

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REDUÇÃO DA TOXICIDADE DA VINHAÇA: TRATAMENTO COMBINADO  
COAGULAÇÃO / FLOCULAÇÃO / FOTOCATÁLISE**

Renata Padilha de Souza

Química, UEM, 2007

Orientadores: Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D.

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádia Regina C. Fernandes-Machado

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Junho de 2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Renata Padilha de Souza perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de junho de 2010.


COMISSÃO JULGADORA



Prof. Marcelino Luiz Gimenes, Ph.D.  
Orientador



Prof. Dr. Nádya Regina Camargo Fernandes Machado  
Orientadora



Prof. Dr. Noboru Hioka  
Membro



Prof. Dr. Verônica Susarski Santana  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S729r Souza, Renata Padilha de  
Redução da toxicidade da vinhaça : tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise / Renata Padilha de Souza. -- Maringá, 2010.  
xviii, 150 f. : figs.(algumas color.), tabs.

Orientadores: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nádia Regina C. Fernandes-Machado.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

1. Vinhaça - Tratamento. 2. Vinhaça - Coagulação/floculação. 3. Vinhaça - Fotocatálise I. Gimenes, Marcelino Luiz, orient. II. Fernandes-Machado, Nádia Regina C., orient. III. Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,  
nunca tem medo e nunca se arrepende.”*

*Leonardo Da Vinci*

*Dedico à minha mãe, Magda,  
pessoa que mais admiro, pois sem o  
seu amor e sua força não chegaria  
aqui.*

## AGRADECIMENTOS

À *DEUS*, pela oportunidade e pelo privilégio dessa grande conquista, por me dar força ao longo do meu trajeto, seguindo em frente e vencendo todas as etapas.

À minha mãe, Magda, por estar sempre ao meu lado, por me fazer acreditar que eu *sou capaz* e então a nunca desistir dos meus sonhos. Por, principalmente, aceitar se privar da minha companhia pelos estudos, concedendo a mim a oportunidade de me realizar ainda mais.

Ao meu irmão, Rogério, pela sua torcida e admiração.

Ao meu namorado, Felipe, pelo seu companheirismo, incentivo constante e, principalmente, o seu amor, que me motivaram ainda mais a conquistar os meus objetivos.

À Veronice, ao Valmir e também à Clarice pela constante ajuda, atenção e paciência.

Ao professor *Marcelino*, pela oportunidade, orientação e atenção.

À professora *Nádia*, pela orientação, paciência, por sua dedicação, atenção e, principalmente, sua amizade.

Ao *Departamento de Engenharia Química* da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade.

Às usinas de açúcar e álcool: Santa Terezinha Ltda e Vale do Ivaí Ltda pelas amostras de vinhaça cedidas gentilmente.

Às amigas que conquistei nessa caminhada, Valquíria, Fernanda, Ana Maria e Anne, muito obrigada pela ajuda constante.

Ao *CNPq*, pelo incentivo à pesquisa.

**EDUCAÇÃO DA TOXICIDADE DA VINHAÇA: TRATAMENTO COMBINADO  
COAGULAÇÃO / FLOCULAÇÃO / FOTOCATÁLISE**

**AUTOR: RENATA PADILHA DE SOUZA**

**ORIENTADORES: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, Ph.D.**

**PROF<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> NÁDIA REGINA C. FERNANDES-MACHADO**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E - 46 - 09; CEP: 87020-900 Maringá – PR, Brasil, defendida em 26 de Junho de 2010. 150 p.

**RESUMO**

Em função da grande produção de etanol no país, o resíduo gerado, a vinhaça, torna-se um grande problema ambiental. Somente na primeira quinzena do mês de abril de 2010, o Brasil foi responsável pela produção de 756,70 mil toneladas de açúcar e 710,00 milhões de litros de etanol, sendo 92,40 milhões de etanol anidro e 617,60 milhões de hidratado, totalizando cerca de 9,23 bilhões de litros de vinhaça.

A disposição final da vinhaça, que se mostrou econômica e eficiente do ponto de vista agrícola, e que, portanto, passou a ser difundida e adotada pela maioria das usinas, foi o uso na fertirrigação dos canaviais. Esta prática ainda não foi adequadamente avaliada, pois em sua composição, além de sais minerais importantes para a produção da cana-de-açúcar, a vinhaça apresenta compostos orgânicos tóxicos, derivados fenólicos principalmente, que são de difícil degradação. Os métodos tradicionais de tratamento não são capazes de eliminar esses compostos ou torná-los menos tóxicos.

A vinhaça apresenta pH ácido e elevados valores de DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio). Pesquisas indicam riscos de alteração da qualidade das águas subterrâneas nas áreas onde a vinhaça é descarregada, tais como salinização do solo, lixiviação de metais em direção ao lençol freático, desequilíbrio de nutrientes e redução da alcalinidade do solo. O seu tratamento antes de ser lançada ao solo é, portanto, necessário.

Neste trabalho, concentrou-se a vinhaça por meio da coagulação/floculação, sendo o clarificado tratado por fotocatalise. Também foi analisada a degradação fotocatalítica da vinhaça *in natura* e diluída.

Os testes de coagulação/floculação foram realizados com os coagulantes: tanino vegetal e  $\text{FeCl}_3$ . Os testes fotocatalíticos foram realizados, empregando-se radiação UV, avaliando-se a presença dos catalisadores:  $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  Kronos, ZnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (em suspensão) e  $\text{TiO}_2$  Kronos suportado em lâminas de vidro.

A influência do tratamento térmico sobre as propriedades dos catalisadores e a eficiência dos coagulantes também foi avaliada, assim como o tempo de reação e a potência da irradiação UV.

Foram feitos testes de cor, turbidez, pH, DQO e toxicidade e por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados mostraram que o coagulante natural remove cerca de 50 % da DQO, 85 % da cor e até 97 % da turbidez. A fotocatalise combinada ao processo de coagulação/floculação remove 67 % da DQO em 48 h de irradiação na presença do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  P25, esses tratamentos permitem ainda reduzir a toxicidade da vinhaça previamente clarificada de 77,8 % para 13,3 % (Mortalidade de *Artemia salina*).

**Palavras-chave:** Vinhaça, Coagulação/Floculação, Fotocatálise e Radiação UV.

**REDUCTION OF TOXICITY OF VINASSE: COMBINED TREATMENT  
COAGULATION / FLOCCULATION / PHOTOCATALYSIS**

**AUTHOR: RENATA PADILHA DE SOUZA**

**SUPERVISOR: PROF. MARCELINO LUIZ GIMENES, PhD.**

**PROF. Dr. NÁDIA REGINA C. FERNANDES-MACHADO**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on 26<sup>th</sup> of June, 2010, 150 p.

**ABSTRACT**

By virtue of the high ethanol production in the country, the waste generated, vinasse becomes a major environmental problem. Only in the first half of April 2010, Brazil was responsible for producing 756,700 tons of sugar and 710.00 million liters of ethanol, 92.40 million liters of anhydrous ethanol and 617.60 million liters of hydrated ethanol, totaling about 9.23 billion liters of vinasse. Its final disposition, which proved more economical and efficient from the standpoint of agriculture, and therefore, has become widespread and adopted by the majority of the ethanol industries, was the use in fertilization/irrigation in sugarcane fields. This practice has not yet been adequately evaluated because in the vinasse composition, besides the presence of minerals which are important for the production of sugarcane, there are toxic organic compounds, mainly phenol derivatives, which are difficult to be degraded. Traditional methods of treatment are not able to eliminate these compounds or make them less toxic. Vinasse is acid and has high values of COD (chemical oxygen demand) and BOD (biochemical oxygen demand). Its treatment before being released to the soil is therefore necessary.

Research shows risks of change in quality of subterranean water where vinasse is disposed. The problems are soil salinity, metal leaching to the subterranean water, unbalance of nutrients and reduction of soil alkalinity. So vinasse treatment before final disposal is necessary.

In this work, vinasse was concentrated by coagulation/flocculation. The clarified effluent was then treated by photocatalysis. Photocatalytic degradation of vinasse in natura and diluted with water, was also studied.



The coagulation/flocculation tests were done using tannins and  $\text{FeCl}_3$  as coagulants. Photocatalytic tests were carried out employing UV radiation, to evaluate the presence of catalysts:  $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  Kronos,  $\text{ZnO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (suspended) and  $\text{TiO}_2$  Kronos supported on glass slides.

The influence of heat treatment on the properties of the catalysts and the efficiency of the coagulants was also evaluated, as well as reaction time and power of UV irradiation.

Analyses of color, turbidity, pH, COD and toxicity and UV-Vis spectrophotometry were done. The results showed that the natural coagulant removes about 50% COD, 85% color and up to 97% turbidity. Photocatalysis combined with coagulation / flocculation removes 67% of COD in 48 h of irradiation in the presence of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst P25. These treatments also reduce the toxicity of clarified vinasse from 77.8% to 13.3% (mortality of *Artemia salina*).

**Keywords:** Vinasse, Coagulation/Flocculation, Photocatalisys and UV radiation.

## INDICE

<b>RESUMO .....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>INDICE .....</b>	<b>X</b>
<b>INDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>INDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE.....	4
2.2 CANA-DE-AÇÚCAR: BASE DA PRODUÇÃO DE ETANOL .....	4
2.3 EFLUENTE DA DESTILARIA DE ÁLCOOL – VINHAÇA .....	8
2.3.1 <i>Características Físico-Químicas da Vinhaça</i> .....	10
2.4 PROCESSOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO .....	12
2.4.1 <i>Fatores que Influenciam a Coagulação</i> .....	13
2.4.2 <i>Estabilidade Eletrostática e Estérica</i> .....	14
2.4.3 <i>Coagulantes Químicos</i> .....	15
2.4.3.1 <i>Cloreto Férrico Hexa-Hidratado</i> .....	16
2.4.4 <i>Coagulantes Naturais</i> .....	18
2.4.4.1 <i>Tanino Vegetal</i> .....	18
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	20
2.5.1 <i>Fotooxidação</i> .....	21
2.5.2 <i>Fotocatálise Heterogênea</i> .....	22
2.5.3 <i>Mecanismo Geral das Reações Fotocatalíticas</i> .....	26
2.5.4 <i>Semicondutores</i> .....	27
2.5.4.1 <i>Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</i> .....	29
2.5.4.2 <i>Óxido de Zinco (ZnO)</i> .....	32
2.5.4.3 <i>Catalisadores com Promotores</i> .....	32
2.5.4.4 <i>Fotocatalisadores Suportados e/ou Impregnados</i> .....	33
2.5.5 <i>Métodos Analíticos de Caracterização de Fotocatalisadores</i> .....	34
2.5.5.1 <i>Análise Textural (Fisissorção de Nitrogênio – N<sub>2</sub>)</i> .....	34
2.5.5.2 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	39
2.5.5.3 <i>Dessorção à Temperatura Programada (DTP)</i> .....	40
2.5.5.4 <i>Ponto de Carga Nula</i> .....	40
2.5.5.5 <i>Microscopia Óptica (MO)</i> .....	40

<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>42</b>
3.1 IMPACTOS AMBIENTAIS .....	42
3.2 TRATAMENTO E/OU DISPOSIÇÃO DE EFLUENTES.....	43
3.2.1 Métodos de Tratamento .....	43
3.2.2 Métodos de Tratamento Avançado .....	49
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>56</b>
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	56
4.1.1 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ).....	56
4.1.2 Dióxido de Titânio Impregnado em Lâminas de Vidro.....	57
4.1.3 Óxido de Zinco ( $ZnO$ ).....	57
4.1.4 Catalisador Mistura Mecânica ( $Fe_2O_3/TiO_2$ ).....	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
4.2.1 Análise Textural.....	58
4.2.2 Difração de Raios-X .....	59
4.2.3 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP).....	59
4.2.4 Ponto de Carga Nula .....	59
4.2.5 Microscopia Óptica .....	59
4.3 MATÉRIAS-PRIMAS E REAGENTES.....	60
4.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	60
4.4.1 Experimentos de Coagulação/Floculação.....	60
4.4.1.1 Coagulante: Tanino Vegetal.....	61
4.4.1.2 Coagulante: Cloreto Férrico.....	62
4.4.2 Avaliação da Eficiência da Clarificação.....	62
4.4.3 Degradação Fotocatalítica da Vinhaça.....	62
4.4.3.1 Unidade Reacional.....	63
4.4.3.2 Metodologia dos Testes de Degradação Fotocatalítica.....	64
4.4.4 Avaliação da Eficiência do Processo Fotocatalítico.....	65
4.4.4.1 Cor e Turbidez .....	65
4.4.4.2 Sólidos Suspensos .....	66
4.4.4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	66
4.4.4.4 Espectrofotometria UV-VIS .....	66
4.4.4.5 Teste de Toxicidade: <i>Artemia salina</i> .....	67
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>68</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	68
5.1.1 Análise Textural.....	68
5.1.2 Difração de Raios-X .....	72

5.1.3 Determinação da Acidez (DTP).....	77
5.1.4 Ponto de Carga Nula.....	78
5.1.5 Microscopia Óptica.....	79
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA.....	81
5.3 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	82
5.3.1 Coagulante: Tanino Vegetal.....	82
5.3.2 Coagulante: Cloreto Férrico.....	84
5.3.3 Comparação dos Coagulantes.....	86
5.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA VINHAÇA.....	87
5.4.1 Otimização do Tempo de Irradiação.....	87
5.4.1.1 Irradiação por 48 horas sem Interrupção.....	88
5.4.1.2 Irradiação por 104 horas com Interrupção.....	89
5.4.1.3 Irradiação por 104 horas sem Interrupção.....	90
5.4.2 Influência do Catalisador.....	92
5.4.2.1 Avaliação da Degradação da Vinhaça “in natura”.....	92
5.4.2.2 Avaliação da Degradação da Vinhaça Pré-Clarificada.....	96
5.4.2.3 Avaliação da Degradação da Vinhaça Diluída.....	103
5.4.3 Influência da Potência de Irradiação.....	106
5.4.4 Influência da Potência e do Catalisador Suportado.....	109
5.4.5 Toxicidade: Artemia salina.....	110
5.4.5.1 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça “in natura”.....	111
5.4.5.2 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça Pré-Clarificada.....	115
5.4.5.3 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça Diluída.....	121
5.4.5.4 Avaliação da Toxicidade em Função da Potência de Irradiação.....	123
5.4.5.5 Avaliação da Toxicidade em Função da Potência e do Suporte.....	125
5.4.6 Eficiência do Tratamento Combinado.....	128
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>132</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>134</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>145</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da produção de cana-de-açúcar, etanol e bioeletricidade no Brasil.....	6
Figura 2: Moagem de cana atinge 19,29 milhões de toneladas em abril/2010.....	7
Figura 3: Fertirrigação da cana-de-açúcar na região de Colorado-PR.....	9
Figura 4: Fluxograma genérico da produção de etanol.....	9
Figura 5: Estabilização eletrostática.....	15
Figura 6: Representação esquemática da estabilização estérica.....	15
Figura 7: Cor (a), estrutura (b) e arranjo molecular em 3D (c) do cloreto férrico.....	16
Figura 8: Frações molares das espécies hidrolisadas de $Fe^{3+}$ em função do pH.....	17
Figura 9: Acácia negra ( <i>Acácia mearnsii</i> ).....	19
Figura 10: Estrutura molecular do Tanfloc <sup>®</sup> .....	19
Figura 11: Esquema representativo da partícula de um semicondutor.....	23
Figura 12: Bandas de energia dos semicondutores.....	27
Figura 13: Banda de valência, banda proibida ( <i>bandgap</i> ) e banda de condução de: isolantes, condutores e semicondutores.....	28
Figura 14: $TiO_2$ em suas estruturas cristalinas mais comuns: (a) anatase e (b) rutilo.....	29
Figura 15: Estrutura do $TiO_2$ nas formas rutilo e anatase.....	30
Figura 16: Relação entre energia (E) e comprimento de onda ( $\lambda$ ).....	31
Figura 17: Estrutura cristalina do óxido de zinco.....	32
Figura 18: Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ .....	35
Figura 19: Classificação das histereses.....	36
Figura 20: Representação esquemática do sistema de tratamento.....	45
Figura 21: Fluxograma do processo de produção de etanol com bio-concentração e incineração de vinhaça.....	46
Figura 22: Configuração do reator eletroquímico gerador de $O_3$ .....	50
Figura 23: Esquema do foto-reator solar.....	52
Figura 24: Esquema da planta-piloto conhecida por “Falling Film Reactor” (FFR).....	54

Figura 25: Perfil visual do efluente após o tratamento combinado (a), após coagulação (b) e <i>in natura</i> (c).....	55
Figura 26: Lâminas de vidro impregnadas com TiO <sub>2</sub> Kronos forrando a bandeja utilizada como reator.....	57
Figura 27: Coagulante Tanfloc <sup>®</sup> SG.....	60
Figura 28: Aparelho jar-test Milan – Modelo JT 101/6 de seis provas.....	61
Figura 29: Foto da unidade reacional (A) e das lâmpadas germicidas fixadas na parte interna do reator (B).....	63
Figura 30: <i>Artemia salina</i> .....	67
Figura 31: Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para o TiO <sub>2</sub> P25 sem calcinar.....	69
Figura 32: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para TiO <sub>2</sub> Kronos sem calcinar (A) e TiO <sub>2</sub> Kronos calcinado a 1000°C (B).....	69
Figura 33: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para ZnO sem calcinar (A) e calcinado a 400°C (B).....	71
Figura 34: Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	71
Figura 35: Difratogramas dos catalisadores TiO <sub>2</sub> P25 (TiO <sub>2</sub> -87), TiO <sub>2</sub> Kronos sem calcinação (TiO <sub>2</sub> -100) e TiO <sub>2</sub> Kronos calcinado a 1000°C (TiO <sub>2</sub> -34).....	73
Figura 36: Difratogramas dos catalisadores ZnO.....	75
Figura 37: Difratograma do óxido ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) sintetizado, sendo (H) hematita padrão.....	76
Figura 38: Difratogramas dos catalisadores Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (-) sendo: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado (-), hematita padrão (H) e rutilo padrão (R).....	77
Figura 39: Pico de dessorção de NH <sub>3</sub> para o catalisador TiO <sub>2</sub> -87.....	78
Figura 40: Lâmina inicial impregnada com TiO <sub>2</sub> -100, ampliada 100x.....	80
Figura 41: Lâmina impregnada com TiO <sub>2</sub> -100 após teste fotocatalítico (15W), ampliada 200x.....	80
Figura 42: Lâmina impregnada com TiO <sub>2</sub> -100 após teste fotocatalítico (75W), ampliada 200x.....	80
Figura 43: Eficiência dos coagulantes após testes de coagulação/floculação utilizando a vinhaça 4.....	87
Figura 44: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 48 h de reação.....	89
Figura 45: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 104 h de reação com desligamento da lâmpada.....	90

Figura 46: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 104 h de reação sem desligamento da lâmpada.....	91
Figura 47: Porcentagem de redução da absorbância, turbidez e DQO, em diferentes tempos de irradiação, das amostras de vinhaça clarificada com Tanfloc®.....	92
Figura 48: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça <i>in natura</i> sem catalisador.....	94
Figura 49: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça <i>in natura</i> com TiO <sub>2</sub> -100 (A) e TiO <sub>2</sub> -34 (B).....	95
Figura 50: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça <i>in natura</i> com TiO <sub>2</sub> -87 (A), ZnO-400 (B) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (C).....	95
Figura 51: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® sem catalisador (A), com TiO <sub>2</sub> -100 (B), TiO <sub>2</sub> -34 (C), TiO <sub>2</sub> -87 (D) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (E).....	98
Figura 52: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® com catalisador ZnO (A), ZnO-400 (B).....	100
Figura 53: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico sem catalisador (A), com TiO <sub>2</sub> -34 (B), TiO <sub>2</sub> -87 (C), ZnO-400 (D) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (E).....	102
Figura 54: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça diluída sem catalisador (A), com TiO <sub>2</sub> -100 (B), TiO <sub>2</sub> -34 (C), TiO <sub>2</sub> -87 (D), ZnO-400 (E) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (F)....	105
Figura 55: Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® com catalisador TiO <sub>2</sub> -87 (A), TiO <sub>2</sub> -34 (B), ZnO-400 (C), e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (D), empregando-se irradiação de 75 W.....	107
Figura 56: Espectros UV-VIS na faixa de 250 e 300 nm das amostras de vinhaça <i>in natura</i> na ausência de catalisador (A) e com TiO <sub>2</sub> -34 (B), empregando-se irradiação de 75 W.....	108
Figura 57: Espectros UV-VIS na faixa de 250 e 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com catalisador TiO <sub>2</sub> -100 suportado empregando-se irradiação: 15 W (A) e 75 W (B).....	110
Figura 58: LC <sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de <i>Artemias salina</i> por Log da Concentração do controle feito com dicromato de potássio.....	111
Figura 59: LC <sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de <i>Artemias salina</i> por Log da Concentração para a vinhaça <i>in natura</i> .....	113
Figura 60: LC <sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de <i>Artemias salina</i> por Log da Concentração dos testes realizados utilizando vinhaça <i>in natura</i> sem catalisador (A) e empregando: TiO <sub>2</sub> -100 (B), TiO <sub>2</sub> -34 (C) e TiO <sub>2</sub> -87 (D).....	114
Figura 61: LC <sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de <i>Artemias salina</i> por Log da Concentração dos testes realizados utilizando vinhaça <i>in natura</i> empregando ZnO-400 (A) e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (B).....	115

- Figura 62:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada sem catalisador (A) e empregando  $TiO_2$ -100 (B),  $TiO_2$ -34 (C) e  $TiO_2$ -87 (D).....117
- Figura 63:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada empregando ZnO-400 (A) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (B).....118
- Figura 64:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada com  $FeCl_3$  sem catalisador (A) e empregando  $TiO_2$ -34 (B),  $TiO_2$ -87 (C), ZnO-400 (D) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (E).....120
- Figura 65:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça diluída sem catalisador (A) e empregando  $TiO_2$ -100 (B),  $TiO_2$ -34 (C),  $TiO_2$ -87 (D), ZnO-400 (E) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (F).....122
- Figura 66:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do teste realizado para vinhaça *in natura* sem catalisador (A) e empregando-se  $TiO_2$ -34 (B).....124
- Figura 67:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do teste realizado para vinhaça pré-clarificada empregando-se  $TiO_2$ -34 (A),  $TiO_2$ -87 (B), ZnO-400 (C) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (D).....125
- Figura 68:  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do teste realizado para vinhaça pré-clarificada empregando-se  $TiO_2$ -100/suportado utilizando lâmpada de 15 W (A) e 75 W (B).....126
- Figura 69: Porcentagem de mortes de *Artemia salina* para amostras de vinhaça pré-clarificada com  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (-) e com Tanfloc® (-).....128
- Figura 70: Espectros UV-Vis de absorção para as amostras de vinhaça antes e após tratamentos.....129
- Figura 71: Porcentagem de DQO remanescente para a vinhaça antes e após tratamentos.....130
- Figura 72: Perfil visual da vinhaça *in natura* (sem tratamento) (A) e após tratamento de coagulação/floculação (B) seguido de fotocatalise (C).....130



## INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização da vinhaça (usinas do Estado de São Paulo).*	11
Tabela 2: Características da vinhaça em função da matéria prima utilizada.*	12
Tabela 3: Potencial redox de alguns oxidantes.*	21
Tabela 4: Propriedades físicas das formas alotrópicas do TiO <sub>2</sub> .*	31
Tabela 5: Faixa de validade dos métodos utilizados na avaliação da análise textural.*	38
Tabela 6: Dados físico-químicos do coagulante Tanfloc <sup>®</sup> SG	62
Tabela 7: Resultados da análise textural dos catalisadores TiO <sub>2</sub> Kronos e TiO <sub>2</sub> P25	68
Tabela 8: Resultados da análise textural para o catalisador ZnO	70
Tabela 9: Resultados da análise textural para o catalisador Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	72
Tabela 10: Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO <sub>2</sub> -87	74
Tabela 11: Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO <sub>2</sub> -100	74
Tabela 12: Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO <sub>2</sub> -34	74
Tabela 13: Resultados da análise DTP de NH <sub>3</sub> para TiO <sub>2</sub> -87	78
Tabela 14: Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores	79
Tabela 15: Caracterização das amostras coletadas na usina	81
Tabela 16: Características físico-químicas da vinhaça coletada em Julho de 2009	82
Tabela 17: Resultados de redução após pré-tratamento por coagulação/floculação com Tanfloc <sup>®</sup> SG 10 %.*	83
Tabela 18: Valores médios das características físico-químicas da vinhaça 2, antes e após o pré-tratamento por coagulação/floculação com tanino vegetal	84
Tabela 19: Resultados de redução após pré-tratamento da vinhaça 4 por coagulação/floculação com FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	85
Tabela 20: Concentração de Fe <sup>3+</sup> nas amostras pré-clarificadas com diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico	86
Tabela 21: Variação dos parâmetros avaliados no período de 48 h de irradiação	88
Tabela 22: Variação dos parâmetros avaliados no período de 104 h de irradiação com interrupção	89

Tabela 23: Variação dos parâmetros avaliados no período de 104 h de irradiação sem interrupção.....	90
Tabela 24: Resultados da degradação para a vinhaça <i>in natura</i> .....	93
Tabela 25: Resultados da degradação da vinhaça pré-clarificada com solução Tanfloc®.....	96
Tabela 26: Resultados da degradação da vinhaça pré-clarificada com FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	100
Tabela 27: Resultados da degradação da vinhaça diluída 1:2.....	104
Tabela 28: Resultados da degradação, por irradiação com potência de 75 W, da vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® SG.....	106
Tabela 29: Resultados da degradação, por irradiação com potência de 75 W, da vinhaça <i>in natura</i> 4.....	108
Tabela 30: Resultados da degradação, em diferentes potências de irradiação, da vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® usando TiO <sub>2</sub> -100 impregnado.....	109
Tabela 31: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para os testes de fotodegradação da vinhaça <i>in natura</i> .....	112
Tabela 32: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para vinhaça pré-clarificada com Tanfloc®.....	116
Tabela 33: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para os testes de fotodegradação da vinhaça 4 pré-clarificada com FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	118
Tabela 34: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para os testes de fotodegradação da vinhaça diluída (1:2).....	121
Tabela 35: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para os testes de fotodegradação utilizando vinhaça <i>in natura</i> e pré-clarificada com Tanfloc® SG.....	123
Tabela 36: Resultados da concentração letal (LC <sub>50</sub> ) para os testes de fotodegradação utilizando pré-clarificada com Tanfloc® SG.....	126
Tabela 37: Mortalidade de <i>Artemia salina</i> obtida para a vinhaça <i>in natura</i> .....	117
Tabela 38: Mortalidade de <i>Artemia salina</i> obtida para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® e fotodegradada com TiO <sub>2</sub> -87.....	117
Tabela 39: Mortalidade de <i>Artemia salina</i> obtida para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® e fotodegradada com TiO <sub>2</sub> -34.....	117

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Sabe-se atualmente, que com o aumento da demanda por fontes energéticas menos poluentes, o consumo de etanol tem aumentado em todo o mundo. Por ser um biocombustível de fácil utilização em motores ciclo Otto, tanto na versão pura hidratada ou em mistura com gasolina, sua produção tende a aumentar ainda mais nos próximos anos.

O Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar e seus derivados. A produção na primeira quinzena de abril de 2010, totalizou 756,70 mil toneladas de açúcar e 710,00 milhões de litros de etanol, sendo 92,40 milhões de litros de etanol anidro e 617,60 milhões de litros de etanol hidratado (<http://www.unica.com.br>).

As usinas de álcool utilizam o melaço e/ou caldo, originado da cana-de-açúcar, para produzir o etanol, empregando leveduras como biocatalisadores na etapa de fermentação gerando o caldo fermentado. O processo seguinte, a destilação, remove o álcool do caldo fermentado e leva a um resíduo conhecido por vinhaça, constituído de água e sólidos dissolvidos (orgânicos e inorgânicos) (GARCÍA GARCÍA *et al.*, 1997).

O efluente deste processo produtivo é gerado com uma carga tóxica muito elevada, na proporção de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido (CORTEZ *et al.*, 1992), sendo portanto um dos efluentes industriais mais recalcitrantes (NAVARRO *et al.*, 2000). Tomando-se como base uma produção média de 13 litros de vinhaça por litro de etanol produzido, a quantidade de vinhaça produzida apenas na primeira quinzena de abril de 2010 foi cerca de 9,23 bilhões de litros.

Atualmente, sua disposição final mais utilizada pelas usinas, é o uso na fertirrigação dos canaviais, onde a vinhaça é despejada *in natura* no solo com o objetivo de irrigar e fertilizar a lavoura. Porém esta prática ainda não foi adequadamente avaliada, pois em sua composição além da presença de sais minerais importantes para a produção da cana-de-açúcar, existem compostos orgânicos tóxicos, principalmente derivados fenólicos que são de difícil degradação, uma vez que os métodos tradicionais de tratamento não são capazes de eliminá-los, além de apresentar pH ácido e elevados valores de DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) (SILVA *et al.*, 2006; CORTEZ *et al.*, 1992).

---

Pesquisas indicam riscos de alteração da qualidade das águas subterrâneas nas áreas onde a vinhaça é descarregada, tais como salinização do solo, lixiviação de metais presentes no solo, desequilíbrio de nutrientes e redução da alcalinidade do solo prejudicando a germinação das sementes e a plantação (LELIS NETO, 2009; NAVARRO *et al.*, 2000).

Outro método de aproveitamento racional da vinhaça que apresenta uma solução satisfatória para o problema de poluição hídrico é o processo de concentração-incineração (ALBERS, 2007; NAVARRO *et al.*, 2000). Entretanto, este método possui como desvantagens o elevado custo e a grande poluição atmosférica resultante. Há também o tratamento por biodegradação para produção de biogás (SALOMON *et al.*, 2007). Embora essa seja uma tecnologia interessante para geração de energia, os microorganismos não são capazes de degradar os compostos fenólicos presentes na vinhaça, além da necessidade de reatores com proporções elevadas para comportar um volume tão grande de vinhaça.

Desta forma há a necessidade de se desenvolver meios de tratamento e disposição mais limpos para este efluente de modo a reduzir os impactos ambientais.

A vinhaça contém uma variedade de impurezas, como partículas coloidais, substâncias húmicas e microorganismos. Estas impurezas apresentam carga superficial negativa, impedindo que as mesmas aproximem-se uma das outras, permanecendo estáveis no meio se suas características não forem alteradas. Para que possam ser removidas, é preciso alterar algumas características do efluente e, conseqüentemente, das impurezas. Isto pode ser feito por meio da coagulação/floculação. A coagulação/floculação é empregada para remover materiais em suspensão ou na forma coloidal de águas turvas.

A escolha do tipo de coagulante deve basear-se na sua eficiência, no custo global dos produtos químicos envolvidos na coagulação e, em alguns casos, no volume do lodo gerado (LIBÂNIO *et al.*, 1997). A utilização do coagulante natural tanino vegetal no tratamento da vinhaça é considerada mais adequada e eficiente (GIRARDI *et al.*, 2009), além da vantagem da biodegradabilidade, uma vez que estes agentes incorporados ao lodo fertilizante não apresentarão problemas quanto à presença de metais, tais como nos coagulantes convencionais à base de alumínio.

Uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos resistentes aos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais seria o emprego de métodos como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), definidos como limpos (ESPLUGAS *et al.*, 2002). Os POAs promovem a mineralização ou a transformação de poluentes em

---

compostos de cadeias menores e não tóxicos (ANDREOZZI *et al.*, 1999), através da produção de radicais livres altamente reativos que oxidam muitos poluentes orgânicos (CUZZOLA *et al.*, 2002).

Em se tratando dos compostos fenólicos presentes em larga escala nos efluentes de destilaria, que os tornam muito tóxicos e se degradam lentamente no meio ambiente originando diferentes intermediários aromáticos, tem sido proposto o uso da fotocatalise heterogênea utilizando radiação solar e UV, por ser uma boa opção para se conseguir uma rápida eliminação desses compostos (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008).

A fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método muito atrativo para a descontaminação da água por ser um processo destrutivo, por degradar inúmeros produtos químicos recalcitrantes em sistemas gasosos ou aquosos e ser relativamente barato (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999; GOUVÊA *et al.*, 2000). A degradação fotocatalítica promove a completa mineralização da matéria orgânica gerando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Inúmeros são os óxidos que apresentam características favoráveis ao emprego em fotocatalise, sendo eles: TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SrTiO<sub>2</sub> (ALFANO *et al.*, 1997).

Neste trabalho foi avaliada a eficiência fotocatalítica de diferentes catalisadores: TiO<sub>2</sub> P25, TiO<sub>2</sub> Kronos, ZnO e TiO<sub>2</sub> combinado com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em suspensão) e TiO<sub>2</sub> Kronos suportado em lâminas de vidro, na degradação da vinhaça *in natura*, diluída e clarificada após pré-tratamento de coagulação/floculação, sob radiação UV, a fim de torná-la menos tóxica para utilizá-la na fertirrigação sem prejuízos ambientais.

Os catalisadores foram caracterizados por análise textural (BET), análise da acidez (DTP-NH<sub>3</sub>), difração de raios-X (DRX), ponto de carga nula e microscopia ótica.

Avaliou-se os coagulantes tanino vegetal comercial, Tanfloc<sup>®</sup> SG na forma líquida e cloreto férrico hexa-hidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), no tratamento da vinhaça *in natura* por meio da coagulação/floculação.

Nos testes de degradação da vinhaça sob radiação UV foram avaliados vários parâmetros, tais como: eficiência da fonte de radiação, potencia e tempo de irradiação, tipo de catalisador e influencia do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, texturais e morfológicas desses catalisadores.

A eficiência do processo fotocatalítico foi determinada em termos da redução de DQO, cor, turbidez, absorvância em 270 nm (espectrofotometria UV-VIS) e toxicidade (testes com *Artemia salina*) da vinhaça tratada.

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Poluição e Meio Ambiente

Considera-se poluição uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies animais ou ainda deteriorar materiais. Para fins práticos, em especial do ponto de vista legal de controle da poluição, acrescenta-se que o conceito de poluição deve ser associado às alterações indesejáveis provocadas pelas atividades e intervenções humanas no ambiente (BRAGA *et al.*, 2004).

Atualmente, a preocupação com os problemas ambientais deixou de ser apenas um tema acadêmico para se tornar fundamental na consciência de um povo que busca qualidade de vida e bem estar. Durante várias décadas, os processos industriais foram responsáveis por grandes despejos de compostos tóxicos ao ambiente, sem que estes sofressem nenhum tipo de tratamento (CESCONETTO NETO, 2002).

As leis ambientais têm avançado muito para um item comum: a mínima quantidade possível de poluição a ser produzida por um processo industrial e tem estimulado cada vez mais investimentos industriais em tecnologias de tratamento de efluentes (CESCONETTO NETO, 2002), pois além de se desenvolver tecnologias para qualificar, quantificar, controlar e tratar os efluentes, deve-se desenvolver processos “limpos”.

### 2.2 Cana-de-açúcar: Base da Produção de Etanol

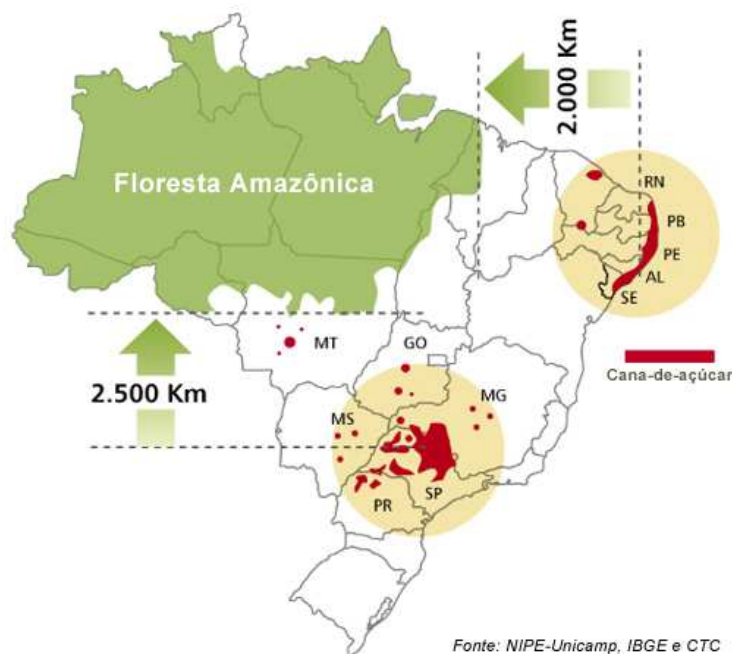
Cerca de 500 anos atrás, o açúcar tinha valor tão alto quanto o do ouro em toda a Europa, porque sua produção era limitada a quantidades que não supriam a demanda do mercado. Assim, o plantio de cana-de-açúcar era um negócio bastante rentável, mas que não era possível de se realizar na Europa, principalmente, por questões climáticas.

