

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL

PÓS-TRATAMENTO DE
VINHAÇA TRATADA ANAEROBIAMENTE POR
PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO
DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM REAGENTE FENTON

LÍGIA DE FRANÇA GUERREIRO

ORIENTADOR: LUÍS MIGUEL PALMA MADEIRA, DSc
ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM, DSc

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO/2015
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL

PÓS-TRATAMENTO DE
VINHAÇA TRATADA ANAEROBIAMENTE POR
PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO
DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM REAGENTE FENTO

LÍGIA DE FRANÇA GUERREIRO

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA
AMBIENTAL.

APROVADA POR:

ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM, Dra (UnB)
(ORIENTADORA)

RICARDO SILVEIRA BERNARDES, Dr (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

YOVANKA PÉREZ GINORIS, Dra (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 10 de dezembro de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

GUERREIRO, LÍGIA DE FRANÇA	
Pós-tratamento de Vinhaça Tratada Anaerobiamente por Processos de Coagulação/Floculação Seguido de Oxidação Avançada com Reagente Fenton	
vii, 66 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Ambiental, 2015)	
Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.	
1. Vinhaça	2. Processos Oxidativos Avançados
3. Etanol	4. Fenton
I. ENC/FT/UnB	II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GUERREIRO, L. F. (2015). Tratamento de Efluentes da Vinhaça da Cana-de-Açúcar por Combinação de Processos. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 63 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DA AUTORA: Lígia de França Guerreiro

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Pós-tratamento de Vinhaça Tratada Anaerobiamente por Processos de Coagulação/Floculação Seguido de Oxidação Avançada com Reagente Fenton. Monografia de Projeto Final.

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Ambiental / 2015

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta monografia de Projeto Final e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de Projeto Final pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Lígia de França Guerreiro
Quadra 210 lote 06, Bloco B, Apartamento 1502
71.931-000 - Brasília/DF - Brasil

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador na Universidade do Porto, Prof. Miguel Madeira, obrigada pelo acolhimento, conhecimentos transmitidos e especialmente pela confiança e incentivo.

À minha orientadora e coordenadora na Universidade de Brasília, Profa. Ariuska Amorim por sua contribuição, generosidade e paciência.

Agradeço igualmente à Carmen Rodrigues, minha coorientadora, pela forma amável e atenciosa com que me recebeu em Portugal.

Manifesto minha gratidão à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), em especial ao Departamento de Engenharia Química e ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da FEUP por todos os meios colocados à disposição.

Ao Doutor Rui Boaventura do Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), Laboratório Associado LSRE/LCM, da FEUP, pela generosidade em ceder o Microtox.

Ao Prof. Fernando Pereira do Laboratório de Catálise de Materiais (LCM), Laboratório Associado LCM/LSRE, da FEUP, por gentilmente permitir o acesso aos equipamentos do Laboratório de Ciências do Ambiente.

À Faculdade de Tecnologia Nilo Stéfani – Jaboticabal, Brasil, em especial à Doutora Rose Maria Duda, pelas amostras de efluente cedidas, sem as quais não seria possível realizar os ensaios.

Agradeço à Universidade de Brasília, por possibilitar meu intercâmbio e pelo apoio financeiro à minha formação. Também aos meus professores e colegas brasileiros que me aconselharam e me motivaram. Sinto que a todos devo um pouco deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Sr. Ismael e Sra. Magnólia, porque de forma amorosa sempre primaram por minha educação. Às minhas irmãs Cibele e Ana Cleide, exemplos de perseverança, pelo imenso carinho.

Aos meus sogros Sr. José Maria e Sra. Gizeuda pelas palavras doces e afetuosas que me transmitiram imensa coragem. À Patrícia e ao Izaías por toda ternura e ajuda prestada.

Dedico este trabalho ao meu esposo Gilmário, “meu verdadeiro lar”. Obrigada pela partilha dos bons momentos, ajuda e estímulo, por acreditar em mim e naquilo que faço.

RESUMO

Este trabalho teve o propósito de analisar a viabilidade técnica e econômica do tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar pela combinação de processos de coagulação/floculação e um processo de oxidação avançada com reagente de Fenton.

Iniciou-se este trabalho pela utilização da oxidação química com reagente de Fenton na degradação da vinhaça biodigerida (abordagem 1). Primeiramente, determinou-se o efeito isolado das variáveis pH, temperatura, concentração do íon férrico, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação em reator fechado. Verificou-se que os melhores resultados de remoção de carbono orgânico total – COT; demanda bioquímica de oxigênio em cinco dias - DBO₅ e demanda química de oxigênio – DQO (53,7%, 36,9% e 63,2%, respectivamente), e a obtenção de um efluente não tóxico e mais biodegradável (DBO₅:DQO= 0,53) ocorreram quando se utilizou pH 5,0, temperatura de 55 °C, concentrações de íon férrico de 1,45 g/L e de peróxido de hidrogênio de 18,0 g/L com um tempo de reação de 120 minutos. Nestas condições os custos de tratamento foram da ordem de 43,7 R\$/m³.

A escolha do processo de coagulação/floculação (abordagem 2) possibilita uma redução da elevada carga orgânica da vinhaça, podendo ser utilizada como tratamento preliminar ao processo de oxidação. Os resultados mostraram que, na gama de condições estudadas, a pH 3,0 e com concentração de Fe³⁺ de 500 mg/L, as remoções de COT (30,5%), DBO₅ (27,9%), DQO (43,6%) e DBO₅:DQO (0,39) foram melhores. Apesar de os custos operacionais serem baixos (1,2 R\$/m³), a carga orgânica no efluente após o tratamento continua alta e com baixa biodegradabilidade, pelo que foi necessário combinar os dois processos.

Na terceira abordagem, por meio da reação de Fenton após a coagulação/floculação nas condições ótimas, alcançaram-se os melhores resultados com 14,5 g de H₂O₂/L, não ocorrendo a adição de doses de Fe³⁺ para além dos íons em solução remanescentes do processo de coagulação/floculação (270 mg de Fe/L); o processo de oxidação foi realizado à temperatura de 55 °C e pH 3,0. Os resultados mostraram remoções da ordem de 40,2% de COT; 64,6% de DBO₅; 45,4% de DQO e a obtenção de um efluente biodegradável (DBO₅:DQO de 0,54) e não tóxico.

A combinação dos dois processos (coagulação/floculação e reação de Fenton otimizados) proporcionaram remoções globais (51,6% de COT; 45,7% de DBO₅; 69,2% de DQO)

superiores ao processo Fenton por si só (abordagem 1), além de se usar uma menor quantidade de reagentes, diminuindo os custos para 33,9 R\$/m³.

Posteriormente, com o objetivo de se aumentar a eficiência do processo e utilizar-se mais eficientemente o peróxido de hidrogênio, isto é, conseguir-se baixar a dose utilizada e, conseqüentemente, reduzir os custos de tratamento, realizaram-se dois ensaios nos quais o efluente pré-tratado por coagulação/floculação foi submetido à oxidação avançada na qual se adicionou o oxidante gradualmente. Os resultados mostraram as maiores eficiências na remoção de matéria orgânica, quando comparados com a adição total do peróxido de hidrogênio logo no início da reação.

Quando se utilizou a dose de 9,0 g/L, atingiram-se remoções próximas de quando se adicionou na totalidade os 14,5 g/L (dose ótima) de peróxido de hidrogênio no início da reação, pelo que se consegue minimizar os consumos de reagente e, conseqüentemente, reduzir os custos de tratamento de 33,9 para 22,3 R\$/m³. Contudo, nestes ensaios com a adição em contínuo de oxidante, a biodegradabilidade do efluente após o tratamento é menor (DBO₅:DQO de 0,33) do que quando se adiciona logo no início da reação todo o H₂O₂ (DBO₅:DQO de 0,54).

Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização do processo Fenton homogêneo com uma etapa prévia de coagulação/floculação constitui uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: vinhaça; etanol; processos de oxidação avançada; coagulação/floculação; peróxido de hidrogênio; Fenton.

ABSTRACT

This work aims to analyse the technical and economic viability of sugarcane vinasse treatment by the combination of coagulation/flocculation and an advanced oxidation process – Fenton's reagent.

This work began by the use of chemical oxidation with Fenton's reagent in the degradation of biotreated vinasse (approach 1). First, it was determined the isolated effect of the variables pH, temperature, ferric ion concentration, hydrogen peroxide concentration and reaction time in a batch reactor. It was verified that the best removal results of total organic carbon – COT, biochemical oxygen demand in five days – BOD₅ and chemical oxygen demand – COD (53.7%, 36.9% and 63.2%, respectively), and the attainment of a more biodegradable and non-toxic effluent (BOD₅:COD ratio = 0.53), occurred when it was used a pH of 5.0, a temperature of 55 °C, a ferric ion concentration of 1.45 g/L and an hydrogen peroxide load of 18.0 g/L, with a reaction time of 120 minutes. Under these circumstances the treatment costs were 43.7 R\$/m³.

The choice of the coagulation/flocculation process (approach 2) enables reducing the high organic charge of the vinasse; it was found that this process can be used as a preliminary treatment, before the oxidation stage. The results have shown that, in the range of conditions studied, at pH 3.0 and concentration of 500 mg Fe³⁺/L, the removals of TOC (30.5%), BOD₅ (27.9%), COD (43.6%) and the ratio BOD₅:COD (0.39) presented the best outcomes. Even though the operating costs were low (1.2 R\$/ m³), the organic charge in the effluent after treatment remains high and its biodegradability is low; therefore, it was necessary to combine the two processes.

In the third approach, by using the Fenton reaction after the coagulation/flocculation stage under optimal conditions, the best results were achieved with 14.5 g of H₂O₂/L, not adding extra doses of Fe³⁺ beyond the dissolved ions present in solution that resulted from the coagulation/flocculation process (270 mg Fe/L); the oxidation was carried out at 55 °C and pH 3.0. The results showed removals of 40.2% for TOC; 64.6% for BOD₅; 45.4% for COD and provided a non-toxic and biodegradable (BOD₅:COD ratio = 0.54) effluent.

The combination of the two processes (coagulation/flocculation and Fenton reaction optimized) provided higher global removals (51.6% of TOC; 45.7% of BOD₅, 69.2% of COD) than the Fenton's process itself (approach 1); furthermore, it was used a lower amount of reagents, reducing the costs to 33.9 R\$/m³.

Subsequently, in order to increase the efficiency of the process and to use more efficiently the hydrogen peroxide, i.e. to decrease the dose used, thus reducing the treatment costs, two experiments were carried out in which the effluent, pre-treated by coagulation/flocculation, was submitted to oxidation wherein the oxidant was added gradually (9.0 and 14.5 g/L). The results showed higher efficiencies in the removal of organic matter when compared with the total addition of hydrogen peroxide at the beginning of the reaction.

With the dose of 9.0 g of H₂O₂/L, similar removals were achieved as those obtained when the hydrogen peroxide dose of 14.5 g/L (the optimal dose) was totally added at the beginning of the reaction. So, it was possible to minimize the reagent consumption and, consequently, to reduce the treatment costs from 33.9 to 22.3 R\$/m³. However, in these experiments with continuous addition of oxidant, the biodegradability of the effluent after treatment was lower (BOD₅:COD ratio = 0.33) than when added H₂O₂ immediately at the beginning of every reaction (BOD₅:COD ratio = 0.54).

The results have shown that the use of the homogeneous Fenton process with a preliminary stage of coagulation/flocculation is a promising alternative for the treatment of sugarcane vinasse effluents.

Keywords: vinasse; ethanol; advanced oxidation processes; coagulation/flocculation; hydrogen peroxide; Fenton.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	4
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA VINHAÇA	5
3.2. LEGISLAÇÃO APLICADA ÀS DESTILARIAS	9
3.3. ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DA VINHAÇA	10
3.3.1. <i>Processo de Coagulação/floculação</i>	13
3.3.2. <i>Aplicações da coagulação/floculação no efluente da vinhaça</i>	15
3.3.3. <i>Processos de oxidação avançada com reagente de Fenton</i>	16
3.3.4. <i>Aplicações do processo Fenton em efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar e semelhantes</i>	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
4.2. ÁGUA RESIDUÁRIA	21
4.3. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	23
4.4. PROCESSO FENTON.....	25
4.5. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COT	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE	29
5.2. PROCESSO DE OXIDAÇÃO FENTON	29
5.2.1. <i>Otimização da dose de H₂O₂</i>	30
5.2.2. <i>Otimização da dose do catalisador Fe³⁺</i>	33
5.2.3. <i>Efeito do pH</i>	36
5.2.4. <i>Efeito da temperatura</i>	38
5.2.5. <i>Eficiência do uso do peróxido de hidrogênio</i>	40
5.3 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	41
5.3.1. <i>Influência do pH</i>	41
5.3.2. <i>Influência da dose de coagulante</i>	44
5.4 COMBINAÇÃO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E PROCESSO FENTON	46
5.4.1. <i>Adição de peróxido de hidrogênio na totalidade e no início da reação</i>	46
5.4.2. <i>Adição de peróxido de hidrogênio gradualmente ao longo da reação</i>	49
5.4.3. <i>Eficiência do uso do peróxido de hidrogênio</i>	53
6. CONCLUSÃO	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de bioetanol por safra no Brasil.....	6
Figura 2. Fluxograma simplificado da produção do etanol na indústria sucroenergética (adaptado de Lemos & Tancredo, 2010).....	7
Figura 3. Esquema representativo simplificado dos Processos Oxidativos Avançados para a mineralização da matéria orgânica (Fonte: adaptado de Bottrel, 2012).....	16
Figura 4. Diferentes abordagens realizadas no estudo.....	21
Figura 5. Diagrama do jar-teste utilizado.....	24
Figura 6. (A) Esquema da instalação de Fenton; (B) Fotografia da instalação experimental (1. Banho termostático; 2. Reator; 3. Placa magnética; 4. Medidor de pH e de temperatura).....	26
Figura 7. Efeito da dose de H_2O_2 na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($pH_{inicial} = 3,0$; $T = 30^\circ C$; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L).....	31
Figura 8. Efeito da dose de H_2O_2 nas remoções de COT, DBO_5 e DQO e razão $DBO_5:DQO$ após 180 min. de reação ($pH_{inicial} = 3,0$; $T = 30^\circ C$; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L).....	32
Figura 9. Efeito das diferentes doses de H_2O_2 e do sal de ferro (com $Fe^{3+} = 1,45$ g/L) no custo global do tratamento.....	33
Figura 10. Efeito das diferentes doses de Fe^{3+} na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($pH_{inicial} = 3,0$; $T = 30^\circ C$; $H_2O_2 = 18,0$ g/L).....	34
Figura 11. Efeito das diferentes doses de Fe^{3+} nas remoções de COT, DBO_5 e DQO e razão $DBO_5:DQO$ após 180 min de reação ($pH_{inicial} = 3,0$; $T = 30^\circ C$; $H_2O_2 = 18,0$ g/L).....	35
Figura 12. Efeito das diferentes doses de Fe^{3+} e do oxidante (com $H_2O_2 = 18,0$ g/L) no custo global do tratamento.....	36
Figura 13. Efeito do pH na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($H_2O_2 = 18,0$ g/L; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L e $T = 30^\circ C$).....	37
Figura 14. Efeito do pH nas remoções de COT, DBO_5 e DQO e $DBO_5:DQO$ ($H_2O_2 = 18,0$ g/L; $T = 30^\circ C$; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L).....	38
Figura 15. Efeito da temperatura na remoção de COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($pH_{inicial} = 5,0$; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L; $H_2O_2 = 18,0$ g/L).....	39
Figura 16. Efeito da temperatura nas remoções de COT, DBO_5 e DQO e $DBO_5:DQO$ após 180 min de reação ($H_2O_2 = 18,0$ g/L; $pH_{inicial} = 5,0$; $Fe^{3+} = 1,45$ g/L).....	40
Figura 17. Remoções de COT após os ensaios de coagulação/floculação para a otimização do pH ($Fe^{3+} = 100$ mg/L).....	42
Figura 18. Remoções de DBO_5 e DQO e razão $DBO_5:DQO$ em função do pH usado na coagulação/floculação ($Fe^{3+} = 100$ mg/L).....	43
Figura 19. Toxicidade pela inibição da <i>Vibrio fischeri</i> após a coagulação/floculação para os diferentes pH testados.....	43
Figura 20. Remoções de COT e turbidez do efluente nos ensaios de coagulação/floculação para a otimização da dose de Fe^{3+} ($pH = 3,0$).....	44
Figura 21. Percentagens de remoções de DBO_5 , DQO e $DBO_5:DQO$ nos ensaios de coagulação/floculação para a otimização da dose de Fe^{3+} ($pH = 3,0$).....	45
Figura 22. Toxicidade pela inibição da <i>Vibrio fischeri</i> após a coagulação/floculação para as diferentes doses de Fe^{3+} testadas.....	45
Figura 23. Remoção de COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação Fenton ($pH = 3,0$ e $T = 55^\circ C$) após a coagulação/floculação.....	47
Figura 24. Percentagens de remoção de COT, DBO_5 e DQO e $DBO_5:DQO$ após 180 min nos ensaios de Fenton ($pH = 3,0$ e $T = 55^\circ C$) para a otimização da dose de H_2O_2 após a coagulação/floculação.....	48

<i>Figure 25. Remoção de COT ao longo da reação de Fenton com aplicação gradual de H₂O₂ após a coagulação/floculação (pH= 3,0 e T= 55°C).</i>	49
<i>Figura 26. Percentagens de remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO nos ensaios de Fenton (após coagulação/floculação) com aplicação total no início do ensaio e gradual da dose de H₂O₂ de 14,5 g/L (pH= 3,0 e T= 55°C).</i>	50
<i>Figura 27. Percentagens de remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO nos ensaios de Fenton (após coagulação/floculação) com aplicação total no início do ensaio e em contínuo da dose de H₂O₂ de 9,0 g/L (pH= 3,0 e T= 55°C).</i>	50

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Principais características físico-químicas da vinhaça (adaptado de Elias Neto & Nakahodo, 1995).</i>	8
<i>Tabela 2. Processos de Fenton aplicados a efluentes de vinhaça da cana-de-açúcar e semelhantes.</i>	20
<i>Tabela 3. Parâmetros para a caracterização do efluente antes e após o tratamento proposto.</i>	23
<i>Tabela 4. Avaliação preliminar do pH e da concentração de Fe^{3+} nos ensaios de jar-test.</i>	24
<i>Tabela 5. Caracterização da vinhaça biodigerida usada nos ensaios.</i>	29
<i>Tabela 6. Consumo e eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica.</i>	41
<i>Tabela 7. Eficiência das remoções globais e custos associados às doses ótimas dos processos Fenton e coagulação/floculação + Fenton.</i>	48
<i>Tabela 8. Eficiência global das remoções e custos dos processos para as doses ótimas obtidas nos processos Fenton e coagulação/floculação + Fenton em dose única de oxidante e em contínuo...</i>	51
<i>Tabela 9. Conversão e eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica para os ensaios de coagulação/floculação + Fenton.</i>	53
<i>Tabela 10. Características do efluente da vinhaça da cana-de-açúcar após tratamento anaeróbio e após cada estratégia de tratamento (eficiência de remoção descrita entre parênteses) e seus respectivos custos operacionais.</i>	54
<i>Tabela 11. Preço dos reagentes H_2O_2 e $FeCl_3$ fornecidos pela OCC Química®.</i>	65

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxignio ao fim de 5 dias

COT – Carbono Orgânico Total

DQO – Demanda Química de Oxignio

OD – Oxignio Dissolvido

POA – Processos de Oxidação Avançada

RH – Substrato Orgânico

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

SST – Sólidos Suspensos Totais

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanked Digestion*

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é considerada uma importante fonte de energia, sobretudo no contexto das preocupações com matrizes energéticas mais limpas e renováveis. No Brasil, através do Programa Nacional do Álcool – Proálcool, o governo incentivou amplamente o seu cultivo para a produção do bioetanol. Criado em 1975, este programa teve o objetivo de regulamentar a substituição, em larga escala, de parte do combustível proveniente do petróleo (diesel, óleo combustível e gasolina) por outras fontes internas de energia como o álcool anidro e o álcool hidratado (Vieira *et al.*, 2007).

Em decorrência do Proálcool, para ampliar e difundir a produção sucroalcooleira, o governo lançou uma grande operação de financiamento, contando, inclusive, com recursos do Banco Mundial, o que possibilitou o aumento das áreas plantadas e a compra e instalação de novos equipamentos. Foram criadas também diversas destilarias autônomas – unidades de produção voltadas exclusivamente para a produção do álcool - em vários estados brasileiros, para descentralizar a produção e utilizar áreas mais próximas dos centros de consumo (Vieira *et al.*, 2007).

Atualmente, o Brasil possui uma tecnologia própria para utilização em larga escala do bioetanol, devido a um ciclo de modernização vivenciado pelo setor nos últimos anos (de 2003 a 2008). Por ser uma fonte renovável de energia sucedânea do petróleo, a produção de álcool permite ao país uma condição de menor dependência do mercado internacional de combustíveis, proporcionando uma economia de divisas.

As condições favoráveis estabelecidas pelo programa Proálcool fizeram do bioetanol a segunda maior fonte de energia renovável do país. Apesar de o programa não mais existir, o governo brasileiro continua a incentivar a produção e pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias no setor alcooleiro (Carvalho *et al.*, 2013). O Ministério da Agricultura estima uma produção para 2019 de 58,8 bilhões de litros, mais que o dobro da registrada em 2008 (Caran, 2012). Em termos de área total plantada, quatro Estados brasileiros congregam mais de 80% da produção, dentre os quais o Estado de São Paulo tem a maior participação (57%), seguido de Goiás (10%), Minas Gerais (9%) e Mato Grosso do Sul (6,3%) (Bressan Filho, 2008).

Se por um lado tal aumento foi capaz de gerar um crescimento econômico, devido à diminuição das importações do petróleo, por outro favoreceu o aumento no volume dos resíduos advindos do processamento da cana-de-açúcar, sobretudo o bagaço, a torta de filtro e a vinhaça. Esta última é considerada o principal resíduo líquido originado nas destilarias e fonte de grande preocupação ambiental (Andrade & Diniz, 2007).

No passado, quantidades consideráveis de vinhaça foram descarregadas nos cursos hídricos em locais próximos às destilarias, causando sérios problemas ambientais. Como forma de reduzir a descarga sem qualquer tratamento, em novembro de 1978, ainda na vigência do Proálcool, a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) publicou a portaria nº 323, que proibia o lançamento direto e indireto de vinhaça em qualquer meio hídrico a partir da safra de 1979/1980. Assim, as destilarias estavam obrigadas a apresentar projetos para implantação de sistemas de tratamento e/ou utilização da vinhaça (Pinto, 1999).

