambiente, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

MORIMOTO, L. H. e RIZK, M. C. **Remoção de dco da vinhaça utilizando processo oxidativo avançado e radiação UV solar.** IX SIMPOSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, Porto alegre – RS, 2014.

MORIMOTO, L. H.; ALMEIDA, P. M. A. e RIZK, M. C. **Aplicação de luz uv solar associada com peróxido de hidrogênio no tratamento da vinhaça.** IX Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 9, n. 11, pp. 321-330, 2013.

NASCIMENTO, T. G. V. **Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluente de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea.** Dissertação de Mestrado. à Universidade Federal de São João del-Rei, 2017.

NETO, A. E. **Estado da Arte da Vinhaça.** União da Indústria de Cana-de-Açúcar (ÚNICA). Piracicaba, SP, 2016.

NETO, A. R. C. **Tratamento de Efluentes da Vinhaça da Cana-de-Açúcar por Combinação de Coagulação, Foto-Fenton e Degradação Biológica.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2015

NOGUEIRA, A. C. C. **Avaliação de um sistema combinado anaeróbio-aeróbio para tratamento de vinhaça.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavra, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W.F. **Heterogeneous photocatalysis and its environmental.** Química Nova. v.21, n.1, p.69-72, 1998.

NOVACANA (2015). **A PRODUÇÃO da Cana do Açúcar no Brasil (e no mundo),** [s.d]. Disponível em: <http://www.novacana.com/cana>. Acesso a 20/11/2017.

OLIVEIRA, F. C. et al. **Vinhaça: perspectiva de reuso**. X Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe, São Cristóvão -SE, 2018.

PEREIRA, T. J. **Estudo da utilização da vinhaça no preparo da cuba e da fermentação alcoólica**. Ribeirão Preto: Universidade de Ribeirão Preto, 2009. 26 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2009.

PANT, D.; ADHOLEYA, A. (2007). **Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review**. Bioresearch Technology, 98, 2321-2334.

PIGNATELLO, J. J. **Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide**. Environ. Sci. Technol., v.26, p.944-951, 1992.

PINTO, C. P. **Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável**. Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual De Campinas, São Paulo, 1999.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials, v. 153, n. 1–2, p. 834–842, maio 2008.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. **A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides**. Journal of Hazardous Materials, 285, p. 325-335, 2015.

REIS, M. C. **Avaliação da Vinhaça de Cana de Açúcar para Produção de Hidrogênio em Reator a Anaeróbio de Leito Fluidizado em Condição Mesofílica: Efeito de Co-Substrato, TDH e Concentração**. 2014. 143.p. Tese (Doutorado em Química) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

REGO, E.; HERNÁNDEZ. F. **Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, económicos e ambientais de uma opção.** In: Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2006.

ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A. B. dos; MOTA, F. S. B.; RIBEIRO, J.P.; SOUZA, N.C. de; NASCIMENTO, R. F. do. **Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo H₂O₂/UV, como opção de pós-tratamento de lixiviado.** Revista DAE, n. 182, ano LVIII, p.3-11. São Paulo: SABESP, 2010.

ROCHA, V. C. **Processamento Anaeróbio de Vinhaça Pré-tratada com Biopolímero à Base de Cálcio.** 2012. 104 F. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

RODRIGUES, F.S.F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. COPPE/URFJ, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUES FILHO, Geraldo Martins. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Muribeca/Recife;** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, 2007.

RODRÍGUEZ, L. P.; SPASIANO, D.; OLLER, I.; CALDERERO, I. F.; AGUERA, A.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants.** Catalysis Today, 209, p. 188-194, 2013.

SANTOS, D. S.; DUDA, R. M.; OLIVERIA, R. A. **Produção biogás em reator UASB em série tratando vinhaça e torta de filtro.** Ciência & Tecnologia: Fatec-JB, Jaboticabal, v. 10, p. 217-221, 2018.

SANTOS, F. A. **Avaliação do Pré-Tratamento Hidrotérmico de Palhas de Cana-De-Açúcar para Produção de Etanol de Segunda Geração.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, 2013.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea.** (Tese) Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2017.

SAPLA, R. B. **Tratamento físico químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio /** Universidade De São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2012.

SEIXAS, F. L.; GIMENSA, M. L.; MACHADO, N. R. C.F. **tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar** *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 2, 172-179, 2016.

SHEN, Y. S.; WANG, D. K. **Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B89, p. 267-277, 2002.

SILES, J.A; GARCÍA, G.; MARTIN, A. **Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing.** *Journal of Hazardous Materials*, 188, 247-253, 2011.

SILVA, F. B. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, Jader de Oliveira. **Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação,floculação- decantação e foto-Fenton para o tratamento de chorume.** Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

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

SOARES, I. C. C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós graduação em Química, Natal, 2016.

SOUSA, C. M. **Avaliação dos impactos gerados pela vinhaça bruta e após ajuste de pH, em representantes da fauna edáfica**. Universidade Estadual Paulista -- Rio Claro, 2016.

SOUZA, S.J.O., LOBO, T.M., SABINO, A.L.O.; OLIVEIRA, S.B.; COSTA, O.S. **Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica**. Revista Processos Químicos, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

TAKASHINA, T. A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados**. 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA,N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system**. Separation and Purification Technology, 2007.

TANG, C.; CHEN, V. **The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor**. Water Research, v. 38, n. 11, p. 2775–2781, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B. e JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos.** Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Agosto de 2004.

UMAR, M.; AZIZ, H. A., YUSOFF, M. S. **Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.** Waste Management, v.30, p.2113- 2121, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA); Disponível em: <http://www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=35414851>. Acesso em: 02/12/2018.

VALLEJO, Marta; ROMÁN, F. S.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. **Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment.** Chemosphere, v. 118, p.44-56, jan. 2015.

VIEIRA, S. M. M.; COSTA, T. B. e NAVES, F. L. **Use of advanced oxidative process (photo-fenton) in the treatment of Effluent to the basis of commercial gasoline** The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC, Vol. 04 N. 01, (2018).

VILELA, L. S.; SOUZA, A. S. **Avaliação da fertirrigação do solo com vinhaça no município de Morrinhos – Goiás.** I Simpósio Interdisciplinar Em Ambiente e Sociedade. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Sociedade da Universidade Estadual de Goiás (PPGAS/UEG), 2017.

VIVE, V.A.; RIZK, M. C. **Degradação da matéria orgânica da vinhaça utilizando o coagulante natural tanino colloquium exactarum,** vol. 5, n. Especial, p. 193-198, 2013.

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

YUAN, X.; LACORTE, S.; CRISTALE, J.; DANTAS, R. F.; SANS, C.; ESPULGAS, S.; QIANG, Z. **Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments.** Separation And Purification Technology, v. 156, p.1028- 1034, 2015.