Devido ao domínio da tecnologia naval, os portugueses se lançaram nas Grandes Navegações em busca de terras. Uma das ideias era plantar cana nas novas áreas para

produzir açúcar. Alguns exemplos são as lavouras nas ilhas de Cabo Verde, Açores e Madeira. No Brasil, o cultivo começou após a expedição de Martim Afonso de Souza. No início, a cana foi plantada no massapê, sob o clima tropical quente e úmido, com mão-de-obra escrava, da África. Assim, começou o primeiro ciclo econômico brasileiro, o “Ciclo da Cana-de-açúcar”. O enriquecimento de Portugal com o comércio do açúcar estimulou a produção, na América Central, por franceses, espanhóis e ingleses. No Brasil, a capitania com maior produção era, inicialmente, a de Pernambuco, de Duarte Coelho, onde foi criado o primeiro centro açucareiro do País. Depois, o plantio se estendeu para as capitanias da Bahia de Todos os Santos, São Tomé (Rio de Janeiro) e São Vicente (São Paulo). Embora mais distantes da Europa, as duas últimas foram as primeiras a lucrar com o açúcar. Em São Paulo, a cana ocupou a Serra do Mar, com a instalação, em 1532, do Engenho dos Erasmos, do governador-geral Martim Afonso de Souza (<http://www.unica.com.br>).

No século XIX, o Brasil, que já tinha sido o maior produtor mundial de açúcar, caiu para o quinto lugar, ficando com apenas 8% da produção mundial. Já no século XX, com o fim do Ciclo do Café, houve uma retomada do cultivo da cana para produzir açúcar para o mercado interno. São Paulo e Rio de Janeiro passaram a abastecer o sul do país. Em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que diversificou a atuação da indústria açucareira com grandes investimentos apoiados pelo Banco Mundial, possibilitando a ampliação da área plantada com cana-de-açúcar e a implantação de destilarias de álcool. Em mais de 25 anos de história de utilização do álcool em larga escala, o Brasil desenvolveu tecnologia de motores e logística sem precedentes no mundo, com uma rede de mais de 28 mil postos com abastecimento de álcool hidratado. Hoje, a cana ocupa cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do País, sendo o maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo duas safras por ano. Portanto, durante todo o ano o Brasil produz açúcar e etanol para o mercado interno e externo (<http://www.unica.com.br>).

A Figura 1 representa o mapa mostrando em vermelho as áreas onde se concentram as plantações e usinas produtoras de açúcar, etanol e bioeletricidade, segundo dados oficiais do IBGE, UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas – SP) e do CTC (Centro de Tecnologia Canavieira).



**Figura 1:** Mapa da produção de cana-de-açúcar, etanol e bioeletricidade no Brasil.  
Fonte: NIPE-Unicamp, IBGE e CTC (2009).

Com o aumento do efeito do aquecimento global nos últimos anos, vários países estão procurando adotar uma nova postura de desenvolvimento, no que diz respeito ao uso de energia. Sendo assim, a procura por etanol, nas destilarias do nosso país, tem contribuído para o crescimento da produção. Desta forma, cerca de 60% de toda cana produzida é transformada em álcool anidro e álcool hidratado, sendo produzido por safra o equivalente a 14 bilhões de litros (<http://www.unica.com.br>).

Desde março de 2008, o consumo de álcool combustível, o etanol, supera o de gasolina. Por isso pode-se dizer que o Brasil é o único país do mundo onde o combustível “alternativo” é o fóssil e o “principal” é renovável. Isso só foi possível graças à sábia decisão adotada com a implementação do PRÓ-ÁLCOOL em 1975, que regulamenta a adição de álcool à gasolina, lançando o mais arrojado programa de substituição de petróleo da época. Hoje misturam-se 25 % de etanol à gasolina e tem-se uma frota de carros *flex* que já alcança 90 % dos veículos novos, 37 % da frota total e ainda conta-se com uma ampla distribuição de etanol puro em todos os postos de combustível (JANK, 2009). Dessa forma a produção deste combustível atingiu grande importância, o que implicou no aumento da área cultivada (<http://www.mp.sp.gov.br>).

O Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar e de seus derivados. O segmento emprega mais de 4 milhões de pessoas sendo que, em 2008, respondeu por 1,76 % do PIB agrícola nacional (<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>).



De acordo com os dados divulgados e analisados pela UNICA (União da Indústria de Cana-de-açúcar), com números fornecidos pelos sindicatos e associações de produtores da Região Centro-Sul, a moagem de cana-de-açúcar (Figura 2) nesta região do país totalizou 19,29 milhões de toneladas na primeira quinzena de abril de 2010, reflexo do aumento no número de usinas em operação. Enquanto na segunda quinzena de março, 74 empresas estavam em operação, este número cresceu para 207 unidades na quinzena seguinte.



**Figura 2:** Moagem de cana atinge 19,29 milhões de toneladas em abril/2010.

Fonte: [www.unica.com.br](http://www.unica.com.br).

No acumulado, a moagem na safra 2010/2011 atingiu 26,22 milhões de toneladas, 52,20% superior ao volume processado no mesmo período do ano anterior, que foi de 17,23 milhões de toneladas. Esse crescimento reflete a antecipação do início da safra em um número considerável de empresas. No acumulado desde o início da safra, a produção de açúcar chegou a 972,90 mil toneladas. A produção de etanol, por sua vez, alcançou 984,70 milhões de litros, sendo 131,20 milhões de etanol anidro e 853,50 milhões de etanol hidratado (<http://www.unica.com.br>).

O etanol, biocombustível produzido a partir da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), tornou-se então, no Brasil, uma das alternativas de grande sucesso de uso de energia limpa e também como fonte renovável, porém este grande agronegócio industrial é caracterizado pela produção de um grande volume de resíduos, sendo estes, de grande preocupação ambiental para os órgãos envolvidos. O processamento industrial da cana-de-açúcar gera uma série de subprodutos e resíduos, os quais podem ser utilizados de forma ecologicamente correta.

### 2.3 Efluente da Destilaria de Álcool – Vinhaça

A vinhaça ou vinhoto é um resíduo líquido, poluente e corrosivo que resulta da destilação do caldo fermentado da cana-de-açúcar para obtenção do etanol. Apresenta coloração marrom escuro e odor desagradável, sendo considerado um problema nas destilarias de álcool, porém devido à sua riqueza em potássio e sais minerais com propriedades fertilizantes, matéria orgânica e teor de água, passou a ser aplicada na lavoura, com grande sucesso econômico.

É um líquido com uma carga orgânica bastante elevada e com muitos nutrientes da cana-de-açúcar da qual se originou, o que significa que não pode ser descartada diretamente em rios ou águas superficiais porque, do contrário, provocaria grandes impactos ambientais. O lançamento diretamente em rios e lagos apresenta sérios problemas de poluição, pois a vinhaça pode aumentar a temperatura do corpo receptor, assim como reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido e seu caráter ácido pode reduzir o pH da água, que, conseqüentemente, pode dissolver alguns metais presentes. Assim, os efeitos ambientais deste efluente podem cancelar a habilidade natural de autodepuração dos corpos receptores (GARCÍA GARCÍA *et al.*, 1997). Tal prática é vetada pelo Ministério do Interior – Portaria n.º 323 de 29 de Novembro de 1978, que proíbe terminantemente o lançamento direto e indireto de vinhaça em qualquer recurso hídrico pelas destilarias, obrigando as indústrias a apresentarem projetos para implantação de sistemas e/ou utilização da vinhaça, bem como das águas residuais geradas pelo processo de fabricação do álcool (CORTEZ *et al.*, 1992; <http://www.polmil.sp.gov.br>).

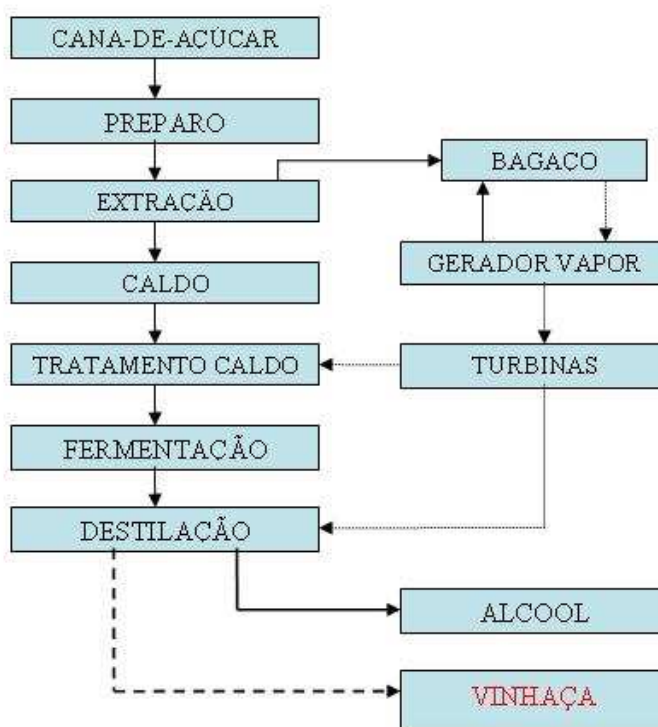
Sendo assim, grande parte desse subproduto é lançado ao solo como fertilizante (Figura 3), re-aproveitando os nutrientes contidos na vinhaça para o próprio cultivo da cana-de-açúcar, já que a sua maior parte é constituída de água. Esta prática é conhecida por fertirrigação e está sendo adotada por todas as usinas, sem nenhum estudo sobre o impacto que teria no solo e lençol freático (<http://www.mp.sp.gov.br>).



**Figura 3:** Fertirrigação da cana-de-açúcar na região de Colorado-PR.

Fonte: Renata Padilha em 06/2009.

A Figura 4 apresenta um fluxograma genérico e simplificado do processo de produção de etanol a partir da cana de açúcar e a consequente geração de vinhaça.



**Figura 4:** Fluxograma genérico da produção de etanol.

Fonte: Xavier (1970).

Com o recente interesse na utilização mundial do etanol como combustível de fonte renovável existe uma tendência no aumento de sua produção e conseqüentemente do resíduo, a vinhaça, o qual necessitará de tecnologias de tratamento e disposição mais limpas para minimizar seus efeitos de degradação no meio ambiente.

### ***2.3.1 Características Físico-Químicas da Vinhaça***

A vinhaça é caracterizada como um efluente de destilarias com alto poder poluente, mas também com alto valor fertilizante. Seu poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico (FREIRE e CORTEZ, 2000), decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevado efeito corrosivo e altos índices de demanda química de oxigênio (DQO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores. A matéria orgânica da vinhaça encontra-se basicamente sob a forma de ácidos orgânicos conferindo um pH entre 3,7 e 5,0. Apresenta como composição básica: 93% de fase aquosa e 7% de sólidos em suspensão (orgânicos e minerais), possuindo alto teor de potássio (K) e nitrogênio total (N), além de cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P) e enxofre (S) em menores concentrações (LUDOVICE, 1996). Devido aos altos teores de N e K, atualmente a vinhaça é utilizada como fertilizante na lavoura de cana de açúcar, trazendo benefícios econômicos na substituição total ou parcial da adubação mineral e com isso eliminando o problema imediato de poluição hídrica superficial.

A Tabela 1 apresenta os dados máximos, médios e mínimos observados para a composição química da vinhaça e também algumas características físicas encontradas no levantamento realizado em 28 usinas do Estado de São Paulo por Elia Neto e Nakahodo, (1995).

**Tabela 1:** Caracterização da vinhaça (usinas do Estado de São Paulo).\*

Descrição	Concentrações			Padrão/L álcool
	Mínima	Média	Máxima	
pH	3,5	4,1	4,9	-
Temperatura (°C)	65	89	110,5	-
DBO (mg O <sub>2</sub> /L)	6680	16950	75330	175,13g
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	9200	28450	97400	297,6g
Sólidos totais (ST) (mg/L)	10780	25154	38680	268,9g
Cálcio (mg/L)	71	515	1096	5,38g
Cloreto (mg/L)	480	12189	2300	12,91g
Ferro (mg/L)	2	25	200	0,27g
Fósforo (mg P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /L)	18	60	188	0,65g
Magnésio (mg/L)	97	225	456	2,39g
Nitrogênio (mg/L)	90	356	885	3,84g
Potássio (mg/L)	814	2035	3852	21,21g
Sódio (mg/L)	8	51	220	0,56g
Sulfato (mg/L)	790	1537	2800	16,17g

\*Transcrito de ELIA NETO e NAKAHODO (1995).

A composição química da vinhaça depende das características do solo, variedade de cana, período de safra e processo industrial usado na produção de etanol. Portanto, quando se utiliza o caldo de cana para a fermentação, a vinhaça resultante é sempre menos concentrada que a vinhaça proveniente de caldo puro, de melaço ou de caldo misto.

De acordo com Cortez *et al.* (1992), as principais características da vinhaça, em função da matéria-prima usada, estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Características da vinhaça em função da matéria prima utilizada.\*

Parâmetro	Matéria-Prima para o álcool		
	Melaço	Caldo	Mistura
pH	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
Temperatura (°C)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
DBO (mg O <sub>2</sub> /L)	25.000	6.000 – 16.500	19.800
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	65.000	15.000 – 33.000	45.000
Sólidos totais (mg/L)	81.500	23.700	52.700
Material volátil (mg/L)	60.000	20.000	40.000
Material fixo (mg/L)	21.500	3.700	12.700
Nitrogênio (mg/L)	450 – 1.600	150 – 700	480 – 710
Cálcio (mg/L CaO)	450 – 5.180	130 – 1.540	1.330 – 4.570
Carbono (mg/L C)	11.200 – 22.900	5.700 – 13.400	8.700 – 12.100
Cloreto (mg/L)	480	12189	2300
Relação C/N	16,00 – 16,27	19,70 – 21,07	16,40 – 16,43
Fósforo (mg/L P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	100 – 290	10 – 210	9 – 200
Magnésio (mg/L MgO)	420 – 1.520	200 – 490	580 – 700
Material orgânico (mg/L)	63.400	19.500	38.000
Potássio (mg/L K <sub>2</sub> O)	3.740 – 7.830	1.200 – 2.100	3.340 – 4.600
Sulfato (mg/L SO <sub>4</sub> )	6.400	600 – 760	3.700 – 3730
Outras substâncias (mg/L)	9.500	7.900	8.300

\*Transcrito de CORTEZ *et al.* (1992).

## 2.4 Processos de Coagulação/Floculação

A coagulação resulta de dois mecanismos básicos, a coagulação eletrocinética, em que o Potencial Zeta é reduzido por íons ou colóides de cargas opostas e a ortocinética, em que as micelas se agregam e formam flocos que aglomeram as partículas em suspensão, sendo o Potencial Zeta, a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e do meio líquido em que ela está inserida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O Potencial Zeta pode ser definido como um parâmetro que determina a carga eletrostática superficial das partículas coloidais, podendo indicar com eficiência a magnitude das interações repulsivas entre as partículas (PAVANELLI, 2001). A adição de coagulantes químicos, tais como os sais de alumínio e

de ferro, em um determinado pH, provoca a redução desse potencial. Essa redução pode chegar a valores próximos de zero, denominado ponto isoelétrico, situação onde ocorre o equilíbrio iônico da água que contém partículas coloidais, devido à neutralização das cargas (NUNES, 1996; LEME, 1982).

A floculação é o processo pelo qual as partículas em estado de equilíbrio eletrostaticamente instável no seio da massa líquida são forçadas a se movimentar, a fim de que sejam atraídas entre si, formando flocos que, com a continuidade da agitação, tendem a aderir uns aos outros, tornando-se pesados, para posterior separação através de decantação e filtração (AZEVEDO *et al.*, 2004). Esta etapa de aglomeração é feita em conjunto à coagulação, por meio de um processo mecânico que produz agitação com o objetivo de criar gradientes de velocidade capazes de provocar choques ou colisões entre as partículas do coagulante e aquelas existentes em suspensão e em estado coloidal no meio. Os contatos provocados permitem que os flocos aumentem em tamanho e densidade. Esta aglomeração é facilitada pela agitação suave, porém suficiente para facilitar o contato dos flocos uns com os outros, tornando-os mais fáceis de sedimentarem formando assim, o lodo.

Desta forma, a coagulação/floculação tem por objetivo aglomerar as impurezas que se encontram em suspensões (ou em estado coloidal) e algumas que se encontram dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por decantação e/ou filtração.

### ***2.4.1 Fatores que Influenciam a Coagulação***

Entre as características da água e/ou efluente e as condições de operação que afetam o controle da coagulação, estão (BORBA, 2001):

- 1. Espécie de Coagulante:** Destacam-se sais de ferro, de alumínio e de outros metais, polímeros, proteínas e substâncias naturais como: quitosana, tanino vegetal, moringa, etc.
- 2. Quantidade de Coagulante:** Está diretamente relacionada com a quantidade de material que se deseja remover da quantidade que se encontra presente em suspensão ou em forma coloidal no meio.
- 3. Cor e Turbidez:** A cor e a turbidez podem ser caracterizadas por uma maior ou menor quantidade de colóides; maior ou menor quantidade de

emulsificantes; e presença de substâncias coloridas diversas. Estes diferentes materiais respondem de forma diferente à ação dos agentes coagulantes.

4. **pH:** O pH tem uma influência determinante na ação dos agentes coagulantes, existindo coagulantes que tem ação mais acentuada ou nenhuma ação em diferentes valores de pH.
5. **Tempo de Agitação/Mistura:** Utiliza-se inicialmente um período de mistura rápida, quando o coagulante é adicionado. Neste período objetiva-se a imediata distribuição do coagulante de maneira uniforme. Em seguida tem-se um tempo de mistura lenta, para promover a coagulação e o crescimento de partículas coaguladas formando os flocos (floculação).
6. **Temperatura:** A coagulação é mais efetiva em temperaturas mais altas. O uso de temperaturas mais baixas aumenta o consumo de coagulante.
7. **Outras Características Químicas da Água:** Alcalinidade; teor de ferro e presença de intensa matéria orgânica ou inorgânica são características que influenciam muito na coagulação.

#### ***2.4.2 Estabilidade Eletrostática e Estérica***

Durante a coagulação/floculação das águas podem ocorrer duas formas de estabilidade das partículas ou moléculas: a estabilidade eletrostática, provocada por coagulantes derivados de sais de alumínio e de ferro e a estabilidade estérica propiciada pelos coagulantes poliméricos (BORBA, 2001).

A estabilidade eletrostática é uma característica das partículas e moléculas húmicas carregadas com carga elétrica negativa, devido aos grupos presentes na superfície sólida que reagem com a água poderem doar ou receber prótons. Dois aspectos importantes sobre este mecanismo podem ser destacados: a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é independente da concentração de colóides na água; e para qualquer quantidade de eletrólitos adicionada, a reversão de cargas das partículas coloidais é impossível (DI BERNADO e DANTAS, 2005).

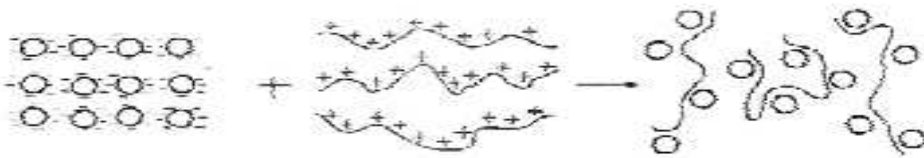
A Figura 5 mostra a estabilização eletrostática entre as partículas de hidróxido de alumínio e as impurezas.





**Figura 5:** Estabilização eletrostática.  
Fonte: BORBA (2001).

A estabilização estérica é típica dos polímeros naturais ou sintéticos, que são compostos orgânicos ou inorgânicos formados de grandes cadeias moleculares que apresentam pontos positivos ou negativos, conhecidos como polieletrólitos. A Figura 6 representa o mecanismo da estabilização estérica.



**Figura 6:** Representação esquemática da estabilização estérica.  
Fonte: BORBA (2001).

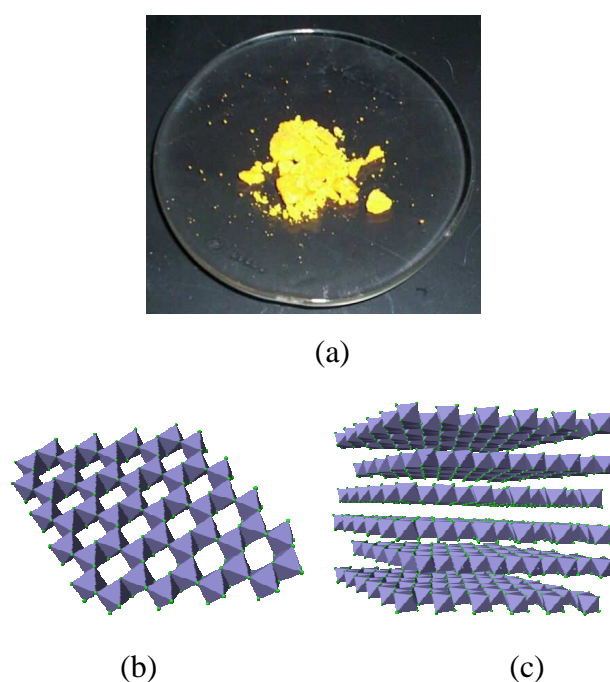
Este mecanismo que utiliza os polímeros independe da acidez ou alcalinidade e ocorre através de atrações eletrostáticas entre as partículas de impurezas e os sítios desequilibrados eletricamente, formando agregados (flocos) com ligações químicas do tipo ligação de hidrogênio ou similar, provocando a estabilidade de todas as partículas que estão dispersas (estabilização estérica).

### 2.4.3 Coagulantes Químicos

A seleção do tipo de coagulante deve basear-se na sua eficiência, no custo global dos produtos químicos envolvidos na coagulação e, em alguns casos, no volume do lodo gerado (LIBÂNIO *et al.*, 1997). São compostos que reagem com álcalis produzindo hidróxidos gelatinosos que envolvem e adsorvem impurezas (remoção de turbidez). Produzem íons trivalentes de cargas elétricas positivas, que atraem e neutralizam as cargas elétricas dos colóides que, em geral são negativas (remoção de turbidez). De acordo com Corbitt (1998), geralmente os coagulantes usados são os que incluem em suas cadeias íons de alumínio e de ferro ou polímeros.

### 2.4.3.1 Cloreto Férrico Hexa-Hidratado

Cloreto férrico ou tricloreto de ferro é um composto com fórmula molecular  $\text{FeCl}_3$ , usualmente encontrado na forma hidratada ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A cor dos cristais depende do ângulo de visão: a luz refletida pelos cristais aparece em verde escuro, porém pela luz transmitida aparecem na cor vermelho-púrpura. Na forma hexa-hidratado é um sólido amarelo, enquanto que em solução aquosa apresenta coloração marrom e um caráter ácido e corrosivo. A estrutura dos cristais está arranjada na forma hexagonal em uma coordenação geométrica octaédrica, como apresenta a Figura 7.



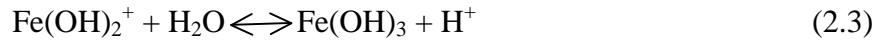
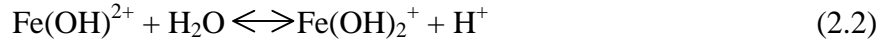
**Figura 7:** Cor (a), estrutura (b) e arranjo molecular em 3D (c) do cloreto férrico.

Fonte: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).

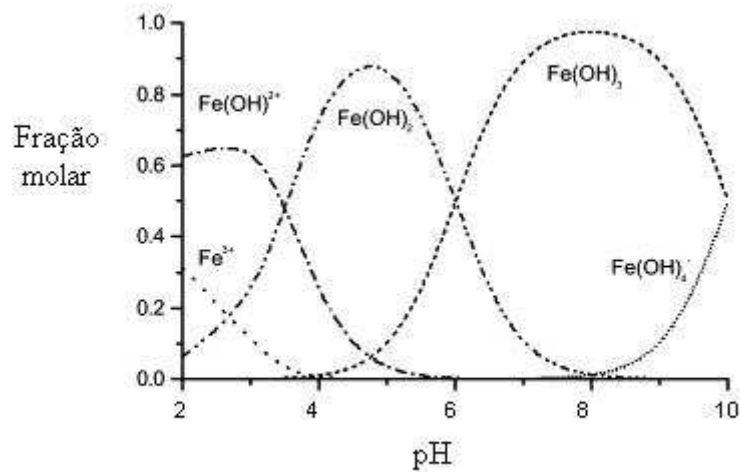
No laboratório, o cloreto férrico é geralmente utilizado como um ácido de Lewis para catalisar reações, tais como, a cloração de compostos aromáticos e a reação de Friedel-Crafts de compostos aromáticos (VOGEL, 1992). Em aplicação industrial, o tricloreto de ferro é usado no tratamento de esgotos e na produção de água potável. Nesta aplicação,  $\text{FeCl}_3$ , em água reage com íons hidróxido para formar flocos de hidróxido de ferro (III) que podem remover materiais em suspensão.

Na natureza, a maioria dos colóides e partículas suspensas possui cargas superficiais negativas. Em soluções aquosas a hidrólise de metais trivalentes como o  $\text{Fe}^{3+}$ , geralmente forma espécies monoméricas e poliméricas, dependendo da concentração e do

pH (STEPHENSON e DUFF, 1996). Abaixo mostram-se esquematicamente algumas reações de hidrólise, conforme Duan e Gregory (2003):



Na Figura 8 estão apresentadas as espécies hidrolisadas de ferro trivalente mais comuns em função do pH. Os cátions de metais com carga elevada e volume pequeno, como o  $\text{Fe}^{3+}$ , agem como ácidos de Bronsted-Lowry, produzindo soluções ácidas (mesmo esses cátions não possuindo íons hidrogênio). Os íons são provenientes das moléculas de água que hidratam esses metais. Justifica-se esta afirmação da seguinte forma: em água, os cátions metálicos  $\text{Fe}^{3+}$  reagem para formar primeiramente íons hidratados através do compartilhamento dos elétrons das moléculas de água com o metal. Isto faz com que as águas de hidratação percam parcialmente seus elétrons, causando o enfraquecimento das ligações O-H, permitindo que os íons hidrogênio sejam eliminados dessas moléculas de água, ou seja, levando à formação de hidróxidos metálicos (ATKINS e JONES, 2006).



**Figura 8:** Frações molares das espécies hidrolisadas de  $\text{Fe}^{3+}$  em função do pH.  
Fonte: DUAN e GREGORY (2003).

De acordo com o gráfico apresentado (Figura 8), em condições muito ácidas certas quantidades de íons  $\text{Fe}^{3+}$  livres permanecem na solução. Quando o pH é aumentado ou com o aumento da concentração do coagulante, a hidrólise ocorre para formar hidróxidos

de ferro, como o  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ , o  $\text{Fe(OH)}_2^+$  e o  $\text{Fe(OH)}_3$ . Para valores de pH mais alcalinos (acima de 9) ocorre formação de hidróxidos de ferro aniônicos, ou seja,  $\text{Fe(OH)}_4^-$ .

Em função do pH neutro a ligeiramente ácido e da presença do agente coagulante, as moléculas de hidróxidos de ferro possuem área superficial grande, estrutura amorfa, com carga positiva ou neutra. Por serem hidrofóbicos, estes são adsorvidos na superfície de partículas orgânicas aniônicas (colóides) e tornam-se instáveis pela neutralização das cargas, levando à precipitação da matéria orgânica, especialmente moléculas polares contendo grupos carboxílicos (STEPHENSON e DUFF, 1996).

#### ***2.4.4 Coagulantes Naturais***

Particularmente, os coagulantes naturais são compostos orgânicos e inorgânicos que possuem o mecanismo de coagulação semelhante ao mecanismo de coagulação/floculação dos polieletrólitos. Uma vez que são polímeros naturais constituídos de grandes cadeias carbônicas ou silicônicas, dotados de sítios com pontos positivos ou negativos podem, na presença da água, se transformar em coagulantes catiônicos ou aniônicos, dependendo do saldo das cargas elétricas, se positivo ou negativo. Exemplos destes coagulantes são: a quitosana, moringa, tanino vegetal, entre outros.

##### ***2.4.4.1 Tanino Vegetal***

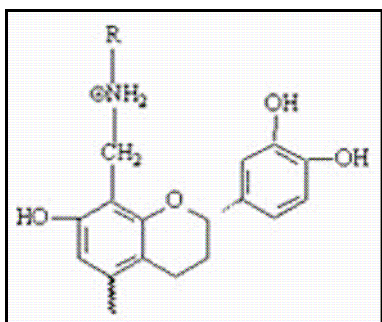
O tanino é um coagulante vegetal efetivo em uma ampla faixa de pH, elimina o uso de alcalinizantes (como soda ou cal), não acrescenta metais ao processo e proporciona uma redução no volume de lodo a ser descartado. Devido à sua composição orgânica, pode ser biologicamente degradado ou eliminado termicamente (ÖZACAR e SENGIL, 2003; TANAC, 2003; SILVA *et al.*, 2004). Comercialmente o tanino é encontrado com o nome de Tanfloc<sup>®</sup>. É um polímero orgânico-catiônico de baixa massa molar, de origem essencialmente vegetal à base de taninos naturais extraídos da casca da Acácia negra (*Acácia Mearnsii*) (Figura 9), planta introduzida no Rio Grande do Sul em 1918. Os produtos floculantes orgânicos biodegradáveis de origem vegetal derivados do tanino, como o Tanfloc<sup>®</sup>, são solúveis em água fria e são comercializados na forma líquida ou sólida (BARRADAS, 2004).



**Figura 9:** Acácia negra (*Acácia mearnsii*).

Fonte: [www.hear.org](http://www.hear.org).

Os taninos estão divididos em dois grandes grupos: hidrolisáveis e condensados, de acordo com suas características químicas. Os hidrolisáveis possuem uma estrutura de poliéster que se hidrolisam com facilidade. Os condensados são constituídos por unidades de flavonóides, com diferentes graus de condensação; possuem ligações C-C que são mais difíceis de serem rompidas. Segundo Lamb *et al.* (2003), pela diferente natureza das unidades constituídas e dos tipos de ligações formadas entre monômeros, os do tipo hidrolisáveis e condensáveis tratam-se de substâncias quimicamente diferentes. A estrutura molecular do Tanfloc<sup>®</sup> pode ser observada na Figura 10.



**Figura 10:** Estrutura molecular do Tanfloc<sup>®</sup>.

Fonte: [www.tratamentodeagua.com.br](http://www.tratamentodeagua.com.br).

A estrutura dos taninos vegetais, utilizados para coagulação, como o Tanfloc, apresenta grupos condensados. Resultados práticos indicam a presença de uma amina terciária como fonte de cargas catiônicas, e uma natureza anfótera, como consequência dos grupos fenólicos. Os polímeros à base de tanino, parecem apresentar de moderada a alta massa molar média, aproximadamente  $600.000 \text{ g mol}^{-1}$ , com aproximadamente 1000 a 2000 unidades de repetição e uma distribuição estreita de massa molar (GRAHAM *et al.*, 2008).

## 2.5 Processos Oxidativos Avançados

Muitos compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos, são resistentes aos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais sendo, dessa forma, necessário o emprego de outros métodos alternativos para degradá-los ou torná-los menos tóxicos (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), vem atraindo grande interesse por serem sustentáveis em longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos amplamente como limpos e não-seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Os POAs, na sua maioria, são processos à temperatura ambiente, capazes de promover a mineralização ou a transformação dos poluentes em compostos de cadeias menores e não tóxicos (ANDREOZZI *et al.*, 1999), através da utilização de energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução (os radicais hidroxilas  $\bullet\text{OH}$ ) que então atacam e destroem uma variedade de compostos, promovendo sua total mineralização a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais minerais (CUZZOLA *et al.*, 2002; ESPLUGAS *et al.*, 2002). Devido à sua alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ eV}$ ), os radicais hidroxilas podem agir com uma variedade de classes de compostos promovendo sua mineralização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Esses processos dividem-se em dois sistemas típicos: sistema homogêneo, no qual pode-se citar os processos de tratamento de poluentes que utilizam ozônio ( $\text{O}_3$ ); luz ultravioleta (UV); ozônio em combinação com luz UV ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ); ozônio mais peróxido de hidrogênio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ); peróxido de hidrogênio mais luz UV ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ); reagente Fenton; feixe de elétrons; ultrassom; ultrassom combinado ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ao UV; e o sistema heterogêneo, no qual existe a presença de um semicondutor sólido, podendo-se destacar a fotocatalise heterogênea que utiliza o semicondutor em combinação com luz UV (semicondutor/UV) ou visível (semicondutor/VIS); com ozônio (semicondutor/ $\text{O}_3/\text{UV}$ ); com peróxido de hidrogênio (semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), e eletro-fenton (SANTANA, 2006; ESPLUGAS *et al.*, 2002).

A Tabela 3 apresenta os potenciais de redução de vários oxidantes utilizados comumente no tratamento químico oxidativo de águas.

**Tabela 3:** Potencial redox de alguns oxidantes.\*

Espécie	Potencial (eV)
F <sub>2</sub>	3,0
•OH	2,8
O <sub>3</sub>	2,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,8
KMnO <sub>4</sub>	1,7
HClO	1,5
ClO <sub>2</sub>	1,5
Cl <sub>2</sub>	1,4
O <sub>2</sub>	1,2

\*Transcrito de JARDIM (1996).

Observa-se por meio da tabela acima, que o radical hidroxila é um dos oxidantes com maior potencial redox conhecido e somente inferior ao flúor, elemento do topo da série eletroquímica.

### 2.5.1 Fotooxidação

Os radicais livres podem ser produzidos por meio da fotocatalise homogênea, pela oxidação de compostos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> em presença de radiação UV. Outro meio de obtenção destes radicais é pelo mecanismo da fotocatalise heterogênea, o qual se dá sobre a superfície de um semicondutor como o dióxido de titânio. Em relação à fotocatalise homogênea, este método produz maior quantidade de radicais, e conseqüentemente, ocorre um aumento na velocidade de degradação dos compostos (GOGATE e PANDIT, 2004). O principal problema está situado no alto custo dos reagentes, tais como O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com isso, se os catalisadores no processo em fase líquida são dissolvidos, possivelmente um processo de separação deve ser adaptado e, em muitos casos, a separação seria tecnicamente ou economicamente inviável. Por isso, procedimentos com catalisadores heterogêneos tem provavelmente uma separação mais fácil, reduzindo os custos.

Entre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método muito atrativo para a descontaminação da água por ser um processo destrutivo capaz de degradar inúmeros produtos químicos recalcitrantes em

sistemas gasosos ou aquosos e ser relativamente barato (GOUVÊA *et al.*, 2000; KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

### 2.5.2 Fotocatálise Heterogênea

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a definição de fotocatálise é: “reação catalítica envolvendo absorção de luz pelo catalisador ou pelo substrato” (PARMON, 1997). Já segundo Serpone e Emeline (2002), em sua descrição mais simples, a fotocatálise denota a aceleração de uma fotorreação pela ação de um catalisador, onde este pode acelerar a fotorreação pela interação com o substrato tanto no seu estado fundamental quanto no seu estado excitado, e/ou com o produto primário, dependendo do mecanismo da fotorreação (termo usado para descrever uma reação química causada pela absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha). Sendo assim, de um modo geral, a fotocatálise é o resultado da combinação da fotoquímica e um processo catalítico sólido heterogêneo que usualmente emprega partículas de óxido metálico, um semicondutor, suspenso ou imobilizado (CABRERA *et al.*, 1997).

A possibilidade de aplicação da fotocatálise à descontaminação de efluentes industriais foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO<sub>2</sub>. Desde então, a fotocatálise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A fotodegradação é a transformação fotoquímica de uma molécula em fragmentos de menor massa molecular que ocorre em um processo de oxidação ou redução baseado em radiação UV. Fotólise é a quebra de ligação induzida pela luz. Fotossensibilização é o processo pelo qual uma mudança fotoquímica ou processo fotofísico ocorre em uma entidade molecular como resultado da absorção inicial de radiação por outra entidade molecular chamada fotossensibilizador. Na fotoquímica mecanística, o termo é limitado para casos nos quais o fotossensibilizador não é consumido na reação, sendo equivalente ao fotocatalisador (SERPONE e EMELINE, 2002).