Em que pese a existência dos dispositivos legais, o lançamento da vinhaça nas bacias hidrográficas era, até recentemente, prática comum. Com as pressões ambientais e uma fiscalização mais rígida, este quadro vem apresentando mudanças e motivado soluções mais racionais no sentido de se melhorar a qualidade dos efluentes por meio de modificações nos processos e, principalmente, pela obrigatoriedade de implementar sistemas de tratamento dos efluentes gerados (Genena, 2009; Pinto, 1999).

De forma geral, os problemas ocasionados pelas descargas da vinhaça decorrem das suas características químicas e físicas, especificamente dos altos teores de matéria orgânica (altos índices de DQO e DBO), baixo pH, elevada corrosividade, além da elevada temperatura na saída das colunas de destilação (Neto, 2008).

Outras características importantes da vinhaça, como o seu alto teor de água, a intensa cor castanho-escura e a grande quantidade de elementos minerais (Sapla, 2012), aliadas às dificuldades técnicas e econômicas relativas ao seu tratamento, são os principais argumentos utilizados pela agroindústria para justificar a sua aplicação diretamente no solo, prática também conhecida como fertirrigação.

A técnica da fertirrigação consiste em irrigar o solo diretamente com a vinhaça, com o objetivo de fertilizá-lo, substituindo em parte ou totalmente a fertilização química na própria cultura da cana-de-açúcar (Silva, 2012 a).

Em um primeiro momento, esta prática proporciona vários benefícios ao cultivo. Todavia, tais efeitos são temporários, pois em virtude do grande volume de vinhaça produzida, há uma saturação progressiva dos solos, levando por um lado a que estes fiquem impregnados com potássio (K^+) e, por outro, que ocorra a lixiviação de íons, a acidificação e a alteração da estrutura do solo (Silva, 2012 a), o que influencia na produtividade e na qualidade agrícola.

Por esta razão, a técnica da fertirrigação necessita abranger áreas cada vez mais distantes das destilarias, advindo daí um acréscimo nos custos com o transporte e não solucionando a longo prazo a problemática ambiental.

Andrade & Diniz (2007) apontam que a aplicação da vinhaça utilizando caminhões tanque é antieconômica a distâncias superiores a 15 km da destilaria por tornar o frete bastante oneroso. Igualmente, nem todas as áreas apresentam topografia e acessos favoráveis a estes veículos, além da baixa uniformidade de distribuição da vinhaça.

Além disso, ao se aplicar a vinhaça, deve-se ter um conhecimento prévio da dose adequada, pois tanto a produtividade, quanto a qualidade tecnológica da planta são influenciadas pelo volume com que esta é aplicada e por sua composição. Todos estes fatores somados são, portanto, restrições para o amplo uso da fertirrigação.

Uma alternativa que tem apresentado bons resultados é o tratamento da vinhaça por processos biológicos anaeróbios que, além de estabilizar as altas concentrações de matéria orgânica, também oferece como vantagem a produção do metano, que pode ser utilizado na indústria como fonte de energia. De acordo com Wilkie *et al.* (2000), no processo anaeróbio aproximadamente 50% da DQO da vinhaça converte-se em biogás. Após ser biodigerida, a vinhaça pode ser utilizada com muito mais segurança no solo, em virtude das altas reduções da matéria orgânica, sem reduzir-se de forma significativa os seus nutrientes.

Um dos inconvenientes a ser considerado no processo anaeróbio é que, apesar da elevada redução da DQO e da DBO, o efluente ainda possui compostos recalcitrantes e inibidores das atividades biológicas. Isto é bastante indesejável, pois parte da vinhaça biodigerida é recirculada nos mesmos reatores para o aproveitamento da condição de alcalinidade e, conseqüentemente, reduzir a utilização de produtos químicos na correção do pH da vinhaça que alimenta os reatores. Assim, verifica-se a necessidade de um tratamento subsequente capaz de remover ou diminuir estes compostos recalcitrantes.

Os processos físicos como a coagulação/floculação e químicos como os processos de oxidação avançada (POA) são estratégias que podem melhorar a eficiência de tratamento da vinhaça. A coagulação/floculação é um processo físico-químico. Na coagulação as partículas coloidais são desestabilizadas por meio de eletrólitos (normalmente sais de ferro ou de alumínio). A floculação ocorre na etapa seguinte e refere-se à agregação dos colóides desestabilizados. O intuito nesta segunda etapa é formar agregados de maiores dimensões e massa específica, de maneira que estes possam ser separados por processos de sedimentação, flotação ou filtração, combinados ou não (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Os POA baseiam-se na formação de espécies químicas altamente reativas (Bigda, 1995), como o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$; 2,8V), que é capaz de oxidar de forma eficiente as moléculas orgânicas, inclusive os compostos recalcitrantes (Genena, 2009), pois o radical hidroxila é não seletivo, podendo degradar uma grande variedade de poluentes.

Os sistemas de oxidação avançada podem ser usados de forma economicamente viável para tratar efluentes com compostos orgânicos tóxicos ou recalcitrantes a microrganismos, servindo como pós-tratamento para os processos anaeróbios de modo a obter-se um efluente tratado com características ambientalmente aceitáveis (Weber & Leboeuf, 1999).

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal analisar as condições técnicas e a viabilidade econômica do tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar previamente tratada anaerobiamente pelos processos de Fenton, coagulação/floculação e pela combinação de ambos.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Aumentar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade da vinhaça com vistas a permitir sua recirculação posterior em reatores anaeróbios, possibilitando a geração de energia.
- b) Investigar a performance de degradação da matéria orgânica por processo oxidativo avançado utilizando reagente Fenton com diferentes concentrações e após a coagulação/floculação do efluente.
- c) Testar a efetividade do tratamento do efluente da vinhaça para sua descarga em corpos hídrico ao menor custo possível.
- d) Avaliar a cinética de degradação do COT para as condições ótimas de operação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA VINHAÇA

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (2013), nas duas últimas décadas houve um aumento significativo da produção brasileira do bioetanol. A colheita da cana-de-açúcar voltada apenas para a produção do álcool cresceu de 11,9 milhões de m³ em 1989/90 para 22,7 milhões de m³ em 2011/12, um crescimento de cerca de 91% (Figura 1). Segundo dados publicados em fevereiro de 2014 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis — ANP, esta ascensão fez do Brasil o principal produtor e exportador de álcool do mundo, com mais de 370 fábricas ativas e com uma capacidade de produção de 197.961 m³/dia de etanol hidratado.

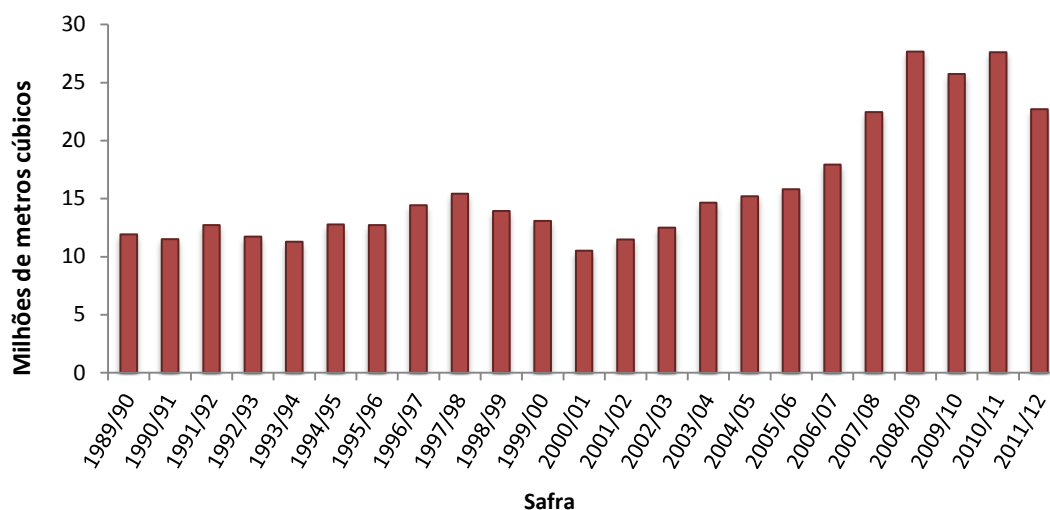


Figura 1. Produção de bioetanol por safra no Brasil.
Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2013.

No Brasil, a matéria-prima do bioetanol é a cana-de-açúcar, a partir da qual se obtém o caldo que passa pela fermentação, retificação e desidratação, conforme apresentado no esquema da Figura 2. Muitas destilarias também aproveitam o melaço proveniente da produção do açúcar nos seus processos de fermentação.

As indústrias sucroalcooleiras trabalham sazonalmente durante a época da colheita que, no Estado de São Paulo, o maior produtor da cultura, compreende o período de março a dezembro.

A vinhaça, efluente abordado no presente estudo, é produzida na etapa da destilação e consiste numa suspensão aquosa de sólidos orgânicos e minerais, contendo os componentes do vinho que não foram arrastados durante esse processo. A sua composição química é bastante variável e depende, em grande medida, da natureza e da composição da matéria-prima, do sistema utilizado na preparação do mosto, do método de fermentação adotado, do tipo de levedura utilizada e do tipo de equipamento utilizado na destilação (Pinto, 1999).

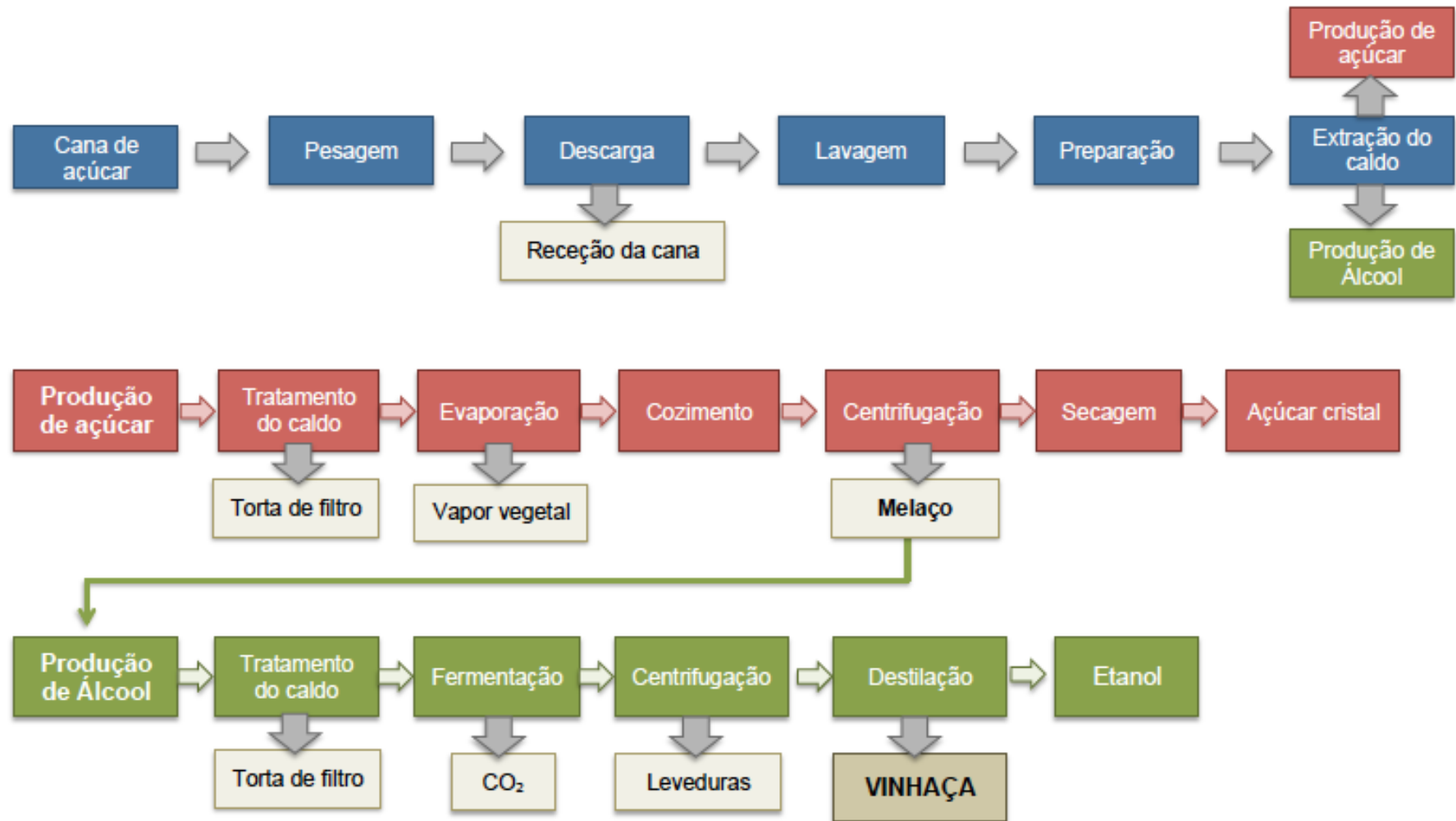


Figura 2. Fluxograma simplificado da produção do etanol na indústria sucroenergética (adaptado de Lemos & Tancredo, 2010).

A grande preocupação com a disposição final da vinhaça decorre do elevado volume gerado (cerca de 10 a 15 litros de vinhaça por cada litro de etanol produzido) e da sua composição química, muito rica em matéria orgânica e com significativos teores de potássio, cálcio, magnésio e outros elementos (Cruz *et al.*, 2008). Para melhor estabelecer as características típicas da vinhaça, na Tabela 1 é apresentada a variação das suas principais características físico-químicas.

Tabela 1. Principais características físico-químicas da vinhaça (adaptado de Elias Neto & Nakahodo, 1995).

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média
pH	3,5	4,9	4,15
Temperatura [°C]	65	111	89
DBO ₅ [mg/L]	6.680	75.330	16.950
DQO [mg/L]	9.200	97.400	28.450
DBO ₅ /DQO	0,3	0,6	0,4
Nitrogênio Total [mg/L]	90	885	357
Fósforo total [mg/L]	18	188	60
Potássio total [mg/L]	814	3852	2035
Cálcio [mg/L]	71	1096	515
Magnésio [mg/L]	97	456	226
Ferro [mg/L]	2	200	25
Sódio [mg/L]	8	220	52
Cloreto [mg/L]	480	2300	1219

Devido ao seu alto teor de matéria orgânica e nutrientes, quando despejada em rios e lagos, a vinhaça pode provocar o fenômeno da eutrofização, além da depleção do oxigênio, prejudicando a vida aquática e impedindo o aproveitamento de mananciais contaminados para o abastecimento humano.

Além das características descritas, a vinhaça pode apresentar ainda compostos persistente, de difícil degradação ou recalcitrantes. Segundo Wilkie *et al.* (2000), alguns componentes que conferem cor ao efluente, como as melanidinas formadas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas, os caramelos de açúcares superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida, são compostos inibidores da fermentação microbiana. Assim, apesar da maioria das indústrias possuir sistemas de tratamento para os seus efluentes, muitas vezes

os mesmos não são capazes de remover tais compostos (Genena, 2009), exigindo-se, portanto, alternativas que tenham remoções mais eficientes.

Além dos inibidores, somam-se aos compostos da vinhaça alguns poluentes orgânicos recalcitrantes, como o clorofórmio, o pentaclorofenol, o fenol e o cloreto de metileno que, em elevadas concentrações, dificultam o tratamento biológico da vinhaça.

3.2. LEGISLAÇÃO APLICADA ÀS DESTILARIAS

Conforme anteriormente referido, a partir da safra de 1978/1979 (Portaria MINTER n° 323 de 29/11/1978) as destilarias sucroalcooleiras ficaram impedidas de despejar seus resíduos nos mananciais superficiais. Essa interdição fez da fertirrigação prática efetivamente difundida no setor sucroalcooleiro. Assim, na tentativa de estabelecer critérios e procedimentos para a aplicação deste efluente no solo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) criou em 2005 a norma técnica P4.231, como forma de evitar que a disposição da vinhaça no solo cause modificações na sua estrutura física e química, aumentando assim a probabilidade da lixiviação dos íons e da contaminação das águas subterrâneas. Em outros termos, houve um maior rigor para a disposição da vinhaça, sinalizando para a necessidade de se dar uma destinação adequada para esse efluente.

No referente à descarga da vinhaça nos corpos hídricos, alguns dispositivos legais merecem destaque, tais como:

- Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005: dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece padrões de lançamento de efluentes.
- Resolução CONAMA n°430 de 13/05/2011: dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando e modificando a resolução CONAMA 357/2005.

As Resoluções do CONAMA n°357/05 (artigo 34) e n°430/11 estabelecem os padrões exigidos legalmente no Brasil e seus respectivos limites de lançamento para efluentes industriais. Em relação à DBO₅, as referidas resoluções preconizam um sistema de tratamento que seja capaz de reduzi-la em no mínimo 60% em relação ao valor inicial. Os valores de pH devem estar entre 5 e 9 e a temperatura não deve ultrapassar os 40°C. É

importante notar que estas Resoluções não estipulam padrões máximos para os parâmetros de DQO em descargas de efluentes.

Como salienta Margulis (1982), quando se criou o Proálcool, o programa não foi precedido por uma fase de pesquisa para otimizar os processos produtivos e minimizar o volume de resíduos gerados. Somente depois de implantado é que diversos centros de investigação se voltaram para solucionar tais problemas. Portanto, foi apenas quando as dificuldades no tratamento da vinhaça tomaram grandes proporções que houve a mobilização no sentido de desenvolver tecnologias capazes de solucioná-las ou, ao menos, minimizá-las.

3.3. ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DA VINHAÇA

Em vista do que foi descrito sobre as características da vinhaça, para que esta atinja valores de carga orgânica aceitáveis para o seu lançamento em corpos hídricos, ou até mesmo valores de biodegradabilidade favoráveis à sua recirculação nos reatores biológicos na indústria de etanol, é imprescindível que a mesma seja submetida a um tratamento eficiente e economicamente viável.

No final dos anos 1970 e início de 1980, surgiram diversos projetos que procuravam uma solução definitiva, que fosse viável e segura, para o problema da disposição final da vinhaça. Embora continue a inexistir uma solução ideal, realizaram-se, sem dúvida, grandes avanços, propiciando o seu aproveitamento econômico e diminuindo os riscos ambientais envolvidos. Algumas possibilidades tecnológicas testadas incluem o tratamento biológico anaeróbio, recirculação do efluente na fermentação, fertirrigação, combustão e produção de leveduras.

Segundo Corazza (2006), o tratamento biológico anaeróbio, a recirculação na fermentação e a fertirrigação constituem soluções mais simples do ponto de vista tecnológico e, por esse motivo, são alternativas bastante difundidas na indústria sucroalcooleira. É provável que a baixa sofisticação tecnológica destes processos tenha tornado possível a sua utilização em escala industrial logo após o desenvolvimento do Proálcool. Por outro lado, a combustão, a produção de levedura e a digestão anaeróbia são tecnologias que se encontram em desenvolvimento, cada uma delas em graus diferenciados de avanço.

O tratamento anaeróbio se constitui um eficiente sistema de remoção de DQO e de conversão da matéria orgânica em biogás, o qual pode ser utilizado como combustível nas próprias instalações das usinas para a geração de calor. Wilkie *et al.* (2000) estimam que o sistema anaeróbio é capaz de converter uma parcela significativa da DQO em biogás. Além disso, quando comparado ao sistema aeróbio, o anaeróbio é capaz de reduzir a geração de lodo em até 10%, sem, contudo, requerer energia adicional na aeração, reduzindo assim seus custos operacionais.

A recirculação da vinhaça na fermentação é uma abordagem utilizada para substituir a água como diluidor do caldo (razão 1:3 entre a vinhaça e a água). A existência de um limite técnico no aproveitamento da vinhaça para este fim impede que a redução da sua descarga, embora efetiva, possa ser significativa (Corazza, 2006).

A combustão direta da vinhaça ou incineração é a alternativa na qual o resíduo é concentrado e queimado numa caldeira. O elevado teor de água do efluente exige alto consumo de energia na sua evaporação, motivo pelo qual torna esta técnica economicamente pouco atrativa (Silva, 2012 b).

A produção de levedura a partir da vinhaça também é uma técnica usada para reduzir a quantidade dos efluentes gerados. Contudo, dois fatores elevam os custos desta alternativa. Primeiramente, o fato da necessidade de acrescentar à vinhaça sais de amônia e de magnésio para se obter o fermento seco. Em segundo lugar, e talvez o mais importante, o elevado consumo de energia para a evaporação da água da vinhaça requerida neste processo (Corazza, 2006).

Conforme mencionado, a digestão anaeróbia é considerada a técnica mais viável, pois o alto conteúdo orgânico da vinhaça permite o seu aproveitamento energético, além de produzir baixa quantidade de lodo, tornando o processo vantajoso em termos econômicos e ambientais. Wilkie *et al.* (2000) verificaram que reatores anaeróbios do tipo UASB são capazes de converter mais de 50% da DQO em biogás.

Os reatores do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Digestion*), também denominados “reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo”, permitem o uso de instalações compactas e econômicas. Souza *et al.* (1992), em reator UASB, operando

com carga orgânica de 25-30 Kg DQO/m³ dia e sob condições termofílicas, obtiveram reduções de DQO de 72% e uma conversão de 10 Nm³ gás/m³ dia. España-Gamboa *et al.* (2012) reportam remoções de 69% de DQO no tratamento de vinhaça da cana-de-açúcar, utilizando reator UASB com lodo granulado.

De forma geral, os sistemas biológicos tratam parte considerável da matéria orgânica. Contudo, os mesmos possuem pouca eficiência na remoção dos compostos tóxicos e recalcitrantes, o que leva à procura de sistemas complementares com vista a enquadrar o efluente final nos limites de descarga exigidos legalmente. Nesse contexto, os processos de oxidação avançada mostram-se como uma alternativa bastante viável, podendo ser utilizados em combinação aos processos biológicos: como pré-tratamento, diminuindo a toxicidade a montante do processo biológico, ou como pós-tratamento, para oxidar resíduos não degradados pelos processos biológicos (Loures, 2011).

Yang *et al.* (2008) investigaram o uso da reação de Fenton para remover matéria orgânica e cor de vinhaça de vinho previamente tratada em reatores aeróbios (com DQO de 250 mg/L). Em concentrações de 450 e 300 mg/L de FeSO₄ e H₂O₂, respectivamente, reduziram significativamente os valores de DQO, DBO e cor.

Algumas tentativas foram feitas utilizando processos físico-químicos, como a coagulação/floculação, no tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar (Zayas *et al.*, 2007), e outras usando processos de oxidação por reações Fenton (Mohanaa *et al.*, 2009) e ainda ozonização em vinhaça proveniente da indústria de açúcar de beterraba (Peña *et al.*, 2003).

Existe ainda a possibilidade de combinar processos físicos e químicos, como a coagulação/floculação, em conjunto com a oxidação. De maneira geral, os processos físicos permitem a depuração do efluente, mas nestes as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, apenas transferidas para uma nova fase. Assim, tais métodos são usualmente utilizados como pré-tratamento ou de forma complementar à oxidação, possibilitando resultados mais eficientes no tratamento.

Heredia *et al.* (2005 a) combinaram a reação de Fenton com a coagulação/floculação. A finalidade foi reduzir a DQO e depurar o efluente de destilarias de vinho. Os autores reportaram eficiência máxima de remoção de 74% para DQO.

Satyawali & Balakrishnan (2008) realizaram uma revisão sobre os avanços no tratamento de águas residuárias de destilarias e destacaram como tecnologias emergentes para o tratamento da vinhaça as seguintes: (i) digestão anaeróbia como pré-tratamento, complementada por tratamentos físico-químicos e de oxidação para a remoção de matéria orgânica remanescente; (ii) tratamento aeróbio isolado e combinado com o ozônio para remover compostos fenólicos e cor; (iii) tratamentos químicos como o Fenton e a eletro-oxidação para remoção de substâncias orgânicas recalcitrantes; (iv) pré-tratamento fúngico com tratamento químico seguido de oxidação com ozônio ou digestão anaeróbia e (v) co-compostagem da vinhaça com resíduos sólidos orgânicos das atividades agrícolas e agroindustriais.

De todos os processos de tratamento anteriormente mencionados, ir-se-á descrever com maior detalhe nas próximas seções a coagulação/floculação e a oxidação química avançada com reagente de Fenton, por serem as tecnologias aplicadas neste estudo.

A razão para a escolha de tais tecnologias ocorre porque a vinhaça, mesmo após submetida ao tratamento anaeróbio, apresenta altos valores de carga orgânica. Ademais este efluente apresenta compostos recalcitrantes e tóxicos, impedindo com isso, maiores remoções apenas pelo tratamento biológico.

3.3.1. Processo de Coagulação/floculação

Um estudo feito pela CETESB (1978 *apud* Sapla, 2012) mostrou que o processo físico e químico, entre as tecnologias existentes na época, era o que apresentava maior potencial de tratamento da vinhaça. Desta maneira, procurava-se reduzir a DQO do efluente por meio apenas da coagulação/floculação (Gonçalves & Silva, 2000).

A coagulação/floculação ocorre em duas etapas distintas e tem por objetivo remover os sólidos em suspensão e as partículas coloidais dissolvidas. Na coagulação promove-se a formação de partículas com maiores dimensões através da desestabilização e aglomeração destas pela adição de produtos químicos e/ou polímeros e na floculação promove-se remoção dos flocos formados na primeira etapa por decantação, filtração ou flotação (Cãizares *et al.*, 2009).

A etapa de coagulação é um processo complexo que envolve várias interações físico-químicas: (i) compressão da dupla camada elétrica; (ii) adsorção com neutralização de cargas; (iii) varredura ou captura em precipitado e (iv) formação de pontes inter-partículas (relacionados com polímeros de alto peso molecular) (Peavy *et al.*, 1985; Sawyer *et al.*, 1994.; Eckenfelder, 2000).

Normalmente, o predomínio de um mecanismo no processo de coagulação é influenciado, entre outros fatores, pelo tipo e dose do coagulante empregado, pelas características da água como pH, turbidez, temperatura e alcalinidade, assim como pela presença de partículas no estado coloidal ou em suspensão (Metcalf & Eddy, 2003; Alves, 2007).

Um dos coagulantes possíveis de utilização é o cloreto de ferro que tem como principais características possuir alto teor de Fe^{3+} e trabalhar numa gama de pH de 3,5 a 6,5 e >8,5 (Alves, 2007); além disso, é muito utilizado nos tratamentos de águas residuais e de águas para consumo humano. Outro coagulante muito usual é o sulfato de alumínio, que permite que a matéria orgânica e inorgânica em suspensão se associe em partículas maiores, passíveis de serem filtradas. No entanto, os sais de alumínio são agentes inorgânicos não biodegradáveis, interferindo na subsequente decomposição biológica (Cardoso, 2003).

Outra possibilidade de coagulante é o sulfato de ferro que, assim como o FeCl_3 , possui alto teor de Fe^{3+} e trabalha em ampla gama de pH (de 3,5 a 11) (Sapla, 2012). No entanto, em processos anaeróbios subsequentes à coagulação/floculação, o sulfato pode ser reduzido a gás sulfídrico, ocasionando forte mau cheiro, além de problemas de corrosão nos coletores das águas residuárias (Piveli & Kato, 2005; Wilkie *et al.*, 2000).

A floculação destina-se a promover a colisão das partículas desestabilizadas e a favorecer a sua agregação em flocos. Este mecanismo pode ocorrer de duas formas distintas: floculação pericinética ou floculação ortocinética (Alves, 2007; Vigneswaran & Visvanathan, 1995). Nesta etapa é preciso ter em conta o tipo e a dose do floculante, o gradiente de velocidade e o tempo de mistura.

A coagulação/floculação é um processo de tratamento primário e, portanto, não degrada o composto, apenas o transfere para outra fase (Genena, 2009). Esta é uma desvantagem importante a ser considerada, juntamente com a geração de lodos químicos, os custos

operacionais e a necessidade de adicionar produtos químicos (coagulante e polímeros), bem como alguns floculantes catiônicos que podem ser tóxicos aos peixes e a outros animais.

As principais vantagens deste processo estão na fácil aplicabilidade, no baixo custo de capital, na necessidade de baixos tempos de mistura e no uso de equipamentos relativamente simples (Easton, 1995).

3.3.2. Aplicações da coagulação/floculação no efluente da vinhaça

Na literatura foram encontrados alguns estudos referentes ao processo de coagulação/floculação para reduzir o potencial poluente da vinhaça. Sapla (2012) utilizou, como tratamento inicial para reuso da vinhaça, diferentes tipos de coagulantes (biopolímeros, cloreto férrico e sulfato férrico), alcançando remoções de DQO superiores a 30% e de 76% de COT para o cloreto e o sulfato férrico, respectivamente. Rodrigues *et al.* (2014) também utilizaram a coagulação/floculação para melhorar a qualidade final do efluente, previamente tratado em reatores anaeróbios, para o seu uso na fertirrigação e obtiveram os melhores desempenhos utilizando 1,6 g de FeCl_3/L como coagulante em vinhaça previamente biodigerida, com 65% de remoção de DQO.

Liang *et al.* (2009) investigaram o tratamento físico-químico da vinhaça pré-tratada biologicamente, testando diferentes concentrações e faixas de pH de alguns coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico) e auxiliares de coagulação (poliacrilamida catiônica e aniônica). Observaram que o cloreto férrico foi o coagulante mais efetivo na remoção de melanoidinas, com pH entre 4,3 e 4,6, promovendo a redução de cor e DQO de 98% e 89%, respectivamente, na dosagem de 6,5 g/L.

Embora ainda sejam escassos na literatura os estudos relacionados ao emprego específico da coagulação/floculação ao tratamento da vinhaça anaerobiamente tratada, deve-se destacar que tais processos são relativamente simples, apresentam tecnologia consolidada e podem ser facilmente aplicados ao efluente do qual trataremos neste estudo.

3.3.3. Processos de oxidação avançada com reagente de Fenton

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são técnicas de degradação, nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas, capazes de oxidar parcial ou totalmente a matéria orgânica. A remoção dos contaminantes ocorre por reações químicas capazes de alterar a estrutura dos poluentes através da geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) (TARR, 2003). Nesses processos, os radicais hidroxila, cujo potencial de redução é muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos (Bottrel, 2012).

Os POA podem ser classificados em relação à fase na qual o catalisador se apresenta no meio reacional. Quando o catalisador ocorre em uma só fase, ou seja, dissolvido no meio, tem-se um POA homogêneo. Quando em mais de uma fase, geralmente com catalisador na fase sólida, tem-se o POA heterogêneo.

Dentre os POA pode-se citar o processo Fenton, a fotocatalise heterogênea, foto-Fenton, fotólise, etc. Os principais tipos de POA estão esquematizados na Figura 3.

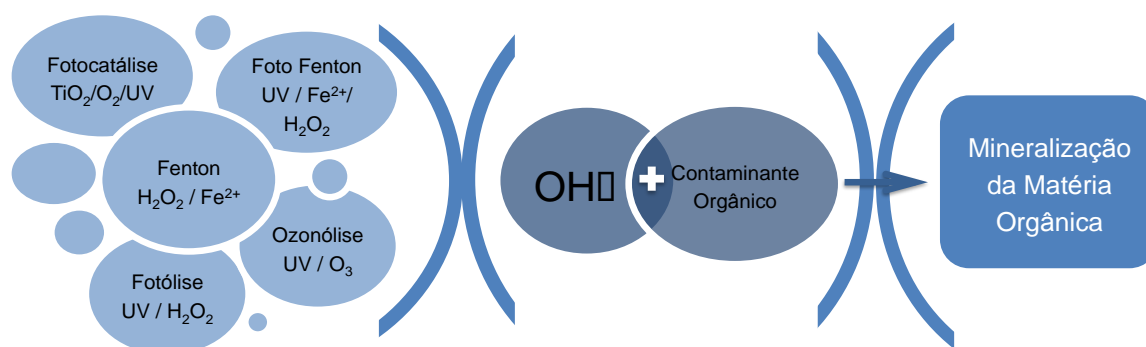


Figura 3. Esquema representativo simplificado dos Processos Oxidativos Avançados para a mineralização da matéria orgânica (Fonte: adaptado de Bottrel, 2012).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante forte e largamente aplicado no tratamento de diversos poluentes orgânicos. Porém, o H_2O_2 sozinho não é eficiente para remover altas concentrações de certos contaminantes devido às baixas velocidades das reações (Neyens & Bayens, 2003). Como mostra a Figura 3, para que essa reação aconteça é preciso que o

peróxido esteja associado a um catalisador, sendo o Fe^{2+} o mais utilizado nas reações homogêneas.

Embora exista uma variedade de processos de oxidação, optou-se neste trabalho por detalhar apenas a reação de Fenton, em fase homogênea, por ser alvo do presente estudo. O seu mecanismo básico consiste na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de catalisador de Fe^{2+} (equação 1) em meio ácido. Estes reagentes, quando adicionados a um sistema contendo um substrato orgânico (RH) em meio ácido, promovem a sua decomposição catalítica de acordo com a equação 2 (Walling, 1975):



Os compostos intermediários continuam a ser oxidados pelo radical hidroxila até gerar-se água e dióxido de carbono (mineralização ou oxidação completa).

A regeneração do Fe^{2+} ocorre através da reação do Fe^{3+} com o H_2O_2 (equação 3) e é necessária para dar continuidade às reações anteriores, formando-se o radical $\text{HO}_2\cdot$. Assim, a decomposição do peróxido de hidrogênio é também catalisada pelos íons Fe^{3+} . Neste processo, a velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} com respeito ao H_2O_2 (Matos, 2010).



No processo Fenton, podem ocorrer paralelamente outras reações competitivas e indesejáveis (reações de “*scavenging*”), descritas nas equações 4 e 5 (Walling, 1975):



Nas equações 4 e 5 verifica-se que o H_2O_2 e o catalisador, respectivamente, também podem atuar como sequestradores dos radicais hidroxila quando usados em excesso.

As reações competitivas promovem um efeito inibitório para a degradação. Além disso, os radicais $\text{OH}\cdot$ são susceptíveis de recombinarem-se com outros compostos, sendo consumidos, diminuindo a probabilidade da oxidação. Portanto, é importante determinar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 e de Fe^{2+} para evitar um excesso que poderia retardar a degradação (Walling, 1975).

Dentre as variáveis operacionais para a reação de Fenton, é importante realçar:

- (i) O **pH** ótimo de reação é na maior parte dos casos próximo de 3,0 (Genena, 2009) e, portanto, este é recomendado como pH de operação. Valores de pH inferiores a 2,0 resultam na diminuição da geração do radical hidroxila, sendo nula a pH 1,0. A estes valores o peróxido de hidrogênio forma o H_3O_2^+ (Schirman e Delavarenne, 1979, *apud* Morais, 2005), e diminui a reatividade com o Fe^{2+} , reduzindo a eficiência da degradação (Benítez *et al.*, 2001 *apud* Rodrigues, 2013). Por outro lado, a um pH maior que 4,0 verifica-se um aumento da velocidade de decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio (Szpyrkowicz *et al.*, 2001), diminuindo também a concentração das espécies de ferro livres na solução devido à formação de complexos de ferro (Benítez *et al.*, 2001) e à precipitação dos hidróxidos de ferro.
- (ii) Na literatura apontam-se doses mínimas do **íon férrico** de 3 a 15 mg/L necessárias para que a reação ocorra (Morais, 2005). Geralmente a velocidade de degradação aumenta com o aumento da concentração do íon férrico. Porém, em concentrações muito elevadas de ferro ocorre o “*scavenging*” do radical (Genena, 2009).
- (iii) A **concentração de H_2O_2** é um parâmetro fundamental, pois a eficiência da degradação aumenta com o aumento da sua dosagem até uma determinada concentração, a partir da qual passa a atuar como um sequestrador dos radicais hidroxila (Genena, 2009).
- (iv) A **temperatura**, de forma geral, tem influência positiva sob a reação, pois de acordo com a lei de Arrhenius o aumento da temperatura de um determinado sistema conduz a uma maior velocidade da reação o que, de forma teórica, afeta positivamente a geração dos radicais hidroxilas e a degradação dos compostos orgânicos. Porém, temperaturas demasiado elevadas promovem a decomposição térmica do H_2O_2 em oxigênio e água, diminuindo a taxa de produção dos radicais hidroxila e, portanto, a eficiência global do processo (Rodrigues, 2013).

Uma vez otimizados o pH, a temperatura e as concentrações do H_2O_2 e do íon férrico, as reações Fenton tornam-se bastante simples, pois não exigem equipamentos sofisticados em seus processos (Bidga, 1995).

A eficiência e a flexibilidade do reagente de Fenton já foram provadas no tratamento dos efluentes das mais variadas atividades, como a indústria farmacêutica, alimentícia, de papel e especialmente na indústria têxtil (Esteves, 2014). Além de degradar diversos poluentes, ele também é utilizado para aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes, visando o posterior tratamento biológico (Matos, 2010).

Embora ofereça as vantagens da redução da DQO e, em muitos casos, da cor, da toxicidade e o aumento da biodegradabilidade, o processo de oxidação por Fenton em larga escala apresenta algumas desvantagens como a formação de grande quantidade de lodo devido à precipitação do ferro utilizado após a neutralização da mistura reacional (Matos, 2010). Os lodos formados requerem tratamento apropriado, o que pode aumentar os custos.

3.3.4. Aplicações do processo Fenton em efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar e semelhantes

O número de estudos encontrados na literatura sobre a aplicação do processo Fenton em efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar são bastante limitados. Por este motivo, também serão apresentados nesta seção exemplos de aplicação de POA em efluentes semelhantes à vinhaça em termos de carga orgânica (por exemplo, das indústrias de pasta de papel e de tabaco) (Tabela 2). Também se apresentam alguns estudo que combinam o processos oxidativos com outros em efluentes de destilarias de álcool a partir da cana-de-açúcar, além de vinícolas.

Os processos Fenton também podem ser utilizados como único, pré ou pós-tratamento de efluentes. Heredia *et al.* (2005 a) aplicaram um processo integrado de Fenton e coagulação/floculação para a depuração de vinhaça de destilaria de vinho. Este estudo avaliou o processo Fenton, envolvendo oxidação na primeira etapa (H_2O_2 e FeSO_4) e coagulação/floculação usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na etapa seguinte. Obtiveram uma remoção de DQO de 74% para as seguintes condições ótimas de operação: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,5 \text{ mol/L}$, usando uma relação de concentração ideal de $[\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mol/mol}$.

Tabela 2. Processos de Fenton aplicados a efluentes de vinhaça da cana-de-açúcar e semelhantes.

Matriz	Alvo de remoção	Eficiência	Referência
Vinhaça da cana-de-açúcar	Cor	93% de remoção de cor após 3 horas de reação	Jangpuangsee <i>et al.</i> , 2012.
Vinhaça da cana-de-açúcar	DQO (3000-39000 mg/L)	5-46,3% da remoção de DQO	Hadavifar <i>et al.</i> , 2009
Vinhaça da cana-de-açúcar	DQO (53000-59000 mg/L) e cor	59,3% de remoção de DQO e 93,5% de cor	Amat <i>et al.</i> , 2014
Efluente da indústria de papel	Carga orgânica	90% de remoção de COT após 15 minutos de reação	Torrades <i>et al.</i> , 2003
Efluente da indústria de tabaco	DQO (324-1874 mg/L)	60% da remoção de DQO	Bozarslan <i>et al.</i> , 1997

Heredia *et al.* (2005 b) também estudaram a degradação de efluentes originados nas destilarias de vinho utilizando uma combinação de tratamento biológico com oxidação por Fenton. O objetivo deste estudo foi conhecer a influência das variáveis operacionais na remoção da matéria orgânica. A vinhaça utilizada foi proveniente da destilaria industrial “Vinicula del Oeste” localizada na Espanha. Segundo este estudo houve uma redução de DQO da ordem de 50- 80%.

De forma geral, a otimização dos Processos Oxidativos com reagente Fenton disponíveis na literatura exigem um equilíbrio relativamente complexo, nas quais algumas variáveis estão envolvidas. Na seção seguinte serão descritas as metodologia envolvidas no controle de tais variáveis.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os procedimentos experimentais adotados em cada fase do trabalho são descritos nesta seção, assim como a metodologia analítica empregada. São também abordadas a preparação e caracterização do efluente, a configuração do reator e as condições as quais os ensaios foram realizados.

É importante destacar que o trabalho foi realizado em três abordagens distintas, conforme ilustra a Figura 4. Na primeira, sucederam-se as reações de Fenton, aplicando-se diferentes dosagens de H_2O_2 e de $FeCl_3$ e variando-se a temperatura e o pH de modo a estabelecer as melhores condições operacionais que permitam maximizar a biodegradabilidade da vinhaça da cana-de-açúcar e as remoções de carga orgânica. Na segunda, realizaram-se ensaios de coagulação/floculação para otimizar os valores de pH e da concentração de coagulante. Finalmente, na terceira etapa, procedeu-se à combinação dos processos de coagulação/floculação seguida da reação de Fenton. Ao longo dos ensaios mediu-se o COT e, no final de cada um deles, em cada uma das abordagens, também foram medidos os parâmetros DQO, DBO_5 , biodegradabilidade (razão $DBO_5:DQO$) e toxicidade (inibição da *Vibrio fischeri*). Avaliou-se ainda a cinética reacional e os custos de tratamento referentes ao consumo de produtos químicos, tais como o peróxido de hidrogênio, cloreto férrico, hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, de modo a se selecionar a melhor abordagem, ou seja, a que permite maximizar a biodegradabilidade ao menor custo de tratamento.

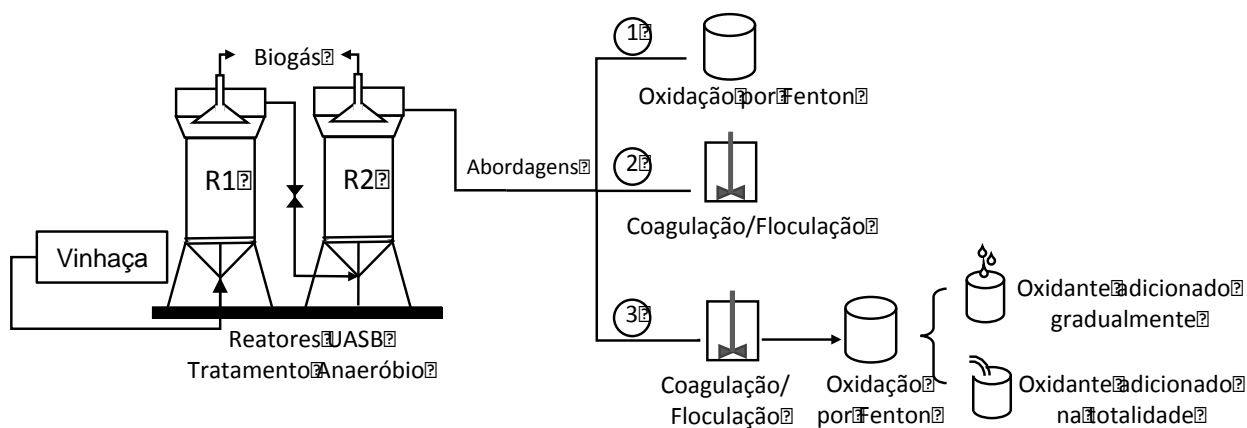


Figura 4. Diferentes abordagens realizadas no estudo.

4.2. ÁGUA RESIDUÁRIA

A vinhaça utilizada neste estudo foi gentilmente cedida pelo Laboratório de Saneamento Ambiental, localizado no Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Tecnologia Nilo Stéfani - Jaboticabal, Brasil. Ela foi coletada em abril de 2014, numa destilaria sucroenergética situada em Ribeirão Preto, também no Estado de São Paulo. Na Universidade, o efluente foi submetido a uma digestão anaeróbia prévia em dois reatores UASB termofílicos em série, R1 e R2 com capacidade de 12,1L e 5,6L, respectivamente e

tempo de detenção hidráulica (TDH) de 16h para R1 e 7,5h para R2. Após passar pelo último reator (55 °C), a vinhaça foi concentrada 40 vezes por processo de evaporação e encaminhada ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia da Universidade do Porto, Portugal, onde foi mantida sob refrigeração até o momento dos ensaios experimentais, quando se fez a diluição com água destilada. Em que pese o procedimento de concentração da vinhaça conduzir a perda de alguns compostos voláteis, ele originou um efluente com características próximas, em termos de carga orgânica e biodegradabilidade, às que apresentava antes de sofrer o processo de concentração, além de proporcionar o transporte de um volume 40 vezes menor.

Para o estudo, o efluente foi caracterizado quanto ao pH, DQO, DBO₅, COT, fósforo total, nitrogênio total, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, sólidos totais dissolvidos, turbidez e toxicidade pela inibição da bactéria *Vibrio fischeri*.

As análises foram conduzidas de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination Water and Wastewater* (APHA, 1998), a exceção das análises de peróxido de hidrogênio remanescente realizada de acordo com metodologia proposta por Sellers (1980) e da toxicidade que foram realizadas de acordo com a norma DIN/EN/ISO 11348-3 (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros para a caracterização do efluente antes e após o tratamento proposto.