As principais vantagens da oxidação fotocatalítica são:

- Reação razoavelmente rápida à temperatura ambiente;



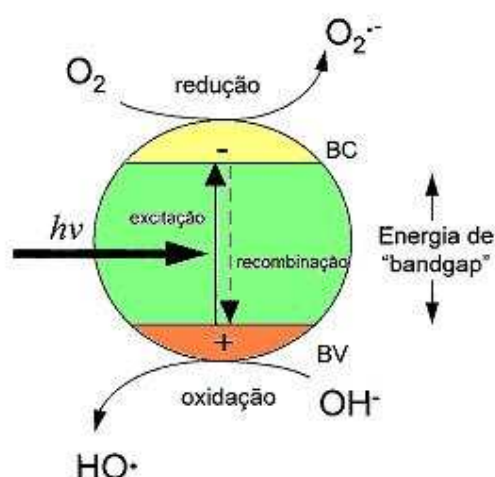
- Capacidade de oxidar uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos;
- Sistema de fácil operação e manutenção;
- Pode ser efetuada em vários meios: fase gasosa, fase líquida orgânica pura ou soluções aquosas;
- Apresenta baixo consumo de energia;
- Nenhum produto químico é adicionado ao sistema reacional;
- Possibilidade de reciclar o fotocatalisador, reduzindo os custos operacionais.

A desvantagem é a possível formação de subprodutos pela oxidação parcial, os quais podem ser menos reativos e mais tóxicos (MUGGLI e FALCONER, 1998).

O mecanismo de fotocatalise se resume nas seguintes etapas (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999):

- Promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, pela absorção de luz no fotocatalisador;
- Criação de lacunas (vacâncias) eletrônicas na superfície do fotocatalisador;
- Oxidação e redução de determinadas espécies;
- Degradação dos reagentes orgânicos pelas espécies oxidadas ou reduzidas.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 11.



**Figura 11:** Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

**BV:** banda de valência; **BC:** banda de condução.

Fonte: NOGUEIRA e JARDIM (1998).

A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equações 2.5 a 2.7), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (equação 2.8):



A degradação de um poluente orgânico pode ser atribuída à reação indireta de uma lacuna positiva, na qual a água adsorvida ou grupos hidroxila são oxidados a radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), os quais, então, reagem com a molécula do poluente (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999). Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através dos radicais hidroxilas, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}^{\bullet}_2$ , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (LU *et al.*, 1995; WONG *et al.*, 1995):



A fotocatalise pode ser aplicada na degradação de hidrocarbonetos, alcoóis, fenóis, clorofenóis, ácidos carboxílicos, herbicidas, pesticidas, surfactantes, corantes e dioxinas, de compostos inorgânicos e ainda, na remoção de metais pesados (HERRMANN, 1999).

A cinética de degradação de vários compostos pode ser descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas para a fotooxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas, na qual a

velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração do composto orgânico em baixas concentrações e é independente da concentração do composto orgânico em altas concentrações (ALMQUIST e BISWAS, 2001).

Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (2.11)$$

sendo  $r$  a taxa de reação de oxidação,  $k$  a constante de velocidade,  $K$  a constante de equilíbrio de adsorção e  $C$  a concentração de reagente.

Para um reagente com alta demanda química de oxigênio, como a vinhaça, pode-se considerar uma alta concentração de compostos orgânicos e dessa forma a lei de velocidade pode ser simplificada a partir da consideração de que  $K.C \gg 1$  e a cinética pode ser então considerada como de ordem zero aparente.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k = k_{ap} \quad (2.12)$$

sendo  $k_{ap}$  a constante de velocidade aparente da reação de ordem zero.

Integrando, tem-se:

$$C - C_0 = -k_{ap}.t \quad (2.13)$$

ou na forma normalizada:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{ap}.t}{C_0} \quad (2.14)$$

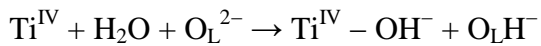
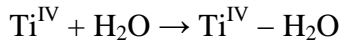
O tempo de meia vida, tempo necessário para que a concentração dos compostos orgânicos seja reduzida pela metade, para sistemas com cinética de ordem zero, é dado pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{C_0/2}{k_{ap}} \quad (2.15)$$

### 2.5.3 Mecanismo Geral das Reações Fotocatalíticas

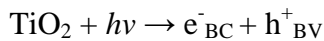
O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea, utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, segue as etapas descritas pelas equações abaixo (HOFFMANN *et al.*, 1995; TURCHI e OLLIS, 1990).

**Etapa 1:** Adsorção na partícula do catalisador (usando  $\text{TiO}_2$  como exemplo)

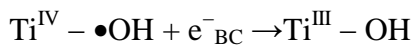
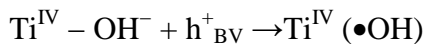
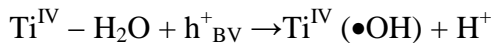


onde  $\text{R}_1$  é um substrato.

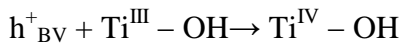
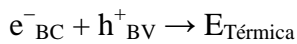
**Etapa 2:** Excitação do semicondutor



**Etapa 3:** Manutenção das cargas



**Etapa 4:** Recombinação das cargas



sendo:

$\text{h}^+$  = lacuna fotogerada;

$\text{e}^-$  = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

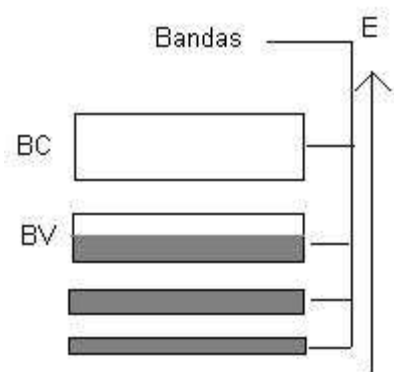
BC = banda de condução do semicondutor;

$\text{O}_\text{L}^{2-}$  = oxigênio do retículo do  $\text{TiO}_2$ ;

- = adsorção.

### 2.5.4 Semicondutores

De acordo com o modelo atômico de Bohr, na distribuição eletrônica em torno do núcleo, quanto maior a energia do elétron, numa órbita mais distante do núcleo ele se encontrará. A última órbita eletrônica de um átomo é denominada de banda de valência. Na banda de valência encontram-se os elétrons responsáveis pelas ligações químicas entre os átomos. Os elétrons da banda de valência ao receberem um acréscimo de energia, são ejetados para a banda de condução tornando-se livres (Figura 12). A condutividade dos semicondutores é causada pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (REISDOERFER, 2008)



**Figura 12:** Bandas de energia dos semicondutores.

Fonte: [www.infoescola.com](http://www.infoescola.com).

De maneira geral, os semicondutores são sólidos capazes de mudar sua condição de isolantes para condutores com grande facilidade. Isso se deve ao fato de que os semicondutores possuem uma banda proibida intermediária (*bandgap*). A banda proibida é a região localizada entre as bandas de valência, ou camada de valência do átomo, e a banda de condução (região onde, sob ação de um campo elétrico, se forma a corrente elétrica). Quando os elétrons recebem certa quantidade de energia, eles se tornam livres e saem da camada de valência para a camada de condução. A quantidade de energia necessária para que um elétron da banda de valência passe para a banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante (Figura 13). Para um semicondutor, esta energia é em torno de 1 eV (elétron-volt); para isolantes, esta energia é dezenas de vezes maior ([www.mundoeducacao.com.br](http://www.mundoeducacao.com.br); [www.infoescola.com](http://www.infoescola.com)).



**Figura 13:** Banda de valência, banda proibida (*bandgap*) e banda de condução de: isolantes, condutores e semicondutores.

Fonte: [www.mundoeducacao.com.br](http://www.mundoeducacao.com.br).

Os catalisadores classificados como semicondutores extrínsecos são geralmente óxidos ou sulfetos de metais de transição, que podem adquirir, com certa facilidade, diferentes estados de oxidação. Essa propriedade lhes permite doar ou receber elétrons, conferindo-lhes certa semicondutividade e atividade catalítica (CARDOSO, 1987; FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Um semicondutor, para ser empregado em fotocatalise, deve ser:

- Fotoativo;
- Insolúvel na água;
- Capaz de utilizar luz visível e/ou ultravioleta;
- Inerte biológica e quimicamente;
- Fotoestável;
- De baixo custo;
- Passível de imobilização sobre sólidos.

Muitos óxidos e sulfetos se enquadram nessas características e são usados como catalisadores nas reações de degradação fotocatalítica, sendo eles:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnS}$  (HERRMANN, 1999; ALFANO *et al.*, 1997).

Para se obter alta fotoatividade, é necessária uma rápida transferência de elétrons da superfície do semicondutor para o substrato adsorvido, suprindo o processo de recombinação. Há algumas variáveis que afetam a atividade fotocatalítica de um semicondutor, sendo elas: tamanho de partícula; área superficial; cristalinidade; fase do cristal; estabilidade sob iluminação; seletividade dos produtos; resposta à faixa de

comprimento de onda; intensidade da luz; concentração do catalisador; pH e concentração inicial da solução (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

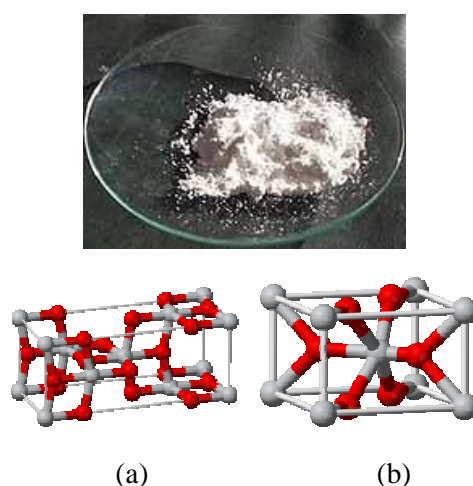
#### 2.5.4.1 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

Entre os vários semicondutores,  $TiO_2$  tem sido o mais estudado na fotocatalise, em suspensão (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008; SINGH *et al.*, 2007; WANG e HONG, 1999) ou imobilizado (SANTANA e FERNANDES-MACHADO, 2008) para remover poluentes em solução aquosa, por ser fotoquimicamente estável e não tóxico (CHU e WONG, 2004), podendo atuar em ampla faixa de pH, além de permitir a sua recuperação após o tratamento de poluentes e ser utilizado em escala industrial (GOGATE e PANDIT, 2004).

Além disso,  $TiO_2$  é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos, sendo sua produção mundial em torno de 2,5 milhões de ton/ano, com ampla faixa de aplicação: tintas, plásticos, borrachas, papel, produtos têxteis, alimentícios e fármacos (<http://www.iqm.unicamp.br>).

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de ação do  $TiO_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores (BACSA e KIWI, 1998)

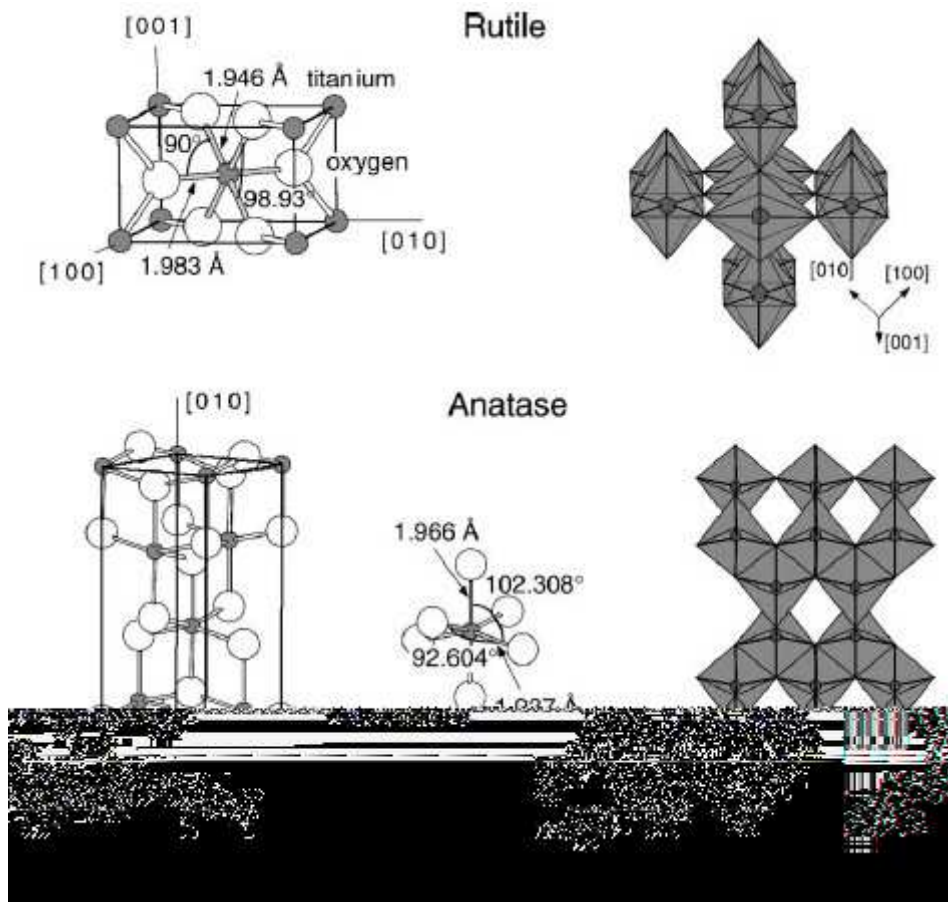
Dióxido de titânio é encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatase e bruquite, sendo anatase e rutilo as mais comuns (Figura 14).



**Figura 14:**  $TiO_2$  em suas estruturas cristalinas mais comuns: (a) anatase e (b) rutilo.

Fonte: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).

Dependendo das fases cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do  $\text{TiO}_2$ , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (ZIOILLI e JARDIM, 1997). As estruturas das formas cristalinas podem ser descritas como cadeias octaédricas de  $\text{TiO}_6$  (Figura 15). As duas estruturas cristalinas (anatase e rutilo) diferem entre si basicamente pela distorção de cada octaedro. Cada  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por seis  $\text{O}^{2-}$  formando um octaedro. Na fase rutilo, este octaedro possui uma leve distorção ortorrômbica, enquanto que na forma anatase, esta distorção é maior (GOUVÊA, 2000).



**Figura 15:** Estrutura do  $\text{TiO}_2$  nas formas rutilo e anatase.  
Fonte: LINSEBIGLER *et al.* (1995).

Essas diferenças cristalográficas promovem propriedades físicas diferentes nas três formas do  $\text{TiO}_2$ , conforme mostra a Tabela 4.



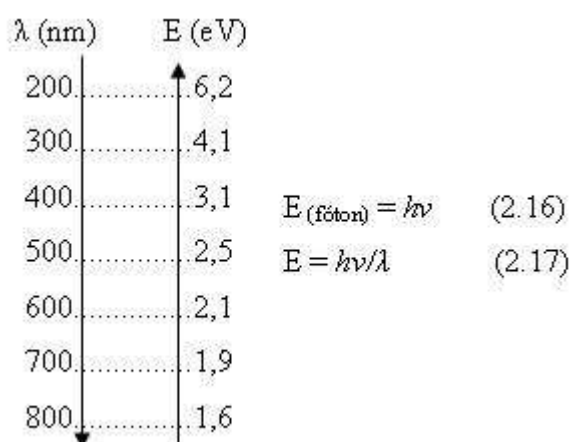
**Tabela 4:** Propriedades físicas das formas alotrópicas do TiO<sub>2</sub>.\*

Propriedade	Anatase	Bruquite	Rutilo
Ponto de Fusão (°C)	Passa a rutilo acima de 500 °C	Passa a rutilo acima de 500 °C	1840 °C
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,894	4,130	4,250
Energia livre de Gibbs (ΔG) (kcal/mol)	-211,4	-	-212,6
Índice de Refração	2,5	-	3,8
<i>Bandgap</i> (eV)	3,2	-	3,0

\*Transcrito de GOUVÊA (2000).

Segundo Nogueira e Jardim (1998), apenas as formas rutilo e anatase apresentam atividade catalítica, sendo a anatase a de maior atividade e a mais estudada. Em estudo realizado por Bacsa e Kiwi (1998), foi observado que as formas rutilo e anatase empregadas separadamente em processos fotocatalíticos eram menos eficientes que os catalisadores que continham ambas as fases. A presença combinada de rutilo e anatase ocasiona uma mesoporosidade e uma distribuição de tamanho de poros larga, o que pode ser responsável pelo aumento da atividade catalítica.

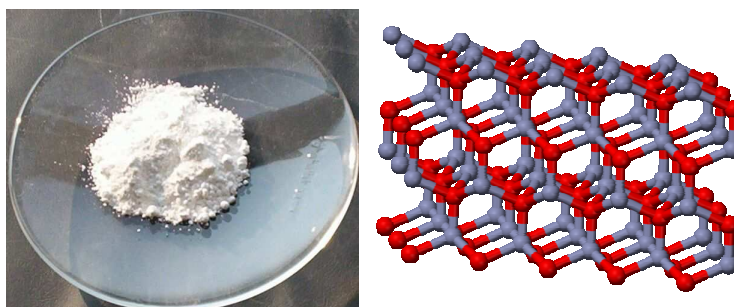
Como o TiO<sub>2</sub> anatase apresenta uma *bandgap* de 3,2 eV, para que este seja fotoexcitado é necessária uma iluminação com fótons de maior energia que sua *bandgap*, ou seja, um comprimento de onda por volta de 390 nm (RODRIGUES, 2007), como mostra a Figura 16.

**Figura 16:** Relação entre energia (E) e comprimento de onda (λ).

Fonte: RODRIGUES (2007).

#### 2.5.4.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um composto químico de cor branca, cuja fórmula molecular é ZnO. Este é pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos. É utilizado como pigmento não tóxico para tintas e em algumas borrachas e plásticos como estabilizador. Também é utilizado em cremes e pomadas devido às propriedades adstringentes, sabões, baterias, etc. (Figura 17) ([www.mspc.eng.br](http://www.mspc.eng.br)).



**Figura 17:** Estrutura cristalina do óxido de zinco.

Fonte: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).

Nanopartículas de ZnO tem recebido, recentemente, grande atenção devido a uma variedade de aplicações tais como, absorção no UV, desodorização e tratamento antibacteriano. O semicondutor tem um *bandgap* de 3,37 eV em temperatura ambiente e é um dos mais importantes materiais inorgânicos, com propriedades catalítica (FRENCH *et al.*, 2003; MUSIC *et al.*, 1997), elétrica (LOOK *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2001), optoeletrônica (LIN *et al.*, 2005; PURICA *et al.*, 2000), e fotoquímica (SCHUBNELL *et al.*, 1997), o que tem estimulado cada vez mais a ampla investigação de sua aplicabilidade.

O uso do ZnO como material fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais tem sido vantajoso em relação a outros materiais devido à sua natureza não-tóxica, seu baixo custo e alta reatividade, como também ocorre para o dióxido de titânio (SILVA *et al.*, 2010).

#### 2.5.4.3 Catalisadores com Promotores

A deposição de alguns metais nobres (Pd, Au, Ag, etc.) sobre o TiO<sub>2</sub> foi largamente estudada por vários pesquisadores com o propósito de melhorar a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>. Cui *et al.* (1995) reportaram que a taxa de fotooxidação de compostos orgânicos é

limitada pela taxa de transferência de elétrons para o oxigênio e que a modificação da superfície pelos metais nobres aumenta a eficiência dessa transferência e, portanto, aumenta a eficiência da oxidação fotoassistida.

Alguns estudos estabeleceram que a adição de  $\text{WO}_3$  e  $\text{MoO}_3$  ao  $\text{TiO}_2$  melhora consideravelmente a atividade fotocatalítica em relação à oxidação do 1,4-diclorobenzeno (CUI *et al.*, 1995).

Em contraste aos catalisadores metal/ $\text{TiO}_2$ , poucos são os estudos referentes à atividade fotocatalítica de catalisadores óxido metálico/ $\text{TiO}_2$ . Alguns artigos relataram o uso de óxido de ferro como aditivos do  $\text{TiO}_2$  para aumentar a taxa de fotooxidação dos compostos orgânicos, sendo os cátions ferrosos responsáveis por produzir adicionalmente radicais hidroxilas (BREZOVÁ *et al.*, 1995).

Entretanto, é comum encontrar-se resultados contraditórios quanto ao efeito do ferro no processo fotocatalítico. A adição deste óxido pode ser prejudicial ao processo de fotooxidação (ORTIZ-GOMEZ *et al.*, 2008).

#### 2.5.4.4 Fotocatalisadores Suportados e/ou Impregnados

O catalisador pode ser tanto disperso em uma solução aquosa irradiada, reator tipo lama, quanto fixado sobre um suporte adequado, reator tipo leito fixo ou fluidizado (POZZO *et al.*, 1997).

Muitas técnicas e vários suportes foram propostos para a imobilização do  $\text{TiO}_2$  com o intuito de eliminar o problema de separação das finas partículas deste e o reciclo do fotocatalisador. Muitos métodos foram reportados na literatura, mas algumas técnicas práticas são protegidas por patentes.

Em geral, um bom material de suporte deve ter alguns dos seguintes atributos (POZZO *et al.*, 1997):

- I. Ser transparente à radiação UV;
- II. Favorecer forte ligação físico-química da superfície com as partículas de  $\text{TiO}_2$  sem afetar negativamente sua reatividade;
- III. Oferecer uma elevada área superficial específica;
- IV. Ter boa capacidade de adsorção para os componentes orgânicos serem degradados;
- V. Ser quimicamente inerte.

Vários suportes apresentam tais características, em particular diferentes classes de vidro, quartzo, sílica, fibras, pérolas, pelletes e chapas de vidro, parede do reator, parede da lâmpada, fibras óticas de quartzo, membranas de celulose microporosas, argilas de alumina, carvão ativado, zeólitas, aço inox, ferro anodizado e filmes de polietileno (POZZO *et al.*, 1997).

### ***2.5.5 Métodos Analíticos de Caracterização de Fotocatalisadores***

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Deste modo, os métodos utilizados na caracterização dos fotocatalisadores serão apresentados a seguir.

#### ***2.5.5.1 Análise Textural (Fisissorção de Nitrogênio – $N_2$ )***

A caracterização textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético do catalisador e exige a determinação de parâmetros, tais como área superficial específica, volume de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros.

Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu diâmetro:

- Macroporos (> 50 nm ou 500 Å);
- Mesoporos (2 – 50 nm ou 20-500 Å);
- Microporos (< 2 nm ou 20 Å).

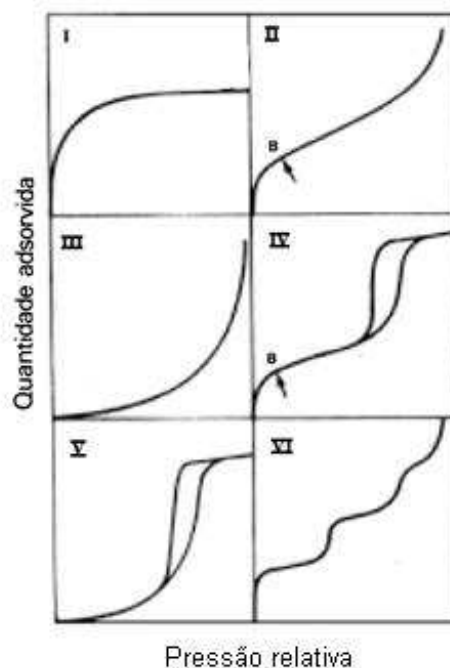
Esses parâmetros são normalmente determinados por meio de isotermas de adsorção física de um vapor. Assim, a base dessa classificação é que cada faixa de tamanho corresponde a efeitos de adsorção característicos manifestados na isoterma (GREGG e SING, 1982).

Para materiais microporosos, o potencial de interação é significativamente maior em poros estreitos devido à proximidade das paredes e a quantidade adsorvida é maior, em materiais mesoporosos ocorre a condensação capilar com histerese característica e nos materiais macroporosos, os poros são tão largos que é quase impossível mapear a isoterma em detalhes (SANTANA, 2006).

## I. Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. A substância mais utilizada para determinar a isoterma de adsorção-dessorção é o nitrogênio a 77K (ANDERSON e PRATT, 1985).

A análise de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção-dessorção em seis tipos característicos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), conforme Figura 18.



**Figura 18:** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$ .  
Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

Tipo I – são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa ( $p/p_0$ ) tende à 1 e depende do volume de poros.

Tipo II – são características de sólidos não porosos ou macroporos. A quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ .

Tipo III – são raramente encontradas, ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

Tipo IV – correspondem à isoterma tipo II, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela

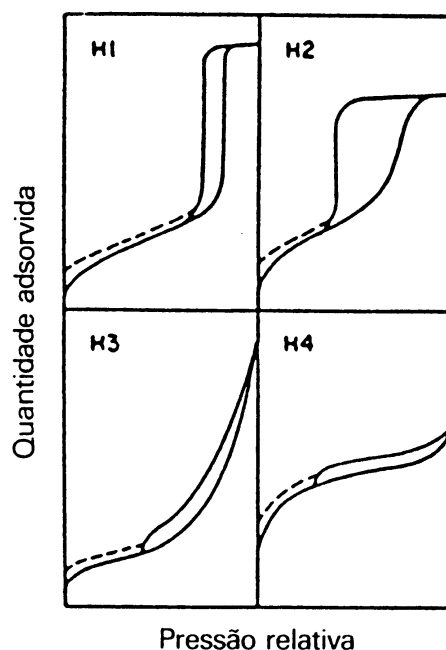
histerese, na qual a quantidade adsorvida é sempre maior em qualquer pressão relativa ao longo da curva de dessorção que da de adsorção.

Tipo V – são raramente encontradas, assim como as isotermas do tipo III, características de sólidos mesoporosos ocorrendo o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese.

Tipo VI – ocorrem em superfícies uniformes não porosas e representam uma adsorção camada a camada (em degraus).

O fenômeno da histerese nas isotermas de adsorção está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Segundo a classificação da IUPAC é possível identificar quatro tipos principais de histerese, às quais correspondem diferentes estruturas de poros (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), conforme mostra Figura 19.



**Figura 19:** Classificação das histereses.  
Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

Histerese H1 – Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Sendo assim, é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição de tamanho de poros;

Histerese H2 – Este tipo de histerese está associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com “entrada” estreita e “corpo” largo. Neste caso, não se deve usar a curva de dessorção no cálculo da distribuição de tamanho de poros;

Histerese H3 – Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros no formato de fendas;

Histerese H4 – Está associada a poros estreitos no formato de fendas.

## II. Determinação da Área Superficial Específica (Área B.E.T.)

A área superficial específica fornece informações a respeito da área superficial total e uma indicação da porosidade do material. O método B.E.T. para a determinação da área superficial específica consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física, ou seja, determina o volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para que o gás forme uma monocamada completa na superfície do sólido.

O método BET (Brunauer – Emmett – Teller) é o procedimento mais frequentemente usado para determinar a área superficial específica e envolve a equação BET:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.18)$$

Onde: W é a massa adsorvida; W<sub>m</sub> a massa adsorvida da monocamada; C constante e P/P<sub>0</sub> a razão entre a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação.

Essa equação requer um gráfico linear de [1/((P<sub>0</sub>/P)-1)] em função de [P/P<sub>0</sub>] e empregando N<sub>2</sub> a 77K, além disso é restrita para a faixa de P/P<sub>0</sub> entre 0,05 e 0,3.

A distribuição de volume de poros, com respeito ao tamanho de poro, é chamada de distribuição de tamanho de poro. No cálculo dessa distribuição, a região envolvida é a da histerese havendo dois valores de pressão relativa. É geralmente aceito que a isoterma de dessorção é mais apropriada que a isoterma de adsorção para avaliar essa distribuição, uma vez que a isoterma de dessorção é termodinamicamente favorecida, pois para o mesmo volume de gás, ela exibe uma menor pressão relativa que resulta em um menor estado de energia livre.

A determinação de mesoporosidade geralmente é feita empregando-se o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) que está baseado na equação de Kelvin, assumindo geometria de poro cilíndrico:

$$r_K = \frac{-2\gamma\mathcal{N}_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (2.19)$$

Essa equação é a base de todos os procedimentos para o cálculo da distribuição de tamanho de poros a partir da isoterma tipo IV.

Como o raio de Kelvin ( $r_K$ ) não representa o real raio do poro ( $r_p$ ), tem-se que o raio do poro seria o raio de Kelvin mais a espessura da camada adsorvida ( $t$ ). O método mais conveniente para estimar  $t$  foi proposto por de Bôer, segundo a equação:

$$t(A) = \left[ \frac{13,99}{\log(P/P_0) + 0,034} \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

No caso da análise de microporosidade, o método mais indicado é o método-t através do plot-t, gráfico que relaciona quantidade adsorvida e espessura da camada adsorvida (geralmente calculada pela equação de Bôer), que fornece dados de área superficial externa – a partir da inclinação da linha reta que se ajusta à parte linear da curva-t – e volume de microporos – a partir do intercepto da linha reta no eixo do volume adsorvido (GREGG e SING, 1982).

A tabela 5 fornece os métodos mais indicados e a faixa de sua validade na avaliação da análise textural.

**Tabela 5:** Faixa de validade dos métodos utilizados na avaliação da análise textural.\*

Propriedade	Método	Mecanismo	Faixa de validade de $P/P_0$
Área superficial específica	BET Langmuir	Formação da Monocamada	0,05 – 0,3
Microporos	Plot-t (método-t)	Formação de Multicamada	> 0,2
Mesoporos	BJH	Condensação Capilar	> 0,35

\*Transcrito de SANTANA (2006).



### 2.5.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica é amplamente utilizada para identificar e informar detalhes de uma estrutura cristalina, ou seja, fase cristalina, diâmetro de partícula e quantidade relativa da fase cristalina. Baseia-se nas propriedades cristalográficas do material. Substâncias sólidas cujas partículas constitutivas (átomos, íons e moléculas) estão arrumadas regularmente no espaço são denominadas cristais, isto é, um sólido constituído (microscopicamente) por uma repetição ordenada (SANTANA, 2006).

O método utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ . A amostra é constituída por um grande número de cristalitos cuja orientação é estatisticamente aleatória (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A maneira convencional de se produzir raios-X é a partir da incidência de um feixe de elétrons em alta velocidade num alvo metálico. Os elétrons desse feixe podem arrancar elétrons das camadas internas dos átomos do material alvo, deixando-o ionizado. Isto permite o decaimento de outro elétron de uma camada exterior com uma consequente emissão de raios-X; esta radiação é característica do elemento químico que constitui o alvo. Outra possibilidade é que os elétrons incidentes sejam desacelerados pelo campo elétrico dos átomos alvo em vez de causar a ionização. A radiação produzida neste processo é independente da natureza dos átomos alvo (ANDERSON e BOUDART, 1984).

Em 1912, os Bragg (pai e filho) publicaram um trabalho mostrando uma forma simples de interpretar o fenômeno de difração, que na época foi utilizada para determinar a estrutura do KCl. Esta modelagem matemática simples ficou conhecida como a “*Lei de Bragg*”, que consiste na relação:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta_{hkl} \quad (2.21)$$

sendo que  $n$  representa um número inteiro de comprimento de onda, que geralmente é assumido igual a 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios-X utilizada,  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar, a distância reticular no plano hkl (índice de Miller).

Rearranjando a equação (2.21), considerando-se  $n = 1$ , tem-se:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen} \theta_{hkl}} \quad (2.22)$$

Os dados obtidos de uma análise de difração de raios-X podem fornecer muitas informações sobre o material, desde a estrutura cristalina das fases presentes, até a detecção e medida de defeitos do cristal, bem como a determinação do tamanho do cristalito. Outra informação importante nos é dada pela intensidade  $I$  dos raios difratados, que depende da natureza, número e posição relativa dos átomos da malha elementar e também das dimensões dos cristais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

#### 2.5.5.3 Dessorção à Temperatura Programada (DTP)

O conhecimento dos sítios ácidos dos catalisadores que promovem reações de caráter ácido é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir relacionar as suas propriedades catalíticas com as suas propriedades ácidas.

Consiste em um método térmico, com temperatura programada, de adsorção-desorção de moléculas de amônia ( $\text{NH}_3$ ) na superfície do catalisador. O DTP de  $\text{NH}_3$  permite calcular a acidez total dos catalisadores, além da determinação da quantidade e a força dos sítios ácidos por meio dos valores dos picos de desorção de amônia.

#### 2.5.5.4 Ponto de Carga Nula

A verificação do comportamento da superfície dos catalisadores em meio aquoso permite inferir sobre as espécies superficiais. A determinação do ponto de carga zero é uma análise simples que permite a verificação da tendência da superfície quanto à acidez ou basicidade.

O ponto de carga nula (ZPC) do catalisador indica que, para valores de pH acima do  $\text{pH}_{(\text{ZPC})}$ , a superfície do catalisador encontra-se carregada negativamente e conseqüentemente para valores abaixo do  $\text{pH}_{(\text{ZPC})}$ , esta encontra-se carregada positivamente, segundo DAS *et al.* (2002).

#### 2.5.5.5 Microscopia Óptica (MO)

Esta análise tem por objetivo verificar a superfície dos catalisadores, principalmente os impregnados, permitindo observar se o processo de impregnação originou superfícies homogêneas do óxido, com baixa rugosidade.

É realizada com a utilização do microscópio óptico, um instrumento usado para ampliar e regular, dotado de uma série de lentes multicoloridas e ultravioleta, capazes de enxergar, através da luz, estruturas pequenas e grandes impossíveis de se visualizar a olho nu. É constituído por um componente mecânico que suporta e permite controlar um componente óptico que amplia as imagens. A técnica possibilita ampliar a imagem do objeto 10x, 40x, 50x, 90x, 100x ou 200x. A fonte luminosa mais utilizada é a luz artificial, fornecida por uma lâmpada de tungstênio ou de halogênio, incluída no aparelho juntamente com um interruptor com reostato, que permite regular a intensidade da luz emitida.

# CAPÍTULO 3

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Impactos Ambientais

A busca por fontes energéticas menos poluentes vem aumentando em todo o mundo. O etanol, por ser um biocombustível de fácil utilização, tende a aumentar sua produção ainda mais nos próximos anos e conseqüentemente o número de usinas sucroalcooleiras. O efluente do seu processo produtivo, a vinhaça, é gerado na proporção de 13 L por litro de etanol hidratado produzido. Devido à sua carga orgânica, proporciona a proliferação de microorganismos que esgotam o oxigênio dissolvido na água, destruindo a flora e a fauna aquáticas e dificulta o aproveitamento dos mananciais contaminados como fonte de abastecimento de água potável, além de provocar mau cheiro e contribuir para o agravamento de endemias como a malária, a amebíase e a esquistossomose (<http://www.romanzini.com.br>).

Atualmente, a vinhaça é muito utilizada na fertirrigação das plantações de cana-de-açúcar, pois é rica em nutrientes, porém, seu uso abusivo pode levar à salinização do solo, e ainda, tende a possibilitar a contaminação dos lençóis subterrâneos em regiões de solos muito permeáveis. A utilização contínua da vinhaça nos mesmos solos, mesmo que em dosagens baixas, ano após ano, pode gerar a saturação de cátions, principalmente de potássio, na capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos, ocasionando problemas de lixiviação de seus constituintes para águas subterrâneas devido à redução de sua alcalinidade (NAVARRO *et al.*, 2000).

A vinhaça utilizada nas lavouras canavieiras possui, em grandes quantidades, elementos que, dependendo da concentração, segundo Meurer *et al.* (2000), se destacam como contaminantes de águas superficiais e subterrâneas, como o fosfato e o nitrato, respectivamente. Esses elementos, conforme Resende *et al.* (2002), tem gerado, nos últimos anos, grande preocupação acerca dos efeitos, principalmente do nitrato, na saúde da população humana e animal. Stevenson (1986) afirma que o impacto dos nitratos atinge não só a saúde humana e animal como, também, o crescimento (diminuto ou excessivo) das plantas e a qualidade do ambiente (eutrofização).

Sendo assim, leis ambientais foram surgindo para tentar amenizar o problema de contaminação dos recursos hídricos, destacando-se (SILVA *et al.*, 2006):

- A Portaria do Ministério do Interior n. 323 de 29/11/1978, dita que, a partir da safra 1979/1980, fica proibido o lançamento direto ou indireto, da vinhaça, em qualquer coleção hídrica, pelas destilarias de álcool instaladas ou que venham a se instalar no país;
- A Portaria do Ministério do Interior n. 158 de 03/11/1980 dispõe sobre o lançamento de vinhaça em coleções hídricas e sobre efluentes de destilarias de usinas de açúcar;
- A Resolução do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) n. 15 de 01/06/2001 apresenta as diretrizes para a gestão integrada das águas superficiais, subterrâneas e meteóricas;
- A Portaria do Ministério da Saúde n. 518/04 de 25/03/2004 estabelece procedimentos e responsabilidade relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, além de outras providências.