Parâmetro	Descrição	Método e Referência
DQO	Refluxo fechado – Oxidação com dicromato de potássio	APHA, 1998 (Método 5220D)
DBO₅	Manométrico – Consumo de oxigênio durante o período de incubação de 5 dias a 20°C, com inibição da nitrificação	APHA, 1998 (Método 5210D)
COT	Oxidação catalítica a 680°C (Shimadzu [®] TOC-5000 Analyzer)	APHA, 1998 (Método 5310D)
Fósforo Total	Digestão em meio ácido com persulfato de amônio seguida da determinação do fosfato por colorimetria, pelo método do ácido ascórbico	APHA, 1998 (Método 4500P E)
Nitrogênio Total	Digestão a 110°C com persulfato de potássio, seguida da determinação do nitrato pelo método colorimétrico da brucina	APHA, 1998 (Método 4500N C)
Ferro Dissolvido	Espectrofotometria de Absorção Atômica de chama com temperatura entre 1727°C e 2727°C (Unicam [®] 939/959)	APHA, 1998 (Método 3111B)
SST	Gravimetria após filtração e secagem do resíduo sólido a 105°C	APHA, 1998 (Método 2540B)
SSV	Gravimetria após calcinação dos sólidos suspensos a 550°C	APHA, 1998 (Método 2540B)
SDT	Evaporação a 105°C	APHA, 1998 (Método 2540B)
pH	Potenciométrico	APHA, 1998 (Método 4500H ⁺)
Turbidez	Turbidimetria (Hanna Instruments [®] , HI88703)	APHA, 1998 (Método 2130B)
Toxicidade	Inibição <i>Vibrio fischeri</i> - DIN/EN/ISO 11348-3	<i>International Organization for Standardization</i> , 2005
H₂O₂ remanescente	Espectrofotometria de absorção molecular	Sellers, 1980

4.3. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Para simular o processo de coagulação/floculação à escala laboratorial, os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (22-25 °C) em Jar-teste (Velp Scientifica JLT6) como indicado na Figura 5.

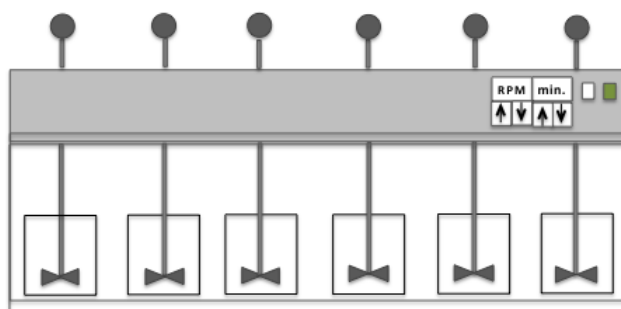


Figura 5. Diagrama do jar-teste utilizado.

Em cada jarro contendo 200 mL de vinhaça a temperatura ambiente, adicionou-se o coagulante (cloreto férrico – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e em seguida ajustou-se o pH ao valor desejado com NaOH a 10 M e/ou H_2SO_4 a 1 M. O sistema foi agitado inicialmente a 150 rpm que corresponde a um gradiente de velocidade de 113 s^{-1} durante 3 minutos e, por fim, uma agitação lenta a 20 rpm (gradiente de velocidade de 13 s^{-1}) durante 15 minutos.

Após a coagulação/floculação o efluente foi mantido em repouso por 40 minutos para favorecer a separação gravitacional dos flocos formados e a separação da fase líquida. Da fração sobrenadante retirou-se uma porção para avaliar a turbidez. Também foram avaliados parâmetros como DBO_5 , DQO, COT, biodegradabilidade e ferro dissolvido, no caso da integração da coagulação/floculação com o processo Fenton.

Inicialmente, foi avaliado o pH ótimo de coagulação/floculação, fixando-se a concentração de FeCl_3 em $100 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ e variando-se o pH de 2,0 a 10,0. Uma vez obtido o valor de pH que maximiza a remoção de matéria orgânica, variou-se progressivamente as concentrações de FeCl_3 de $50 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ a $500 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ (Tabela 4).

Tabela 4. Avaliação preliminar do pH e da concentração de Fe^{3+} nos ensaios de *jar-test*.

pH	Fe^{3+} [mg/L]	pH	Fe^{3+} [mg/L]
2,0	100,0	3,0	50,0
3,0	100,0	3,0	75,0
5,0	100,0	3,0	100,0
7,0	100,0	3,0	125,0
8,0	100,0	3,0	150,0
9,0	100,0	3,0	175,0
10,0	100,0	3,0	200,0
8,7	Amostra inicial	3,0	500,0

4.4. PROCESSO FENTON

É importante estabelecer as melhores doses de H₂O₂ a aplicar no processo Fenton, pois estas têm um impacto significativo não apenas na eficiência do tratamento, mas também no seu custo global. No caso de efluentes complexos, é frequente o uso do valor inicial de DQO como referência para o cálculo da quantidade estequiométrica de H₂O₂ necessária para a oxidação dos compostos orgânicos (Bautista, 2008) – de acordo com a equação 6.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ [g/L]} = \text{DQO}_{\text{inicial}} \times \frac{\text{Massa molar H}_2\text{O}_2}{1/2 \text{ Massa molar do O}_2} \quad (6)$$

Apesar de a maioria dos autores afirmar que a dose de H₂O₂ necessária é, geralmente, igual ou superior à estequiométrica (Soon & Hameed, 2011), já foram reportadas doses ótimas inferiores a esta (Bautista *et al.*, 2008), o que ressalta a dependência deste parâmetro das características do efluente.

A instalação experimental utilizada nos ensaios de oxidação (Figura 6) consiste de um reator de vidro fechado com capacidade de 1 L e equipado com uma camisa de circulação de água acoplada a um banho termostático (Huber® polystat cc1) de modo a manter a temperatura no interior do reator no valor pretendido.

Quanto à concentração do catalisador, é de se esperar que até certo ponto, quanto maior a concentração de ferro dissolvido, maior é a velocidade da reação. Contudo, concentrações excessivas podem levar à prevalência de reações paralelas indesejadas (*scavenging*), diminuindo-se a eficiência do processo de oxidação. Deve-se portanto procurar utilizar concentrações ótimas, mesmo porque, quanto menor a concentração de ferro, menores serão os custos com reagentes, além do menor volume gerado de lodo químico contendo o metal no processo. Assim, procedeu-se à avaliação da influência da concentração de Fe³⁺ na eficiência da oxidação, variando a dose de Fe³⁺ na gama de razões mássicas de Fe³⁺:H₂O₂ de 1:25 a 1:10 (correspondendo à menor e maior dose de Fe³⁺ testadas, respectivamente).

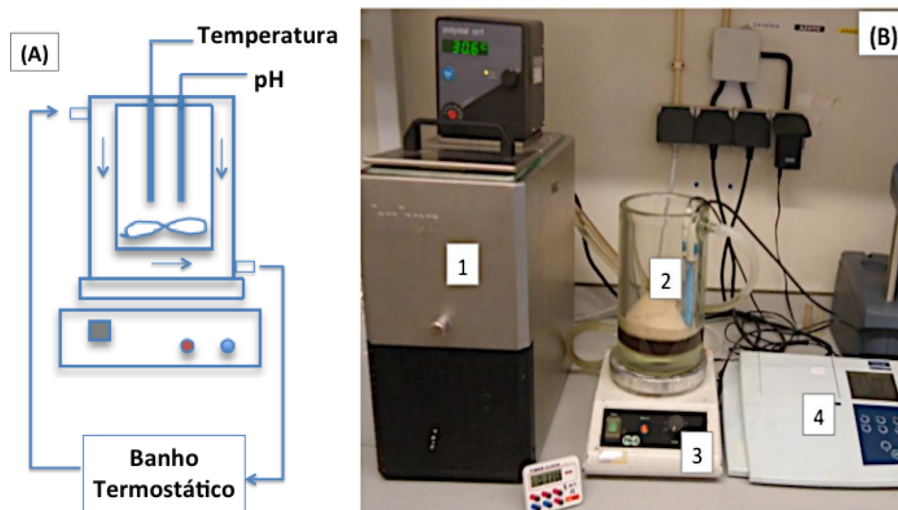


Figura 6. (A) Esquema da instalação de Fenton; (B) Fotografia da instalação experimental (1.Banho termostático; 2. Reator; 3. Placa magnética; 4. Medidor de pH e de temperatura).

Para determinar o efeito da temperatura na eficiência do processo, foram realizados ensaios a 20, 30 e 55°C. Estes valores foram estabelecidos tendo em conta as condições climáticas na época da colheita, momento em que a produção da vinhaça é maior. Neste período, as temperaturas não são inferiores aos 20°C. Por outro lado, tendo em conta a possibilidade de aplicação do processo Fenton à vinhaça após esta passar pelos reatores UASB, utilizou-se também os valores de 55°C, que corresponde à temperatura na saída dos reatores.

A aplicação de temperaturas superiores a 55°C não se justificaria, pois acima de 60°C pode-se intensificar a decomposição térmica do H_2O_2 a O_2 e H_2O , prejudicando a formação dos radicais hidroxila e afetando a oxidação da matéria orgânica. Além disso, temperaturas mais elevadas necessitam de fornecimento adicional de energia, tornando o tratamento mais dispendioso do ponto de vista econômico.

Para cada ensaio foram utilizados 150 mL da vinhaça tratada anaerobiamente. Logo após esta ter atingido a temperatura desejada, procedeu-se ao ajuste do pH com H_2SO_4 a 1M ou NaOH a 1M. Posteriormente, foi adicionada uma dose de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Labchem[®]) seguida de uma dose de H_2O_2 a 30% (m/v) da Chem-Lab[®].

Apesar do sulfato ferroso apresentar na literatura melhores resultados para a remoção de matéria orgânica, optou-se pelo uso do cloreto férrico como catalisador, uma vez que o sulfato pode ser reduzido a gás sulfídrico por bactérias anaeróbias, no caso de se aplicar

um tratamento biológico posterior e, conseqüentemente, causar mau odor no sistema de tratamento (Wilkie *et al.*, 2000). Além disto, na presença do oxigênio pode haver a formação de ácido sulfúrico, bastante corrosivo para as instalações.

A contagem do tempo de reação foi iniciada no momento da adição do peróxido de hidrogênio. As reações tiveram a duração total de 3 horas, ao longo das quais se manteve a agitação constante a 200 rpm por meio de uma barra e uma placa magnética (Falc[®]). Em intervalos de 30 minutos, registaram-se os valores da temperatura e do pH. Também nestes intervalos retiraram-se amostras para a avaliação do Carbono Orgânico Total (COT).

Relativamente às alíquotas retiradas para a avaliação do COT, acrescentou-se a cada uma delas sulfito de sódio em excesso (Na_2SO_3 da Panreac[®]). Este reage de imediato com o H_2O_2 residual levando à interrupção da reação de Fenton.

Ao final das 3 horas, acrescentou-se NaOH a 10 M para elevar o pH da solução a valores acima de 10,0. Tal procedimento interrompe a reação, uma vez que o peróxido de hidrogênio decompõe-se a este pH e o ferro precipita. Destas amostras avaliou-se a DBO_5 , a DQO e a toxicidade (inibição da *Vibrio fischeri*).

Nos ensaios de Fenton em que a vinhaça tratada anaerobiamente é submetida previamente à coagulação/floculação (abordagem 3) procedeu-se da mesma forma como o descrito anteriormente, exceto pelo fato de que não se adicionou o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uma vez que o ferro dissolvido resultante da coagulação/floculação foi utilizado como catalisador, diminuindo assim o consumo global de FeCl_3 .

Especificamente para os ensaios de Fenton com adição gradual do oxidante, procedeu-se a adição fracionada do H_2O_2 em intervalos de 5 minutos até atingir os 150 minutos de reação.

4.5. AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COT

O estudo da cinética reacional tem o objetivo de avaliar a velocidade e o comportamento das reações químicas ao longo do tempo e, dessa forma, controlar e prever tais reações. Geralmente, em estudos cinéticos que envolvem radicais livres, como OH^\bullet , utiliza-se a

hipótese do pseudo-estacionário, a qual considera que a variação da concentração com o tempo dos compostos intermediários ativos é nula (Levenspiel, 2000).

A partir de tais considerações e no tocante às taxas reacionais, é possível estabelecer uma relação entre a concentração do peróxido de hidrogênio e o tempo pelo método integral. De acordo com Levenspiel (2000), este método testa uma equação particular de taxa, integrando e comparando a curva estimada de concentração em relação ao tempo com os respectivos dados experimentais. Se o ajuste não for satisfatório, outras equações deverão ser testadas. Os modelos cinéticos de zero, primeira e segunda ordem estão apresentados nas equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$-\frac{dC}{dt} = -k_0 \quad (7)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (8)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -k_2 C^2 \quad (9)$$

Onde C é a concentração de composto orgânico submetido a degradação por Fenton, k_0 , k_1 e k_2 representam as constantes cinéticas de zero, primeira e segunda ordem, respectivamente e t é o tempo de reação. Integrando-se as equações de 7 a 9, obtiveram-se as seguintes equações (10 a 12), onde C_t é a concentração de carbono orgânico no tempo t:

$$C_t = C_0 - k_0 t \quad (10)$$

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 t \quad (11)$$

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (12)$$

Para avaliar a expressão cinética que melhor se ajusta aos dados experimentais, foram testados os modelos cinético de zero, primeira e segunda ordem para as condições ótimas de operação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE

Os principais parâmetros e características da vinhaça previamente tratada em reatores UASB encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Caracterização da vinhaça biodigerida usada nos ensaios.

Parâmetro	Valor
DQO [mg/L]	6836
DBO ₅ [mg/L]	2096
COT [mg/L]	1790
DBO ₅ :DQO	0,31
Fósforo Total [mg/L]	11,6
Nitrogênio Total [mg/L]	4,0
SST [mg/L]	1514,0
SSV [mg/L]	14,3
SDT [mg/L]	10182,0
pH	8,2
Turbidez (NTU)	1500
Inibição <i>Vibrio fischeri</i> [%] a 5 min.	26,2
Inibição <i>Vibrio fischeri</i> [%] a 15 min.	27,9
Inibição <i>Vibrio fischeri</i> [%] a 30 min.	28,5

De acordo com os resultados, o efluente apresenta altos teores de matéria orgânica (DQO e COT), baixa biodegradabilidade (razão DBO₅/DQO < 0,4) e alguma toxicidade, reforçando a importância de um tratamento apropriado, seja para a sua recirculação nos reatores anaeróbios, seja para a sua descarga em meio hídrico.

5.2. PROCESSO DE OXIDAÇÃO FENTON

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo paramétrico no qual se avaliou o efeito das diversas variáveis processuais (dose de peróxido de hidrogênio e íon férrico, pH e temperatura) na remoção de compostos

orgânicos (COT, DQO e DBO₅), redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade. Os ensaios foram feitos em reator fechado em batelada.

5.2.1. Otimização da dose de H₂O₂

Neste estudo a gama de doses de H₂O₂ foram estabelecidas tendo em conta a carga orgânica da vinhaça, sendo a dose de reagente estequiométrica igual a 2,12 vezes a DQO (equação 6). Portanto, o intervalo selecionado variou do valor estequiométrico (14,5 g/L) a 1,72 vezes este valor (25,0 g/L), mantendo-se a concentração do catalisador (Fe³⁺) em 1,45 g/L, pH inicial igual a 3,0 e temperatura de 30°C.

Os resultados para a remoção do COT, a evolução da temperatura e do pH ao longo do tempo encontram-se representados na Figura 7.

Relativamente ao COT (Figura 7a), é possível verificar que para todas as concentrações de H₂O₂, a sua remoção é mais rápida nos primeiros 60 minutos de reação, continuando a aumentar, porém mais lentamente, até 120-150 min.; a partir deste tempo o COT remanescente torna-se praticamente constante. Esta tendência também é observada pelo rápido aumento da temperatura (Figura 7b) – o que se deve à exotermicidade do processo, particularmente para as doses mais elevadas de oxidante – e, no caso do pH, por seu decaimento (Figura 7c), seguidos da estabilização a partir dos 120-150 minutos. A diminuição de pH súbita deve-se à adição dos reagentes, sobretudo ao sal de ferro (t<0), sendo que a acidificação posterior do meio é geralmente atribuída à formação de moléculas menores durante a oxidação, em particular os ácidos orgânicos.

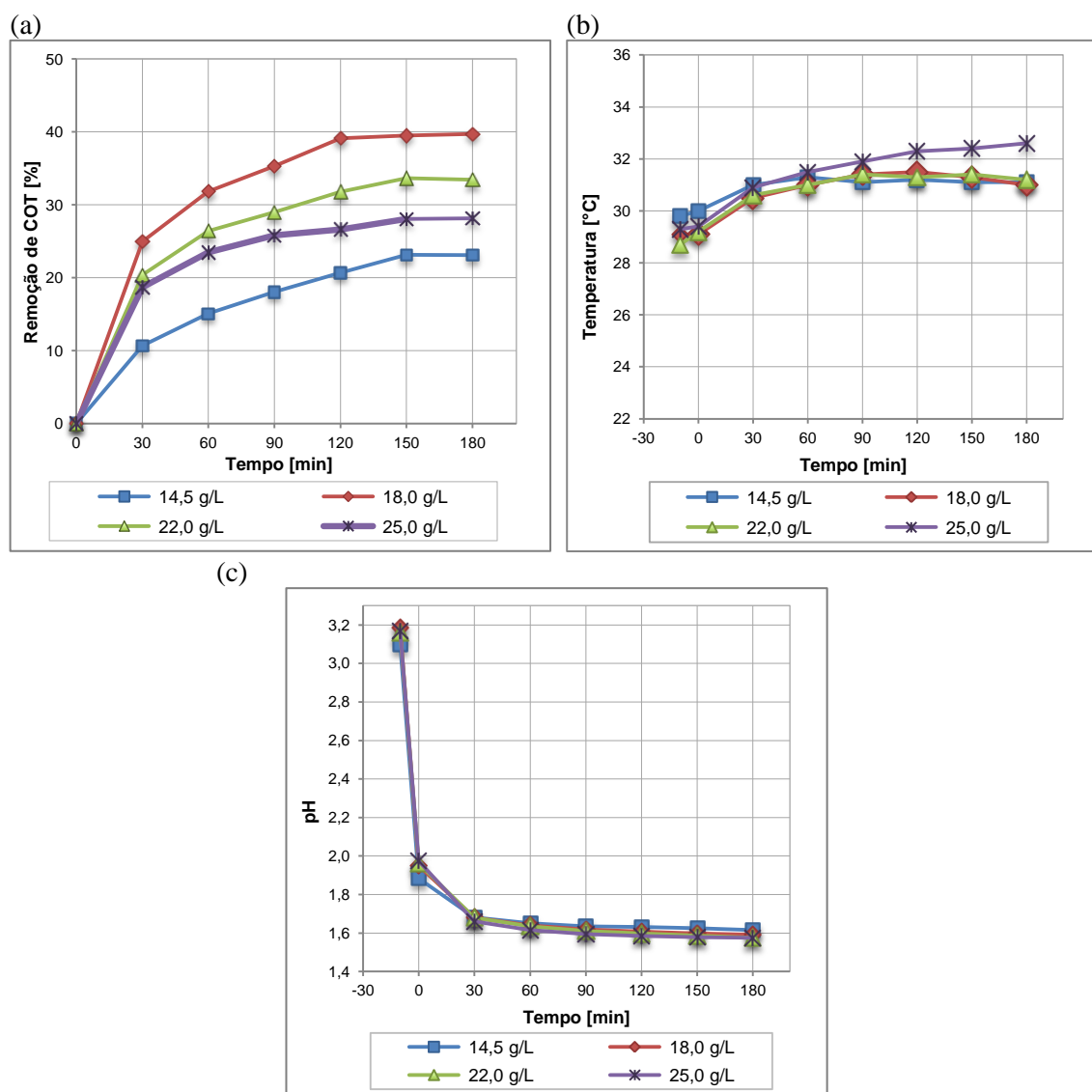


Figura 7. Efeito da dose de H_2O_2 na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($pH_{inicial} = 3,0$; $T = 30^\circ C$; $Fe^{3+} = 1,45 \text{ g/L}$).

Ainda a respeito da remoção de COT, nota-se que esta aumenta com a dose de H_2O_2 até ao valor de $18,0 \text{ g/L}$, alcançando-se para esta dose $39,7\%$ de mineralização. Para doses superiores, no entanto, as remoções diminuem. Isto também é observado para as remoções de DBO_5 e DQO e pela razão $DBO_5:DQO$ após 180 min. de reação (Figura 8); efetivamente, a dose ótima de $18,0 \text{ g/L}$ de H_2O_2 proporcionou remoções de $25,1$ e $54,6 \%$ para a DBO_5 e DQO, respectivamente, e a razão do efluente aumentou de $0,31$ para $0,51$.

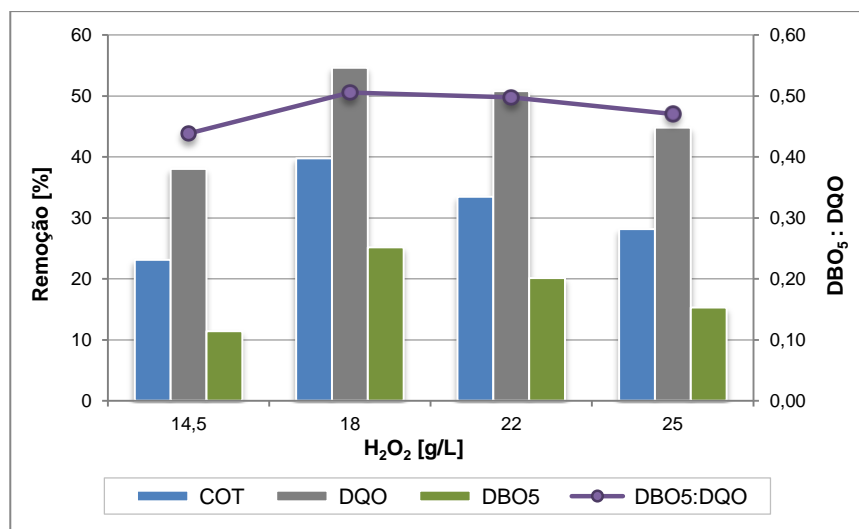


Figura 8. Efeito da dose de H₂O₂ nas remoções de COT, DBO₅ e DQO e razão DBO₅:DQO após 180 min. de reação (pH_{inicial}= 3,0; T= 30°C; Fe³⁺= 1,45 g/L).

A existência de uma concentração ótima de H₂O₂ a 18 g/L é devido ao fenômeno de “scavenging” dos radicais hidroxila em concentrações superiores a este valor (equação 4), uma vez que o OH• é consumido de forma inadequada, tornando-o indisponível para oxidar a matéria orgânica. Esta mesma dose ótima também é reportada na literatura por Moradi & Ghanbari (2014) no tratamento de lixiviado com carga orgânica semelhante a da vinhaça de estudo.

A dose ótima obtida é similar à encontrada também por outros autores no tratamento de efluentes com carga orgânica semelhante a da vinhaça, nomeadamente Dantas *et al.* (2003), que alcançaram remoções ótimas no tratamento de resíduos da indústria de curtumes utilizando [H₂O₂]= 15,0 g/L e [Fe²⁺]= 1,0 g/L, Shabiimam & Dikshit (2012), que utilizaram [H₂O₂]= 18,0 g/L e [Fe²⁺]= 3,0 g/L para tratar lixiviado de um aterro sanitário, e Heredia *et al.* (2005 a), no tratamento da vinhaça de destilarias de vinho ([H₂O₂]=17 g/L).

Quanto à toxicidade do efluente, houve uma redução da inibição da *Vibrio fischeri* de 26-28% (valor inicial da vinhaça – Tabela 5) para 8,3-11,8% após o tratamento do efluente com 14,5 g/L de H₂O₂. Para os demais valores esta inibição tornou-se nula.

O custo de tratamento (ver expressões de cálculo em Anexo) aumenta com a dose de peróxido de hidrogênio, como seria de esperar; por outro lado, é de realçar que é este

reagente o que mais contribui para o custo total (Figura 9). Para a dose ótima encontrada o custo total de consumo dos reagentes é de R\$ 43,7/m³.

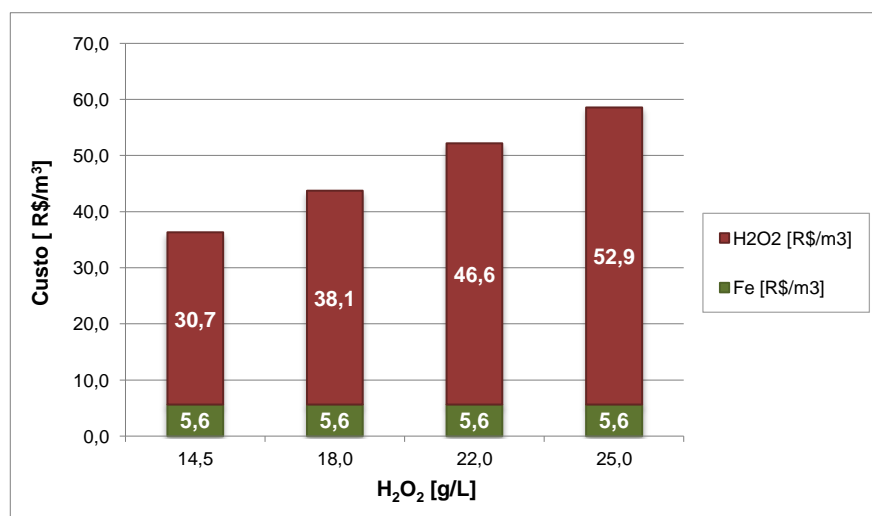


Figura 9. Efeito das diferentes doses de H₂O₂ e do sal de ferro (com Fe³⁺ = 1,45 g/L) no custo global do tratamento.

5.2.2. Otimização da dose do catalisador Fe³⁺

As doses testadas de Fe³⁺ variaram de acordo as razões mássicas de Fe³⁺:H₂O₂ de 1:25 a 1:10. As restantes variáveis foram fixas de acordo com os seguintes valores: concentração de H₂O₂ em 18,0 g/L (valor ótimo encontrado na secção anterior), pH inicial de 3,0 e temperatura de 30°C.

De acordo com a Figura 10a, verifica-se novamente um aumento acentuado da remoção de COT nos primeiros 60 min., após este período e até aos 120 min. o aumento é mais rápido, não aumentando para tempos superiores aos 120 min. A máxima remoção (39,7%) foi observada quando se utilizou 1,45 g de Fe³⁺/L.

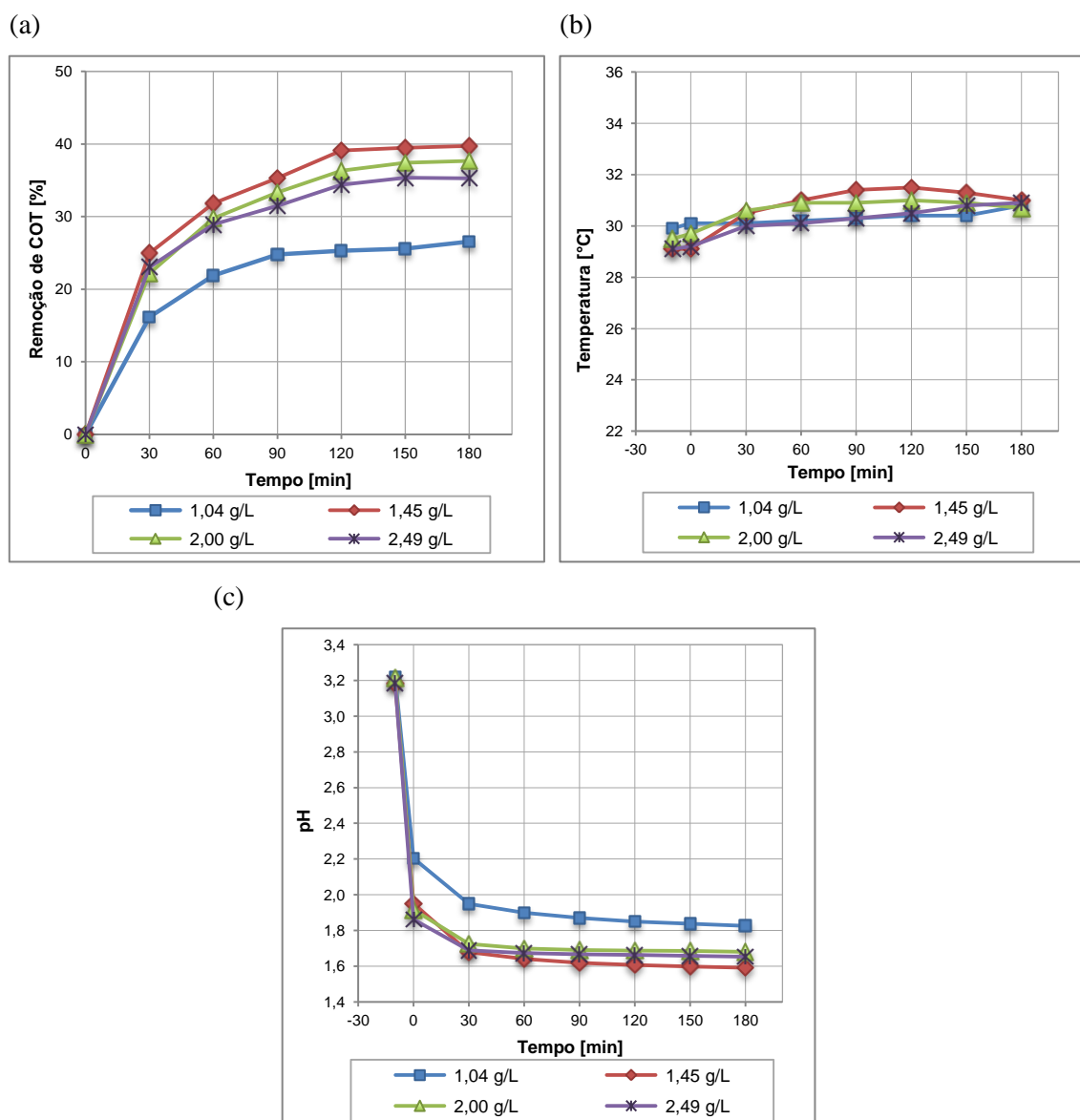


Figura 10. Efeito das diferentes doses de Fe^{3+} na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 18,0 \text{ g/L}$).

Assim como na remoção de COT, é possível observar na Figura 10b que houve um rápido aumento da temperatura sobretudo nos primeiros 120 minutos de reação. Já na Figura 10c, referente à evolução do pH, percebe-se um perfil semelhante à remoção de COT, mas no sentido inverso, decaindo significativamente aos 60 minutos e tornando-se praticamente estável após os 120 minutos.

A existência de uma dose ótima de sal de ferro repete-se para os valores de DBO_5 e DQO (Figura 11), cujas remoções foram 25,1% e 54,6%, respectivamente. O fenômeno de

“scavenging” do radical por excesso de íon férrico impede que a dose ótima ocorra para valores superiores a $[\text{Fe}^{3+}] = 1,45 \text{ g/L}$.

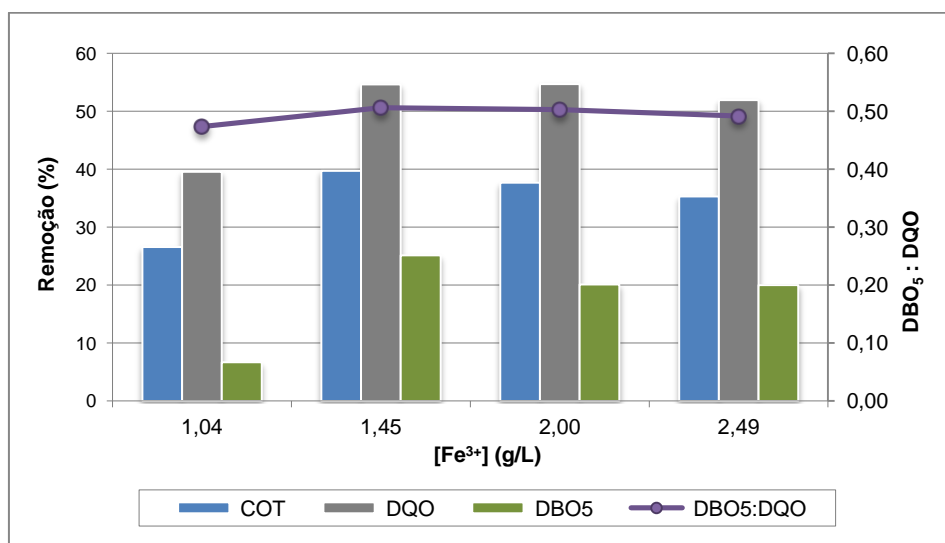


Figura 11. Efeito das diferentes doses de Fe^{3+} nas remoções de COT, DBO₅ e DQO e razão DBO₅:DQO após 180 min de reação ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 18,0 \text{ g/L}$).

Morade & Ghanbari (2014) obtiveram o valor ótimo de 1,5 g de Fe^{3+}/L no tratamento de lixiviado por processos Fenton, valor este bastante próximo do alcançado no presente estudo.

Amat *et al.* (2014), no entanto, obtiveram remoções de DQO de 59,3% (valor muito próximo do encontrado neste estudo), utilizando concentrações de 5,6 g de Fe^{2+}/L em efluente de vinhaça da cana-de-açúcar. A quantidade de catalisador obtida pelos autores é muito superior à encontrada como ótima (1,45 g/L). Isto provavelmente está atrelada à maior carga orgânica do efluente referido no estudo de tais autores (DQO inicial entre 53000-59000 mg/L).

O maior relação DBO₅:DQO alcançado (0,51) ocorreu para a dose de 1,45 g de Fe^{3+}/L , que permitiu remover mais carga orgânica do efluente. No que se refere à toxicidade, apenas a dose de 1,04 g/L apresentou valores de inibição de 10,0-14,2%; nas demais doses o efluente tem inibição da bactéria nula.

Conforme se pode observar na Figura 12 é, novamente, a dose de peróxido de hidrogênio que mais contribui para o custo total (cerca de 87% para a dose ótima de Fe^{3+} de 1,45 g/L,

a que corresponde um custo total de R\$ 43,7/m³). Além disso, e como era de se esperar, o custo do Fe³⁺ é tanto maior quanto maior a dose de reagente utilizada.

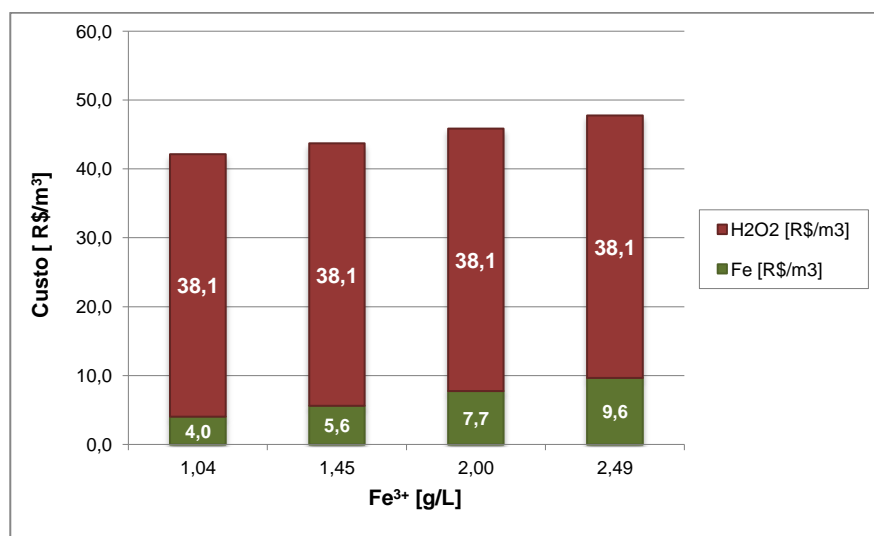


Figura 12. Efeito das diferentes doses de Fe³⁺ e do oxidante (com H₂O₂= 18,0 g/L) no custo global do tratamento.

5.2.3. Efeito do pH

A gama de pH testada variou de 3 a 7, sendo as concentrações iniciais de íon ferro e H₂O₂ fixadas em 1,45 g/L e 18,0 g/L, respectivamente, e a temperatura controlada a 30°C.

A Figura 13a mostra que o pH inicial ótimo ocorreu ao valor de 5,0 (remoção final máxima de 43,3%), possivelmente devido ao fato de que ao acrescentar o catalisador (sal de FeCl₃), ocorreu uma diminuição do pH da vinhaça para valores próximos de 2,5-2,6 (Figura 13c), um valor de pH ótimo reportado em estudos relacionados com a oxidação pelo processo Fenton em efluentes com carga orgânica semelhante ao da vinhaça (Dantas *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2005).

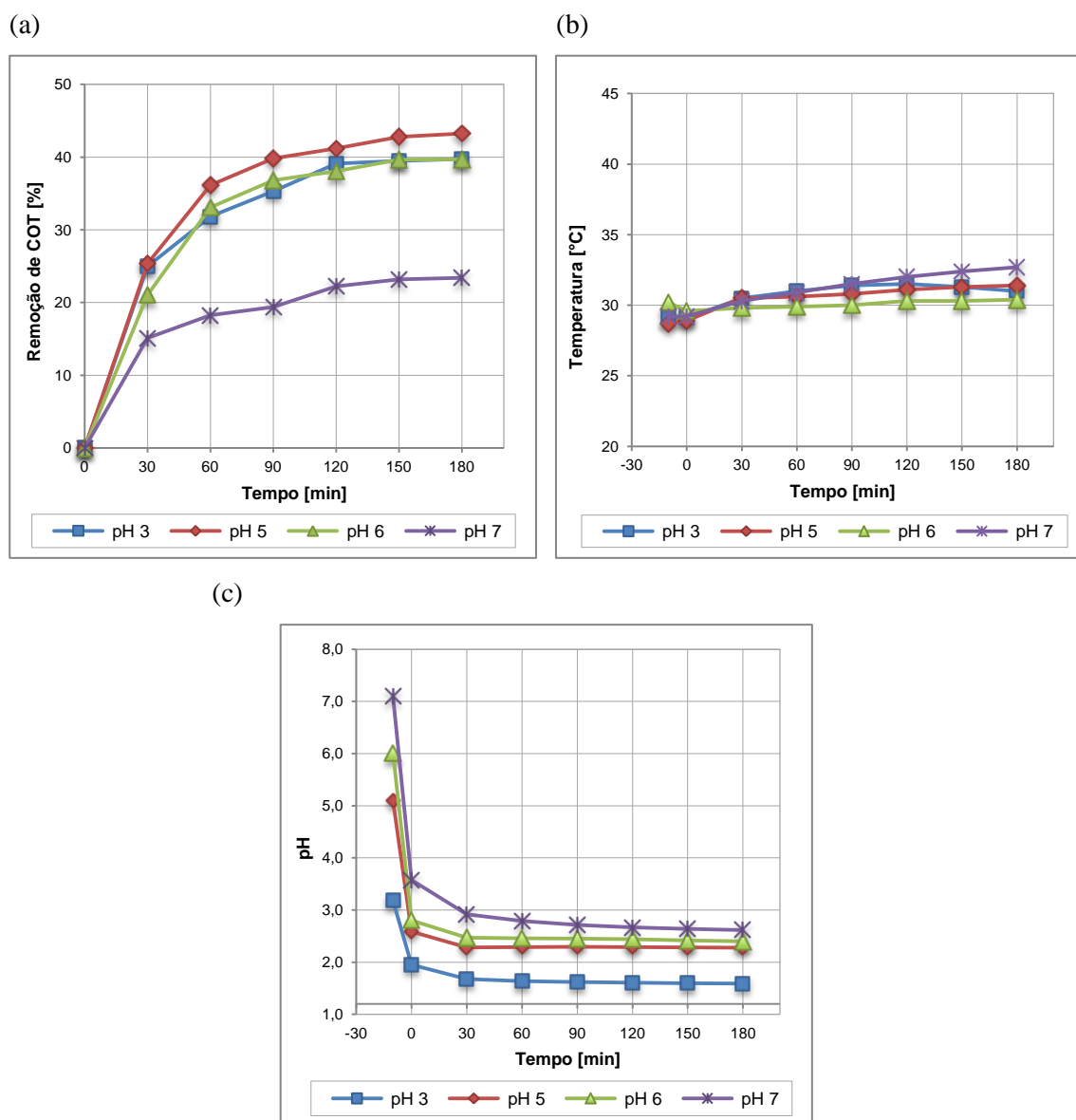


Figura 13. Efeito do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ na remoção do COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($\text{H}_2\text{O}_2 = 18,0 \text{ g/L}$; $\text{Fe}^{3+} = 1,45 \text{ g/L}$ e $T = 30^\circ\text{C}$).

Para pH inicial da vinhaça acima de 5,0 (pH do efluente superior a 2,6 após a adição dos reagentes), o processo de oxidação torna-se menos eficiente, possivelmente como resultado da menor solubilização do ferro, tornando-o indisponível para a reação.

Também foi possível observar que os valores de pH de 5, 6 e 7 decaíram a valores muito próximos entre si (Figura 13c), embora a remoção de COT tenha sido superior a pH 5. Também a pH 5 ocorreram as melhores remoções de DBO_5 e DQO e a relação $\text{DBO}_5:\text{DQO}$ sofreu o maior aumento (Figura 14), com valores de 33,0%, 61,1% e 0,53, respectivamente. A respeito da toxicidade do efluente final, nota-se que para todos os

valores de pH testados esta apresentou-se nula, o que, juntamente com os resultados da razão DBO₅:DQO, demonstram que o efluente poderá ser posteriormente sujeito a um tratamento biológico.

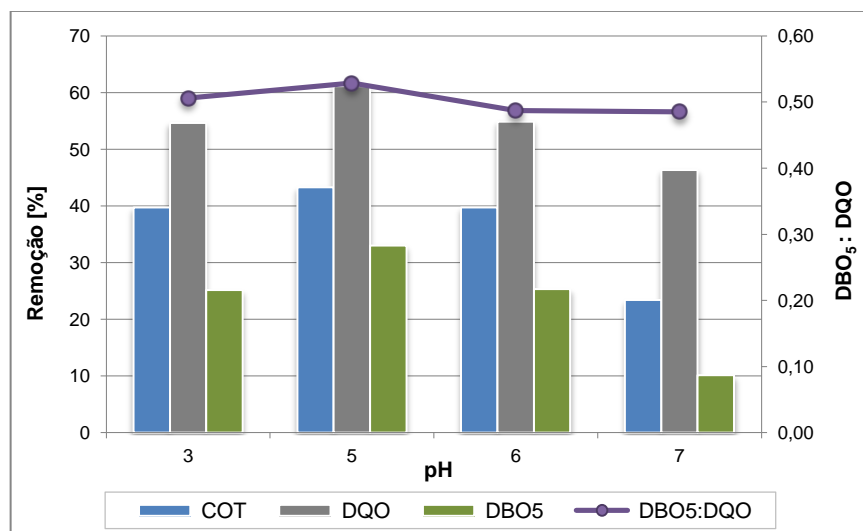


Figura 14. Efeito do pH nas remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO (H₂O₂= 18,0 g/L; T= 30 °C; Fe³⁺=1,45 g/L).

Um aspecto relevante a salientar é que este tratamento permite usar vinhaça com pH não muito ácidos (tipicamente o processo Fenton requer acidificação a pH de 2,5-3,0), pois a adição dos próprios reagentes, em particular do cloreto de ferro, diminui consideravelmente o pH do efluente, permitindo, desta forma, reduzir o processo de acidificação prévia do meio.

É também importante mencionar que os custos relativos ao uso do ácido (H₂SO₄) e da base (NaOH) para o ajuste do pH são desprezáveis, não interferindo nos custos globais do tratamento. Portanto, foram considerados apenas os valores referentes ao Fe³⁺ (R\$ 5,6/m³) e ao H₂O₂ (R\$ 38,1/m³), significando um custo global de R\$ 43,7 /m³.

5.2.4. Efeito da temperatura

Pela análise da Figura 15a, é possível observar que a porcentagem de remoção de matéria orgânica aumenta com o aumento da temperatura, pois de acordo com a lei de Arrhenius a taxa da reação (geração de radicais e ataque ao substrato a oxidar) aumenta com a temperatura.

Na gama de temperaturas estudadas, a maior remoção de matéria orgânica ocorreu a 55°C (remoção de COT de 53,7%). Tal como para os demais parâmetros anteriormente testados, a degradação do COT ocorre essencialmente nos primeiros 60 min. de reação.