### **3.2 Tratamento e/ou Disposição de Efluentes**

A grande preocupação com este efluente é basicamente sua composição química, que o torna um grande poluidor, em decorrência da elevada concentração de matéria orgânica e de suas características ácidas e corrosivas, se lançada sem um tratamento apropriado aos meios hídricos. Além do grande volume gerado, é conhecido o dado de que a vinhaça é 100 vezes mais poluente que o esgoto doméstico (FREIRE e CORTEZ, 2000).

Portanto, a pesquisa por meios de tratamento e/ou disposição da vinhaça não-poluente e preferencialmente benéfico é uma séria preocupação para muitos países desenvolvidos (WALISZEWSKI *et al.*, 1997).

#### **3.2.1 Métodos de Tratamento**

Dentre os métodos de aproveitamento, tratamento e disposição da vinhaça, destacam-se:

- Concentração por evaporação ou secagem para alimentação animal (WALISZEWSKI *et al.*, 1997);
- Método da concentração-incineração (NAVARRO *et al.*, 2000);
- Compostagem (DÍAZ *et al.*, 2003);
- Uso na construção civil (ROLIM, 1996);
- Biodegradação para produção de biogás (SALOMON *et al.*, 2007);
- Uso como defensivo agrícola (MIRANDA *et al.*, 2008);

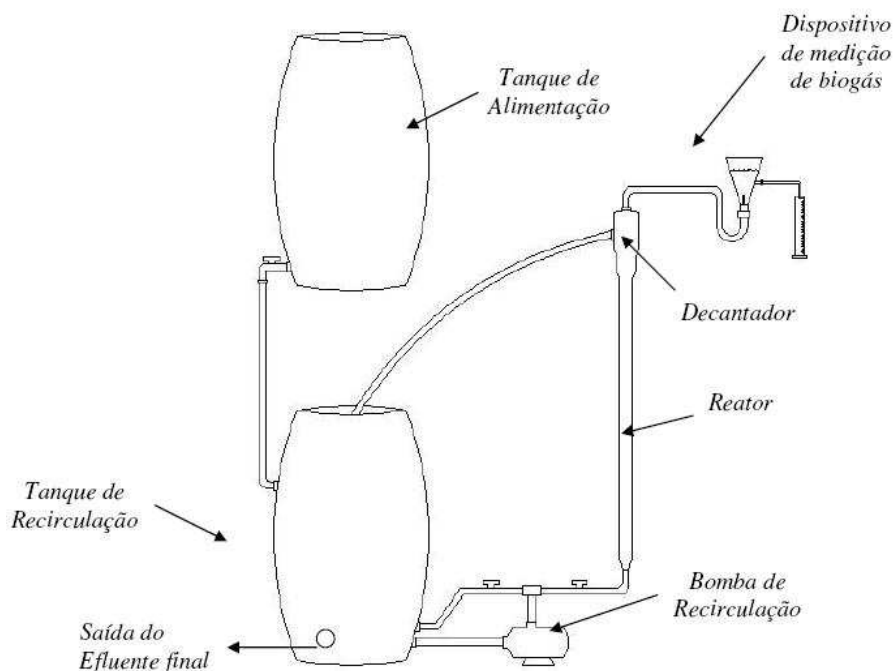
A técnica largamente adotada por todas as usinas é a fertirrigação. Mesmo diante das vantagens proporcionadas pela adoção deste meio de disposição, restam dúvidas quanto à adequação desta prática do ponto de vista da proteção dos recursos naturais, principalmente no que diz respeito a seus efeitos de longo prazo.

Sabe-se, contudo, que a aplicação sem critérios de dosagem da vinhaça ao solo pode causar deficiência de manganês e inibição da germinação das sementes, gerando resultados diferentes daqueles esperados (NAVARRO *et al.*, 2000). A dosagem “ideal” de aplicação de vinhaça varia segundo o tipo de solo e segundo as variedades de cana. Os riscos da aplicação de grandes volumes de vinhaça por hectare incluem o perigo de salinização do solo. Infelizmente, não se dispõe de estudos que ofereçam um mapa da situação atual sobre a fertirrigação, detalhando os volumes de vinhaça aplicados, seja por região, seja por produtor. Por isso, um tratamento prévio adequado deve ser realizado para este efluente poder, assim, ser lançado como fertilizante ao solo (SANTANA, 2006).

Com todos estes problemas apresentados, a comunidade científica tem dado certa atenção a outros métodos de tratamento.

A vinhaça pode ser tratada por digestão anaeróbia e ainda, produzir biogás (metano), permitindo, então, que alguma energia contida no efluente possa ser recuperada. Este é um argumento econômico a favor da digestão anaeróbia. Este processo produz pouco lodo, o que facilita sua disposição. Entretanto, segundo Martín *et al.* (2002), a presença de compostos fenólicos, em concentrações altas o suficiente, pode retardar a digestão anaeróbia e problemas técnicos como o longo tempo de retenção (que pode chegar a 20 ou mais dias) e a granulação do lodo de microorganismos não foram, ainda, completamente superados.

De acordo com a pesquisa de Cabello *et al.* (2009), cujo objetivo era construir um reator anaeróbio de leito fluidificado (RALF) em escala piloto, uma diminuição da carga de DQO da vinhaça foi observada sob condições mesofílicas (Figura 20).



**Figura 20:** Representação esquemática do sistema de tratamento.

Fonte: CABELLO *et al.* (2009).

O efluente foi tratado utilizando lodo anaeróbico de um reator anaeróbico de fluxo ascendente. As concentrações de DQO da vinhaça a ser tratada variaram de  $17.239 \text{ mg L}^{-1}$  até  $28.174 \text{ mg L}^{-1}$ . O pH do efluente manteve-se entre 6,4 e 8,6 durante a pesquisa. A produção de gás no reator não alcançou os índices esperados, chegando a apenas  $46 \text{ mL dia}^{-1}$ . A eficiência máxima na operação foi de 57,1%, correspondendo a um tempo de operação de 14 dias, com uma carga orgânica de vinhaça de  $19,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$  e um tempo de detenção hidráulica de um dia.

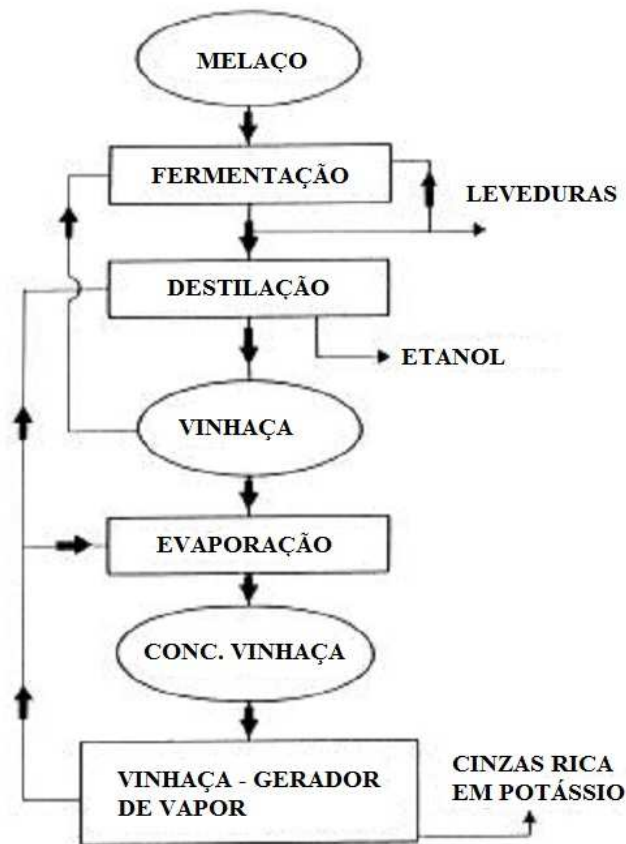
O tratamento por meio da fermentação aeróbia, de acordo com García García *et al.* (1997), se desenvolveu em 2 estágios: fermentação aeróbia utilizando-se dois fungos: *Aspergillus terreus* e *Geotrichum candidum*, seguida por digestão anaeróbia. O método apresentou vantagens devido aos fungos degradarem aerobiamente os compostos fenólicos presentes na vinhaça, sem adição de nutrientes ao meio, com uma redução de 29% da DQO em 100 horas de reação. Com base nesses resultados, a técnica apresenta baixa eficiência, pois a reação utilizando esses microorganismos ocorre muito lentamente.

Xavier (1985) estudou o tratamento da vinhaça por osmose inversa acoplada à fermentação anaeróbia. O processo de tratamento dividiu-se em duas etapas. Na primeira, a vinhaça *in natura* foi tratada em reator anaeróbico de fluxo ascendente e na segunda, a vinhaça foi concentrada inicialmente pelo processo de osmose inversa e o permeado foi tratado no mesmo tipo de digestor. A combinação dos processos de osmose inversa e da

fermentação anaeróbia da vinhaça apresentou-se mais eficiente na remoção da carga poluente (98%) do que a obtida apenas com a digestão anaeróbia da vinhaça *in natura* (87%). A estimativa preliminar do investimento e dos principais custos operacionais da combinação desses dois processos mostrou que os custos se situam dentro da mesma ordem de grandeza.

Por outro lado, Waliszewski *et al.* (1997) utilizaram o método da concentração por evaporação da vinhaça com o objetivo de se obter nutrientes para a alimentação de ruminantes e aves, devido às propriedades do melaço da qual a vinhaça se originou, podendo ser utilizada como fonte de cálcio, magnésio, sódio e ferro. Porém, esse método foi responsável pela geração de elevado teor de cinza (potássio) e baixo teor de carboidrato, limitando seu uso em dietas de aves.

Navarro *et al.* (2000) defendem que a reciclagem de 60% da vinhaça gerada é tecnicamente viável e pode aumentar o processo de produção de etanol sem efeitos inibitórios. Os autores sugerem a utilização de parte da vinhaça no meio de fermentação e o efluente restante sendo tratado por evaporação, concentração e incineração (Figura 21).



**Figura 21:** Fluxograma do processo de produção de etanol com bio-concentração e incineração de vinhaça.

Fonte: NAVARRO *et al.* (2000).



Como consequência, gera um custo elevado para a evaporação e incineração e existe também um limite técnico na reutilização da vinhaça na fermentação.

Outra técnica utilizada é a compostagem, processo de decomposição e estabilização biológica do componente biodegradável sob condições controladas. É um processo aeróbio efetuado por microorganismos que metabolizam o efluente orgânico como uma fonte de energia. As principais desvantagens da compostagem em vasos são o elevado custo de capital e a necessidade de intensivo manejo. Díaz *et al.* (2003) avaliaram a influência das condições de incubação na compostagem de uma mistura em razão ideal de vinhaça e resíduo da produção de tecido de algodão. Cinco amostras com diferentes composições de vinhaça (0, 11, 40, 69 e 80%) foram mantidas em caixas plásticas a 55°C durante 45 dias. Os resultados de incubação mostraram que o produto com propriedades químicas aceitáveis foi obtido com as seguintes condições de operação: tempo médio (~ 23 dias) e de média a baixa percentagem de vinhaça (10-40%), sendo a quantidade moderada, de aproximadamente 30% de vinhaça, a ideal para a compostagem dessa mistura.

Segundo Salomon *et al.* (2007), a geração de biogás e, conseqüentemente, energia proveniente da biodigestão da vinhaça é apresentada como alternativa de tratamento, pois além de trazer benefícios como a utilização de uma fonte alternativa de energia, valoriza o resíduo e reduz os gases do efeito estufa. Embora seja uma tecnologia interessante para geração de energia, os microorganismos não são capazes de degradar os compostos fenólicos presentes na vinhaça, além de reatores com proporções elevadas para poder comportar um volume tão grande de vinhaça.

Miranda *et al.* (2008) concluíram que a vinhaça pode ser utilizada para o manejo do parasita *Meloidogyne Javanica*, no desenvolvimento do feijoeiro *Phaseolus vulgaris*, proporcionando a redução do uso de agrotóxicos e do custo de produção, além de permitir a utilização racional de resíduos do beneficiamento da cana, impedindo o descarte desses materiais no ambiente.

O processo de coagulação/floculação pode ser aplicado com o intuito de remover sólidos suspensos e DQO. Recentemente, Girardi *et al.* (2009) utilizaram coagulantes naturais, que permitem a obtenção de um lodo para utilização como fertilizante e a redução do caráter poluente da vinhaça, permitindo o reuso da água. Os resultados mostraram que o coagulante tanino (Tanfloc<sup>®</sup> SG) removeu cerca de 50% da DQO, 93% da cor e até 98% da turbidez. Os sólidos podem ser removidos em proporções acima de 75%, os metais ferro e cobre em cerca de 70% e remoções inferiores a 50% para o cálcio, magnésio, manganês e zinco.

Segundo estudos realizados por Matos (2005), o tratamento de efluente de abatedouro de aves utilizando o tanino vegetal, Tanfloc<sup>®</sup>, mostrou-se eficaz na remoção de turbidez, na formação de flocos e na clarificação deste efluente.

De acordo com Matos *et al.* (2007) com o objetivo de determinar a dose e a faixa de pH dos coagulantes sulfato de alumínio (SA), sulfato ferroso clorado (SFC), cloreto férrico (CF) e extrato de semente de moringa (ESM), que proporcionassem maior eficiência na remoção da turbidez na água residual da despolpa de frutos do cafeeiro (ARDC), ensaios de coagulação/floculação foram conduzidos. Todos esses coagulantes foram avaliados nas concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 g L<sup>-1</sup>. No caso da solução preparada com ESM, as doses utilizadas foram: 0; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 mL L<sup>-1</sup>. O pH da solução em teste foi alterado, utilizando-se do hidróxido de sódio (NaOH), na concentração de 0,3 mol L<sup>-1</sup>, sendo avaliadas as faixas de 4,0 a 5,0; 5,0 a 6,0; 6,0 a 7,0 e 7,0 a 8,0. No ensaio de coagulação/floculação, o ESM proporcionou maior remoção de SS (sólidos em suspensão) da ARDC com a dose de 10 mL L<sup>-1</sup> e pH de 4,27 (natural). Para os coagulantes SA e CF, os melhores resultados foram obtidos com a concentração de 3 g L<sup>-1</sup> e pH de 7,27 e, para o coagulante SFC, com a concentração de 3 g L<sup>-1</sup> e pH de 4,27.

O tratamento de águas industriais residuais, com o processo de coagulação utilizado por Amuda e Amoo (2007), com 300 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O alcançou uma remoção de DQO, fósforo total e sólidos suspensos totais de 73, 95 e 97%, respectivamente. Com a adição de 25 mg L<sup>-1</sup> de um polieletrólito, houve a redução da dose de cloreto férrico de 300 para 100 mg L<sup>-1</sup>, alcançando uma remoção de 91, 99 e 97% para DQO, fósforo total e sólidos suspensos totais, respectivamente. O uso combinado de coagulante e polieletrólito reduziram o volume de lodo gerado em 60% em relação à quantidade produzida quando utilizado unicamente o coagulante.

A aplicação do coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de lavanderia industrial, segundo Cruz *et al.* (2006), removeu os sólidos suspensos e uma fração considerável de carga orgânica e de surfactantes. Os ensaios ecotoxicológicos indicaram que o efluente passou a ser considerado pouco tóxico para a *Daphnia similis* e ainda tóxico para o peixe *Pimephales promelas*.

Moraes *et al.* (2007) estudaram a avaliação da eficiência de remoção de cor e turbidez, utilizando como agente coagulante os taninos vegetais, com a finalidade de obtenção de água tratada, visando a melhoria da qualidade da água final produzida. Ensaio foram realizados em aparelho de jar-test, com águas superficiais de cor/turbidez relativamente altas, variando-se o pH do meio e a concentração de coagulante. Os

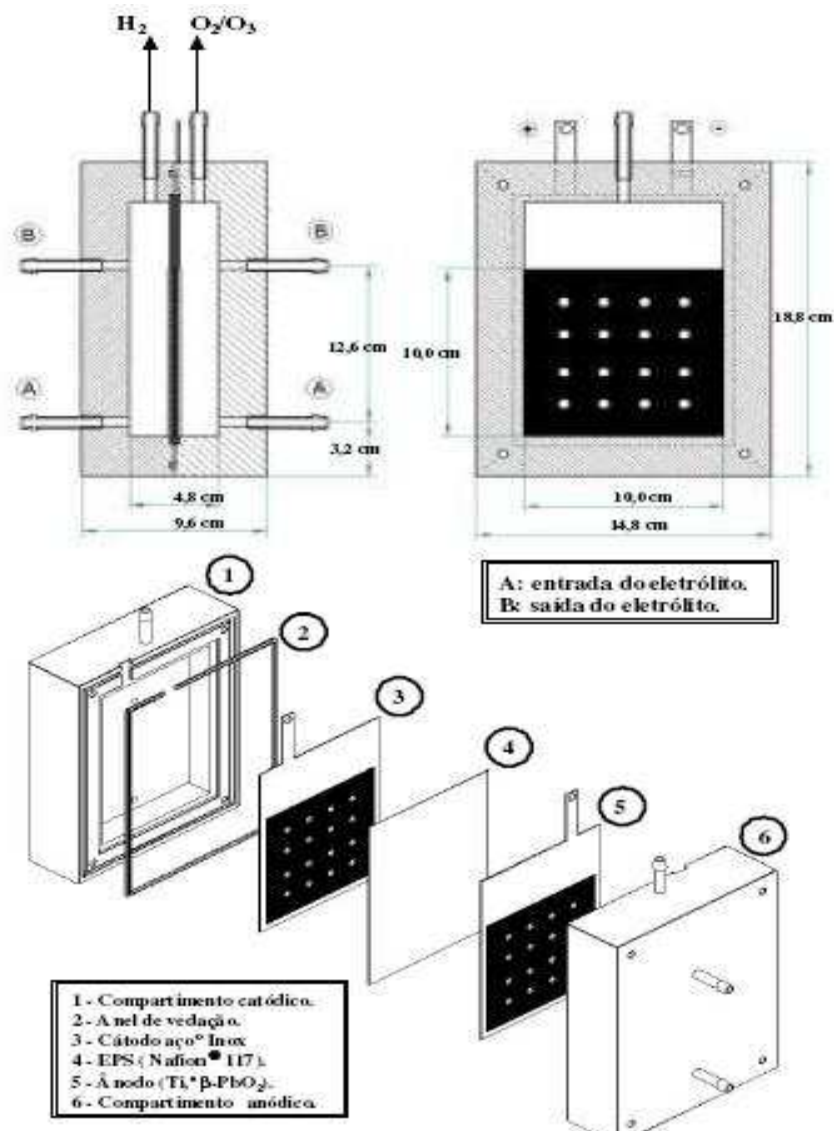
resultados obtidos permitiram concluir que as melhores remoções dos parâmetros estudados (cor e turbidez), ocorreram para a faixa de pH entre 6,0 e 9,0.

Segundo Nagashima (2009), o uso do tanino vegetal Tanfloc<sup>®</sup> do tipo SG como agente coagulante/floculante para o tratamento de chorume, foi eficiente para remover 40% de DQO, 75% de cor, 51% de sulfato e 45% de sulfeto. Em relação aos metais, observou-se uma eficiência na remoção de 88% de Hg, 85% de Cd, 77% de Al, 70% de Na, 61% de Fe, As e Co.

### **3.2.2 Métodos de Tratamento Avançado**

Dentre os métodos de tratamento avançado, tem-se a Oxidação Química, estudada por Martin *et al.* (2002), na qual a vinhaça foi submetida à luz UV, ozônio e peróxido de hidrogênio separadamente ou combinados. Esse processo químico possui a capacidade de quebrar moléculas de alta massa molecular em fragmentos menores e biodegradáveis, porém esta técnica apresenta elevado custo, devido à irradiação UV, e não obteve resultados satisfatórios como tratamento único. Martin *et al.* (2002), também aplicaram o método da ozonização, na qual a vinhaça era pré-tratada com ozônio, ozônio+UV e ozônio+UV+TiO<sub>2</sub> e posteriormente por digestão anaeróbia. A maior eficiência foi encontrada quando a vinhaça foi pré-tratada com ozônio+UV+TiO<sub>2</sub>, resultando em melhores reduções de DQO e COT (Carbono Orgânico Total), aumentando o coeficiente de produção de metano. Não houve redução de DQO e COT quando a vinhaça foi pré-tratada com ozônio e ozônio+UV, necessitando-se assim de pós-tratamento.

Freitas (2009) investigou a degradação da vinhaça com ozônio gerado num reator eletroquímico constituído de Pb/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>/Nafion 117/Aço 316 (Figura 22).



**Figura 22:** Configuração do reator eletroquímico gerador de O<sub>3</sub>.  
Fonte: FREITAS (2009).

A ozonização foi efetuada tanto em meio natural (pH ~ 4,0) como em meio básico (pH ~ 12). A densidade de corrente aplicada foi de 0,15 A cm<sup>-2</sup>, resultando numa eficiência de corrente de 6,21%, a qual produziu uma carga líquida de ozônio de 1,55 g h<sup>-1</sup>. Nestas condições, após 10 horas de ozonização houve uma grande descoloração da vinhaça; a maior remoção de DQO de 90,04%; e sólidos totais de 81,41%, ambos encontrados em pH 12.

Chaudhari *et al.* (2008) evidenciaram a eficiência da catálise térmica (termólise catalítica) como um processo para o tratamento de águas residuais de destilarias. O tratamento numa temperatura de 140°C, com 3 kg m<sup>-3</sup> de CuO e pH inicial igual a 2, resulta em uma remoção máxima de 60% de DQO. O processo de termólise catalítica resulta na formação de resíduos sólidos e num chorume com boas características de filtração. O

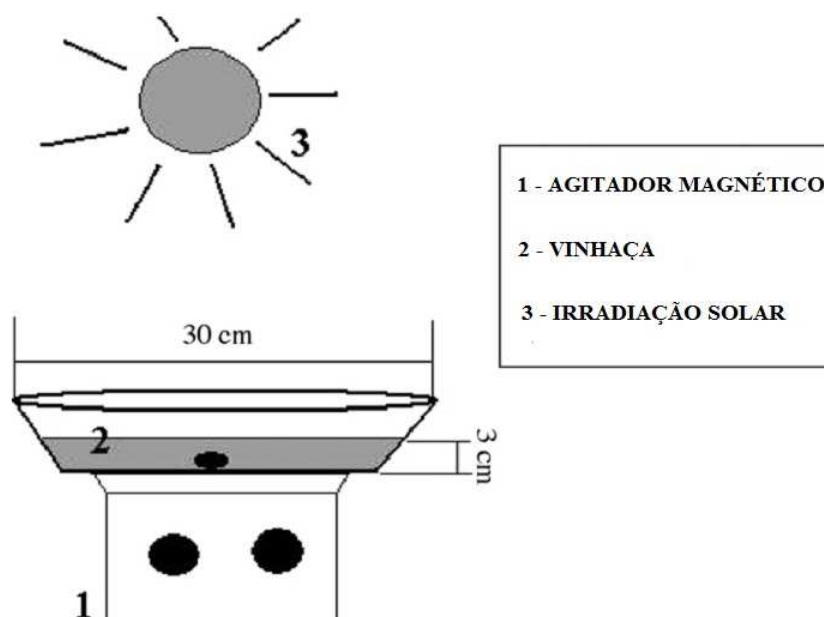
resíduo pode ser utilizado como combustível em fornos de combustão para recuperar seu conteúdo energético e as cinzas contendo cobre podem ser misturadas com adubação orgânica e utilizada como um adubo rico em nutrientes na agricultura e horticultura.

De acordo com Robert e Malato (2002), a degradação fotocatalítica de vários compostos tóxicos tem sido proposta como um processo alternativo viável para produção de água potável. A irradiação de semicondutores como  $\text{TiO}_2$ , em suspensão ou fixos em diferentes suportes, em soluções aquosas contendo poluentes orgânicos cria um ambiente redox capaz de destruí-los. A mineralização fotocatalítica de poluentes orgânicos da água tem tido forte potencial na remoção de resíduos industriais tóxicos.

Uma alternativa foi sugerida por Beltrán *et al.* (1997), na qual foi utilizada a fotólise, por meio da irradiação da vinhaça com luz UV, na presença e ausência de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Obteve-se 38% de redução da DQO em 120 min de reação utilizando o sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém esta técnica apresentou uma redução desprezível de COT (Carbono Orgânico Total), além do elevado custo da irradiação UV.

Chun e Yizhong (1999) investigaram a fotodegradação do fenol, composto tóxico presente na vinhaça, sob lâmpada de mercúrio de alta pressão com uma jaqueta (de quartzo ou de vidro), dependendo da faixa de radiação UV utilizada e uma variedade de condições experimentais: UV ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ ) com oxigênio ou com  $\text{TiO}_2$  e oxigênio. A fotocatalise e fotólise direta do fenol mostraram diferentes caminhos de reação, sendo que a fotólise direta não conseguiu mineralizar o polímero orgânico formado. Sendo assim, a quantidade de  $\text{O}_2$  na atmosfera de reação sobre a destruição do fenol foi estudada e os resultados provaram que um catalisador adequado pode evitar a fotólise direta e aumentar a taxa de mineralização do fenol.

Segundo Santana e Fernandes-Machado (2008), a luz solar pode ser utilizada no tratamento de águas industriais residuais como a vinhaça (Figura 23), com resultados satisfatórios.



**Figura 23:** Esquema do foto-reator solar.

Fonte: SANTANA e FERNANDES-MACHADO (2008).

Os resultados da degradação da vinhaça sob radiação solar utilizando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  apresentaram remoção de carbono orgânico total (COT) de 45 e 55%, respectivamente enquanto que o  $\text{TiO}_2$  impregnado em esferas de vidro mostrou 53% de redução de COT. Os autores consideraram estes resultados excelentes, uma vez que a vinhaça é um efluente industrial recalcitrante, quando comparados com métodos tradicionais. Além disso, os autores enfatizaram que a fotocatalise heterogênea pode ser considerada eficaz no tratamento da vinhaça, bem como a possibilidade de aplicação da radiação solar ser vantajosa, porque reduz os custos do processo.

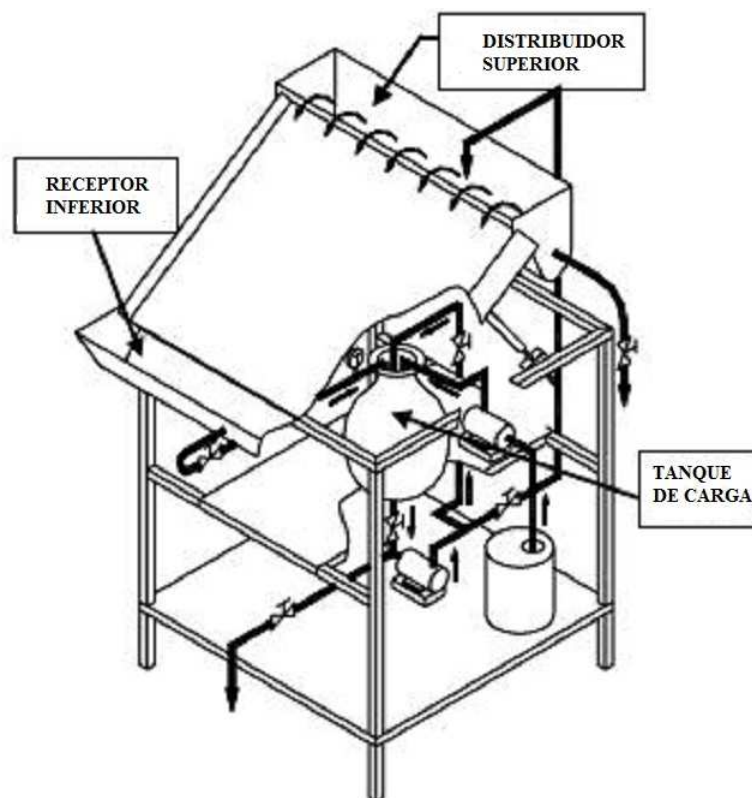
De acordo com estudos de Augugliaro *et al.* (2007), a fotocatalise heterogênea está sendo combinada com operações físicas ou químicas, que afetem a cinética química e/ou a eficiência global, a fim de melhorar o desempenho do fotoprocesso. Estas combinações podem aumentar a eficiência do processo e com isso diminuir o tempo de reação em relação às operações separadas e assim diminuindo também o custo em relação à fotocatalise aplicada isoladamente (geralmente em termos de energia luminosa). As reações foto-Fenton, ozonização ou processos eletroquímicos, quando combinados a fotocatalise afetam o mecanismo fotocatalítico, melhorando a eficiência do processo.

Zayas *et al.* (2007) estudaram a aplicabilidade dos processos combinados utilizando coagulação/floculação seguido de processo eletroquímico na purificação da vinhaça previamente tratada biologicamente. Neste trabalho a vinhaça previamente tratada (DQO reduzida de 93650 para 1350  $\text{mg L}^{-1}$ ) foi submetida à oxidação eletroquímica em ânodos

do tipo ADS ( $\text{Ti/RuO}_2 + \text{PbO}_x$ ) alcançando uma redução de DQO de 1350 para 39  $\text{mg L}^{-1}$ . Entretanto apesar da eficiência, o tratamento global envolveu a combinação de três processos, tornando-o dispendioso. Em um outro trabalho, Santos *et al.* (2003) estudaram a ozonização da vinhaça e conseguiram uma redução de cerca de 80% dos índices de fenóis em meio ácido, 10% de redução de DQO em meio ácido e 16% em meio básico em 2 horas de ozonização.

Shon *et al.* (2007) avaliaram os processos de floculação-fotocatálise e os efeitos de diferentes floclantes (sais de cloretos férricos e ferrosos) na remoção da concentração inicial de compostos orgânicos em águas residuais. Avaliaram-se os seguintes processos: a adsorção de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), a floculação, a floculação seguida por adsorção de  $\text{TiO}_2$ , a fotocatalise e a floculação seguida de fotocatalise. Foram removidos, respectivamente, 60, 72, 80, 85 e 92% de matéria orgânica dissolvida (DQO). O efeito da reação foto-Fenton na remoção de matéria orgânica é limitado quando comparado com o sistema floculação-fotocatálise. A remoção biológica com esse sistema mostrou resultados semelhantes para os diferentes floclantes e não houve nenhum efeito comparativo benéfico. Portanto, o processo de floculação seguida de fotocatalise, que removeu até 92% da matéria orgânica, foi mais promissor.

Gernjak *et al.* (2003) estudaram a degradação de águas contendo efluentes fenólicos naturalmente presentes em resíduos agro-industriais por meio da reação foto-Fenton sob luz artificial em experimentos de laboratório e sob luz solar em experimentos de plantas-piloto na Espanha (Figura 24). Todos os compostos foram completamente mineralizados. Nenhum intermediário foi produzido. A seletividade esperada para a reação foto-Fenton aplicada para compostos aromáticos foi comprovada pela comparação da redução do carbono orgânico total (COT) com a remoção de compostos fenólicos totais.



**Figura 24:** Esquema da planta-piloto conhecida por “Falling Film Reactor” (FFR).

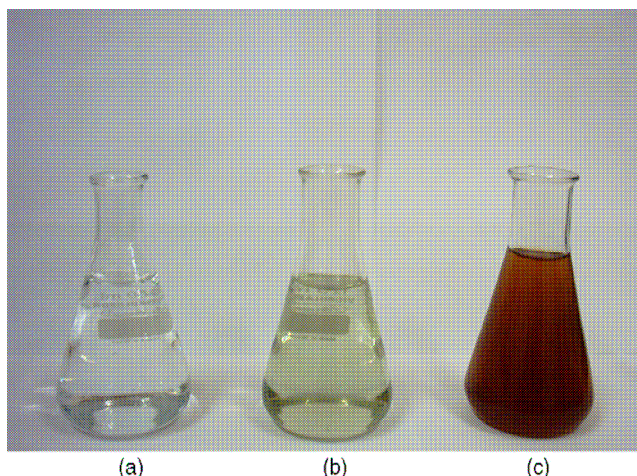
Fonte: GERNJAK *et al.* (2003).

Boroski *et al.* (2009) investigaram a associação dos processos de eletrocoagulação-floculação (CE) seguido de fotocatalise a fim de degradar efluentes provenientes de indústrias de papel e celulose. Para os experimentos de CE foram utilizados eletrodos de ferro. Com a aplicação de 30 min de EC/Fe<sup>0</sup>, 153 A m<sup>-2</sup> e pH 6,0, os valores de DQO, absorvância UV-Vis e turbidez tiveram uma queda intensa. Posteriormente, realizaram-se testes fotocatalíticos utilizando radiação UV (lâmpadas de mercúrio) e empregando-se TiO<sub>2</sub> nas condições operacionais ótimas encontradas: 0,25 g L<sup>-1</sup> de catalisador e pH 3,0. Com a adição de peróxido de hidrogênio (50 mmol L<sup>-1</sup>) o desempenho do processo fotocatalítico aumentou. Portanto, ao empregar o sistema UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, houve uma redução de DQO de 88% em comparação com os efluentes pré-tratados.

Rodrigues *et al.* (2008) também estudaram o tratamento combinado de efluente de pós-branqueamento de indústria de papel e celulose por meio do processo de coagulação-floculação aplicando-se 80 mg L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O como agente coagulante e 50 mg L<sup>-1</sup> de quitosana como auxiliar, em pH 6,0. A fase aquosa solúvel obtida foi submetida a um sistema UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando lâmpadas de mercúrio, nas condições otimizadas: pH 3,0 em 0,50 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os valores de DQO foram de 1303 mg L<sup>-1</sup> para a amostra *in natura* e após a aplicação das condições otimizadas de coagulação sem



quitosana e na presença de quitosana foram de 545 e 516 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A turbidez do efluente diminuiu, após coagulação, de 10 FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez) para 2,5 FTU sem quitosana e 1,1 FTU com quitosana. Além disso, foi observada uma redução da absorção de 90% no comprimento de onda de 500 nm e de 70-80% nas regiões correspondentes aos grupos alifáticos e aromáticos (254, 280 e 310 nm). O uso de quitosana para fins quantitativos não foi tão eficiente, no entanto, melhorou a sedimentação e a compactação. Os resultados de redução de DQO foram de 344, 326 e 246 mg L<sup>-1</sup> para as amostras fotolizadas por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> e UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. A redução na intensidade de absorção foi de aproximadamente 98% de cromóforos alifáticos e aromáticos, e 100% para os cromóforos que absorvem em 500 nm com o desaparecimento da cor (Figura 25).



**Figura 25:** Perfil visual do efluente após o tratamento combinado (a), após coagulação (b) e *in natura* (c).

Fonte: RODRIGUES *et al.* (2008).

Dos estudos de tratamento de vinhaça já realizados, alguns deles envolvem o processo ou etapa de coagulação, geralmente com coagulantes químicos ou naturais, outros visam à utilização de radiação UV e catalisadores, todos com um objetivo comum: reduzir o potencial poluidor da vinhaça. Por essa razão, o estudo para o tratamento da vinhaça por meio da combinação dos processos de coagulação/floculação seguido de fotocatalise vem complementar a busca incessante por meios de tratamentos mais eficazes, sem perder de vista o potencial fertilizante que este resíduo apresenta.

# CAPITULO 4

## MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta as metodologias de preparo dos catalisadores e as técnicas utilizadas em sua caracterização, assim como a descrição dos procedimentos reacionais e análises quanto à eficiência do tratamento de coagulação/floculação seguido do processo fotocatalítico. A parte experimental desse trabalho foi realizada nos Laboratórios de Gestão, Controle e Preservação Ambiental e também nos Laboratórios de Catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 4.1 Preparação dos Catalisadores

#### 4.1.1 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

Nos testes de fotodegradação foram utilizadas amostras de  $TiO_2$  de dois fabricantes diferentes, Degussa e Kronos.