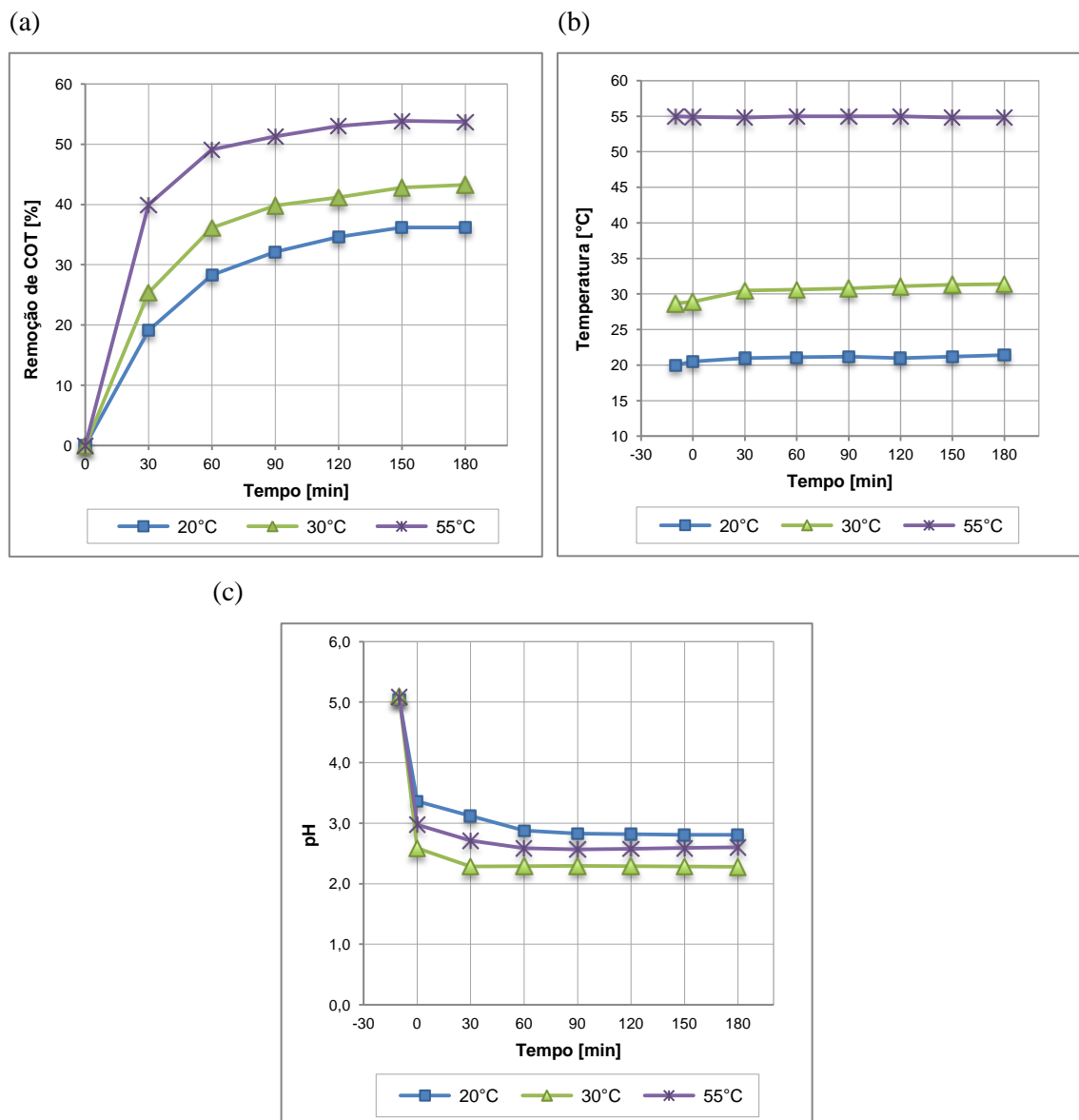


Figura 15. Efeito da temperatura na remoção de COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação ($\text{pH}_{\text{inicial}}= 5,0$; $\text{Fe}^{3+} = 1,45 \text{ g/L}$; $\text{H}_2\text{O}_2= 18,0 \text{ g/L}$).

De acordo com os resultados das remoções de DBO_5 , COT e DQO, bem como da razão $\text{DBO}_5:\text{DQO}$ representados na Figura 16, é possível confirmar que o ensaio conduzido à temperatura de 55°C foi o que apresentou as melhores eficiências. Este ótimo não foi

relatado na literatura, mas está muito próximo dos 50°C reportado por Torrades *et al.* (2003) no tratamento de efluente da indústria de papel.

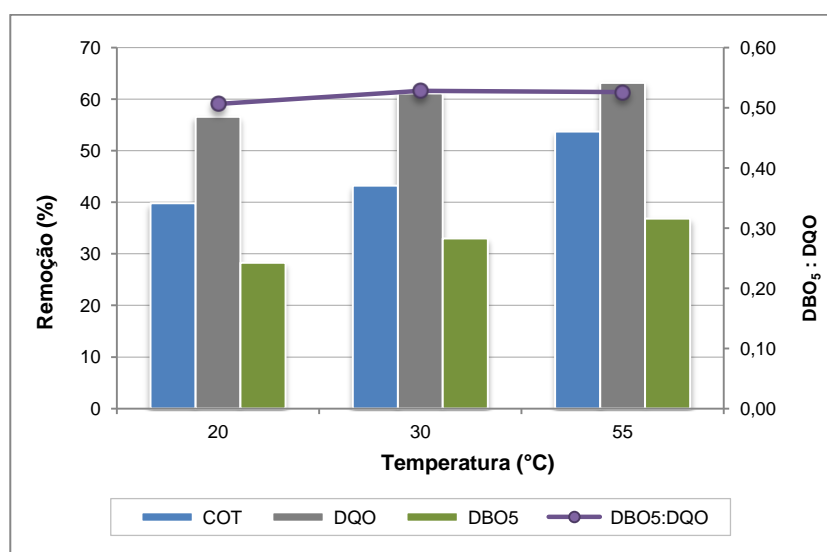


Figura 16. Efeito da temperatura nas remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO após 180 min de reação (H₂O₂= 18,0 g/L; pH_{inicial}= 5,0; Fe³⁺= 1,45 g/L).

Quanto à toxicidade do efluente, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, é de realçar que houve uma redução de 26-28% (valor inicial da vinhaça) para 5,7-8,6% após a reação de Fenton a 20°C. Para as demais doses testadas, a toxicidade foi nula.

Os custos referentes à energia foram considerados nulos para gama de temperaturas usadas, devido às razões acima descritas (uso da entalpia do próprio efluente a tratar). Logo, os custos estão apenas associados ao consumo dos reagentes (Fe³⁺ e H₂O₂) e equivale a um total de 43,7 R\$/m³.

5.2.5. Eficiência do uso do peróxido de hidrogênio

A Tabela 6 apresenta os valores referentes à eficiência do uso do H₂O₂, ou seja, o percentual de peróxido de hidrogênio que efetivamente foi utilizado para degradar a matéria orgânica. Os valores de eficiência (z) foram calculados segundo a equação 7 (Heredia *et al.*, 2005 a), sendo a conversão de H₂O₂ calculada conforme a equação 8.

$$z = \frac{\text{Conversão de COT}}{\text{Conversão de H}_2\text{O}_2} \quad (7)$$

$$\text{Convers\~{a}o de } H_2O_2 = \frac{[H_2O_2]_{inicial} - [H_2O_2]_{final}}{[H_2O_2]_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

Os dados mostram que em cada subsecção do estudo paramétrico, as condições que maximizam a remoção de COT são sempre as mesmas que maximizam a eficiência de utilização do oxidante e o consumo de H_2O_2 . No geral, houve uma maior eficiência de uso (0,56) e consumo (17,2 g/L) do peróxido para a condição que proporciona maior mineralização, ou seja, $[H_2O_2]= 18,0$ g/L; $[Fe^{3+}]= 1,45$ g/L; pH= 5,0 e temperatura= 55°C. Tal resultado confirma que, sob estas condições, o reagente H_2O_2 é bem aproveitado do ponto de vista reacional.

Tabela 6. Consumo e eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica.

Ensaio	H_2O_2 [g/L]	Fe^{3+} [g/L]	pH	Temperatura [°C]	$H_2O_{2consumido}$ [g/L]	Conversão do H_2O_2 [%]	Eficiência do H_2O_2
H_2O_2 [g/L]	14,5				13,7	94,4	0,24
	18,0	1,45	3,0	30	16,9	93,8	0,42
	22,0				20,2	91,8	0,36
	25,0				21,8	87,3	0,32
Fe^{3+} [g/L]		1,04			14,8	82,0	0,32
	18,0	1,45	3,0	30	16,9	93,8	0,42
		2,00			17,7	98,4	0,38
		2,49			17,8	99,0	0,35
pH	18,0	1,45	3,0	30	16,9	93,8	0,42
			5,0		17,6	97,7	0,44
			6,0		17,4	96,5	0,41
			7,0		13,1	72,5	0,32
Temperatura [°C]	18,0	1,45	5,0	20	16,9	93,8	0,38
				30	17,6	97,7	0,44
				55	17,2	95,4	0,56

5.3 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

5.3.1. Influência do pH

Os custos de tratamento pelo processo Fenton mostraram-se elevados (R\$ 43,7/ m^3), o que motivou o prosseguimento dos estudos de tratabilidade da vinhaça com a aplicação da coagulação/floculação. Os objetivos desta abordagem foram minimizar os custos e avaliar

se este processo permite aumentar a biodegradabilidade do efluente ou se poderá ser utilizado apenas como pré-tratamento, disponibilizando-se o ferro dissolvido, utilizado como coagulante, como catalisador no processo oxidativo subsequente.

Inicialmente, procedeu-se à avaliação do pH ótimo de coagulação/floculação, fixando-se a concentração de Fe^{3+} em 100 mg/L e variando-se o pH de 2,0 a 10,0. Os resultados para a remoção de matéria orgânica e para a turbidez estão representados na Figura 17. É possível observar que a remoção de COT mais significativa (11,6%) ocorreu a pH 3,0, estando a turbidez (220 NTU) entre os menores valores obtidos. Nota-se ainda que, à medida que o pH aumenta para além do valor 3,0, as remoções de COT tendem a diminuir e os valores de turbidez tornam-se maiores. Este valor encontra-se próximo à gama ótima de pH (3,5-6,5 e >8,8) para o cloreto de ferro apontada por Alves (2007).

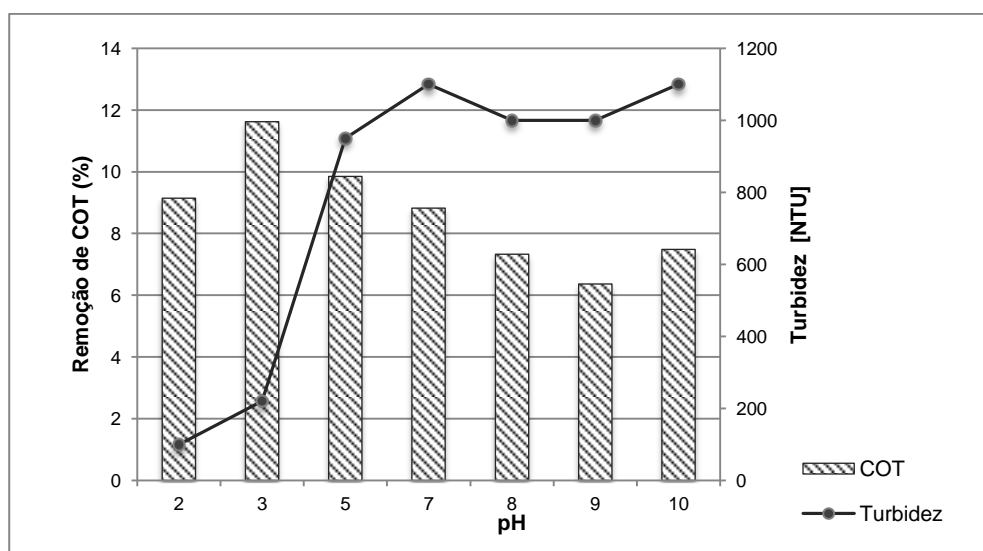


Figura 17. Remoções de COT após os ensaios de coagulação/floculação para a otimização do pH ($\text{Fe}^{3+} = 100$ mg/L).

As porcentagens de remoção de DQO e DBO_5 e a razão $\text{DBO}_5:\text{DQO}$ em função do pH encontram-se representados na Figura 18. Foi novamente ao pH de 3,0 que se alcançaram as melhores remoções de DQO (21,0%) e DBO_5 (14,6%); a razão $\text{DBO}_5:\text{DQO}$ manteve-se praticamente inalterado na gama de pH estudado (0,36 vs. 0,31 para o efluente inicial). Os resultados apresentados permitiram estabelecer o pH de 3,0 como o ótimo de operação.

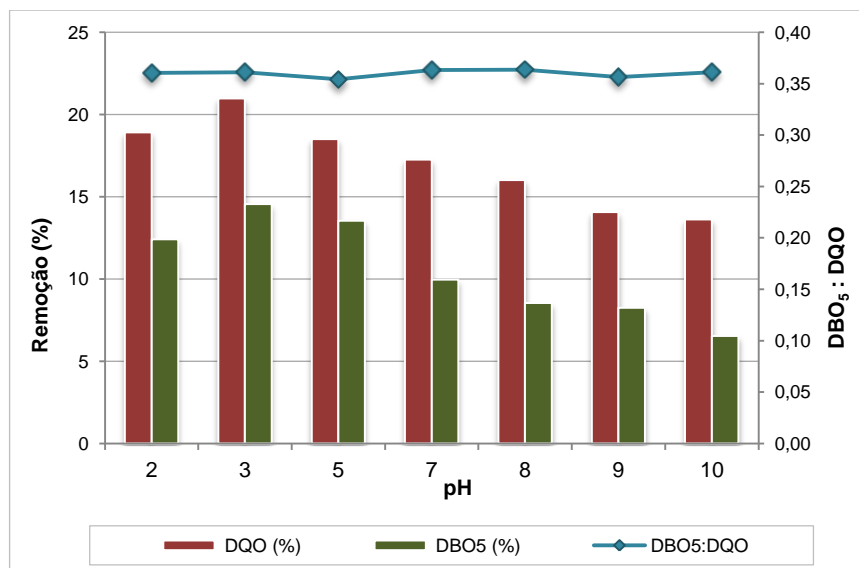


Figura 18. Remoções de DBO₅ e DQO e razão DBO₅:DQO em função do pH usado na coagulação/floculação ($\text{Fe}^{3+} = 100 \text{ mg/L}$).

A toxicidade, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, está representada na Figura 19 e mostra que houve uma redução de 26-28% (valor inicial da vinhaça – Tabela 3) para 6,0-8,7% após a coagulação/floculação a pH 3,0. A inibição depende do tempo de contato com a bactéria e, por isso, é de se esperar que as maiores taxas de inibição ocorram para tempos de contato mais longos.

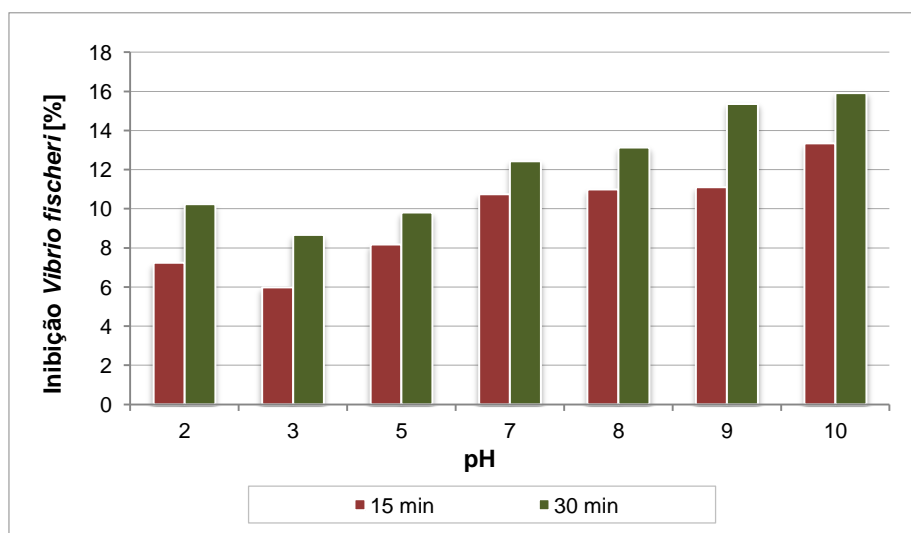


Figura 19. Toxicidade pela inibição da *Vibrio fischeri* após a coagulação/floculação para os diferentes pH testados.

O custo associado a este processo foi de R\$ 1,2/m³ e é relativo apenas ao uso do coagulante FeCl₃ (0,48 g/L), não tendo sido contabilizados os custos referentes ao uso de ácido e de base para o ajuste do pH por serem desprezáveis.

Nos processos de coagulação/floculação, o pH é um parâmetro muito importante, pois influencia todos os equilíbrios de hidrólise que determinam as espécies presentes em solução. Na condição ótima de pH (3,0), as espécies de ferro presentes em solução são Fe³⁺ e Fe(OH)₃, pelo que a coagulação/floculação ocorre, provavelmente, pelos mecanismos de varredura (Duan & Gregory, 2003), devido à elevada dose do coagulante e ao baixo pH.

5.3.2. Influência da dose de coagulante

Uma vez estabelecido o pH que maximiza as remoções de matéria orgânica, variou-se progressivamente as concentrações de Fe³⁺ de 50 mg/L a 500 mg/L. A Figura 20 mostra os resultados obtidos para a remoção de COT e turbidez do efluente final para as diferentes concentrações de Fe³⁺ testadas.

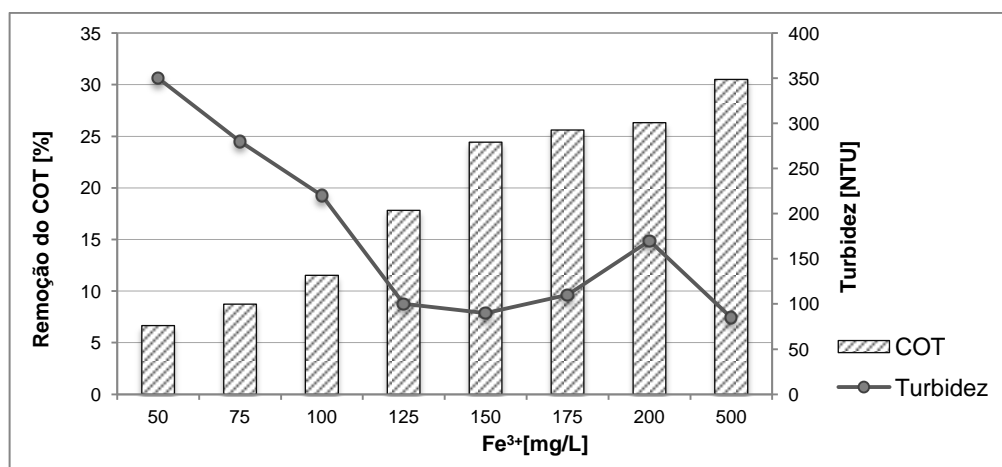


Figura 20. Remoções de COT e turbidez do efluente nos ensaios de coagulação/floculação para a otimização da dose de Fe³⁺ (pH= 3,0).

É possível observar na Figura 20 que, quanto maior a concentração de Fe³⁺, maiores são as remoções de matéria orgânica, alcançando o valor máximo de 30,5% de remoção de COT a 500 mg de Fe³⁺/L, o que corresponde à menor turbidez obtida (85 NTU). De forma semelhante, as maiores remoções de DBO₅ (27,9%) e DQO (43,6%) e o maior valor de DBO₅:DQO (0,39) ocorreram para a mesma dose de Fe³⁺, conforme pode ser observado na Figura 21.

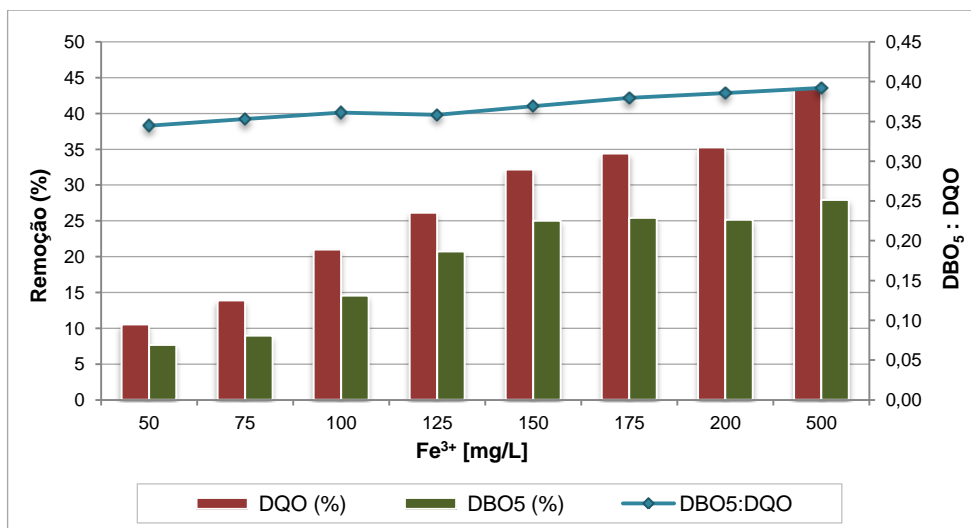


Figura 21. Percentagens de remoções de DBO₅, DQO e DBO₅:DQO nos ensaios de coagulação/floculação para a otimização da dose de Fe³⁺ (pH= 3,0).

Este mesmo valor de concentração de Fe³⁺ (500 mg/L equivalente a 2,4 g de FeCl₃/L) também foi obtido por Günes (2014) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carga orgânica próxima ao da vinhaça.

A inibição da *Vibrio fischeri* após a coagulação/floculação está representada na Figura 22. Verifica-se que quanto maior a concentração de Fe³⁺, menor é a toxicidade do efluente final, sendo nula para a dose que maximizou as remoções de compostos orgânicos, proporcionou menor turbidez e mais aumentou a biodegradabilidade ([Fe³⁺]= 500 mg/L).

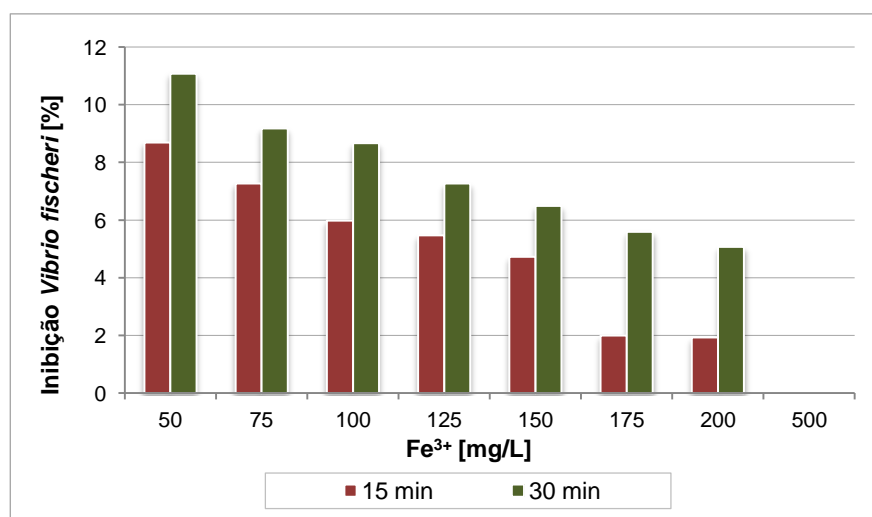


Figura 22. Toxicidade pela inibição da *Vibrio fischeri* após a coagulação/floculação para as diferentes doses de Fe³⁺ testadas.

O custo para este tipo de tratamento é relativamente baixo, pois refere-se apenas às doses de FeCl_3 empregadas, atingindo o custo máximo de 7,7 R\$/m³ para 500 mg de Fe^{3+} /L, que também corresponde à dose ótima.

De forma geral, é possível notar que na coagulação/floculação alcançaram-se eficiências de remoção de matéria orgânica inferiores do que quando se tratou a vinhaça com a oxidação de Fenton (>50%) e obtiveram-se menores razões DBO_5 :DQO, embora os custos de tratamento sejam inferiores; assim sendo, a coagulação/floculação pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento ao processo Fenton, como será apresentado a seguir, com o objetivo de diminuir o custo global.

5.4 COMBINAÇÃO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO E PROCESSO FENTON

O emprego da coagulação/floculação antes do processo de Fenton tem como objetivo reduzir a carga orgânica da vinhaça anaerobiamente tratada de maneira a diminuir a necessidade de reagentes no processo de oxidação, reduzindo-se os seus custos de tratamento. Para isso, utilizou-se como catalisador da reação Fenton unicamente o ferro dissolvido (270 mg/L) resultante da coagulação/floculação.

Neste estudo, no processo oxidativo, a adição do peróxido de hidrogênio foi realizada de duas maneiras diferentes, isto é, na totalidade no início da reação e gradualmente de 5 em 5 min. até os 150 min do experimento. A seguir, apresentam-se os resultados obtidos na etapa de Fenton.

5.4.1. Adição de peróxido de hidrogênio na totalidade e no início da reação

O efluente foi previamente tratado com as condições ótimas de coagulação/floculação estabelecidas anteriormente ($\text{pH}=3,0$ e $[\text{Fe}^{3+}]= 500$ mg/L), e, em seguida, submetido à etapa de oxidação de Fenton onde se testaram diferentes concentrações de H_2O_2 .

Na Figura 23a podem-se visualizar as remoções de COT alcançadas ao longo da reação de Fenton. Nas Figuras 23b e 23c são apresentadas as variações de temperatura e pH, respectivamente, ao longo da reação.

A maior remoção de COT foi obtida com a dose de H_2O_2 de 14,5 g/L, o que corresponde a 40,2% de remoção por Fenton e 51,6% em termos globais (coagulação/floculação+Fenton), valor muito próximo ao alcançado nas condições ótimas da abordagem anterior utilizando apenas Fenton (53,7%). Observa-se novamente que a temperatura se manteve constante e que o pH durante a oxidação diminuiu, possivelmente devido à formação de ácidos orgânicos.

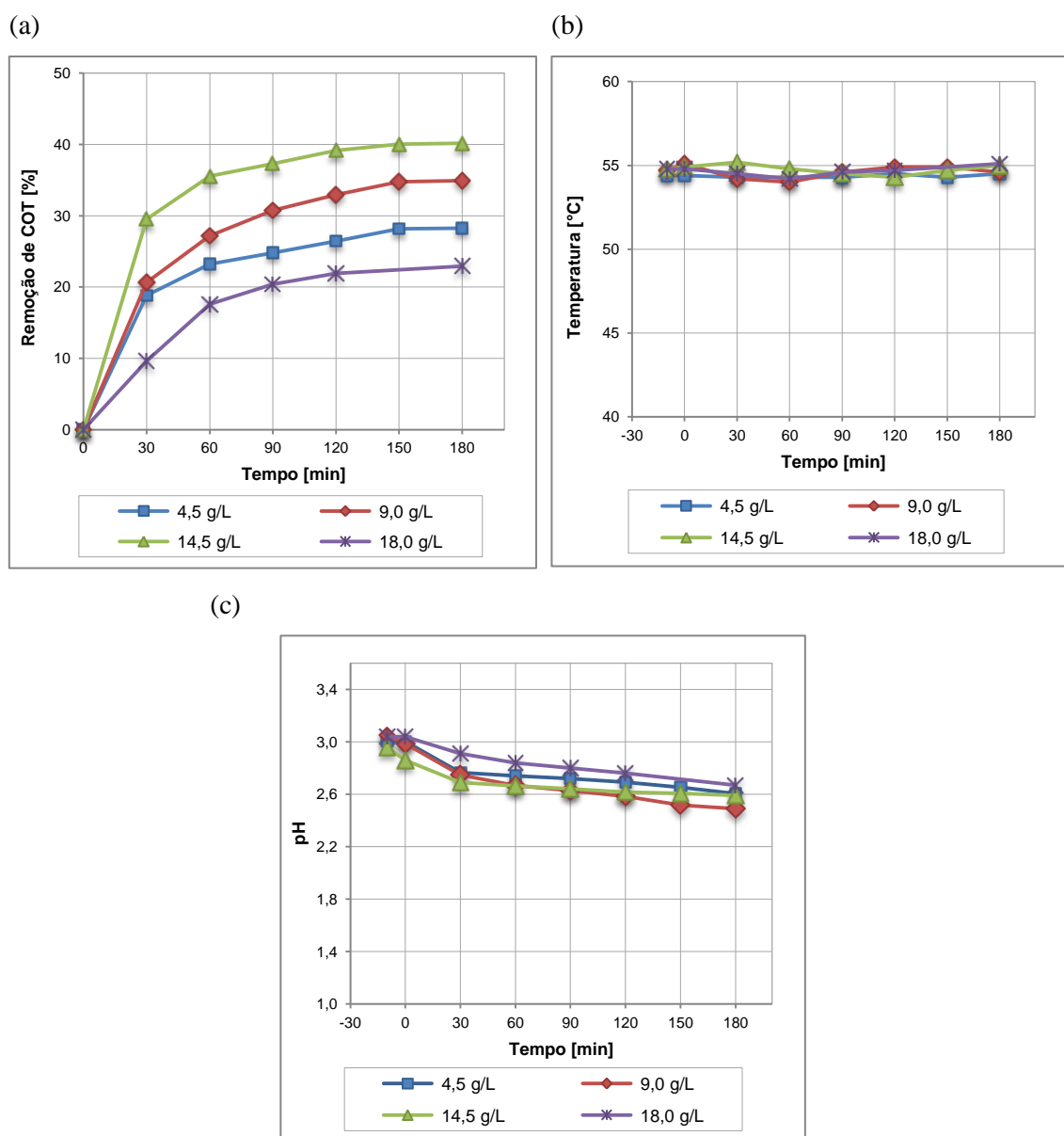


Figura 23. Remoção de COT (a); evolução da temperatura (b) e pH (c) ao longo da reação Fenton (pH= 3,0 e T= 55°C) após a coagulação/floculação.

Relativamente às remoções de DBO_5 e DQO e $\text{DBO}_5:\text{DQO}$ (Figura 24), é de realçar que os melhores resultados também ocorreram a 14,5 g de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, o que corresponde a remoções

de $DBO_5 = 24,6\%$ e de $DQO = 45,4\%$ e $DBO_5:DQO = 0,54$, com eficiências globais de $69,2\%$ para a DQO e $45,7\%$ para a DBO_5 .

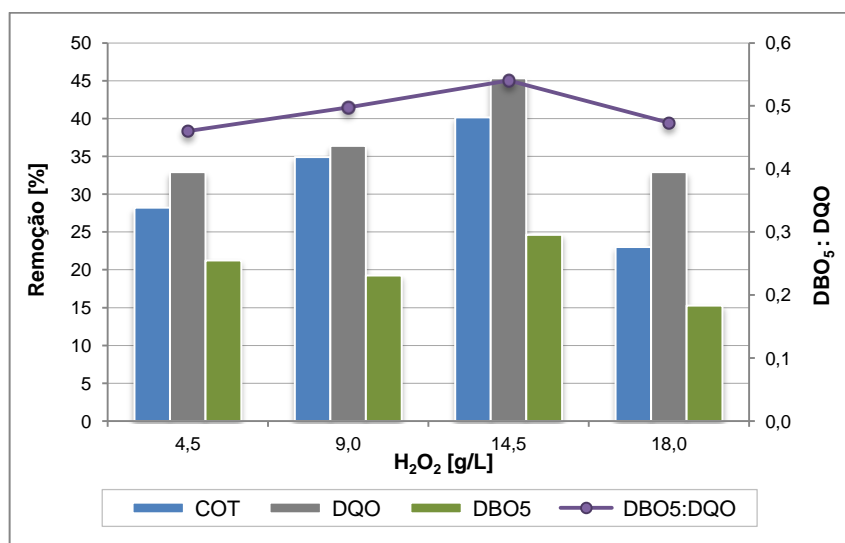


Figura 24. Percentagens de remoção de COT, DBO_5 e DQO e $DBO_5:DQO$ após 180 min. nos ensaios de Fenton ($pH = 3,0$ e $T = 55^\circ C$) para a otimização da dose de H_2O_2 após a coagulação/floculação.

A eficiência do processo Fenton precedido da coagulação/floculação mostrou-se muito próxima da alcançada quando se aplicou o processo Fenton por si só, conforme se pode observar na Tabela 7, porém fazendo-se uso de menor quantidade de reagentes na integração dos dois processos. Esta estratégia permitiu reduzir os custos de tratamento para $33,9 R\$/m^3$ face aos $43,7 R\$/m^3$ no processo Fenton *per se*.

Tabela 7. Eficiência das remoções globais e custos associados às doses ótimas dos processos Fenton e coagulação/floculação + Fenton.

Processo	Dose H_2O_2 [g/L]	Remoções [%]			$DBO_5:DQO$	Custos globais [$R\$/m^3$]
		COT	DBO_5	DQO		
Fenton	18,0	53,7	55,6	63,2	0,53	43,7
C/F + Fenton	14,5	51,6	45,7	69,2	0,54	33,9

Em relação à toxicidade do efluente final, é de realçar que esta apresentou valores nulos para todas as condições (concentrações de peróxido) testadas.

5.4.2. Adição de peróxido de hidrogênio gradualmente ao longo da reação

Na tentativa de reduzir ainda mais os custos de tratamento, optou-se por aplicar a dose ótima de H_2O_2 gradualmente (conforme descrito na secção 4.4) e, ainda, uma dose inferior, de 9,0 g/L. A adição gradual causa um efeito positivo na redução da carga orgânica. Tal comportamento pode ser atribuído à redução das reações paralelas (*scavenging*) do H_2O_2 quando este está presente na solução com sua dose máxima inicial. Os resultados para a remoção de COT encontram-se dispostos na Figura 25.

Comparando-se os resultados, é possível observar que a adição gradual alcançou melhores remoções quando comparada com a adição total no início da reação. Os valores de remoção de COT foram de 40,5% para a dose de H_2O_2 de 9,0 g/L e 44,1% para 14,5 g/L, ambas superando a remoção de 40,2% obtida pela dose ótima de 14,5 g de H_2O_2 /L adicionada na totalidade no início da reação.

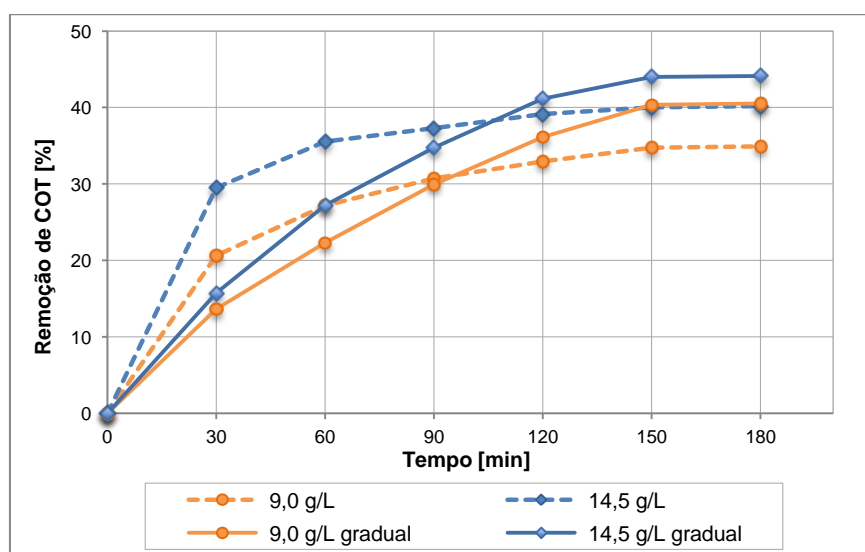


Figure 25. Remoção de COT ao longo da reação de Fenton com aplicação gradual de H_2O_2 após a coagulação/floculação (pH= 3,0 e T= 55°C).

A Figura 26 mostra as remoções de COT, DQO e DBO_5 e DBO_5 :DQO em modo de aplicação total de oxidante (toda a dose de peróxido é adicionada de uma só vez, para $t = 0$) e em contínuo, para a dose de 14,5 g de H_2O_2 /L.

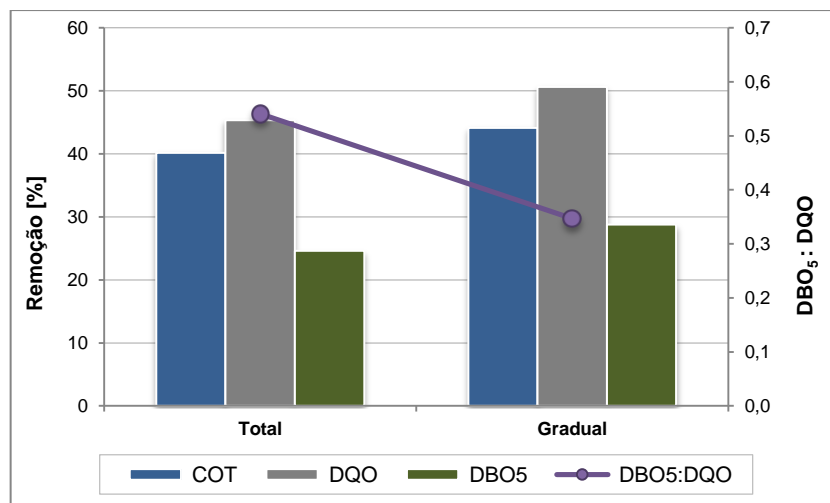


Figura 26. Percentagens de remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO nos ensaios de Fenton (após coagulação/floculação) com aplicação total no início do ensaio e gradual da dose de H₂O₂ de 14,5 g/L (pH= 3,0 e T= 55°C).

Pode-se perceber que a adição gradual de [H₂O₂] = 14,5 g/L também proporciona um aumento nas remoções de DBO₅ (de 24,6 para 28,8%) e de DQO (de 45,4 para 50,6%), e a obtenção de um efluente não tóxico; porém, verifica-se uma diminuição da razão DBO₅:DQO (de 0,54 para 0,35). O mesmo é observado para a dose de 9 g/L quando adicionada gradualmente (remoção de DQO aumenta de 36,4 para 49,6%; DBO₅ de 19,3 para 24,8%; COT de 34,9 para 40,5%, toxicidade nula e DBO₅:DQO diminui de 0,50 para 0,33) – ver Figura 27.

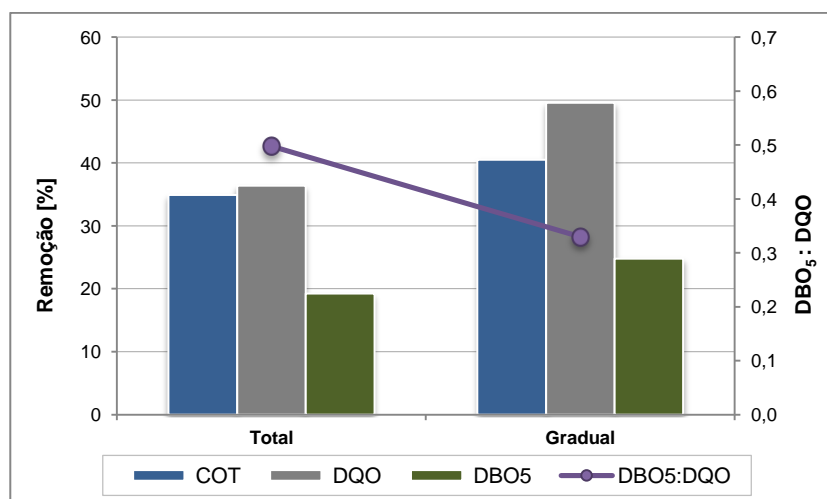


Figura 27. Percentagens de remoções de COT, DBO₅ e DQO e DBO₅:DQO nos ensaios de Fenton (após coagulação/floculação) com aplicação total no início do ensaio e em contínuo da dose de H₂O₂ de 9,0 g/L (pH= 3,0 e T= 55°C).

É provável que a diminuição no valor da razão DBO₅:DQO esteja relacionada à formação de compostos intermediários menos biodegradáveis do que os formados nos ensaios da adição do reagente na totalidade no início da reação.

Para melhor ilustrar os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 8 as eficiências globais para a dose ótima testada nas diferentes abordagens (Fenton por si só e combinação da coagulação/floculação com o Fenton), bem como os custos associados aos respectivos tratamentos.

Tabela 8. Eficiência global das remoções e custos dos processos para as doses ótimas obtidas nos processos Fenton e coagulação/floculação + Fenton em dose única de oxidante e em contínuo.

Processo	Dose H ₂ O ₂ [g/L]	Remoções [%]			DBO ₅ :DQO	Custos globais [R\$/m ³]
		COT	DBO ₅	DQO		
Fenton adição única	18,0	53,7	55,6	63,2	0,53	43,7
C/F + Fenton adição única	14,5	51,6	45,7	69,2	0,54	33,9
C/F + Fenton adição gradual	14,5	58,1	48,7	54,6	0,35	33,9
C/F + Fenton adição gradual	9,0	56,0	45,8	49,6	0,33	22,3

No tocante ao ajuste cinético, os modelos de zero e primeira ordem apresentaram regressão linear com coeficientes de correlação insatisfatórios, buscando-se, por isso, testar o modelo de segunda ordem, no qual a degradação da matéria orgânica depende da concentração do reagente em uma magnitude quadrática de potenciação. A Tabela 9 mostra os valores obtidos para esse ajuste, na qual se observa que os coeficientes de correlação na adição gradual tiveram melhores resultado quando comparados ao das adições totais nas doses de 9,0 e 14,5g de H₂O₂/L.

Tabela 9. Valores para o ajuste cinético de 2^a ordem (T=55°C e pH=3)

H ₂ O ₂ [mg/L]	Adição	Taxa de reação 10 ⁻⁶ [min ⁻¹]	R ²
9,0	Única	2,0	0,82
	Gradual	3,0	0,97
14,5	Única	2,1	0,70
	Gradual	3,5	0,95

Possivelmente quando a adição é feita na totalidade, ocorre uma maior formação dos radicais hidroxila, fazendo com que este seja, de início, consumido de forma rápida para, em seguida, a cinética de degradação torna-se mais lenta.

Embora a bibliografia não apresente valores semelhantes para as constantes cinéticas nas mesmas condições experimentais, é possível observar que, no caso da adição gradual, as constantes cinéticas para as concentrações de 9,0 e 14,5 g de H₂O₂/L foram muito próximas entre si, indicando um comportamento semelhante de degradação (Figura 28).

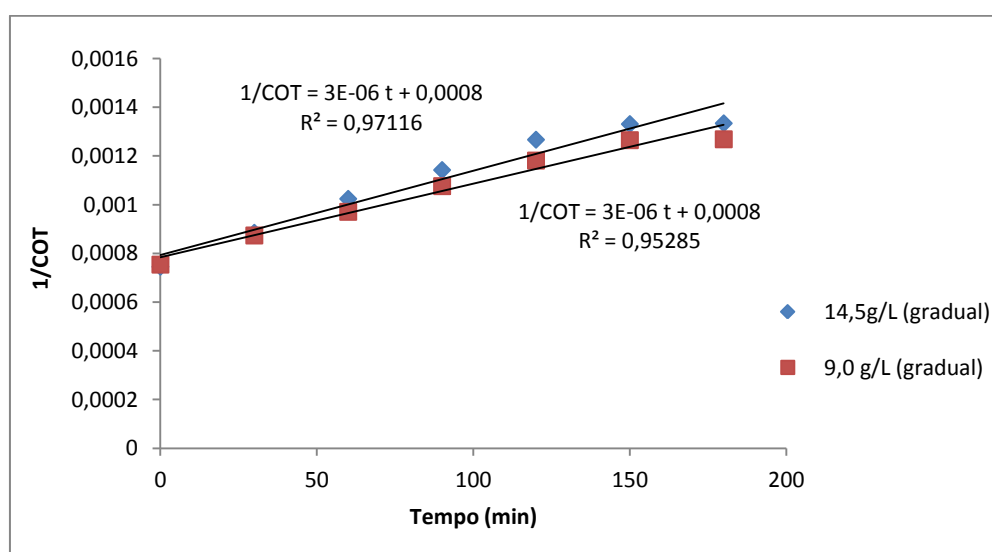


Figura 28. Ajuste cinético de 2ª ordem para as concentrações de 9,0 e 14,5 g de H₂O₂/L quando adicionado gradualmente (T= °C e pH = 3).

Tendo em conta a viabilidade econômica dos processos e as eficiências de tratamento, a dose de 9,0 g de H₂O₂/L adicionada gradualmente na etapa de Fenton, subsequente à coagulação/floculação, reduz consideravelmente os custos com o tratamento de 43,7-33,9 para 22,3 R\$/m³, melhorando, inclusive, as remoções de COT. No entanto, se o objetivo final for recircular o efluente nos reatores biológicos anaeróbios com o propósito de aumentar a produção de biogás, então poderá ser necessário ter em conta o aumento da biodegradabilidade do efluente, pelo que a dose de 14,5 g de H₂O₂/L para o processo Fenton após a coagulação/floculação ou o Fenton por si só serão, porventura, as opções mais adequadas. Para este último caso, há que testar se o efluente pode ou não ser recirculado mesmo quando a razão DBO₅:DQO é de apenas 0,33-0,35 (note-se que a toxicidade foi reduzida/eliminada) e deve-se fazer um estudo confrontando-se os lucros gerados na produção do biogás e os custos do tratamento por coagulação/floculação +

Fenton. Em todos os casos, no entanto, o efluente não alcançou os valores de remoção de DBO_5 exigidos pela Resolução CONAMA 430/11 que preconiza uma remoção de 60% para que o efluente possa ser lançado em meio hídrico; poderá no entanto possivelmente ser submetido a outro tratamento biológico.

Em todo caso, a carga orgânica do efluente ainda se encontra elevada, necessitando de um tratamento posterior capaz de reduzi-la. Entre os tratamentos, os biológicos constituem uma alternativa promissora para este tipo de efluente.

5.4.3. Eficiência do uso do peróxido de hidrogênio

A Tabela 10 apresenta os valores referentes à eficiência do uso do H_2O_2 , ou seja, o valor em porcentagem de peróxido de hidrogênio que efetivamente foi utilizado para degradar a matéria orgânica quando se utilizou a coagulação/floculação + Fenton com adição do H_2O_2 na totalidade e de forma gradual. Os valores de eficiência foram calculados segundo a equação 7, sendo a porcentagem de conversão de H_2O_2 calculada conforme a equação 8.

Para todas as doses de oxidante testadas verificou-se que este foi todo consumido, novamente nota-se que as maiores eficiências de uso do peróxido de hidrogênio ocorreram para as doses ótimas de 14,5 g de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, referentes tanto à sua adição na totalidade quando de forma gradual.