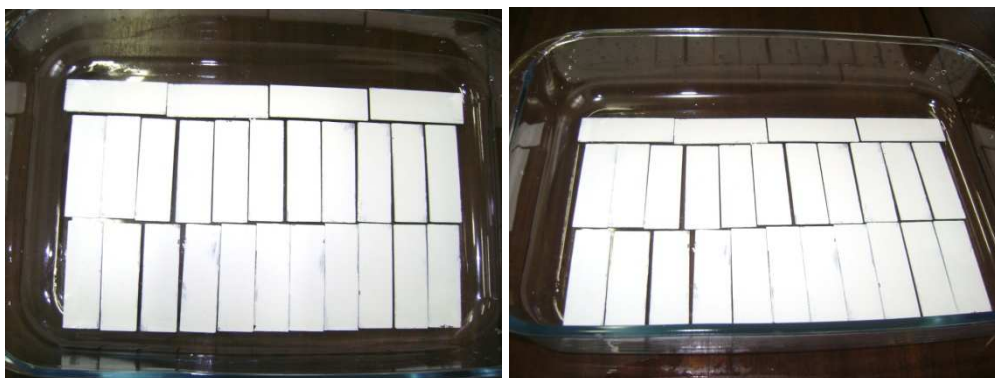
O dióxido de titânio comercial,  $TiO_2$  P25 do fabricante Degussa, foi submetido a um processo de pelletização, trituração e peneiramento, no qual a faixa de tamanho de partícula utilizada foi de 0,15 – 0,30 mm e em seguida foi realizada a caracterização. Este catalisador foi utilizado nos testes fotocatalíticos sem tratamento térmico.

O dióxido de titânio comercial da Kronos passou por um processo de pelletização, trituração e peneiramento, utilizando-se a faixa de tamanho de partícula de 0,15 – 0,30 mm e na sequência foi levado para calcinação por 4h a 1000°C. Após o tratamento térmico, os catalisadores foram caracterizados e, posteriormente, aplicados nos testes de degradação fotocatalítica. A opção pela calcinação do  $TiO_2$  Kronos a 1000°C ocorreu porque em estudos prévios notou-se que a 1000°C ocorre transformação da fase anatase em rutilo. Dessa forma teria-se catalisador  $TiO_2$  em três diferentes composições das fases anatase e rutilo.

#### 4.1.2 Dióxido de Titânio Impregnado em Lâminas de Vidro

Para o preparo do catalisador impregnado, escolheram-se lâminas de vidro utilizadas em microscopia ótica, por serem transparentes à radiação UV, com dimensão de 2,54 X 7,62 cm e em quantidade suficiente para forrar o fundo da bandeja utilizada como reator. Nesses testes utilizou-se  $\text{TiO}_2$  Kronos sem tratamento prévio. As lâminas de vidro foram submetidas a um processo de limpeza por ataque básico. As mesmas foram deixadas submersas por aproximadamente 24 h em solução  $\text{NaOH}$  5 mol/L, sendo então lavadas com água destilada e secas a 100 °C em estufa por 24 h.

O procedimento de impregnação consistiu em preparar uma dispersão de  $\text{TiO}_2$  Kronos sem tratamento prévio (100% anatase) em água destilada até a formação de uma pasta, a qual foi mantida durante 20 min sob ultrassom para completa homogeneização. Feito isso, com o auxílio de uma espátula, essa pasta foi espalhada sobre a superfície superior de cada lâmina de vidro de maneira uniforme, tomando-se o cuidado de não deixar catalisador nas laterais e na parte inferior das mesmas. Essas lâminas foram levadas à estufa por 24 h a 100 °C e calcinadas a 300°C por 4h. A quantidade do  $\text{TiO}_2$  fixado foi determinada pesando-se as lâminas antes e após a impregnação (Figura 26).



**Figura 26:** Lâminas de vidro impregnadas com  $\text{TiO}_2$  Kronos forrando a bandeja utilizada como reator.

#### 4.1.3 Óxido de Zinco (ZnO)

Utilizou-se para os testes de fotodegradação ZnO P.A, do fabricante Dinâmica. Este foi submetido a um processo de pelletização, trituração e peneiramento a uma faixa de tamanho de partícula de 0,15 – 0,30 mm. E então foi levado para calcinação por 4h a 400°C.

#### **4.1.4 Catalisador Mistura Mecânica ( $Fe_2O_3/TiO_2$ )**

O catalisador mistura mecânica foi preparado pela mistura física de  $Fe_2O_3$  (preparado por precipitação, como descrito abaixo) e  $TiO_2$  Kronos calcinado a  $1000^\circ C$ , na proporção de 1:9 (m/m). Após a mistura manual, o pó foi empastilhado, triturado, peneirado e classificado entre 0,15 mm e 0,30 mm. Por fim, o catalisador foi calcinado a  $500^\circ C/5$  h.

$Fe_2O_3$  foi sintetizado a partir da precipitação de solução de  $Fe(NO_3)_3$  (0,443 mol/L) por solução de NaOH (5 mol/L). O precipitado foi filtrado, seco a  $100^\circ C/24$  h e calcinado a  $500^\circ C/5$  h.

## **4.2 Caracterização dos Catalisadores**

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade catalítica, seletividade e estabilidade.

### **4.2.1 Análise Textural**

A análise textural foi realizada com o objetivo de se determinar área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros.

A determinação da área superficial específica das amostras foi realizada utilizando a adsorção física de moléculas de  $N_2$  a 77K, empregando-se o método B.E.T., enquanto que o volume de microporos foi avaliado empregando o método-t. A isoterma de adsorção foi determinada em equipamento QuantaChrome NOVA do Laboratório de Catálise do DEQ/UEM, por meio de isotermas de equilíbrio de adsorção física de  $N_2$ . As temperaturas de ativação das amostras foram:  $200^\circ C$  (temperatura determinada em estudos prévios como suficiente para eliminar espécies adsorvidas) para as amostras sem calcinar e para as amostras calcinadas a  $200^\circ C$ . A temperatura de  $300^\circ C$  foi utilizada para as demais amostras.

### ***4.2.2 Difração de Raios-X***

A análise de difração de raios-X foi realizada com o objetivo de identificar as espécies cristalinas presentes em todas as amostras, assim como determinar os seus planos cristalinos. Esses parâmetros foram determinados com o auxílio do banco de dados JCPDS e os difratogramas das amostras foram determinados utilizando Difratorômetro de Raios X Shimadzu D6000 modelo XRD e também Difratorômetro Bruker D8 Advance, ambos com fonte de Cu K $\alpha$ , 40 Kv e 30 mA do Complexo de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

### ***4.2.3 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP)***

Esta análise, Dessorção à Temperatura Programa da Amônia (DTP-NH<sub>3</sub>), em equipamento CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments, com espectrômetro PFEIFER Vacuum acoplado, do Laboratório de Catálise DEQ/UEM, foi realizada com o objetivo de identificar e quantificar a acidez dos catalisadores.

### ***4.2.4 Ponto de Carga Nula***

O ponto de carga nula pH<sub>(ZPC)</sub> de cada catalisador foi determinado em termos do pH da suspensão, sendo utilizados cerca de 1g de catalisador e 30mL de água deionizada, mantida sob agitação durante 24h. O pH dessa suspensão foi medido utilizando o pHmetro TECNAL PH Meter TEC-2, do Laboratório de Catálise do DEQ/UEM.

### ***4.2.5 Microscopia Óptica***

As lâminas de vidro cobertas com TiO<sub>2</sub> foram analisadas em microscópio óptico com o objetivo de verificar se o processo de impregnação originou lâminas com uma cobertura homogênea do óxido. Esta análise foi realizada em microscópio óptico OLYMPUS BX-41 acoplado a uma câmara de captação de imagem que gera as imagens por meio do programa Image-Pro Plus do Laboratório de Biotecnologia do DEQ/UEM. Esta análise foi realizada apenas com catalisadores impregnados.

### 4.3 Matérias-primas e Reagentes

Foram utilizadas amostras de vinhaça provenientes dos resíduos produzidos por usinas da região de Maringá, destacando-se: Usina Santa Terezinha Ltda – USAÇÚCAR – de Iguatemi e Usina Vale do Ivaí Ltda de São Miguel do Cambuí. As amostras foram coletadas nos períodos de safra entre os anos de 2008 e 2010, sendo que a primeira coleta foi realizada em novembro de 2008, denominada aqui de vinhaça 1, a segunda coleta realizada em julho de 2009, vinhaça 2, a terceira coleta em outubro de 2009, vinhaça 3, e a última coleta em Janeiro de 2010, denominada de vinhaça 4. As amostras, após as coletas, eram conservadas sob refrigeração até o seu uso.

O coagulante natural, tanino vegetal (Tanfloc<sup>®</sup>) do tipo SG na forma líquida, foi cedido pela empresa Tanac S/A (Figura 27).



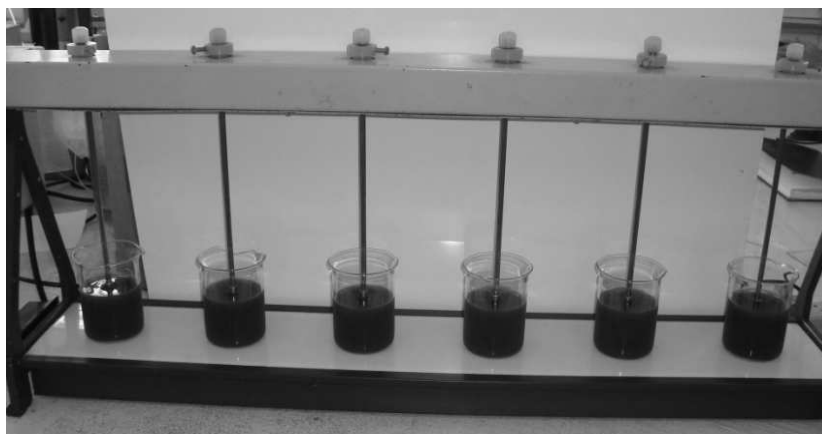
**Figura 27:** Coagulante Tanfloc SG.

### 4.4 Metodologia Experimental

#### 4.4.1 Experimentos de Coagulação/Floculação

Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em equipamento jar-test simples, Milan – Modelo JT 101/6 de seis provas, com regulador de rotação das hastas misturadoras, em temperatura ambiente, como mostra a Figura 28.

Nos testes, foram utilizados diferentes tipos de coagulantes: Tanfloc<sup>®</sup> SG e cloreto férrico hexa-hidratado. A partir da adição do coagulante, as amostras foram mantidas sob mistura rápida (100 rpm por 1 min.), seguida de mistura lenta (50 rpm por 30 min.).



**Figura 28:** Aparelho jar-test Milan – Modelo JT 101/6 de seis provas.

Após a coagulação/floculação as amostras permaneceram em repouso por um período de 24h e então foram analisadas. O sobrenadante foi analisado em termos de DQO, cor, turbidez e sólidos suspensos.

Como o agente coagulante tanino tem melhor ação em pH ácido (GIRARDI *et al.*, 2009; MORAES, 2009), assim como o cloreto férrico (Figura 8), os testes de coagulação/floculação foram conduzidos com o pH original da vinhaça, ou seja, entre 3,5 e 4,5.

#### 4.4.1.1 Coagulante: Tanino Vegetal

Nos experimentos de coagulação/floculação realizados no jar-test, utilizaram-se amostras de vinhaça de 1 a 4. Como o agente coagulante tanino obteve, em estudos anteriores, melhor eficiência na dosagem de 250 mL para cada litro de vinhaça (GIRARDI *et al.*, 2009), os testes de coagulação/floculação foram conduzidos nesta concentração, aplicando-se, para 600 mL de vinhaça, 150 mL de solução do coagulante tanino vegetal 10 % (v/v) obtido da diluição da suspensão comercial Tanfloc<sup>®</sup> SG.

#### Preparação da Solução Coagulante

Utilizou-se solução a 10% (v/v) de Tanfloc preparada a partir de Tanfloc<sup>®</sup> SG comercial, em água destilada, concentração considerada propícia segundo NAGASHIMA (2009). Durante a utilização, esta solução foi conservada em frasco escuro sob refrigeração. A Tabela 6 apresenta os dados, fornecidos pela empresa TANAC, deste material.

**Tabela 6:** Dados físico-químicos do coagulante Tanfloc<sup>®</sup> SG.

Estado Físico	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Sólidos Totais	Solvente
Líquido	1,14	1,3 – 2,3	30 a 34 %	Exclusivamente água

Fonte: Tanac S/A (2008).

#### 4.4.1.2 Coagulante: Cloreto Férrico

Neste experimento, utilizou-se o coagulante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O do fabricante Vetec e amostras da vinhaça 4. Foram testadas diferentes concentrações deste coagulante: 3,0; 6,0; 9,0; e 12,0 gramas para 1000 mL de vinhaça, baseado em Matos *et al.*, 2007. O coagulante foi adicionado diretamente nas amostras de vinhaça sem nenhuma diluição, evitando-se assim um aumento do volume de efluente a ser degradado. Após a clarificação, realizou-se uma análise de absorção atômica para determinar a quantidade de ferro presente no material clarificado.

#### **4.4.2 Avaliação da Eficiência da Clarificação**

Os parâmetros analisados para a clarificação das amostras de vinhaça foram: cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos. Verificou-se a remoção destes a partir das medidas na vinhaça original e no sobrenadante obtido no processo de coagulação/floculação.

A determinação de cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos foram feitos pelos métodos estabelecidos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995), sendo os resultados com unidades, PtCo-APHA, FTU, mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As análises foram realizadas no espectrofotômetro Hach DR/2010, com os seguintes comprimentos de onda: Cor em 455 nm, turbidez em 860 nm e DQO em 600 nm. O pH das amostras foi monitorado utilizando-se pHmetro digital Digimed.

#### **4.4.3 Degradação Fotocatalítica da Vinhaça**

Nos testes de fotodegradação da vinhaça foram avaliados cinco parâmetros:

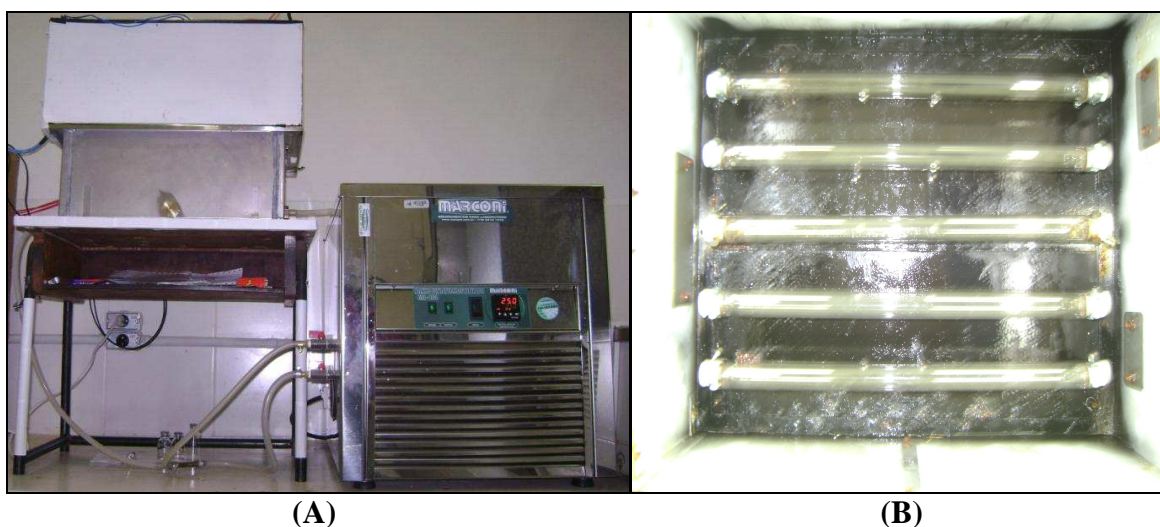
1. **Tempo de irradiação:** testes de 104 h com interrupção, testes de 104 h e 48 h ininterruptas;



2. **Potência de irradiação:** Lâmpadas germicidas: 15 W (1 lâmpada) e 75 W (5 lâmpadas);
3. **Concentração inicial da vinhaça:** “*in natura*”, pré-clarificada e diluída 1:2 com água deionizada;
4. **Presença e Tipo de catalisador:** TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, TiO<sub>2</sub> Kronos, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> em suspensão e TiO<sub>2</sub> Kronos impregnado;
5. **Influência do tratamento térmico sobre as propriedades textural, estrutural e morfológica:** TiO<sub>2</sub> P25 Degussa sem calcinar, TiO<sub>2</sub> Kronos sem calcinar e calcinado a 1000°C/4 h, ZnO sem calcinar e calcinado a 400°C/4 h e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calcinado a 500°C/5 h.

#### 4.4.3.1 Unidade Reacional

A unidade reacional utilizada para os testes com irradiação artificial, montada no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM, era composta por um reator batelada de bandeja de vidro (Tipo Marinex) com dimensões de 40 x 25 cm e capacidade para 5 L. A temperatura do meio reacional foi controlada por refrigeração com circulação de água utilizando um banho termostático, conforme Figura 29. A fonte luminosa consistia em 5 lâmpadas germicidas com potência de 15 W cada, sendo posicionadas a 20 cm da superfície da solução. O sistema permitia a utilização de todas as lâmpadas (75W) ou de apenas uma delas (15W)



**Figura 29:** Foto da unidade reacional (A) e das lâmpadas germicidas fixadas na parte interna do reator (B).

#### 4.4.3.2 Metodologia dos Testes de Degradação Fotocatalítica

Os testes de fotodegradação utilizaram quatro tipos de efluentes: vinhaça *in natura*, vinhaça pré-clarificada com a utilização de Tanfloc<sup>®</sup>, vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico e por fim, a vinhaça diluída na proporção 1:2. No primeiro dia de cada série de testes, alíquotas de 5 mL eram coletadas em intervalos de 2 h, e nos dias seguintes as coletas eram feitas em intervalos de 8 h. As amostras eram diluídas em 1:100 e analisadas quanto à redução da demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez, absorção em 270 nm e toxicidade.

##### *I. Otimização do Tempo de Irradiação*

Inicialmente foram realizados testes fotocatalíticos para a vinhaça 1 pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG, a fim de se avaliar o tempo de irradiação.

Para essa série de experimentos, utilizou-se 1 g de catalisador TiO<sub>2</sub> Kronos calcinado a 1000°C (TiO<sub>2</sub>-34), disperso sem agitação em reator de bandeja contendo 1 L de efluente, variando-se apenas o tempo de reação.

A irradiação foi realizada utilizando uma lâmpada emitindo radiação ultravioleta, com potência de 15 W, durante:

- a. 48 horas sem interrupção;
- b. 104 horas com interrupção (a lâmpada era desligada durante a noite);
- c. 104 horas sem interrupção (lâmpada ligada durante 5 dias diretos).

A temperatura do meio reacional foi mantida em torno de 25 °C por refrigeração e o pH das amostras monitorado usando pHmetro Digimed. Em intervalos de 8 h, alíquotas de 10 mL foram coletadas, em seguida diluídas (1:100) e analisadas quanto à redução da demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e absorção em 270 nm.

##### *II. Influência do Catalisador*

A eficiência dos catalisadores, na degradação fotocatalítica da vinhaça, foi avaliada utilizando-se 1 g disperso sem agitação em reator de bandeja contendo 1 L de efluente. Foram testados diferentes catalisadores, entre eles:

- o TiO<sub>2</sub> Kronos sem calcinar (TiO<sub>2</sub>-100) e este calcinado a 1000°C (TiO<sub>2</sub>-34);

- o TiO<sub>2</sub> P25 sem calcinar (TiO<sub>2</sub>-87);
- o ZnO sem calcinação e o mesmo calcinado a 400°C (ZnO-400);
- o TiO<sub>2</sub>-34 misturado com óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) e
- o TiO<sub>2</sub>-100 suportado em lâminas de vidro.

Experimentos na ausência de catalisador (Fotólise) também foram realizados, para verificar o grau de degradação fotoquímica da vinhaça.

### *III. Influência da Potência da Irradiação*

A irradiação foi realizada com lâmpada emitindo radiação ultravioleta com potência de 15 W e também 75 W (5 lâmpadas). A temperatura do meio reacional foi mantida em torno de 25 °C por refrigeração e o pH das amostras monitorado a cada coleta usando pHmetro Digimed.

### *IV. Influência da Potência e do Catalisador Suportado*

Avaliou-se a influência da potência da irradiação ultravioleta juntamente com o suporte. Para a realização dos testes utilizou-se a vinhaça 4 pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> e TiO<sub>2</sub>-100 impregnado em lâminas de vidro afim de melhorar a atividade deste com o auxílio do suporte. A reação de degradação ocorreu, com a utilização de 1 L de efluente, sendo irradiado por lâmpadas germicidas em diferentes potências, 15 W e 75 W.

#### ***4.4.4 Avaliação da Eficiência do Processo Fotocatalítico***

A eficiência do processo fotocatalítico foi avaliada por espectrofotometria UV-VIS, demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e toxicidade utilizando *Artemia salina*.

##### *4.4.4.1 Cor e Turbidez*

A cor das amostras foi determinada de acordo com o método padrão *Platinum-Cobalt*, o qual consiste na medida da absorvância da amostra em comparação com solução padrão de platina e cobalto. Para tanto, utilizou-se espectrofotômetro HACH modelo

DR/2010, no qual foi realizado a leitura das amostras diluídas em 1:100, sendo os resultados expressos em mg PtCo/L.

A turbidez foi determinada a partir de uma pré-agitação da amostra, sem diluição, para a dispersão e homogeneização dos materiais presentes. Foi utilizado espectrofotômetro HACH modelo DR/2010 com os resultados expressos em FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). A metodologia detalhada está descrita no Anexo 1.

#### 4.4.4.2 Sólidos Suspensos

O método utilizado determina a porção do resíduo da amostra por meio de pesagem da amostra seca e calcinada. Um volume de 20 mL de amostra foi filtrado em filtros de microfibras e depois seco por 12 h em estufa a 105-110°C e em seguida pesado. Após, o material foi calcinado em mufla a 550°C por 30 min. A metodologia utilizada está descrita no Anexo 2.

#### 4.4.4.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é o método que determina a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável presente em uma amostra. A determinação da DQO foi feita segundo a American Public Health Association (APHA, 1995), por meio de digestão e quantificação fotométrica a 600 nm.

Utilizou-se como digestor um reator HACH e, para leitura espectrofotométrica, um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, no qual era inserida uma curva padrão para os reagentes preparados no método. As determinações das concentrações de DQO nas amostras, diluídas em 1:100, foram realizadas em duplicata, utilizando o valor médio. Maiores detalhes da metodologia encontram-se no Anexo 3.

#### 4.4.4.4 Espectrofotometria UV-VIS

O objetivo dessa análise foi verificar a redução de cor característica da vinhaça após o tratamento fotocatalítico. As amostras foram diluídas em 1:100 e analisadas por varredura na faixa de comprimento de onda entre 210 e 270 nm, pois em uma varredura prévia de 190 a 800 nm, o material apresentou pico de máxima absorvância em 270 nm, ou

seja, comprimento de onda onde ocorre máximo de absorção dos compostos tóxicos presentes no efluente.

A redução de absorbância foi determinada pela diferença de absorbância entre a amostra inicial e a final após o tratamento, tomando-se como referência o comprimento de onda de 270 nm. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro HACH Lange CADAS-DR 5000 do Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do DEQ/UEM.

#### 4.4.4.5 Teste de Toxicidade: *Artemia salina*

Nos estudos de ecotoxicologia é comum a utilização de bioindicadores. A *Artemia salina* é um micro-crustáceo amplamente utilizado em bioensaios como bioindicador para avaliar a toxicidade de substâncias químicas relacionadas à poluição ambiental e aos efeitos de rejeitos gerados pelas indústrias (RODRIGUES *et al.*, 2004). Possui uma grande importância ecológica por ser a base da cadeia alimentar de muitos ecossistemas (DIAZ *et al.*, 2002). O micro-crustáceo é caracterizado por sua tolerância a variações de salinidade (5 a 250 g L<sup>-1</sup>), possuindo ciclo de vida pequeno e uma estrutura corpórea pequena (NUNES *et al.*, 2006), conforme apresentado na Figura 30.



Figura 30: *Artemia salina*.  
Fonte: SANTANA (2006).

Os ensaios de toxicidade com *Artemia salina* foram realizados seguindo-se a metodologia adotada por Rizzo *et al.* (2009) e Moreira (2002).

Essa análise foi realizada para verificar se o efluente após o tratamento fotocatalítico apresentava uma toxicidade inferior à apresentada pelo efluente inicial, evidenciando a eficiência do processo. Maiores detalhes sobre a metodologia encontram-se no Anexo 4.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos Catalisadores

O conhecimento das propriedades texturais, estruturais e morfológicas dos catalisadores é essencial para a compreensão da sua atividade, desta forma os resultados obtidos a partir dos métodos de caracterização estão apresentados a seguir.

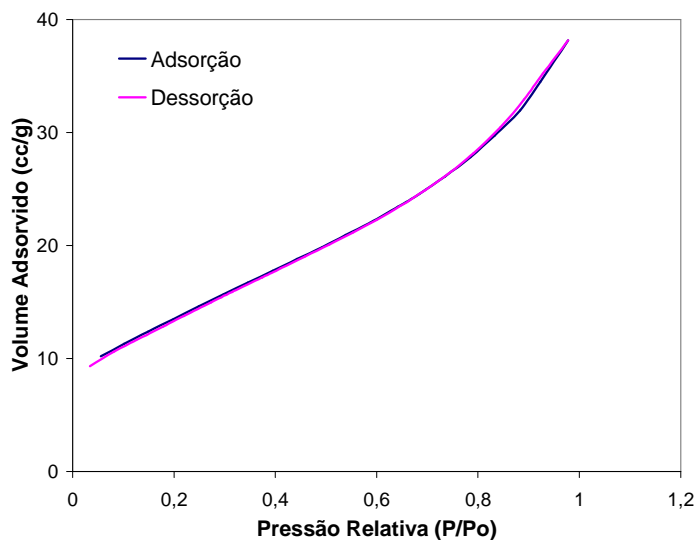
#### 5.1.1 Análise Textural

As propriedades texturais dos fotocatalisadores foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77K. Na Tabela 7, estão descritos os valores obtidos da análise textural dos catalisadores à base de TiO<sub>2</sub>, os quais apresentaram porosidade decorrente do processo de fabricação, que independe da composição das fases.

**Tabela 7:** Resultados da análise textural dos catalisadores TiO<sub>2</sub> Kronos e TiO<sub>2</sub> P25.

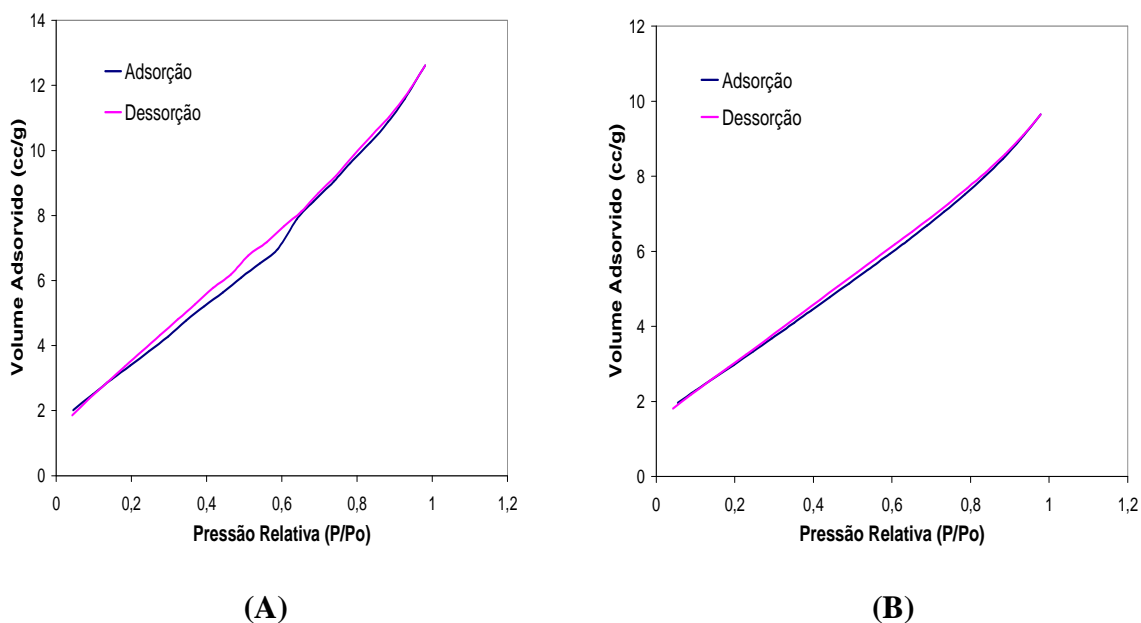
Propriedade	Catalisador		
	TiO <sub>2</sub> Kronos (sem calcinar)	TiO <sub>2</sub> Kronos (1000°C)	TiO <sub>2</sub> P25 (sem calcinar)
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	14,1	12,5	49,2
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	1,95.10 <sup>-2</sup>	1,49.10 <sup>-2</sup>	5,90.10 <sup>-2</sup>
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,0	0,0	7,76.10 <sup>-4</sup>
Diâmetro médio de poros (Å)	55,3	47,9	47,9

Para o catalisador TiO<sub>2</sub> P25 (Degussa) utilizado sem tratamento térmico, sua isoterma de adsorção-dessorção apresenta um perfil muito próximo ao da isoterma do tipo II, característico de material macroporoso ou não poroso, conforme apresenta a Figura 31, apesar de ter sido quantificado uma pequena microporosidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Saadoun *et al.* (1999) que relataram em seus trabalhos que o TiO<sub>2</sub> P25 sem tratamento térmico era um material não poroso.



**Figura 31:** Isoterma de adsorção-dessorção de  $N_2$  para o  $TiO_2$  P25 sem calcinar.

Para o catalisador  $TiO_2$  Kronos, não foram observadas variações consideráveis na análise textural quando este foi calcinado a diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e  $900^\circ C$ ). Na Figura 32, são apresentadas somente as isotermas de adsorção-dessorção da amostra sem calcinação e da amostra calcinada a  $1000^\circ C$ , que apresentaram maior diferença em relação aos valores obtidos.



**Figura 32:** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para  $TiO_2$  Kronos sem calcinar (A) e calcinado a  $1000^\circ C$  (B).

O catalisador Kronos sem tratamento térmico apresentou isoterma de adsorção-dessorção com formato que mais se assemelha à do tipo II, característico de material macroporoso ou não poroso, porém essa isoterma está aberta em  $P/P_0 \leq 0,6$ , ou seja, o volume dessorvido foi maior que o adsorvido sendo a curva de dessorção não coincidente com a de adsorção, como ocorre quando há histerese. No entanto não dá para garantir a presença de mesoporos, pois o formato da curva não é compatível com nenhuma forma específica.

TiO<sub>2</sub> Kronos com o tratamento térmico (calcinação a 1000°C/4 h) também apresentou isoterma semelhante à do tipo II. Aqui a histerese, se puder ser considerada como, é muito pequena. A calcinação do TiO<sub>2</sub> Kronos levou a uma pequena diminuição da área superficial e do diâmetro médio de poros evidenciando uma redução na porosidade do material, sem contudo alterar de forma significativa sua textura.

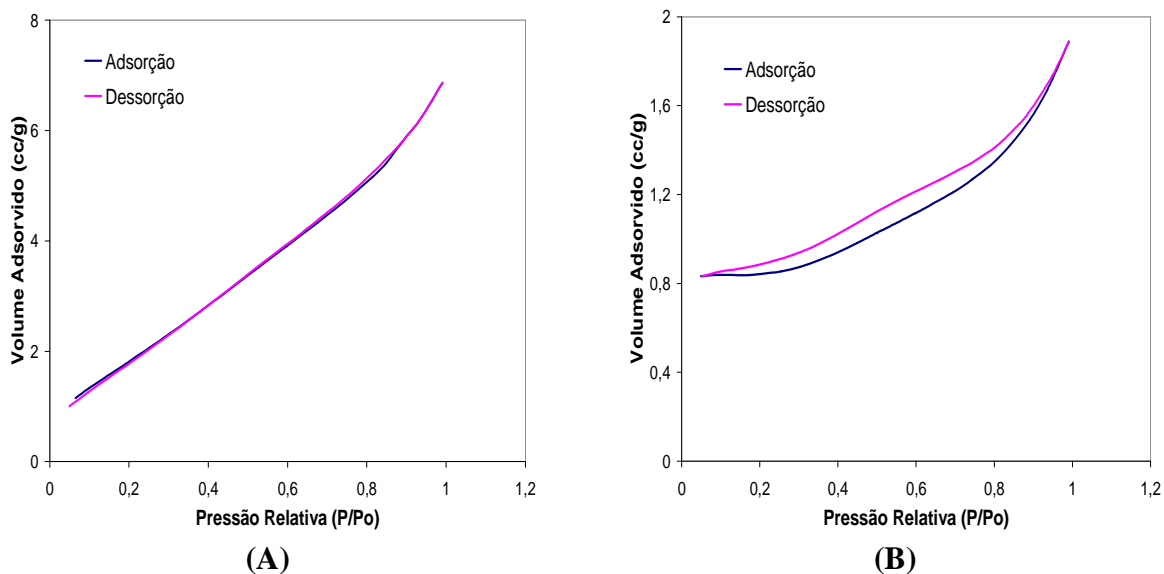
Estudos de Santana e Fernandes-Machado (2008) mostraram que catalisadores à base de TiO<sub>2</sub> apresentaram como características texturais baixa área superficial e pouca microporosidade, semelhante aos resultados encontrados neste trabalho.

Os resultados da análise textural do ZnO sem calcinar e ZnO calcinado a 400 °C estão apresentados na Tabela 8 e Figura 33. Nota-se que sem tratamento térmico ZnO que apresenta um perfil característico de material macroporoso, isoterma tipo II, ao passo que este calcinado a 400°C/4 h, mostrou um comportamento próximo a isoterma tipo IV, característica de mesoporosidade, conforme apresenta a Figura 33. Essa mesoporosidade pode ter sido criada nos espaços entre os cristais de ZnO, que foram aumentados pela calcinação, uma vez que ambos apresentam áreas superficiais específicas muito baixas.

**Tabela 8:** Resultados da análise textural para o catalisador ZnO.

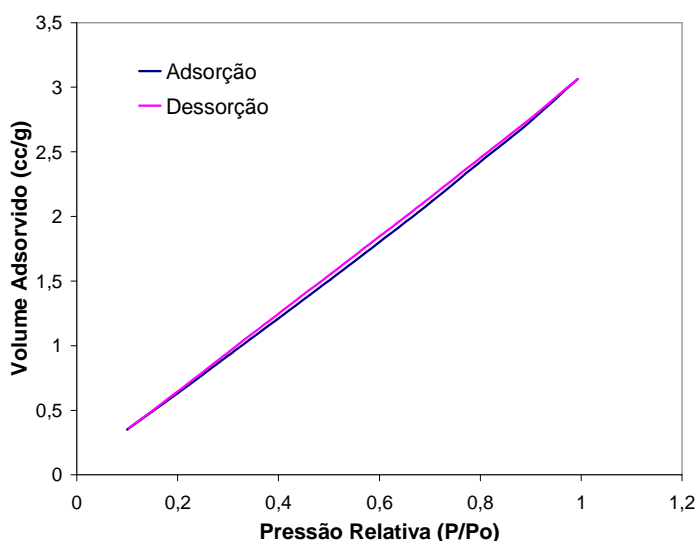
Propriedade	Catalisador	
	ZnO	ZnO 400°C
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	7,8	2,6
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	1,06.10 <sup>-2</sup>	0,29.10 <sup>-2</sup>
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,0	1,18.10 <sup>-3</sup>
Diâmetro médio de poros (Å)	54,6	45,1





**Figura 33:** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para ZnO sem calcinar (A) e calcinado a  $400^\circ C$  (B).

O catalisador  $Fe_2O_3/TiO_2$ , preparado por mistura mecânica, apresentou isoterma de adsorção-dessorção característica, de um material macroporoso, com ligeira mesoporosidade, evidenciada pela pequena histerese, como apresenta a Figura 34. Na Tabela 9 estão apresentados os valores encontrados na análise textural deste material, o qual foi utilizado calcinado a  $500^\circ C$  por 5 h.



**Figura 34:** Isotherma de adsorção-dessorção de  $N_2$  para  $Fe_2O_3/TiO_2$ .

**Tabela 9:** Resultados da análise textural para o catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Propriedade	Catalisador
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	4,1
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	4,70.10 <sup>-3</sup>
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,0
Diâmetro médio de poros (Å)	36,2

### 5.1.2 Difração de Raios-X

Foram obtidos difratogramas de raios-X para os catalisadores TiO<sub>2</sub> P25 (sem calcinar) e Kronos (sem calcinar e calcinado a 1000°C/ 4h). Os picos observados, para esses catalisadores, foram comparados com o auxílio do banco de dados padrões publicados pela JCPDS (1995), sendo possível identificar as fases cristalinas anatase e rutilo presentes nas amostras. A quantificação relativa das fases foi feita segundo a seguinte equação:

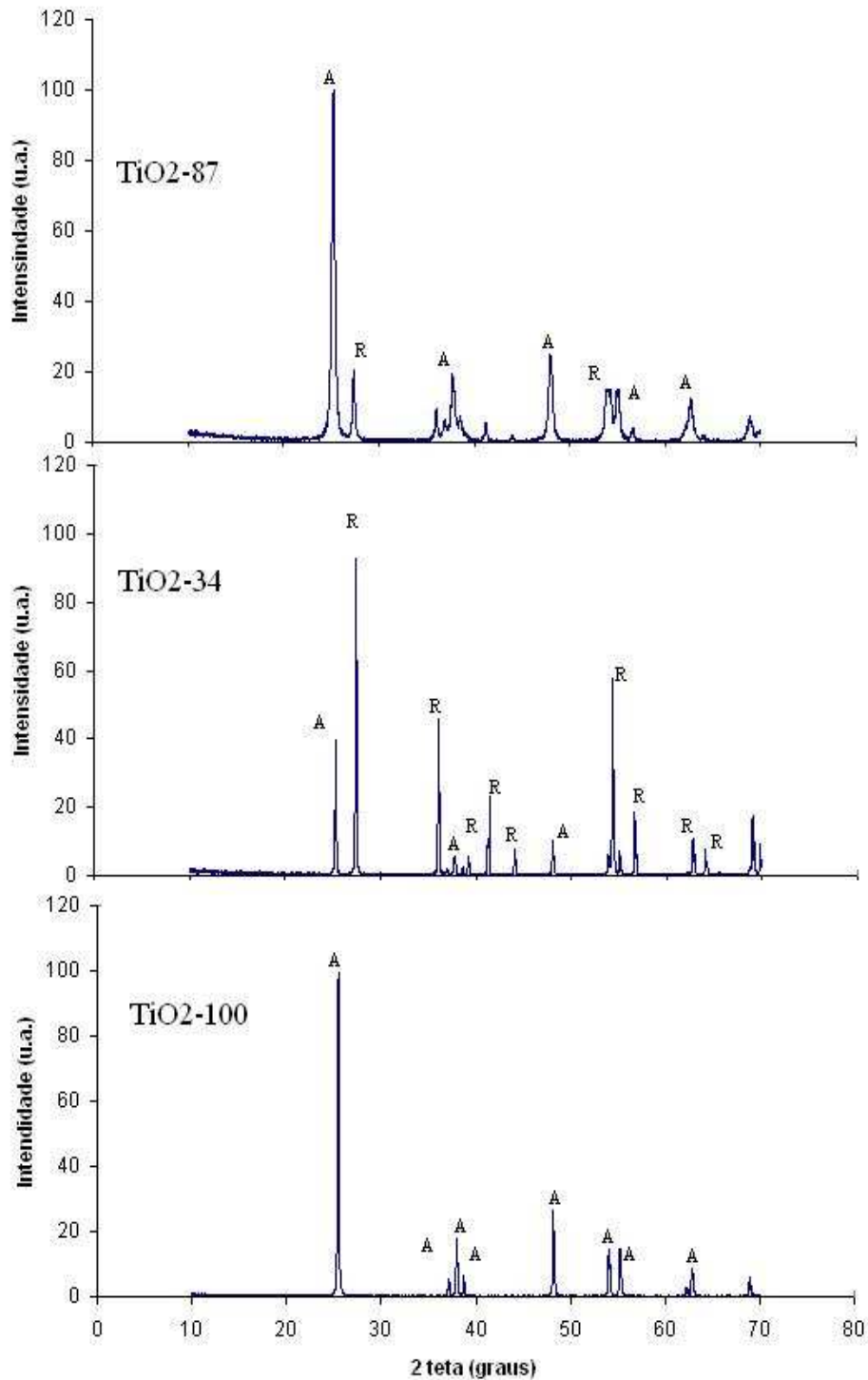
$$X_R = \frac{I_R / I_A * K}{1 + I_R / I_A * K} \quad (5.1)$$

sendo  $I_R$  e  $I_A$  as alturas dos picos de difração da fase rutilo e da fase anatase, respectivamente, e  $K = 0,79$  (YANG *et al.*, 2002).

Por meio da análise dos difratogramas apresentados na Figura 35 para o catalisador TiO<sub>2</sub> P25 sem tratamento térmico, pode-se verificar que este é composto por 86,6 % anatase e 13,4 % rutilo (TiO<sub>2</sub>-87), enquanto que o TiO<sub>2</sub> Kronos sem tratamento térmico é composto por 100 % anatase (TiO<sub>2</sub>-100). Quando este foi calcinado a diferentes temperaturas não houve variação em sua composição, somente na temperatura de 1000°C são observadas as fases anatase e rutilo nas seguintes composições: 33,5 % anatase e 66,5 % rutilo (TiO<sub>2</sub>-34).

Os picos de difração identificados são apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12, nas quais encontram-se os valores de  $2\theta$ , da distância interplanar ( $d$ ), da intensidade relativa

( $I/I_0$ ), dos índices de Miller (da família de planos hkl) e as atribuições dos principais picos obtidos com a difração de raios-X.



**Figura 35:** Difratogramas dos catalisadores TiO<sub>2</sub> P25 (TiO<sub>2</sub>-87), TiO<sub>2</sub> Kronos sem calcinação (TiO<sub>2</sub>-100) e TiO<sub>2</sub> Kronos calcinado a 1000°C (TiO<sub>2</sub>-34). (A) anatase e (R) rutilo.

**Tabela 10:** Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO<sub>2</sub>-87.

Picos	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	I/I <sub>0</sub> (u.a.)	Atribuição	(h k l)
1	25,26	3,52	100	Anatase	101
2	27,42	3,25	19,62	Rutilo	110
3	37,86	2,37	16,94	Anatase	004
4	48,10	1,89	22,81	Anatase	200
5	54,30	1,69	15,38	Rutilo	211
6	55,16	1,66	12,48	Anatase	211
7	62,72	1,48	12,63	Anatase	204

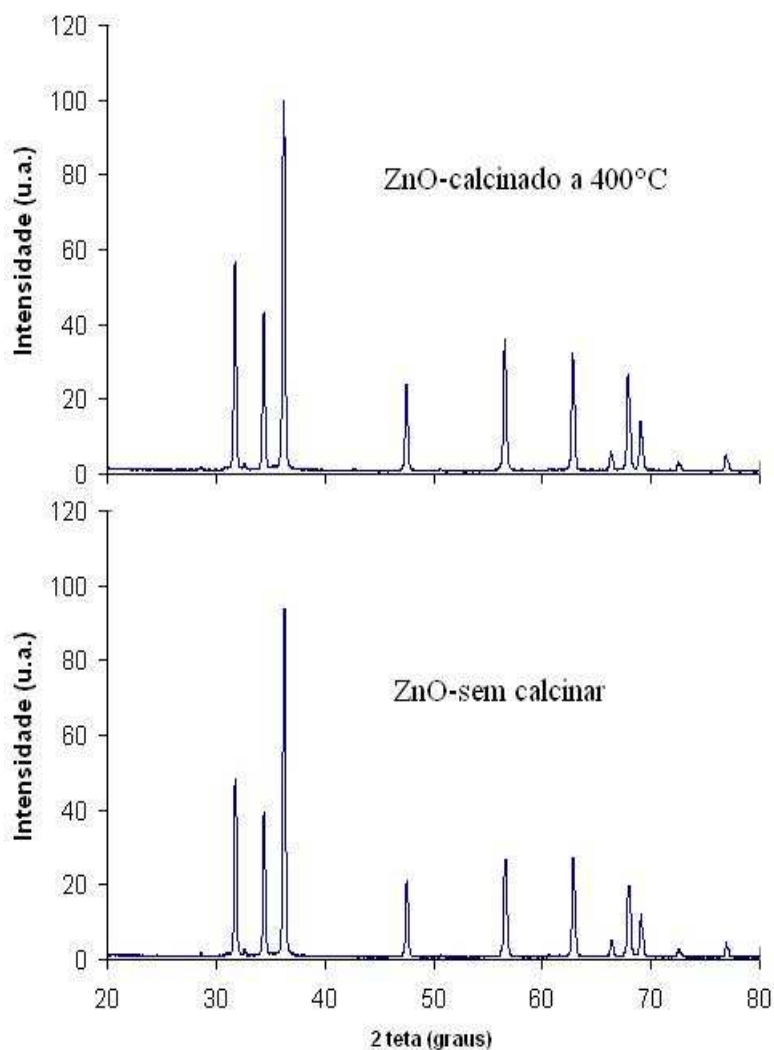
**Tabela 11:** Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO<sub>2</sub>-100.

Picos	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	I/I <sub>0</sub> (u.a.)	Atribuição	(h k l)
1	25,50	3,49	100	Anatase	101
2	37,14	2,42	5,25	Anatase	103
3	37,96	2,37	20,03	Anatase	004
4	38,72	3,32	6,38	Anatase	112
5	48,20	1,89	26,92	Anatase	200
6	54,06	1,69	15,12	Anatase	105
7	55,24	1,66	15,41	Anatase	211

**Tabela 12:** Dados da difração de raios-X para o catalisador TiO<sub>2</sub>-34.

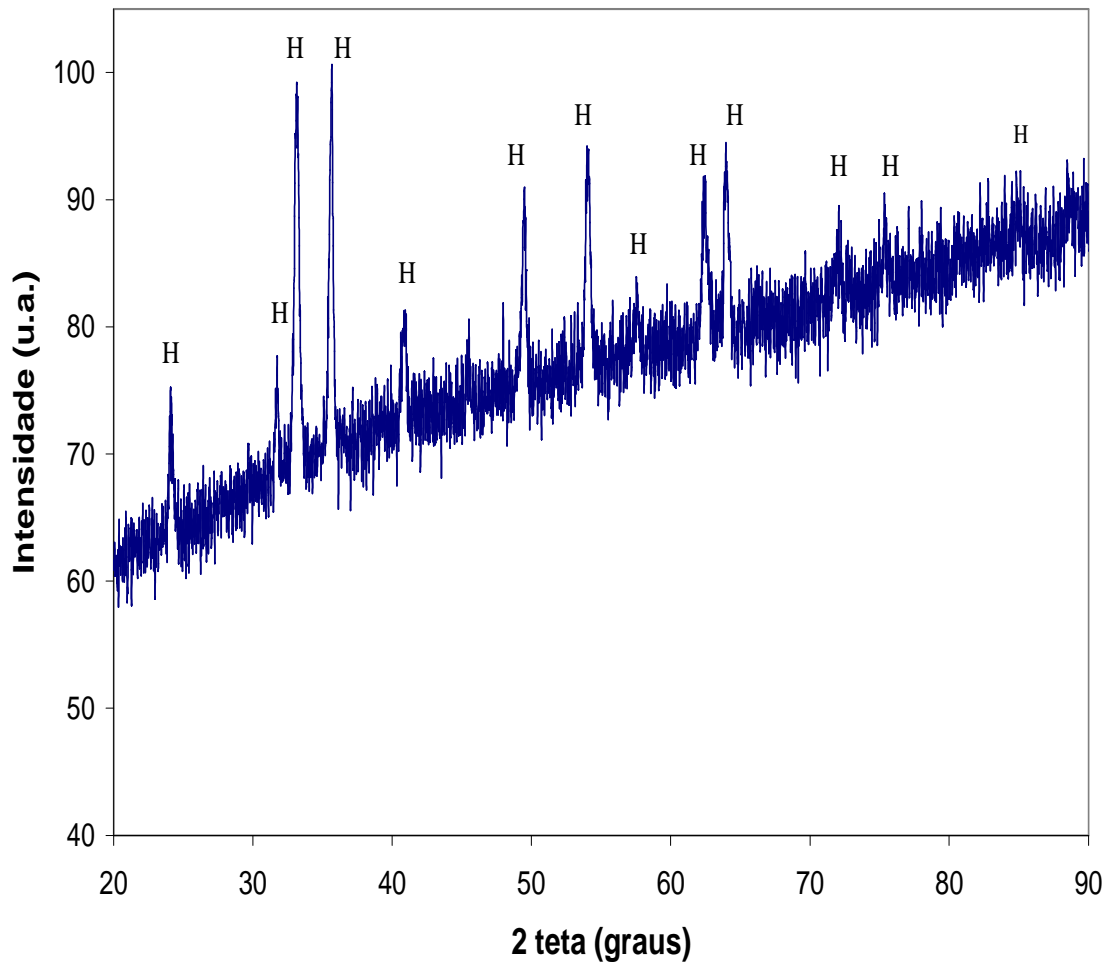
Picos	2 $\theta$ (graus)	d (Å)	I/I <sub>0</sub> (u.a.)	Atribuição	(h k l)
1	25,34	3,51	39,83	Anatase	101
2	27,46	3,25	100	Rutilo	110
3	36,10	2,48	46,06	Rutilo	101
4	37,82	2,38	6,95	Anatase	004
5	39,22	2,29	6,54	Rutilo	200
6	41,26	2,19	22,61	Rutilo	111
7	44,08	2,05	7,47	Rutilo	210
8	48,06	1,89	10,17	Anatase	200
9	54,34	1,69	57,88	Rutilo	211
10	56,64	1,62	18,57	Rutilo	220
11	62,74	1,48	10,58	Rutilo	002
12	64,08	1,45	7,16	Rutilo	310

O catalisador ZnO mostrou-se cristalino, mesmo sem tratamento térmico. Após a calcinação esta cristalinidade aumentou, como evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos conforme apresentado na Figura 36. Verificou-se também que não houve transição de fase com a calcinação, apenas um aumento no tamanho médio do cristalito.



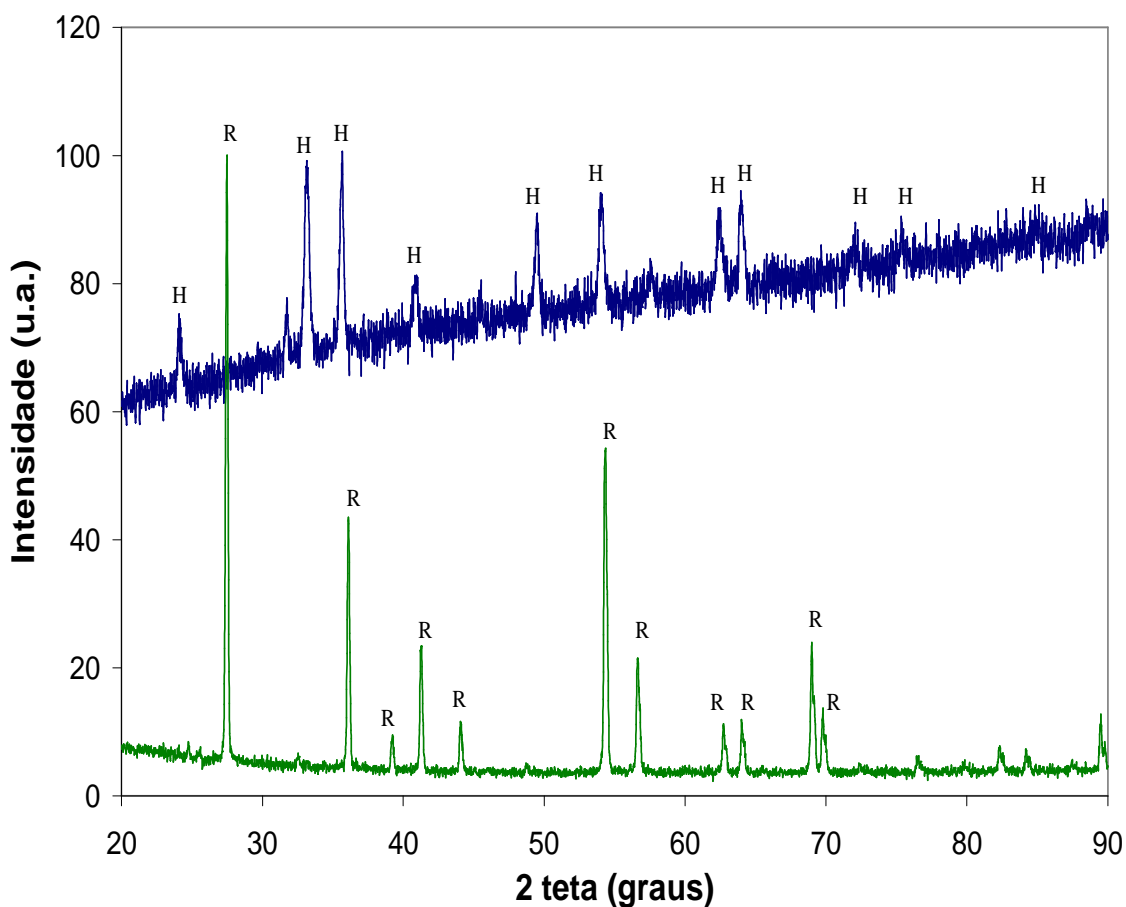
**Figura 36:** Difratogramas dos catalisadores ZnO.

A análise de difração de raios-X mostrou que o óxido de ferro preparado por precipitação apresentou-se na forma de hematita, quando os seus picos foram comparados com os picos de hematita padrão, evidenciando que não houve formação de nenhum outro composto durante o preparo do catalisador. O sinal de baixa intensidade evidenciou um material pouco cristalino. O difratograma encontra-se na Figura 37.



**Figura 37:** Difratograma do óxido ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sintetizado, sendo (H) hematita padrão.

Após caracterização do óxido de ferro sintetizado, 10% deste foi misturado ao  $\text{TiO}_2$  Kronos ( $1000^\circ\text{C}$ ). A Figura 38 apresenta o difratograma do catalisador mistura mecânica, a partir do qual é possível verificar a forte presença da fase rutilo (maior intensidade) e a presença do óxido de ferro (menor intensidade).



**Figura 38:** Difratogramas dos catalisadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (-) sendo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado (-), hematita padrão (H) e rutilo padrão (R).

### 5.1.3 Determinação da Acidez (DTP)

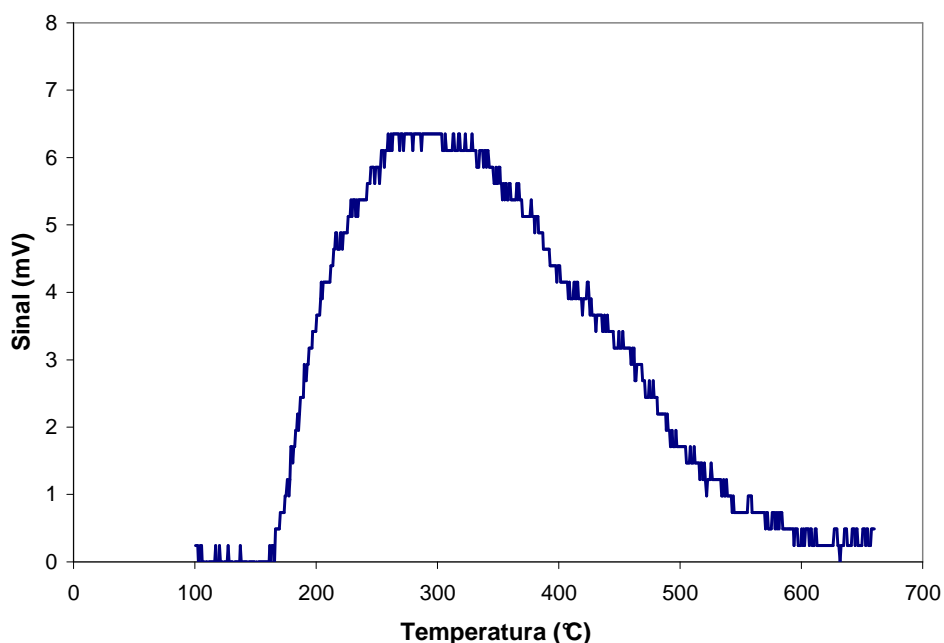
Por meio do método térmico de dessorção à temperatura programada, foi possível encontrar, somente para o  $\text{TiO}_2$ -87, quimissorção de amônia. Esse catalisador apresentou no entanto pequena acidez. O pico de dessorção tem seu máximo em torno de  $300^\circ\text{C}$ .

A força ácida está relacionada com a temperatura máxima de dessorção, dessa forma,  $\text{TiO}_2$ -87 é um óxido com acidez moderada.

Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 13 e o pico de dessorção pode ser visualizado na Figura 39.

**Tabela 13:** Resultados da análise DTP de NH<sub>3</sub> para TiO<sub>2</sub>-87.

Temperatura do pico (°C)	Catalisador	Massa (g)	Volume amônia (mL)	mmol NH <sub>3</sub>	mmol NH <sub>3</sub> /g <sub>cat</sub>
290	TiO <sub>2</sub> -87	0,198	1,223	0,0509	0,257

**Figura 39:** Pico de desorção de NH<sub>3</sub> para o catalisador TiO<sub>2</sub>-87.

Para os demais catalisadores, não foi possível encontrar picos de desorção de NH<sub>3</sub>, evidenciando que os mesmos não apresentam sítios ácidos, não sendo capazes de adsorver bases em sua superfície.

#### 5.1.4 Ponto de Carga Nula

O pH do efluente influencia na carga da superfície do catalisador e, conseqüentemente, na adsorção dos poluentes e no número de agregados formados (SINGH *et al.*, 2006), afetando fortemente o processo de fotocatalise. A adsorção da matéria orgânica junto ao sítio fotocatalítico é condição necessária para haver o processo de catálise fotooxidativa, entretanto esta adsorção não pode ser muito forte e extensa como a que ocorre quando se tem excesso de matéria orgânica presente, sob o risco de bloqueio



da luz com diminuição da eficiência. Adicionalmente é necessário que no catalisador parte dos sítios reativos foto-excitados interajam com a água ou com íons hidróxidos, levando à formação do radical hidroxila (principal agente oxidante que ataca a matéria orgânica).

A Tabela 14 apresenta os resultados do ponto de carga nula encontrados para os catalisadores utilizados nos testes de fotodegradação, os quais, mostram-se coerentes com a acidez, determinada por DTP de  $\text{NH}_3$ .

**Tabela 14:** Resultados do ponto de carga nula dos catalisadores.

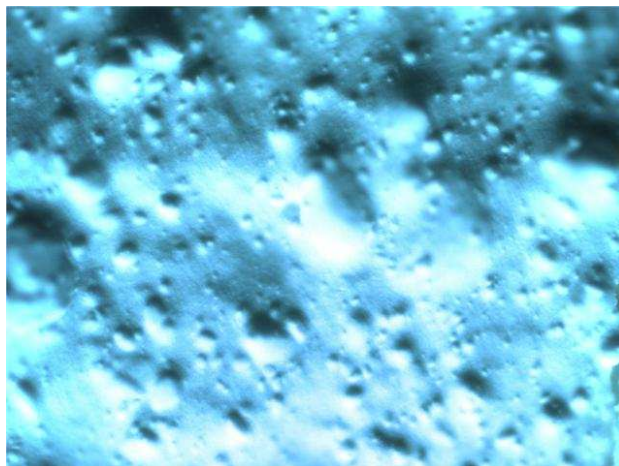
Catalisador	pH (ZPC)
$\text{TiO}_2$ -87	5,20
$\text{TiO}_2$ -34	6,89
ZnO-400	7,39
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	8,30

A vinhaça apresenta um pH em torno de 4,7, que está abaixo do pH (ZPC) indicando que a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente.

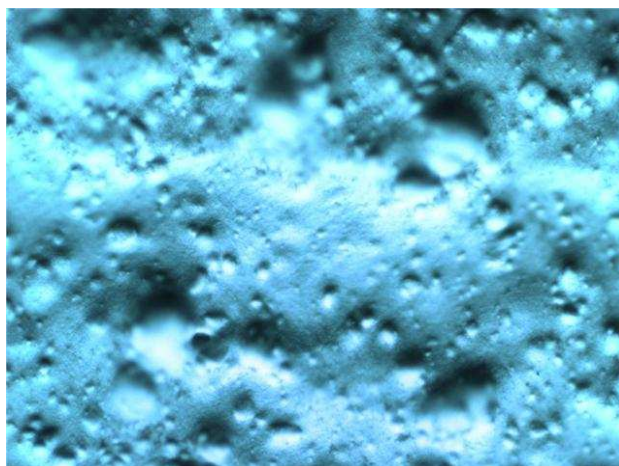
Assim em meios de pH mais baixos que o pH (ZPC), a superfície positivamente carregada promove uma adsorção mais eficiente entre titânio e íons hidróxidos ou outros íons e moléculas com cargas residuais (CHU e WONG, 2004).

### **5.1.5 Microscopia Óptica**

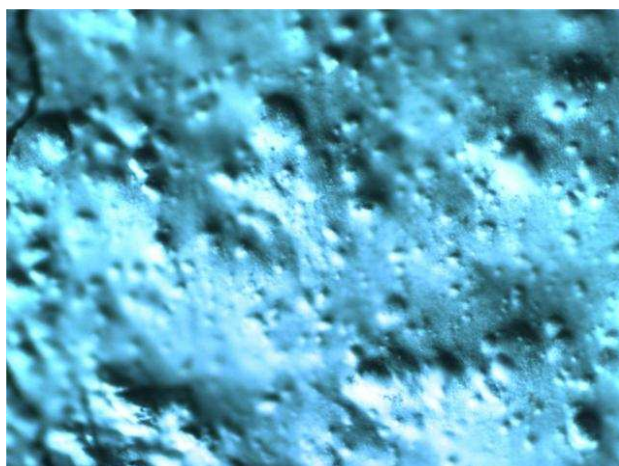
Esta análise foi realizada apenas para o catalisador impregnado em lâminas de vidro, antes e após os testes de fotodegradação, com o objetivo de verificar se o processo de impregnação originou lâminas com uma cobertura homogênea do óxido. As figuras mostram uma superfície regular, sem grumos, indicando uma boa preparação das lâminas cobertas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 40, 41 e 42. Pode-se notar que não houve modificação no material impregnado após o teste catalítico, garantindo boa aderência do fotocatalisador na partícula.



**Figura 40:** Lâmina inicial impregnada com TiO<sub>2</sub>-100, ampliada 100x.



**Figura 41:** Lâmina impregnada com TiO<sub>2</sub>-100 após teste fotocatalítico (15W), ampliada 200x.



**Figura 42:** Lâmina impregnada com TiO<sub>2</sub>-100 após teste fotocatalítico (75W), ampliada 200x.

## 5.2 Caracterização da Vinhaça

A Tabela 15 apresenta a caracterização das amostras de vinhaça coletadas nas usinas entre novembro/2008 e janeiro/2010. Verificou-se que estas apresentaram cor, turbidez e DQO distintas.

**Tabela 15:** Caracterização das amostras coletadas na usina.

Coletas	Nomenclatura	pH	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Cor (PtCo)	Turbidez (FTU)
Novembro/2008	1	4,78	55000	41000	4833
Julho/2009	2	4,74	51540	24600	3095
Outubro/ 2009	3	4,65	58390	32600	3825
Janeiro/2010	4	4,70	35150	31600	5800

De acordo com os dados apresentados na Tabela 15, nota-se variação nas características das amostras coletadas em épocas diferentes, em função de carregamentos de cana-de-açúcar de diferentes locais de cultivo. As variações podem também ser provenientes das diferentes matérias-primas (melaço, caldo ou mistura) utilizadas na produção do álcool. Observa-se que os valores de DQO e pH, medidos neste trabalho estão próximos dos valores encontrados por Elia Neto e Nakahodo (1995) (Tabela 1).

Na Tabela 16 estão apresentados alguns valores medidos das características físico-químicas da vinhaça coletada em julho de 2009 (Vinhaça 2).

**Tabela 16:** Características físico-químicas da vinhaça coletada em julho de 2009.

Descrição	Vinhaça 2
pH	4,74
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	51 540
Cor (PtCo APHA)	24600
Turbidez (FTU)	3095
Sólidos totais (ST) (mg/L)	12 500
Cálcio (mg/L)	1 000
Cobre (mg/L)	2,70
Ferro (mg/L)	172
Fósforo (mg P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /L)	130
Magnésio (mg/L)	400
Manganês (mg/L)	12,00
Nitrogênio (mg/L)	420
Potássio (mg/L)	3 000
Zinco (mg/L)	3,00

Esta tabela demonstra o elevado teor de potássio existente na vinhaça, o qual é um dos principais nutrientes associados à salinização do solo.

### 5.3 Coagulação/Floculação

A seguir estão apresentados os resultados dos experimentos de coagulação realizados empregando-se dois coagulantes neste trabalho.

#### 5.3.1 Coagulante: *Tanino Vegetal*

O pré-tratamento de coagulação/floculação foi realizado, utilizando solução 10 % do coagulante natural tanino vegetal (Tanfloc<sup>®</sup> do tipo SG), na proporção de 250 mL para cada litro de vinhaça, pois nessa dosagem, segundo Girardi *et al.* 2009, verificou-se a maior eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez. Nessas mesmas condições foram obtidos os resultados de redução percentual apresentados na Tabela 17.

Apesar da diferença em valores absolutos o pré-tratamento levou a reduções percentuais semelhantes. Esses resultados indicam que os compostos responsáveis pela cor e turbidez são principalmente compostos inorgânicos e orgânicos e também leveduras que acabaram sendo floculados e aderidos ao lodo.

**Tabela 17:** Resultados de redução após pré-tratamento por coagulação/floculação com Tanfloc SG 10 %.\*

<b>Amostra</b>	<b>Cor (455 nm)</b>	<b>Turbidez (860 nm)</b>	<b>DQO (600 nm)</b>
Vinhaça 1 <i>in natura</i>	85%	97%	45%
Vinhaça 2 <i>in natura</i>	84%	90%	40%
Vinhaça 3 <i>in natura</i>	87%	93%	41%
Vinhaça 4 <i>in natura</i>	80%	90%	45%

\*Esses resultados são relativos aos valores da Tabela 15.

Neste trabalho, como também encontrado por Girardi *et al.* (2009); Nagashima (2009); Moraes *et al.* (2007) e Matos (2005), o tanino mostrou-se eficaz na redução da DQO, da turbidez e da cor do efluente.

As características físico-químicas da vinhaça pré-clarificada com tanino vegetal no processo de coagulação/floculação encontram-se na Tabela 18.

**Tabela 18:** Valores médios das características físico-químicas da vinhaça 2, antes e após o pré-tratamento por coagulação/floculação com tanino vegetal.

Descrição	<i>in natura</i>	Clarificada
pH	4,74	4,70
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	51 540	31 060
Cor (PtCo APHA)	24 600	3 900
Turbidez (FTU)	3095	316
Sólidos totais (ST) (mg/L)	12 500	968
Cálcio (mg/L)	1 000	475
Cobre (mg/L)	2,70	0,10
Ferro (mg/L)	172	6,80
Fósforo (mg P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /L)	130	56,00
Magnésio (mg/L)	400	210
Manganês (mg/L)	12,00	8,00
Nitrogênio (mg/L)	420	120
Potássio (mg/L)	3 000	2 000
Zinco (mg/L)	3,00	0,80

A geração de lodo no pré-tratamento de coagulação/floculação empregando o coagulante natural Tanfloc<sup>®</sup> SG, utilizando 1 000 mL de vinhaça, foi de aproximadamente 300 mL. Assim como nos resultados obtidos por Cruz *et al.* (2006) com a aplicação do tanino no tratamento do efluente de lavanderia industrial, no presente trabalho, a aplicação do tanino também removeu sólidos suspensos e uma carga orgânica considerável.

### 5.3.2 Coagulante: Cloreto Férrico

A eficiência da coagulação/floculação empregando-se cloreto férrico hexahidratado foi estudada para a vinhaça 4, em diferentes concentrações. Na Tabela 19 estão apresentados os resultados utilizando diferentes concentrações do coagulante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

**Tabela 19:** Resultados de redução após pré-tratamento da vinhaça 4 por coagulação/floculação com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Concentração ( $\text{g L}^{-1}$ )	Cor (455 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
3,0	62%	76%	37%
6,0	51%	76%	20%
9,0	23%	78%	14%
12,0	10%	78%	19%

Verifica-se que, utilizando uma concentração de apenas  $3 \text{ g L}^{-1}$  obtém-se uma boa redução dos parâmetros analisados quando comparados com concentrações superiores, ou seja, cerca de 60 % da cor, 76 % da turbidez e cerca de 40 % da DQO foram reduzidos, valor este semelhante ao encontrado para o pré-tratamento com tanino. Para as concentrações mais altas, nota-se que as amostras passam a adquirir uma tonalidade mais escura decorrente da cor do sal de ferro adicionado que passa a interferir nos resultados, pois nos testes utilizados a quantificação final ocorre por uma leitura de cor. Isso pode explicar a redução dos parâmetros medidos, no entanto com a concentração de  $3 \text{ g L}^{-1}$  já se alcança valores comparáveis com os obtidos nos experimentos com o coagulante Tanfloc<sup>®</sup>.

Matos *et al.* (2007) também encontraram maior eficiência utilizando a mesma concentração,  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , no tratamento de água do processamento do fruto do cafeeiro. Esse resultado mostra que um excesso de ferro dificulta a floculação dos compostos em suspensão. Fato este confirmado neste trabalho, pois quando utilizou-se  $12 \text{ g L}^{-1}$  verificou-se a má formação dos flocos e percebeu-se que nesta concentração os flocos não estavam totalmente sedimentados.

Pela análise de absorção atômica (Tabela 20), foi possível quantificar a presença de ferro nas amostras de vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico utilizado em diferentes concentrações. Nota-se um grande aumento no teor de ferro, o que explica a interferência deste metal nos testes de caracterização da vinhaça pré-clarificada. Esses resultados justificam os baixos valores encontrados para a redução de cor na Tabela 19.

**Tabela 20:** Concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  nas amostras pré-clarificadas com diferentes concentrações do coagulante cloreto férrico.

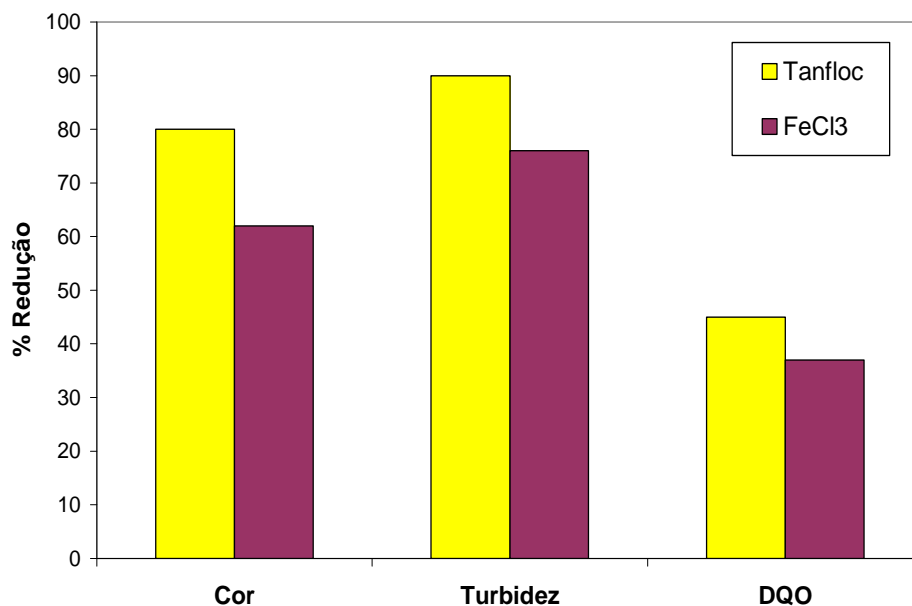
Amostra/Concentração	Concentração de $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<i>in natura</i>	112
Clarificada/ $3,0 \text{ g L}^{-1}$	730
Clarificada/ $6,0 \text{ g L}^{-1}$	1 550
Clarificada/ $9,0 \text{ g L}^{-1}$	3 080
Clarificada/ $12,0 \text{ g L}^{-1}$	6 060

### 5.3.3 Comparação dos Coagulantes

Na coagulação com Tanfloc<sup>®</sup> foram adicionados 150 mL de solução coagulante em 600 mL de vinhaça, gerando 200 mL de lodo e um volume final de solução pré-clarificada de 550 mL, uma redução de 8,3 % do volume original da vinhaça. Já na coagulação com cloreto férrico, o mesmo foi acrescentado em pó, sem aumento efetivo de volume, neste caso houve uma redução de 25% (foram gerados 250 mL de lodo por 1000 mL de vinhaça).