Tabela 10. Conversão e eficiência do peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica para os ensaios de coagulação/floculação + Fenton.

Ensaio	H_2O_2 [g/L]	H_2O_2 consumido [g/L]	Conversão do H_2O_2 [%]	Eficiência do H_2O_2
Adição única de H_2O_2 [g/L]	4,5	4,5	99,4	0,28
	9,0	8,5	94,8	0,37
	14,5	14,1	97,0	0,41
	18,0	18,0	99,8	0,23
Adição gradual de H_2O_2 [g/L]	9,0	8,8	98,2	0,41
	14,5	14,4	99,2	0,44

Os dados mostram que as condições que maximizam a remoção de COT são sempre as mesmas que maximizam a eficiência de utilização do oxidante, sendo a maior eficiência de uso do peróxido (0,44) para a condição que proporciona maior mineralização, ou seja, adição gradual de $[H_2O_2] = 14,5$ g/L; pH= 3,0 e temperatura= 55°C. Tal resultado confirma que, sob estas condições, o reagente H_2O_2 é bem aproveitado do ponto de vista reacional.

A Tabela 11 apresenta de forma resumida os principais parâmetros abordados para cada estratégia de tratamento avaliada ao longo do estudo.

Tabela 11. Características do efluente da vinhaça da cana-de-açúcar após tratamento anaeróbio e após cada estratégia de tratamento (eficiência de remoção descrita entre parênteses) e seus respectivos custos operacionais.

Parâmetros	Vinhaça biodigerida	Fenton (1)	Coag./Floculação (2)	Coag./Floculação + Fenton* (3)
DQO [mg O ₂ /L]	6836	2516 (63,2%)	3856 (43,6%)	2107 (69,2%)
DBO ₅ [mg O ₂ /L]	2096	1323 (36,9%)	15511 (27,9%)	866 (45,7%)
COT [mg C/L]	1790	1133 (53,7%)	1406 (30,5%)	1776 (51,6%)
DBO ₅ :DQO	0,31	0,53	0,39	0,54
Fósforo Total [mg P/L]	11,6	< 0,02 (100%)	< 0,02 (100%)	< 0,02 (100%)
Nitrogênio Total [mg N/L]	4,0	4,1 (-)	4,2 (-)	4,0 (-)
Turbidez [NTU]	1500	6,6	85	1,3
Inibição <i>Vibrio fischeri</i> 15 min. (%)	27,9	0,0	0,0	0,0
Inibição <i>Vibrio fischeri</i> 30 min. (%)	28,5	0,0	0,0	0,0
Custo de operação (R\$/m ³) **	-	43,7	1,20	33,9

* Adição total de H_2O_2 .

** Os custos operacionais estão relacionados ao consumo de reagentes, não sendo avaliados os custos com o tratamento/processamento do lodo gerado).

6. CONCLUSÃO

Com o propósito de minimizar os impactos ambientais causados pela descarga de efluentes industriais, este trabalho dedicou-se à avaliação da tratabilidade da vinhaça gerada na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar proveniente de uma unidade sucroalcooleira localizada em São Paulo. O efluente alvo deste estudo foi previamente tratado biologicamente em reatores do tipo UASB.

Pode-se concluir pelas análises de caracterização da vinhaça utilizada que esta apresenta altas cargas de matéria orgânica (COT = 1789 mg/L), DBO₅ (2095 mg/L), DQO (6836) e baixa biodegradabilidade (DBO₅:DQO = 0,31), necessitando de tratamento prévio para a sua descarga em meio hídrico ou até mesmo para a sua recirculação aos digestores anaeróbios para aumentar a produção de biogás.

Pelas características apresentadas do efluente, os processos de oxidação avançada constituem uma via potencial para o seu tratamento. Quando submetido ao processo de Fenton verificou-se que as melhores remoções ocorreram nas condições de [H₂O₂] = 18,0 g/L; [Fe³⁺] = 1,45 g/L; pH_{inicial} = 5,0 (que desce para cerca de 2,6 após adição dos reagentes) e temperatura de 55°C, que resultaram nas seguintes remoções: COT = 53,7%; DBO₅ = 36,9%; DQO = 63,2%, com uma razão DBO₅:DQO = 0,53 e toxicidade (avaliada pela inibição da *Vibrio fischeri*) nula para o efluente final. O custo total de reagentes referente a esta condição foi de 43,7 R\$/m³, sendo que o peróxido constitui a maior parcela do gasto total (cerca de 80,8 %).

Na tentativa de se reduzirem os custos, foram testadas outras possibilidades de tratamento, entre as quais a coagulação/floculação. Este processo mostrou-se capaz de diminuir a carga orgânica, embora as remoções máximas (obtidas a pH 3,0 e [Fe³⁺] = 500 mg/L) de DQO (43,6%), de COT (30,5%) e de DBO₅ (27,9%), que proporcionaram uma razão DBO₅:DQO = 0,39, tenham sido bastante inferiores às atingidas pelo processo Fenton, indicando a necessidade de integrar-se aquele tratamento com outros processos.

Assim, a maneira encontrada para otimizar as remoções ao menor custo foi associar o processo de coagulação/floculação e a oxidação por Fenton, o que de fato apresentou-se como uma estratégia bastante interessante. Com uma concentração de H₂O₂ de 14,5 g/L e sem a adição de íons férrico para além dos que já se apresentavam em solução após a coagulação/floculação, obtiveram-se maiores remoções globais de DQO (69,2%), de COT (51,6%) e de DBO₅ (45,7%), bem com um maior valor DBO₅:DQO (0,54), reduzindo-se simultaneamente o custo de 43,7 para 33,9 R\$/m³; para além disto, o efluente apresentava toxicidade nula.

Outra alternativa encontrada foi utilizar a coagulação/floculação nas condições já mencionadas integrada ao processo de Fenton com adição gradual de H_2O_2 , o que resultou numa remoção de COT superior à obtida pela adição total do H_2O_2 .

Conseguiu-se reduzir ainda mais o valor do tratamento (para 22,3 R\$/m³) quando a dose é reduzida para 9,0 g de H_2O_2 /L e adicionada gradualmente ao longo do ensaio, contudo as eficiências diminuem ligeiramente (COT = 56,0%; DBO₅ = 45,8%; DQO = 49,6% e DBO₅:DQO = 0,33), mas são próximas das obtidas quando se aplicou o Fenton por si só nas condições ótimas.

Nos ensaios com a adição gradual de reagente na etapa de Fenton, apesar do efluente final ser não biodegradável (ou pouco biodegradável), não apresenta toxicidade. Assim, recomenda-se que futuramente este seja alimentado aos digestores para se avaliar o impacto na produção de biogás. Apesar da alta eficiência, os processos avaliados não foram capazes de cumprir com a remoção de DBO₅ exigidos pela lei brasileira, conforme a Resolução CONAMA 430/11. Portanto, recomenda-se que o efluente seja submetido a tratamentos complementares posteriores aos apresentados neste estudo caso se pretenda fazer sua descarga diretamente em um corpo hídrico.

Por fim, é importante ressaltar que frente à necessidade cada vez mais atual de degradação de compostos poluentes, de forma que impactos indesejáveis ao meio ambiente sejam evitados e, para que se cumpram os padrões exigidos por lei, os processos oxidativos apresentam-se como uma alternativa eficaz.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme se referiu, o passo mais importante que pode ser dado em trabalhos futuros é avaliar a possibilidade de se alimentar o efluente resultante da conjugação dos processos de coagulação/floculação e Fenton com adição contínua do oxidante aos reatores *UASB* para se avaliar o impacto na produção de biogás. Caso o objetivo final seja descarregar o efluente no meio hídrico, convém testar outras combinações possíveis dos processos aqui estudados, seguidos de outros tratamentos que não foram abordados neste estudo. A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

A etapa de coagulação/floculação desempenhou um papel bastante relevante para a remoção da matéria orgânica. Esta etapa também poderá trazer grandes contribuições se abordada como pós-tratamento, integrado ao processo de Fenton, procurando-se diminuir as doses de H_2O_2 e utilizar como coagulante o ferro dissolvido resultante do processo oxidativo, reduzindo-se possivelmente os custos globais do tratamento. Pode-se ainda fazer uso de outros coagulantes, comparando as diferentes eficiências.

Um aspecto importante está na redução da turbidez com o processo de coagulação/floculação o que permite combinar este processo com o foto-Fenton, uma vez que a redução da turbidez permitirá uma melhor absorção da radiação por parte do efluente. Esta combinação possivelmente permitirá reduzir os custos de tratamento face à combinação da coagulação/floculação seguido do Fenton, pois o uso da radiação solar permite reduzir as doses de H_2O_2 utilizadas no processo oxidativo, tornando o tratamento economicamente mais viável.

Além disso, seria de grande valia mensurar a produção de lodo em cada processo, de forma a se avaliar possíveis estratégias de tratamento e disposição final, bem como os custos associados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, C. Tratamento de Águas de Abastecimento. 2ª Ed., Publiindústria, Porto, 2007.
- AMAT, S.; SAISRIYOOT, M.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. Decolorization and COD Reduction of Wastewater from Ethanol Production by Fenton Oxidation. The 26th Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology and International Conference, 2014.
- ANDRADE, J.M.F.; DINIZ, K.M. Impactos Ambientais da Agroindústria da Cana-de-açúcar: Subsídios para a Gestão. Monografia, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. São Paulo, 2007.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS – Water; Atmospheric Analysis. Parte 23, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1973.
- APHA, AWWA, & WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20ª Ed. *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*. Washington DC, 1998.
- ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim do Etanol nº1/2014. Brasília, 2014.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press. Nova York, 2006.
- BENÍTEZ, F.; ACERO, J.; REAL, F.; RUBIO, F.; LEAL, A. The Role of Hydroxyl Radicals for the Decomposition of p-Hydroxy Phenylacetic Acid in Aqueous Solutions. *Water Research*, 35 (2001), 1338-1343.
- BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Process*, 1995, 12, 62-66.
- BOTTREL, S.E.C. Avaliação da Remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol Através de Processos Oxidativos Avançados e Adsorção. Dissertação de mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012. 48p.
- BOZARSLAN, G.; CELEBI, S.K.; SENGÜL, F. Characterization and Treatability Studies of Cigarette Industry Wastewaters: A Case of Study, 36(1997) 69-74.
- BRASIL. Portaria Ministerial nº323, de 29 de novembro de 1978. Dispõe sobre Resíduos, Tratamento de Resíduos, Água e Álcool, Energia Combustível. São Paulo.
- BRESSAN FILHO, A.; TEIXEIRA, W. S. Perfil do Setor do Açúcar e do Álcool no Brasil. CONAB. Brasília, 2008. 73 p.

CÃNIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M.A.; SÁEZ, C. The pH as a Key Parameter in the Choice Between Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009), 158-164.

CARAN, V.C.S. Contexto de Vida de Trabalho de Mulheres Cortadoras de Cana-de-Açúcar. Tese de doutorado. Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, 2012. 229p.

CARDOSO, M. Efeito do Tipo de Coagulante na Produção de Lodo de Estação de Tratamento de Água. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CARVALHO, L.C.; BUENO, R.C.O.F.; CARVALHO, M.M.; FAVORETO, A.L.; GODOY, A.F. Cana-de-Açúcar e Álcool Combustível: Histórico, Sustentabilidade e Segurança Energética. *Enciclopédia Biosfera*. Goiânia, 9(16) 530-543.

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. P4.231: Vinhaça – Critérios e Procedimentos para a Aplicação no Solo Agrícola. Norma Técnica. São Paulo. CETESB, 2005. 17p.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução CONAMA 397/2008. Brasília, SEMA, 2005.

_____. Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA n° 357/2005. Brasília, SEMA, 2011.

CORAZZA, R.I. Impactos Ambientais da Vinhaça: Controvérsias Científicas e Lock-in na Fermentação. XLIV Congresso da Sober. Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento. Campinas, 2006.

CRUZ, J.I.; PORTUGAL, R.S.; LUCENDO, M.C.H.; ELIS, V.R.; FACHIN, S.J.S.; USTRA, A.T.; BORGES, W.R. Detecção de Contaminação do solo por vinhaça através dos dados de eletrorresistividade. *Revista Brasileira de Geofísica*, vol.26, n.4, São Paulo, 2008.

DAMIANO, E.S.G. Tratamento da Vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado. Dissertação de Mestrado. EESC-USP. São Carlos, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Ed.Rima: São Paulo. 2005.

EASTON, J.R. The Dye Maker's View. In *Colour in Dyehouse Effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 1995.

ECKENFELDER JUNIOR, W.W. Industrial water pollution control. McGraw-Hill, 3^a Ed.,Singapore, 2000.

ELIAS NETO, A.; NAKAHODO, T. Caracterização Físico-química da Vinhaça. Relatório Técnico. Seção de Tecnologia de Tratamento de águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 1995, 26p.

ESPAÑA-GAMBOA, E.I.; MIJANGOS-CORTÉS, J.O.; HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G.; MALDONADO, J.A.D.; ALZATE-GAVIRIA, L. Methane Production by Treating Vinasses from Hydrous Ethanol Using a Modified UASB Reactor. *Biotechnology for Biofuels*, 2012 Disponível em: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/5/1/82>. Acesso em: 27/12/14.

ESTEVES, B.M.M. (2014). Tratamento de um Efluente Têxtil Recalcitrante pelo Processo Fenton Heterogêneo num Reator Contínuo Perfeitamente Agitado. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 2014.

GENENA, A.K. Tratamento de Efluente Agro-industrial Contendo Compostos Persistentes por Meio dos Processos de Coagulação-Floculação, Fenton, Foto-Fenton, Foto-Peroxidação e Ozonização. Tese de doutoramento. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GONÇALVES, C.A.S.; SILVA, E.L. Tratamento Físico-químico da Vinhaça. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2000. Anais, Ref. I-021.

HADAVIFAR, M.; ZINATIZADEH, A.A.; YOUNESI, H.; GALEHDAR, M. Fenton and Photo-Fenton Treatment of Distillery Effluent and Optimization of Treatment Conditions with Response Surface Methodology. *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2009 (5) 454-464.

HEREDIA, J.B.; DOMINGUEZ, J.R.; PARTIDO, E. Physico-Chemical Treatment for the Depuration of Wine distillery Wastewater (vinasses). *Water science and Technology*, 2005 a , 51(1), p. 159-166.

HEREDIA, J.B.; TORREGROSSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PARTIDO, E. Degradation of wine destillery by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton´s reagent. *Water science and Technology*, 2005 b, 51(1), p. 167-174.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Water Quality – Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (luminescente bactéria test) – Parte 3, 2005.

JANGPUANGSEE, R.; CHOESAI, P.; SYUTSUBO, K.; YAMAGUCHI, T. Decolorization of Sugarcane Molasses Vinasse by Hydrogen Peroxide with Heat. 4th Internacional Engineering Conference. Japão, 2012, 615-618p.

LEMOS, J.C.M.; TANCREDO, M.O. Uma Análise Comparativa entre o Difusor e a Moenda na Extração da Sacarose. Trabalho de conclusão de curso da Universidade de Franca, São Paulo, 2010.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. 3ªEd, São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

LIANG, Z.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; WU, Z. Variables Affecting Melanoidins Removal from Molasses Wastewater by Coagulation/Flocculation. *Separation and Purification Technology*, 68(3), p. 382-389. 2009.

LOURES, C.C.A. Estudo da aplicação de UV/Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de efluentes de laticínio. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. São Paulo, 2011.

MATOS, T.A.F. Degradação da Abamectina Empregando Foto-Fenton Combinado ao Processo Biológico de Reator UASB. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais, 2010. 67p.

MARGULIS, S. Vinhoto: Poluição Hídrica Perspectivas de Aproveitamento e Interação com o Modelo Matemático de Biomassa. *Texto para a discussão de Energia*. n.10. Rio de Janeiro: IPEA/INPES, 1982.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 4ª Ed. McGraw – Hill, New York, 2003.

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Anuário Estatístico de Agroenergia. Secretaria de Produção e Agroenergia. Brasília, 2013. 284p.

MOHANAA, S.; DESAIA, C.; MADAMWAR, D. Biodegradation and Decolourization of Anaerobically Distillery Spent Wash by a Novel Bacterial Consortium. *Bioresource Technology*. 2007, 98(2) 333-339.

MORAIS, L.C.P. Avaliação da Tratabilidade de Efluentes da Indústria de Curtumes por Oxidação Química e Biológica. Dissertação de doutoramento em Engenharia Química Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

NETO, J.A.L. Monitoramento de Componentes Químicos da Vinhaça Aplicados em Diferentes Tipos de Solo. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, São Paulo, 2008.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003), 33-50.

PAVANELLI, G. Eficiência de Diferentes Tipos de Coagulantes na Coagulação, Floculação e Sedimentação de água com cor e Turbidez Elevadas. Dissertação de

mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

PEAVY, H.S.; ROWE, D.R.; Tchobanoglous, G. Environmental Engineering. McGraw-Hill, Singapore, 1985.

PEÑA, M.; COCA, M.; GONZÁLEZ, G.; RIOJA, R.; GARCIA, M.T. Chemical Oxidation of Wastewater from Molasses Fermentation with Ozone. *Chemosphere*. 2003, 51(9). p. 893-900.

PENHABEL, L.A. Vinhaça: Bio-Fertirrigação e Impacto Ambiental. *Revista Cognitio*. 2010, n.1.

PINTO, C.P. Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1999. 147 p.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. (2005). Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-químicos. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. São Paulo, 2005. 285p.

RODRIGUES, C.S.D. Textile Dyeing Wastewater Treatment by Single and Integrated Processes of Coagulation, Chemical Oxidation and Biological Degradation. Dissertação de doutoramento em Engenharia Ambiental Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2013.

RODRIGUES, J.I.; FUESS, T.L.; BIONDO, L.; SANTESSO, C.A.; GARCIA, M.L. Coagulation-flocculation of anaerobically Treated Sugarcane Stillage. *Desalination & Water Treatment*. 52 (2014) 22-24.

SANTANA, S.S. Economicidade da Aplicação de Vinhaça em Comparação à Adubação Mineral. *Álcool e Açúcar*, São Paulo. v.5, n.23, p. 26-38, 1985.

SAPLA, R.B. Tratamento Físico-químico da Vinhaça de Destilaria de Etanol com Biopolímero a Base de Cálcio. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater Treatment in Molasses-based Alcohol Distilleries for COD and Color Removal: A Review. *Journal of Environmental Management*. 2008, 86 (3), p. 481-497

SAWYER, C.N.; McCARTY, P.L.; PARKING, G.F. Chemistry for Environmental Engineering. McGraw-Hill, Fourth Edition, New York, 1994.

SELLERS, R.M. Spectrophotometric determination of Hydrogen Peroxide using Potassium Titanium (IV) Oxalate. *Analyst*, 105 (1990) , 950–954.

SILVA, A. Vinhaça Concentrada de Cana-de-açúcar: Monitoramento das Propriedades Químicas do Solo e Mineralização Líquida de Nitrogênio. Tese de doutoramento. Centro de Energia Nuclear na Agricultura na Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012 a.

SILVA, G.A. Avaliação das Tecnologias de Disposição de Vinhaça de Cana-de-açúcar Quanto ao Aspecto de Desenvolvimento Ambiental e Económico. Tese de doutoramento. Escola de Engenharia da Universidade de São Carlos. São Paulo, 2012 b.

SOUZA, M.E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A.R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. *Water Science and Technology*. 1992, 25(7)213-222

SZPYRKOWICZ, L; JUZZOLINO, C; KAUL, S. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research*, 35 (2001), 2129-2136.

TARR, M.A. Chemical Degradation Methods for Waste and Pollutants. Environmental and Industrial Applications. Ed. Marcel Dekker. Nova York, 2003.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.D.; PERAL, J. Experimental Design of Fenton and Photo-fenton Reactions for Treatment of Cellulose Bleaching Effluents. *Chemosphere* 53(2003) 1211-1220.

VIANA, A.B. Tratamento Anaeróbico da Vinhaça em Reator UASB operando em temperatura na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

VIEIRA, M. C. A.; LIMA, J. F.; BRAGA, N. M. Setor Sucroalcooleiro Brasileiro: Evolução e Perspectivas. *In.*: Torres Filho, E. T.; Puga, F. P. (org.). Perspectivas do Investimento 2007/2010. BNDES, Rio de Janeiro, 2007. 207-246.

VIGNESWARAN, S.; VISVANATHAN, C. Water Treatment Process – Simple Options, CRC PressLLC, Florida, 1995.

WALLING, C. Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8 (1975), 125-131.

WEBER, W.J.; LEBOEUF, E.J. Processes for Advanced Treatment of Water. *Water science and Technology*. 1999, 40 (4-5), 11-19.

WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. Stillage Characterization and Anaerobic Treatment of Ethanol Stillage from Conventional and Cellulosic Feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 2000 (19) 63-102.

YANG, J.; XING, M.Y.; ZHOU, X.B. Degradation of Recalcitrant Organics from Winery Wastewater by Fenton's Reaction. *Environmental Engineering Science*. 2008, 25 (8), 1229-1234.

ZAYAS, T.; ROMERO, V.; SALGADO, L.; MERAZ, M.; MORALES, U. Applicability of Coagulation/Flocculation and Electrochemical Processes to the Purification of Biologically Vinasse Effluent. *Separation and Purification Technology*. 57(2007) 270-276

ANEXO

As equações para o cálculo dos custos associados aos processos de tratamento pelo uso dos reagentes FeCl_3 e H_2O_2 , estão descritos a seguir.

$$\text{Custo}_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{\text{Preço}_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{ton.}} \right) * [\text{Fe}^{3+}] * 10^{-6} \left(\frac{\text{ton.}}{\text{m}^3} \right) * \frac{\text{MM}_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{\text{MM}_{\text{Fe}^{3+}}}}{\frac{\% \text{ de pureza}}{100}}$$

$$\text{Custo}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\text{Preço}_{\text{H}_2\text{O}_2} \left(\frac{\text{R\$}}{\text{ton.}} \right) * [\text{H}_2\text{O}_2] * 10^{-3} \left(\frac{\text{ton.}}{\text{m}^3} \right) * \rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right)}{\frac{\% \text{ H}_2\text{O}_2}{100}}$$

Os preços usados neste estudo foram fornecidos pela OCC Química[®] e encontram-se na Tabela 11:

Tabela 12. Preço dos reagentes H_2O_2 e FeCl_3 fornecidos pela OCC Química[®].

Reagente	Preço (R\$/ton.)
H_2O_2 50,0% (m/v)	873,55
FeCl_3 38% pureza	548,51

O custo global não inclui os gastos referentes às soluções utilizadas no ajuste do pH, nomeadamente NaOH e H_2SO_4 , pois estes não contribuem de forma significativa para o custo final.

$$\text{Custo}_{\text{Global}} = \text{Custo}_{\text{Fe}^{3+}} + \text{Custo}_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