A Figura 43 compara a eficiência dos diferentes tipos de coagulantes utilizados, em termos de porcentagens de redução de cor, turbidez e DQO. Nota-se uma pequena diferença entre os dois coagulantes.





**Figura 43:** Eficiência dos coagulantes após testes de coagulação/floculação utilizando a vinhaça 4.

Na literatura (RODRIGUES *et al.*, 2008) há relatos de que o cloreto férrico foi eficiente na degradação de efluentes de indústrias de papel e celulose. Moraes (2009) verificou que o coagulante à base de tanino vegetal apresentou alta eficiência de remoção com a finalidade de obtenção de água potável.

## 5.4 Degradação Fotocatalítica da Vinhaça

### 5.4.1 Otimização do Tempo de Irradiação

Para a escolha da duração dos experimentos, foram realizados testes fotocatalíticos com a vinhaça 1 pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG, utilizando-se 1 g de catalisador TiO<sub>2</sub> Kronos calcinado a 1000°C e 1 L de efluente. Avaliaram-se os resultados quanto à redução da DQO, absorvância (em 270 nm), e turbidez.

#### 5.4.1.1 Irradiação por 48 horas sem Interrupção

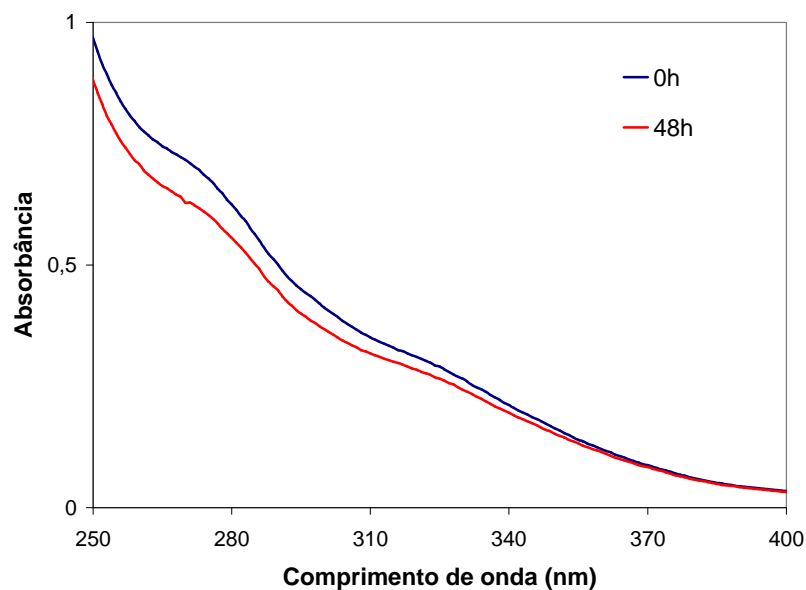
Nesta etapa, iniciou-se o teste às 9 h e então alíquotas foram coletadas sempre às 17 h e 9 h. Posteriormente foram analisadas. Terminou-se o teste após 48 h. Os resultados estão apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21:** Variação dos parâmetros avaliados no período de 48 h de irradiação.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Abs (270 nm)</b>	<b>Turbidez (FTU)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>
Inicial	0	0,717	63	30820
Final	48	0,633	49	25780
<b>% Redução</b>		<b>11,7</b>	<b>22,2</b>	<b>16,4</b>

Com a varredura de espectrofotometria UV-VIS realizada na vinhaça, verificou-se que a mesma apresentou um pico de absorbância acentuado em 210 nm e outro menor em 270 nm, região UV do espectro, tanto antes quanto após o tratamento fotocatalítico. Como não há pico na região visível, optou-se por avaliar a região em 270 nm quantificando a redução de compostos que absorvem nessa faixa, onde ocorre a máxima absorção dos compostos aromáticos.

Pela Figura 44, é possível verificar a redução da absorbância após 48 h de reação por meio dos espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm.



**Figura 44:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 48 h de reação.

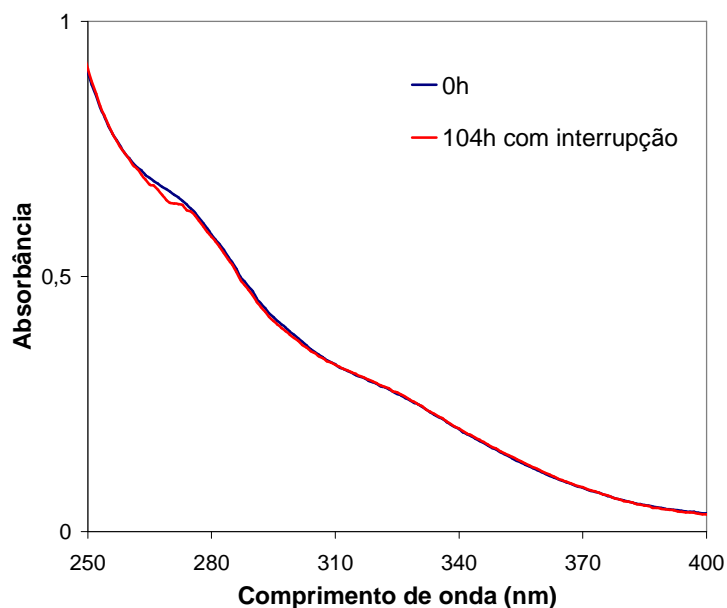
#### 5.4.1.2 Irradiação por 104 horas com Interrupção

O teste foi realizado das 9 h às 17 h por 5 dias consecutivos, permanecendo a lâmpada desligada durante a noite (das 17h às 9h do dia seguinte, 16h sem irradiação). Neste processo, alíquotas eram coletadas sempre após 8 h de irradiação, ou seja, às 17 h e posteriormente analisadas. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 22.

**Tabela 22:** Variação dos parâmetros avaliados no período de 104 h de irradiação com interrupção.

Amostra	Tempo (h)	Abs (270 nm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )
Inicial	0	0,666	705	28265
Final	104	0,642	660	26730
<b>% Redução</b>		<b>3,6</b>	<b>6,4</b>	<b>5,4</b>

É possível verificar uma pequena redução, quase desprezível, da absorbância após 104 h de reação com interrupção da lâmpada, por meio dos espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm contidos na Figura 45.



**Figura 45:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 104 h de reação com desligamento da lâmpada.

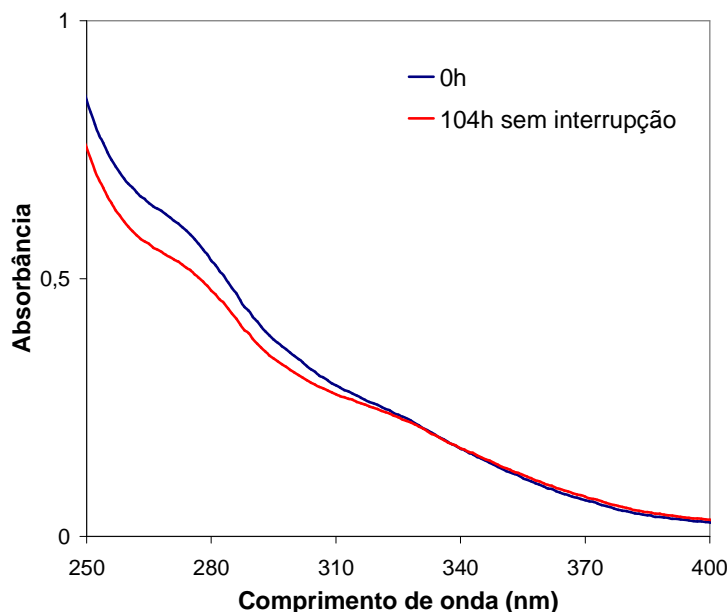
#### 5.4.1.3 Irradiação por 104 horas sem Interrupção

Neste experimento, a lâmpada permaneceu ligada durante os 5 dias consecutivos, sem ser desligada, sendo as alíquotas coletadas sempre às 9 h e às 17 h de cada dia e posteriormente analisadas. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 23.

**Tabela 23:** Variação dos parâmetros avaliados no período de 104 h de irradiação sem interrupção.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Abs (270 nm)</b>	<b>Turbidez (FTU)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>
Inicial	0	0,619	505	29365
Final	104	0,542	415	24950
<b>% Redução</b>		<b>12,4</b>	<b>17,8</b>	<b>15,0</b>

Observa-se, por meio dos espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm (Figura 46), a redução da absorbância após 104 h de reação.



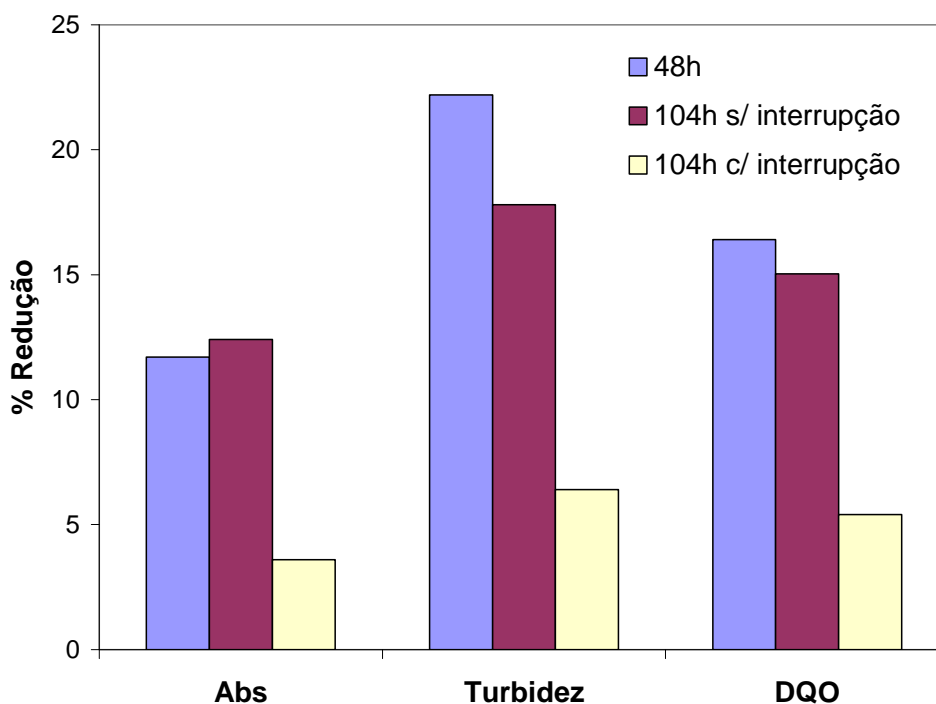
**Figura 46:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 400 nm das amostras após 104 h de reação sem desligamento da lâmpada.

Os espectros mostraram que houve uma redução de absorbância ligeiramente maior para o teste realizado em 104 h sem interrupção, mas muito semelhantes aos encontrados para a reação durante 48 h, indicando que o processo fotocatalítico realizado neste intervalo é mais eficiente por degradar, praticamente, a mesma quantidade de matéria orgânica em um intervalo de tempo menor, tornando-o assim um processo mais atraente se comparado aos outros.

O teste realizado com o desligamento da lâmpada durante a noite, não obteve resultados satisfatórios, isso pode ser explicado pela ocorrência de reações na ausência de luz que aumentariam a DQO, que novamente seria reduzida durante as 8h de irradiação, com uma redução líquida de DQO baixa.

Os resultados encontrados com 104 h de duração mostram que o processo de degradação é complexo em função da grande diversidade de compostos. E, dessa forma, em longo tempo o catalisador pode ter depositado-se no fundo do reator ficando menos exposto à radiação, fazendo com que a reação alcance o seu limite.

Fazendo-se uma comparação entre os três experimentos realizados, conforme Figura 47, pode-se verificar que o teste com 48 h de irradiação foi o que obteve os melhores resultados.



**Figura 47:** Porcentagem de redução da absorvância, turbidez e DQO, em diferentes tempos de irradiação, das amostras de vinhaça clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>.

#### 5.4.2 Influência do Catalisador

Os testes de degradação fotocatalítica utilizaram diferentes tipos de efluentes: vinhaça *in natura*, vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>, vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico e vinhaça diluída (1:2).

Avaliou-se a atividade de diferentes fotocatalisadores na degradação da vinhaça e também a possível influência do  $\text{Fe}^{3+}$  presente na vinhaça clarificada com cloreto férrico, pois se sabe que o ferro auxilia a reação de fotodegradação (VAMATHEVAN *et al.*, 2001). Para cada tipo de efluente foram realizados testes sem catalisador, com o objetivo de verificar a influência da fotólise.

##### 5.4.2.1 Avaliação da Degradação da Vinhaça “in natura”

A reação de degradação ocorreu utilizando-se 1 L das vinhaças 3 e 4, que foi irradiada por lâmpada UV (15 W) por 48 horas na presença ou ausência de catalisador. Após os testes, foi realizada a caracterização do efluente final, sendo possível calcular as

porcentagens de redução de absorvância, turbidez e DQO. Com a coleta de amostras em intervalos regulares foi possível determinar a velocidade média da reação de degradação. Os resultados encontrados para a vinhaça *in natura* encontram-se na Tabela 24.

**Tabela 24:** Resultados da degradação para a vinhaça *in natura*.

Catalisador	Velocidade média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
sem catalisador	0,0021	10,2	32,4	1,7
TiO <sub>2</sub> -100	0,0009	6,7	15,8	5,2
TiO <sub>2</sub> -87	0,0045	33,8	12,2	5,4
TiO <sub>2</sub> -34	0,0021	10,0	48,7	8,3
ZnO-400	0,0036	17,2	20,5	4,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0011	5,3	7,3	6,9

Os resultados encontrados mostram que há pouca concordância entre os valores de velocidade média de redução de absorvância e redução de DQO. Quando se reduz a absorvância, ocorre a redução de compostos orgânicos que absorvem neste comprimento de onda (270 nm). Os compostos orgânicos perdem a sua aromaticidade, ou seja, perdem as duplas ligações conjugadas, com isso diminui também a ressonância, ocorrendo a redução desses compostos. A medida que progride a reação, rompem-se também as ligações simples, com uma tendência à mineralização, podendo diminuir a DQO. Em comprimentos de onda menores encontram-se os compostos aromáticos menos conjugados que de certa forma reagirão mais dificilmente com os radicais livres, sendo assim a redução de absorvância não precisa necessariamente acompanhar a redução de DQO.

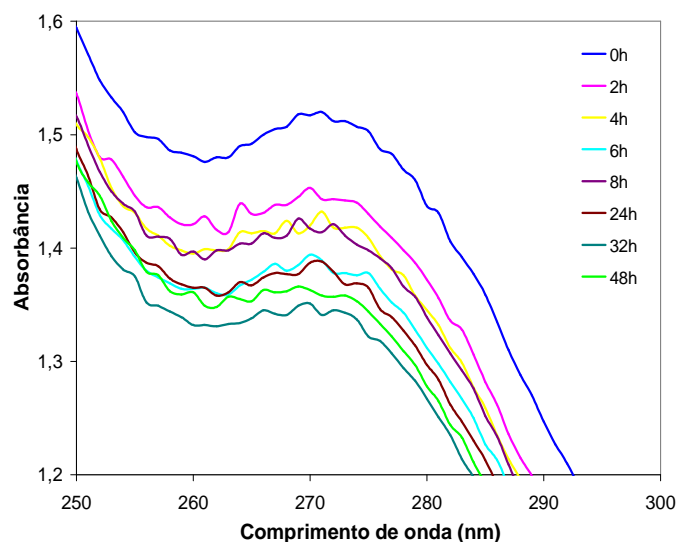
A interação entre as fases rutilo e anatase, presentes nos catalisadores à base de TiO<sub>2</sub>, influenciou de forma positiva a degradação, aumentando a velocidade de degradação e reduzindo significativamente a DQO, pois melhora a separação elétron-lacuna e aumenta a fotoeficiência total do processo.

A redução de DQO foi mais eficiente com o catalisador com menor teor da fase anatase, ou seja, TiO<sub>2</sub>-34. O fotocatalisador TiO<sub>2</sub> sem a presença de rutilo apresentou a menor redução de DQO e praticamente não ocorreu redução no teste sem catalisador.

Santana e Fernandes-Machado (2008) também verificaram que a fotólise não foi eficiente na mineralização da vinhaça, apresentando apenas 4% de redução de COT, evidenciando a necessidade da presença do catalisador para que ocorra a completa mineralização da matéria orgânica.

Quando misturado com o  $\text{TiO}_2\text{-34}$ , o óxido de ferro não foi muito promissor, pois a sua presença acabou prejudicando a atividade do catalisador  $\text{TiO}_2\text{-34}$ , fazendo diminuir os valores de redução de absorvância, turbidez e DQO.

Conforme os espectros UV-VIS, apresentados nas Figuras 48 e 49, é possível avaliar as reduções de absorvância, utilizando a vinhaça *in natura* sem catalisador (Figura 48) e a vinhaça *in natura* na presença de  $\text{TiO}_2\text{-100}$  (Figura 49-A) e  $\text{TiO}_2\text{-34}$  (Figura 49-B), respectivamente.

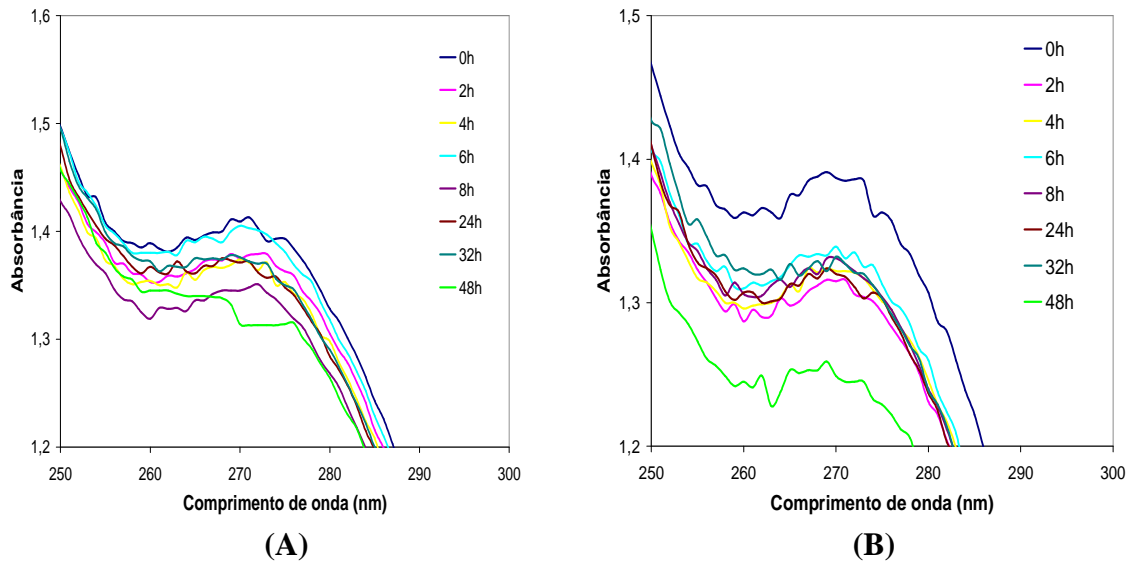


**Figura 48:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça *in natura* sem catalisador.

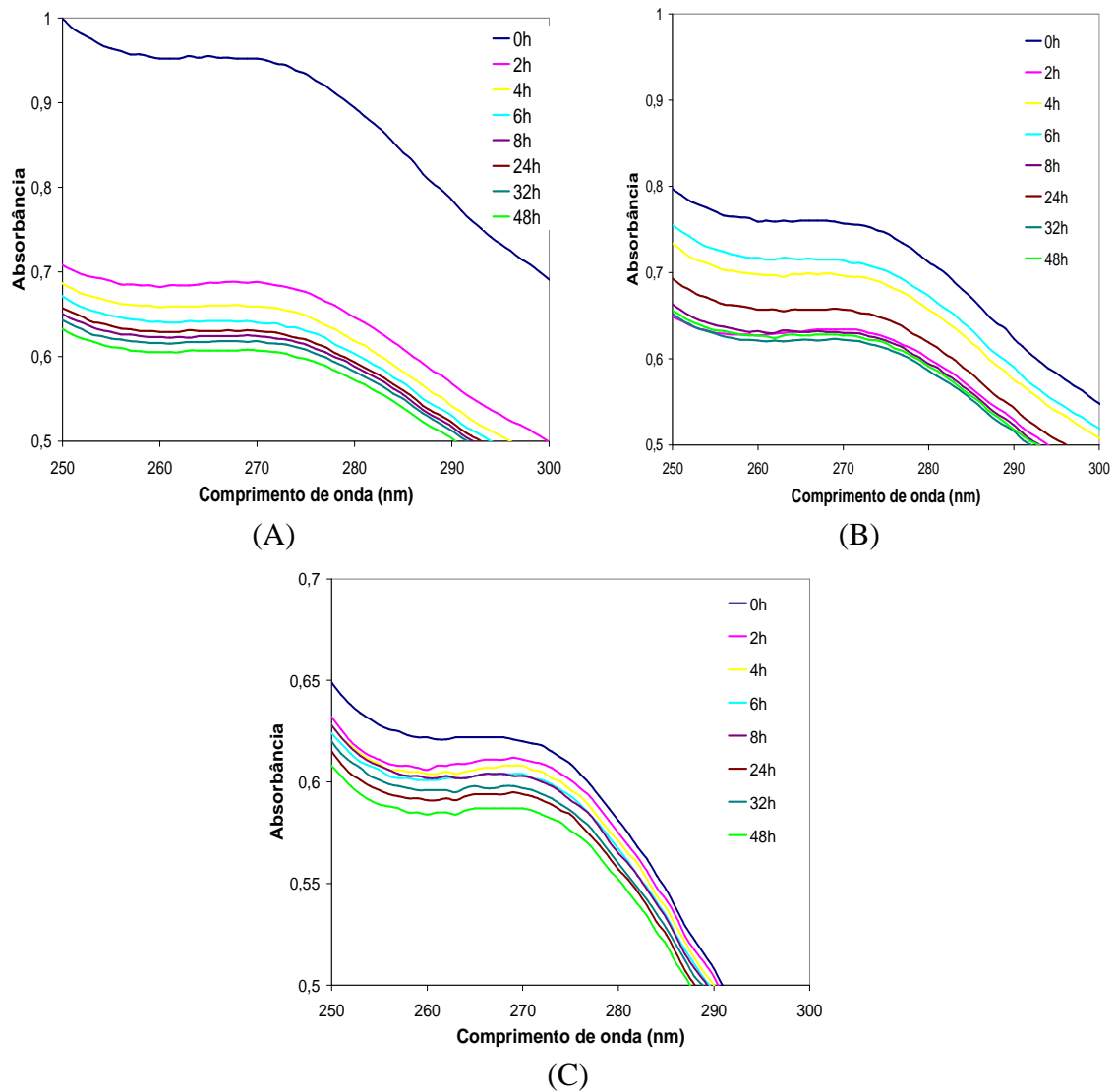
Os espectros mostram que houve uma pequena redução de absorvância utilizando  $\text{TiO}_2\text{-100}$ , enquanto que para o  $\text{TiO}_2\text{-34}$  houve maior redução de absorvância, valor próximo ao alcançado sem a presença de catalisador.

Analisando a Figura 50, é possível identificar que o catalisador  $\text{TiO}_2\text{-87}$  alcançou a maior redução de absorvância quando comparado com todos os outros catalisadores utilizados. O  $\text{ZnO}$  também obteve boa redução. Quando se trata do catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , este não obteve redução significativa de absorvância, turbidez e DQO se comparado com a ação dos outros catalisadores.





**Figura 49:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça *in natura* com TiO<sub>2</sub>-100 (A) e TiO<sub>2</sub>-34 (B).



**Figura 50:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça *in natura* com TiO<sub>2</sub>-87 (A), ZnO-400 (B) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (C).

### 5.4.2.2 Avaliação da Degradação da Vinhaça Pré-Clarificada

Para a avaliação da vinhaça pré-clarificada utilizou-se dois tipos de coagulantes, sendo eles: Tanfloc<sup>®</sup> e cloreto férrico. A reação de degradação ocorreu, para ambos os testes, com a utilização de 1 L de efluente, sendo irradiado por lâmpada UV por 48 horas, na presença e ausência de catalisador. Após os testes, realizou-se a caracterização do efluente final e calcularam-se os parâmetros para avaliar a eficiência.

Os resultados obtidos para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> encontram-se na Tabela 25.

**Tabela 25:** Resultados da degradação da vinhaça pré-clarificada com solução Tanfloc<sup>®</sup>.

Catalisador	Velocidade Média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
sem catalisador	0,0022	11,0	58,0	3,4
TiO <sub>2</sub> -100	0,0028	13,5	15,3	5,8
TiO <sub>2</sub> -87	0,0021	10,0	2,0	22,8
TiO <sub>2</sub> -34	0,0026	15,0	22,2	16,4
ZnO	0,0030	14,8	8,1	9,6
ZnO-400	0,0033	15,7	47,0	18,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0010	5,2	14,0	18,5

Verificou-se que na ausência do catalisador praticamente não ocorreu mineralização da vinhaça, evidenciando a necessidade da presença de catalisador.

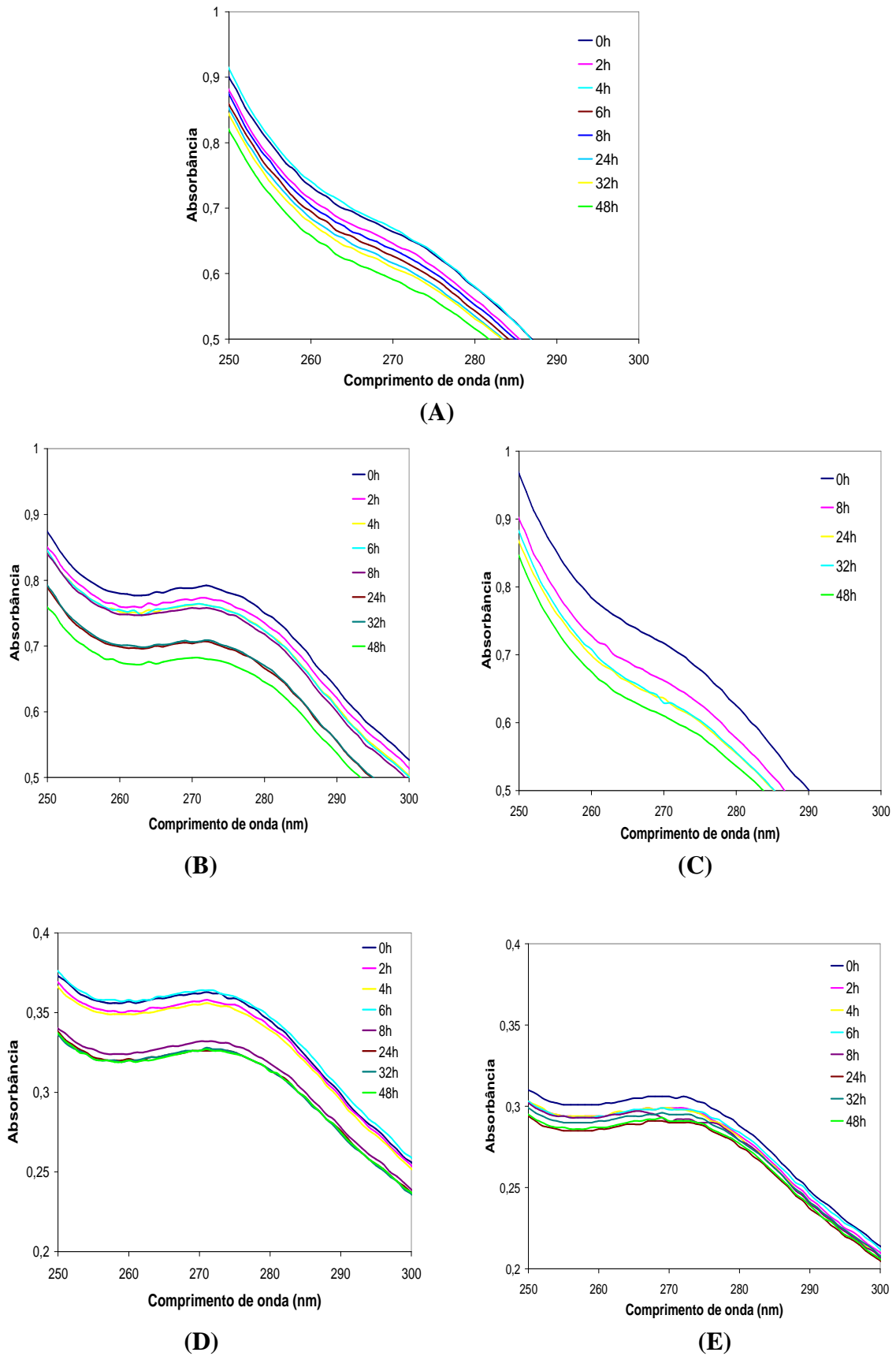
A degradação fotocatalítica para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG mostrou-se mais eficiente com a utilização do catalisador TiO<sub>2</sub>-87, obtendo-se a maior redução de DQO. Nesse caso a clarificação facilitou a ação do P25.

Essa maior eficiência poderia ser explicada pelo menor teor de rutilo no catalisador, como já observado por outros autores (DING *et al.*, 2000 e SAADOUN *et al.*, 1999), já que o aumento no teor de rutilo resulta no decréscimo de água e grupos hidroxila adsorvidos na superfície, os quais são cruciais para as reações fotocatalíticas (DING *et al.*, 2000).

---

No entanto, considerando o TiO<sub>2</sub>-34, verifica-se que mesmo contendo uma maior quantidade de rutilo, apresentou bons resultados, relativamente próximos ao do TiO<sub>2</sub>-87, em relação à redução de DQO, porém em termos de redução de absorbância o TiO<sub>2</sub>-34 obteve o melhor desempenho. O tratamento térmico do TiO<sub>2</sub>-100 gerou um catalisador mais ativo (TiO<sub>2</sub>-34) em função de modificações estruturais. Quando se compara os resultados alcançados sem a calcinação (TiO<sub>2</sub>-100), tomando-se como base a DQO, 5,8% de remoção foi encontrado para TiO<sub>2</sub>-100, enquanto que 16,4% foi alcançado pelo TiO<sub>2</sub>-34.

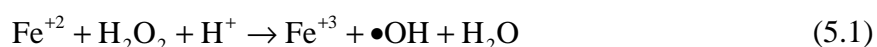
Por meio dos espectros UV-VIS (Figura 51) na faixa de 250 a 300 nm, é possível avaliar, em termos de absorção em 270 nm, a eficiência dos diferentes catalisadores empregados.



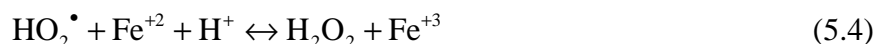
**Figura 51:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> sem catalisador (A), com TiO<sub>2</sub>-100 (B), TiO<sub>2</sub>-34 (C), TiO<sub>2</sub>-87 (D) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (E).

Com a adição de  $\text{Fe}^{3+}$  houve uma significativa melhora na atividade do catalisador  $\text{TiO}_2$ -34, quando se compara os valores de DQO. Esta melhora com a adição de ferro em solução também foi observada na literatura (VAMATHEVAN *et al.*, 2001 e BREZOVÁ *et al.*, 1995).

O efeito benéfico dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  é atribuído à captura de elétrons na superfície do semicondutor, ocorrendo redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . A captura dos fotoelétrons deixa as lacunas fotogeradas disponíveis para a reação com íons hidroxila para formar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Os cátions ferrosos formados podem adicionalmente produzir radicais hidroxila segundo a reação (BREZOVÁ *et al.*, 1995):



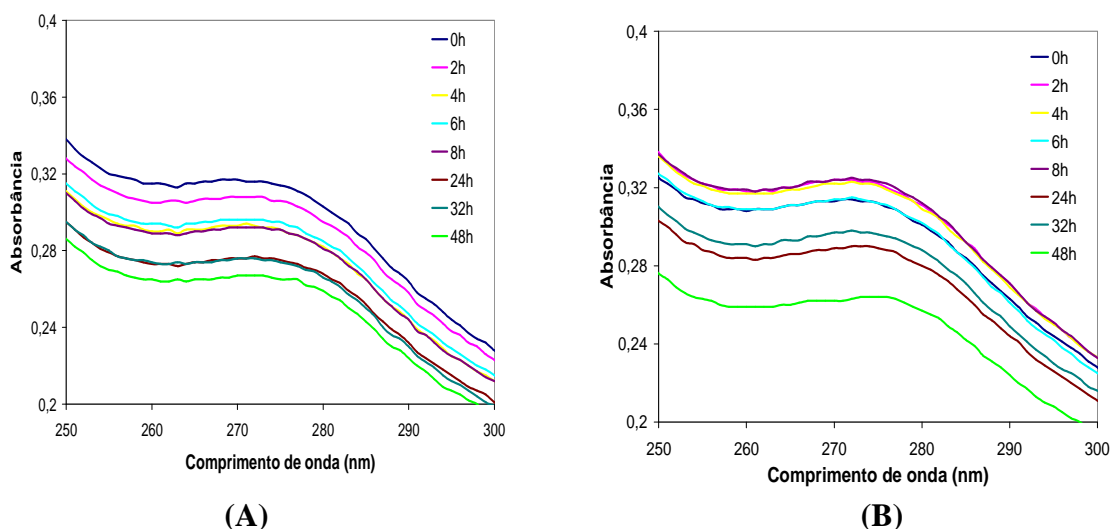
Uma rota alternativa é a reação foto-Fenton. Para esta reação ocorrer, a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é requerida. Devido à dificuldade na redução do oxigênio para formar  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre partículas do semicondutor, este pode ser formado pelo seguinte caminho, na presença de íons ferrosos em pH baixo (VAMATHEVAN *et al.*, 2001):



Segundo Ortiz-Gomez *et al.* (2008), é comum encontrar resultados contraditórios quanto ao efeito do ferro no processo fotocatalítico, uma vez que este depende de variáveis diferentes, tais como concentração, estado de oxidação, tipo de sal metálico usado como fonte de ferro e pH da solução.

Avaliando-se o  $\text{ZnO}$ -400, verifica-se que este obteve resultados promissores, possuindo a maior redução de absorvância, turbidez e ainda remoções próximas ao  $\text{TiO}_2$ -87, evidenciando que um simples tratamento térmico foi capaz de melhorar significativamente a ação do catalisador, que neste caso, aumentou a redução de DQO de 9,6% para 18,6%, cerca de 2 vezes mais eficiente após tratamento térmico. Essa eficiência pode ser confirmada por meios dos espectros UV-VIS, conforme Figura 52. Levando-se em conta a reduzida área superficial desse catalisador em relação à dos demais

catalisadores, isso torna-o ainda mais ativo, por sua área efetiva de reação ser muito menor.



**Figura 52:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc® com catalisador ZnO (A) e ZnO-400 (B).

Os resultados encontrados para a vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico, aplicando os melhores catalisadores, encontram-se na Tabela 26.

**Tabela 26:** Resultados da degradação da vinhaça pré-clarificada com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

Catalisador	Velocidade Média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
sem catalisador	0,0036	17,5	20,6	5,8
TiO <sub>2</sub> -87	0,0037	17,8	40,2	18,8
TiO <sub>2</sub> -34	0,0021	10,6	30,8	15,8
ZnO-400	0,0023	11,3	25,9	12,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0007	3,5	8,3	9,7

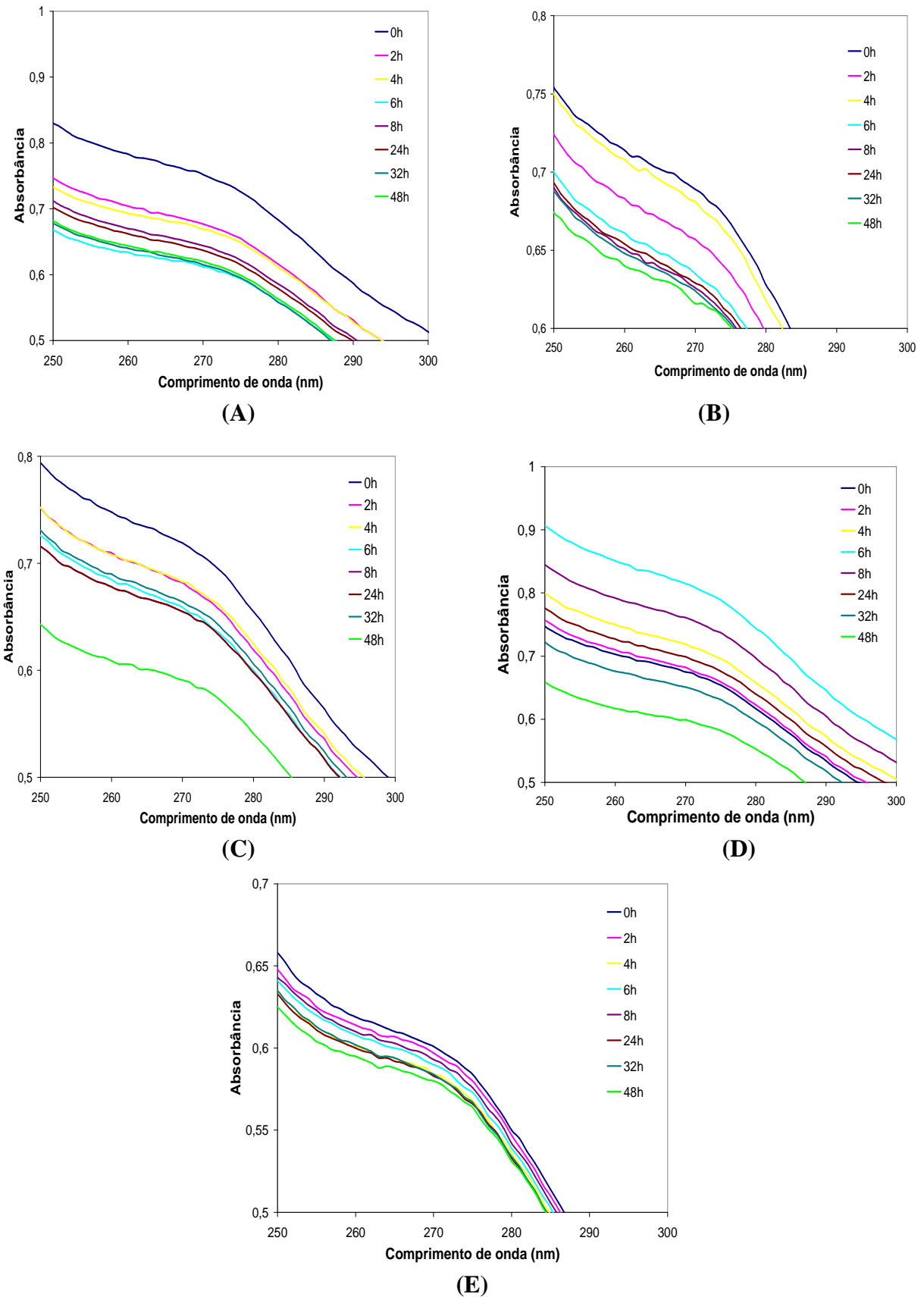
Esses resultados mostram que o pré-tratamento de coagulação alterou as características da vinhaça e por isso houve modificação no desempenho dos catalisadores. Houve redução da atividade em todos os catalisadores.

Observa-se que na ausência de catalisador uma redução de 17,5 % da absorbância foi alcançada, porém não significa que os compostos tóxicos tenham sido degradados pois foi encontrado baixo valor para a redução de DQO. Neste caso, acredita-se que apenas os compostos cromóforos tenham sido degradados. Já na presença de catalisador, como por exemplo o  $\text{TiO}_2$ -87, a velocidade de degradação e a porcentagem de redução de absorbância mantiveram-se praticamente os mesmos, porém verifica-se um aumento no valor encontrado para a redução de DQO, podendo significar que os compostos orgânicos tóxicos tenham sido degradados na presença do catalisador.

Em virtude dos resultados obtidos, pode-se observar que a fotocatalise foi mais eficiente utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$ -87, nos três parâmetros analisados: cor, turbidez e DQO, em conformidade com a maior velocidade de degradação dos compostos tóxicos.

O catalisador constituído por mistura de óxido não forneceu resultados promissores, apresentou a menor redução de absorbância e a menor velocidade de degradação. Isso pode ser explicado pela grande quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  presente, proveniente da vinhaça pré-clarificada e também do próprio catalisador, que possivelmente saturou o sistema e devido à sua cor característica contribuiu para o aumento da absorbância ao longo da reação.

A redução da absorbância pode ser verificada por meio dos espectros de absorção para a degradação da vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico, empregando-se diferentes catalisadores (Figura 53).



**Figura 53:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com cloreto férrico sem catalisador (A), com  $\text{TiO}_2\text{-34}$  (B),  $\text{TiO}_2\text{-87}$  (C),  $\text{ZnO-400}$  (D) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (E).



Segundo Gogate e Pandit (2004), para a aplicação direta da fotocatalise é necessário que os efluentes possuam DQO abaixo de  $800 \text{ mg L}^{-1}$ , o que não foi o caso da vinhaça em estudo. Confirmou-se este fato irradiando o efluente bruto na presença de  $\text{TiO}_2$  e também realizando testes para o efluente clarificado. Dos monitoramentos pelos espectros UV-Vis e por meio da redução de DQO, notou-se que ocorreu uma pequena diminuição de DQO para o efluente *in natura*. Uma grande quantidade de matéria orgânica no efluente provoca uma maior adsorção na superfície catalítica, prejudicando o processo fotocatalítico pela dificuldade de penetração da luz. Com isso não ocorre uma diminuição mais significativa da carga de poluentes no resíduo sob tratamento.

Já quando se compara os resultados de redução de DQO para a vinhaça pré-clarificada por coagulação, seja com tanino ou com cloreto férrico, ambos alcançaram maior eficiência em relação à vinhaça *in natura* submetida à fotocatalise.

Segundo Faisal *et al.* (2007), quando há altas concentrações de matéria orgânica, esta tende a recobrir de maneira significativa a superfície do catalisador, impedindo que a luz incidente alcance os sítios fotoativos do semicondutor, não ocorrendo assim boa fotodegradação dos poluentes. Neppolian *et al.* (2002); Pera-Titus *et al.* (2004) e Qama *et al.* (2006), citados por Rodrigues (2007), relatam que se a concentração inicial de matéria orgânica for aumentada gradativamente, ocorre um aumento da adsorção desta na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Acima de uma determinada concentração, a adsorção se tornaria tão alta que ocorreria uma diminuição da ativação do catalisador pela luz (já que a intensidade de luz e o tempo de iluminação são constantes), e conseqüentemente seriam formados menos radicais hidroxilas. Assim a fotodegradação dos poluentes adsorvidos sofreria um decréscimo, chegando, em casos de elevada adsorção, a interrupção da foto-reação.

Para atenuar este problema poderia ser feita a diluição do efluente antes da fotocatalise (GOGATE e PANDIT, 2004), o que ocasionaria, entretanto, um aumento considerável no volume de vinhaça a ser tratada, com conseqüente aumento de custos, trabalho e tempo para realizar um pré-tratamento antes da fotocatalise, ou seja, a aplicação de uma combinação de tratamentos como coagulação/fotocatalise seria mais promissor.

#### 5.4.2.3 Avaliação da Degradação da Vinhaça Diluída

Apesar da dificuldade prática em se adotar a diluição como alternativa de aumentar a eficiência de fotocatalise, foram realizados testes de degradação com vinhaça reduzida de

modo a verificar sua influencia no processo de degradação. Para os testes de degradação fotocatalítica utilizou-se, nesta etapa, as vinhaças 3 e 4, diluídas na proporção de 1:2. A reação ocorreu utilizando 500 mL do efluente e 1000 mL de água deionizada, sendo irradiado por lâmpada UV por 48 horas, na presença e ausência de catalisador. Após os testes, realizou-se a caracterização do efluente final e calcularam-se os parâmetros para avaliar a eficiência, conforme apresentado na Tabela 27.

**Tabela 27:** Resultados da degradação da vinhaça diluída 1:2.

Catalisador	Velocidade Média (u.a./h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
sem catalisador	0,0004	1,9	10,0	7,2
TiO <sub>2</sub> -100	0,0009	5,7	1,2	11,0
TiO <sub>2</sub> -87	0,0016	7,8	12,8	10,3
TiO <sub>2</sub> -34	0,0020	9,8	2,5	16,8
ZnO-400	0,0024	11,5	11,6	8,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0017	8,3	4,8	9,2

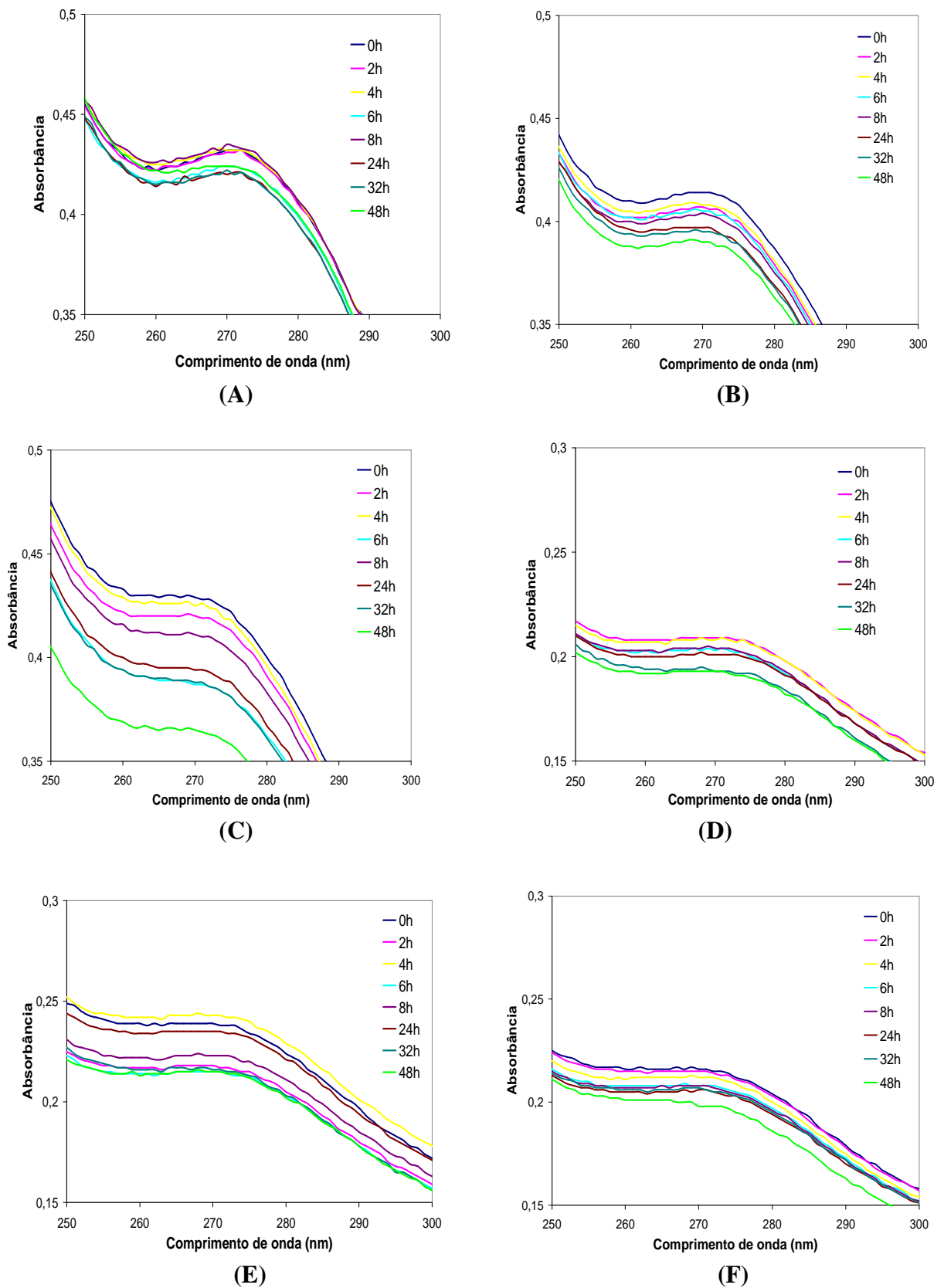
A diluição, assim como o processo de coagulação/floculação, proporcionou uma maior penetração de luz, devido à diminuição da concentração de interferentes.

Verificou-se que a fotólise apresentou baixa velocidade de degradação e pequena redução na absorvância, evidenciando a necessidade da utilização de um catalisador, porém observou-se que por meio de uma simples diluição houve uma redução da DQO em torno de 70% quando se compara com a amostra *in natura*. Isso mostra que a simples clarificação provocada pela diluição torna o processo de fotólise mais eficiente.

O fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-34 foi o mais ativo na redução de DQO e velocidade de degradação próxima à maior velocidade alcançada pelo ZnO-400.

A mistura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> removeu 9,2% da DQO, esta remoção está próxima à alcançada pelo catalisador TiO<sub>2</sub>-87, e apresenta como resultado promissor maior velocidade de reação se comparado com a velocidade do TiO<sub>2</sub>-87.

Em termos de redução de absorvância, conforme Figura 54, ZnO calcinado a 400 °C foi o mais ativo.



**Figura 54:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça diluída sem catalisador (A), com TiO<sub>2</sub>-100 (B), TiO<sub>2</sub>-34 (C), TiO<sub>2</sub>-87 (D), ZnO-400 (E) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (F).

### 5.4.3 Influência da Potência de Irradiação

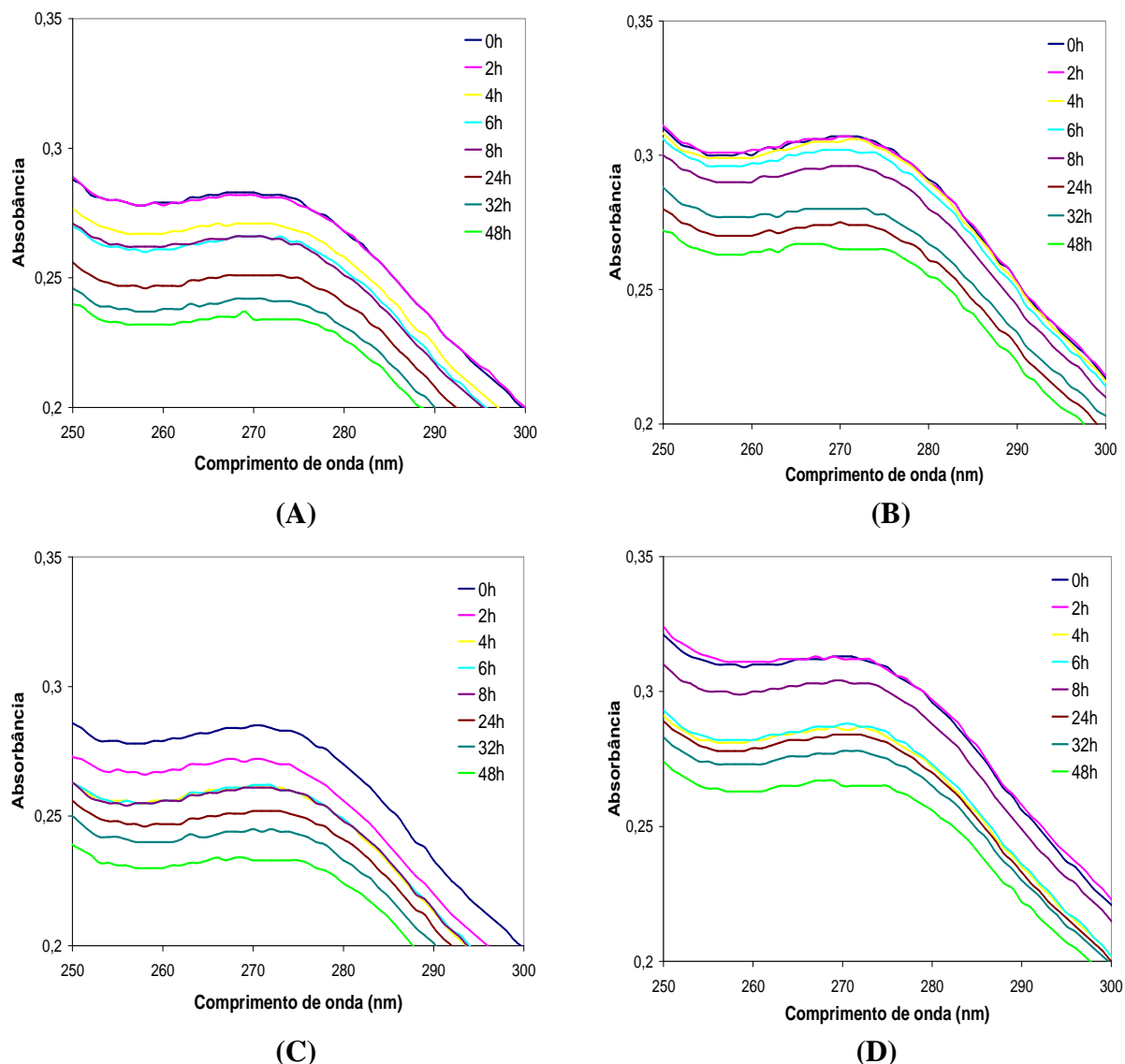
Nesta etapa, foi avaliada a influência da potência de irradiação ultravioleta. Para a realização dos testes utilizou-se a vinhaça 4 pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>. A reação de degradação ocorreu, com a utilização de 1 L de efluente, sendo irradiado por 5 lâmpadas UV, totalizando 75 W, por 48 horas na presença e ausência de catalisador. Após os testes, realizou-se a caracterização do efluente final e calculou-se os parâmetros para avaliar a eficiência. Os resultados podem ser analisados na Tabela 28.

**Tabela 28:** Resultados da degradação, por irradiação com potência de 75 W, da vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG.

Catalisador	Velocidade Média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
TiO <sub>2</sub> -87	0,0037	17,3	55,5	28,5
TiO <sub>2</sub> -34	0,0030	13,7	30,2	25,01
ZnO-400	0,0038	18,2	52,4	18,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	0,0032	15,3	29,1	14,8

O aumento na potência de irradiação de 15 para 75 W proporcionou um aumento da atividade dos catalisadores com um aumento na velocidade de degradação, ou seja, devido à maior potência na incidência de luz ocorreu um aumento de 25,0% na redução de DQO com o emprego do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-87 e 52,5% para TiO<sub>2</sub>-34 quando comparados com os valores da Tabela 25. Para ZnO houve um aumento insignificante, enquanto que para o catalisador misto houve uma redução. Enquanto que o catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> tornou-se menos ativo. Nota-se que a sensibilidade dos catalisadores é variável, não sendo proporcional ao aumento da radiação em nenhum dos casos.

A redução da absorbância pode ser avaliada por meio dos espectros de absorção empregando-se diferentes catalisadores (Figura 55).



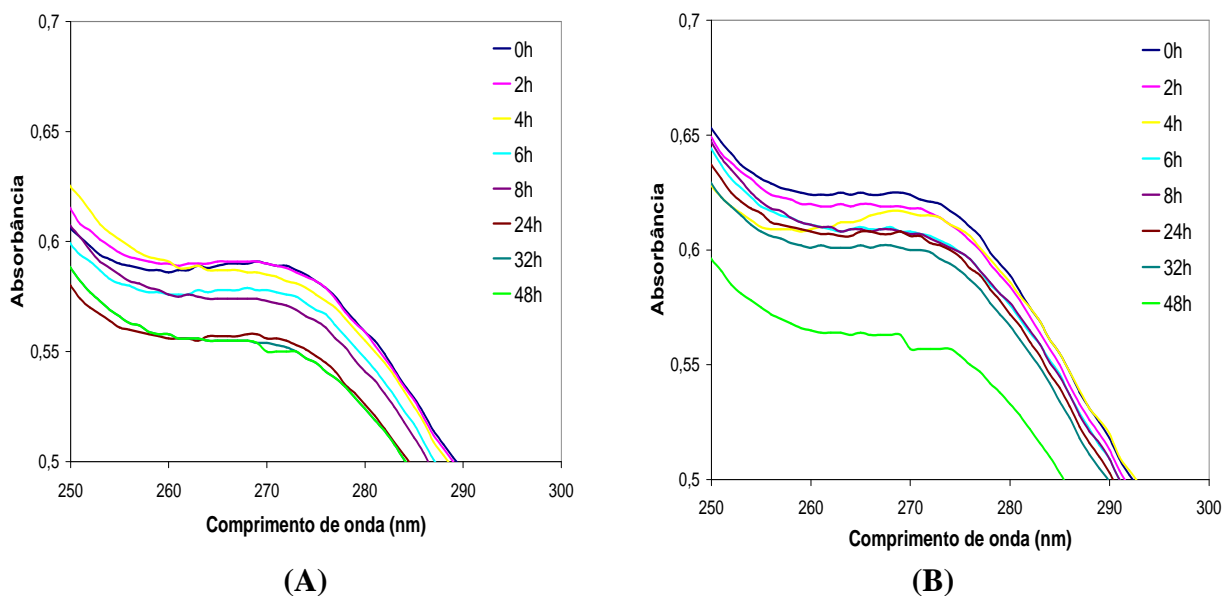
**Figura 55:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 a 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> com catalisador TiO<sub>2</sub>-87 (A), TiO<sub>2</sub>-34 (B), ZnO-400 (C), e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (D), empregando-se irradiação de 75 W.

Para efeito de comparação, fez-se um teste com o catalisador que melhor respondeu ao aumento de irradiação empregada, utilizando-se a vinhaça 4 *in natura*. Encontrou-se os resultados apresentados na Tabela 29, os espectros encontrados estão apresentados na Figura 56.

**Tabela 29:** Resultados da degradação, por irradiação com potência de 75 W, da vinhaça *in natura* 4.

Catalisador	Velocidade média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
Sem catalisador	0,0014	6,8	19,6	6,4
TiO <sub>2</sub> -34	0,0024	10,7	24,7	13,8

Comparando-se estes valores com os da Tabela 24, observou-se que houve um aumento de aproximadamente três vezes da redução de DQO, sem a presença de catalisador, ou seja um aumento linear. Com o emprego de catalisador (TiO<sub>2</sub>-34) também houve um aumento na redução de DQO, 66%, novamente não linear, mostrando que a particularidade do catalisador interfere na sua ativação pela radiação empregada.



**Figura 56:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 e 300 nm das amostras de vinhaça *in natura* na ausência de catalisador (A) e com TiO<sub>2</sub>-34 (B), empregando-se irradiação de 75 W.

#### 5.4.4 Influência da Potência e do Catalisador Suportado

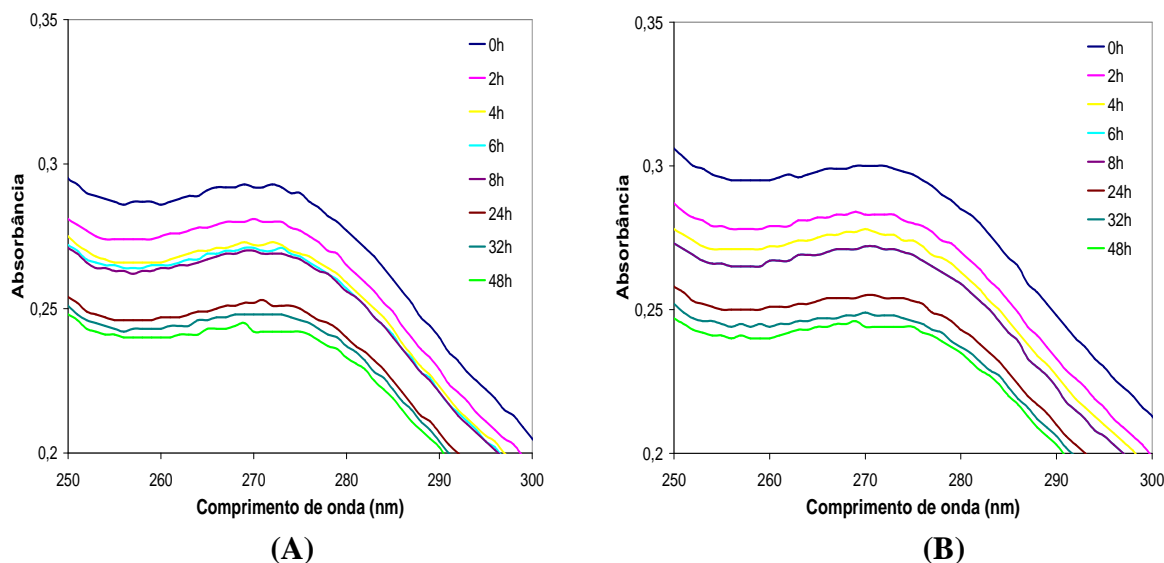
Avaliou-se a influência da potência da irradiação ultravioleta juntamente com cerca de 10 g do catalisador TiO<sub>2</sub>-100 impregnado em lâminas de vidro. A reação de degradação ocorreu, utilizando 1 L de amostra de vinhaça após pré-tratamento com Tanfloc<sup>®</sup>, sendo irradiado por lâmpadas em diferentes potências, 15 W e 75 W, por 48 horas. Após os testes, realizou-se a caracterização do efluente final. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 30 e o acompanhamento da redução de absorbância por meio dos espectros conforme Figura 57.

**Tabela 30:** Resultados da degradação, em diferentes potências de irradiação, da vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> usando TiO<sub>2</sub>-100 impregnado.

Potência (W)	Velocidade Média (u.a/h)	% Redução		
		Abs (270 nm)	Turbidez (860 nm)	DQO (600 nm)
15	0,0036	17,1	28,6	13,5
75	0,0040	18,7	31,0	16,1

Utilizando-se TiO<sub>2</sub>-100 suportado em lâminas de vidro com irradiação 15 W encontrou-se cerca de 133% de aumento na porcentagem de redução da DQO em relação aos testes realizados com catalisador em suspensão (Tabela 25), comprovando-se a eficiência do suporte na degradação fotocatalítica da vinhaça. No entanto deve-se observar que neste caso a massa total de catalisador foi aumentada, passando de 1 g para 10 g, isso explica o grande aumento na atividade. Admitindo uma influencia linear da massa de catalisador, e aumento seria de 13,3%. Ao passar-se a potencia para 75 W, observa-se um aumento de 19,3%, novamente não há uma relação linear entre atividade fotocatalítica e potencia da irradiação. A velocidade da reação de fotodegradação teve um aumento de 28,6% em relação ao teste com catalisador em suspensão, para mesma massa de catalisador esse aumento foi insignificante (2,9%). Houve um pequeno aumento quando se aumentou a potencia da lâmpada (11%).

A partir da análise de espectrofotometria UV-VIS, encontrou-se um aumento na redução de absorbância de 21% para potência de 15 W e 28% para 75 W.



**Figura 57:** Espectros UV-VIS na faixa de 250 e 300 nm das amostras de vinhaça pré-clarificada com catalisador  $\text{TiO}_2$ -100 suportado empregando-se irradiação: 15 W (A) e 75 W (B).

Nos resultados encontrados utilizando  $\text{TiO}_2$  impregnado, nota-se um aumento significativo nas reduções de absorvância e DQO, além de um aumento na velocidade de degradação quando comparado aos valores atingidos com a utilização de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, evidenciando que a presença do suporte favoreceu a ligação físico-química da superfície com as partículas de  $\text{TiO}_2$ , oferecendo uma elevada área superficial, aumentando a superfície exposta à luz favorecendo a formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Resultados semelhantes foram obtidos por Santana (2006) que, empregando  $\text{TiO}_2$  imobilizado em esferas de vidro, obteve elevada eficiência fotocatalítica, correspondendo a uma degradação superior ao  $\text{TiO}_2$  livre, tanto sob radiação VIS quanto UV.

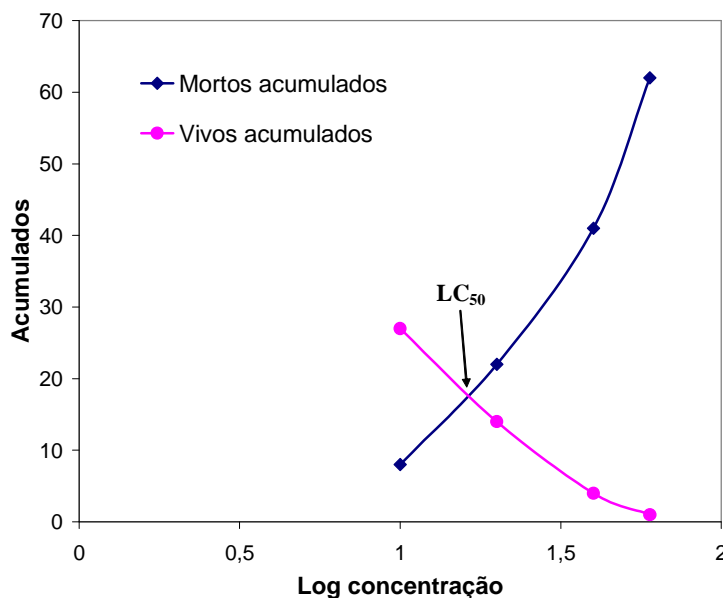
#### 5.4.5 Toxicidade: *Artemia salina*

Para confirmação da redução da carga tóxica, foi realizado o teste de toxicidade pela avaliação da porcentagem de morte dos micro-crustáceos *Artemia salina*, sendo determinada a concentração letal para 50 % dos náuplios ( $\text{LC}_{50}$ ) estimada a partir do plote de Reed-Muench, para cada experimento. Pelo método, quanto menor a concentração letal, maior é a toxicidade da amostra.

O teste com dicromato de potássio é a referência à toxicidade do efluente. A vinhaça será analisada em relação ao dicromato, se ela tratada é mais ou menos tóxica do que o dicromato de potássio. Este apresentou um  $\text{LC}_{50}$  igual a 1,21 do log da concentração



que corresponde a uma concentração de  $16 \text{ mg L}^{-1}$  de dicromato de potássio, conforme pode ser visto por meio da Figura 58.



**Figura 58:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do controle feito com dicromato de potássio.

Em todos os testes, a vinhaça, após aplicação dos tratamentos, mostrou-se menos tóxica aos náuplios. Isto provavelmente se deve à eficiente mineralização da matéria orgânica contida inicialmente na vinhaça.

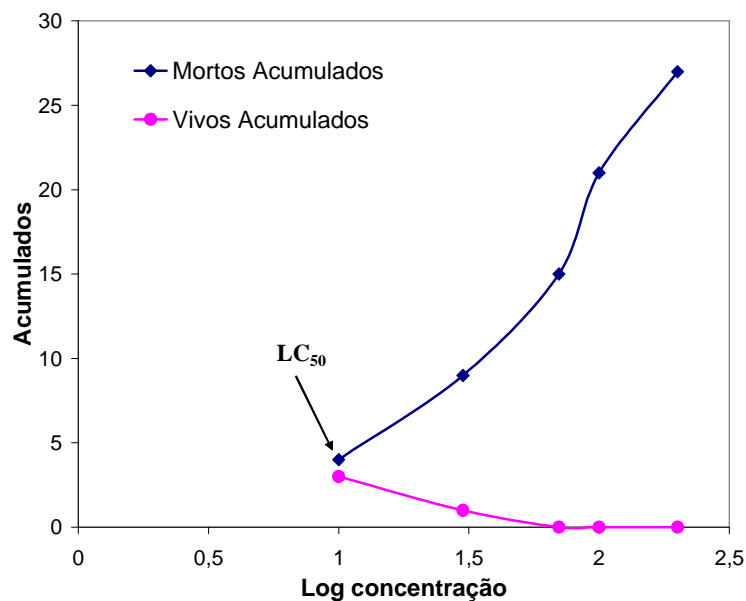
#### 5.4.5.1 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça “in natura”

A Tabela 31 apresenta as concentrações letais encontradas para a vinhaça *in natura* após fotodegradação. Os resultados mostram-se coerentes com os encontrados na redução de DQO (Tabela 24), com poucas variações. O catalisador  $TiO_2$ -87 obteve maior redução de DQO e apresentou maior concentração letal, ou seja essa maior concentração mata 50% dos náuplios. A eficiência do catalisador  $TiO_2$ -87, em termos de redução de toxicidade, é semelhante ao  $TiO_2$ -34 (6,25% menor), evidenciando que a mistura anatase-rutilo é necessária para uma maior atividade. Novamente a fotólise é menos eficiente.

**Tabela 31:** Resultados da concentração letal (LC<sub>50</sub>) para os testes de fotodegradação da vinhaça *in natura*.

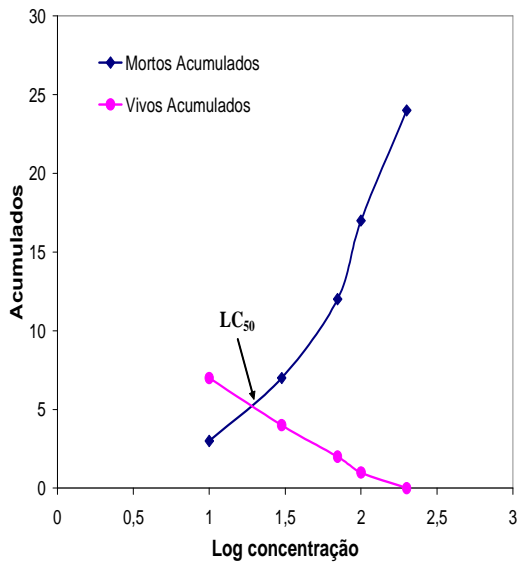
Amostra	Concentração Letal (mg L <sup>-1</sup> )	Redução de toxicidade relativa à vinhaça <i>in natura</i>
<i>in natura</i> sem tratamento	8,7	-
<i>in natura</i> tratada sem catalisador	19,0	2,2
<i>in natura</i> tratada com TiO <sub>2</sub> -100	35,0	4,0
<i>in natura</i> tratada com TiO <sub>2</sub> -34	48,0	5,5
<i>in natura</i> tratada com TiO <sub>2</sub> -87	51,0	5,9
<i>in natura</i> tratada com ZnO-400°C	42,0	4,8
<i>in natura</i> tratada com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	39,8	4,6

A vinhaça *in natura* (sem tratamento) apresentou um LC<sub>50</sub> igual a 0,94 do log da concentração que corresponde a uma concentração de aproximadamente 8,7 mg L<sup>-1</sup> da vinhaça *in natura*, conforme pode ser visto na Figura 59. Apresenta-se altamente tóxica, até mesmo mais tóxica que o controle, utilizando dicromato de potássio.

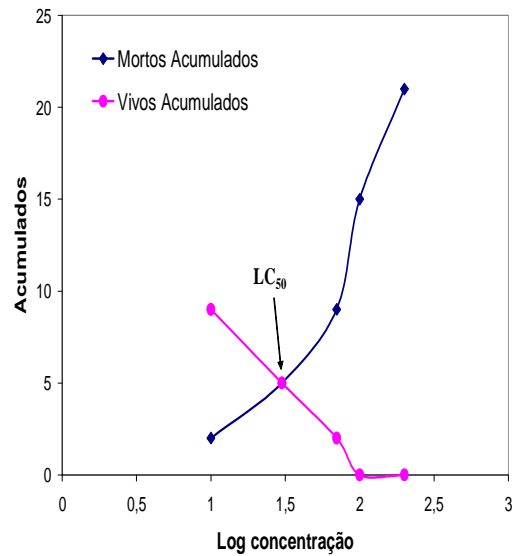


**Figura 59:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração para a vinhaça *in natura*.

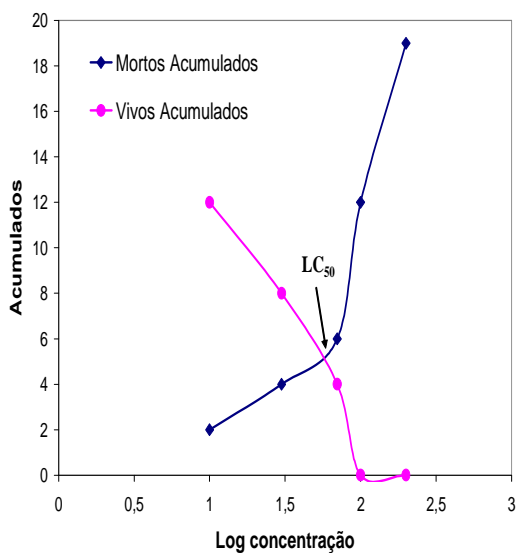
Após a fotólise, a vinhaça *in natura* apresentou um  $LC_{50}$  igual a 1,28 do log da concentração, correspondendo a  $19 \text{ mg L}^{-1}$ . Na presença do catalisador  $\text{TiO}_2\text{-100}$ , a concentração letal aumentou para  $35 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, 1,54 do log da concentração, porém essa concentração aumentou ainda mais ao utilizar este catalisador calcinado a  $1000^\circ\text{C}$ , alcançando  $48 \text{ mg L}^{-1}$ , o que equivale a 1,68 do log da concentração. Uma concentração maior foi alcançada utilizando  $\text{TiO}_2\text{-87}$  que corresponde a  $51 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, 1,71 do log da concentração, conforme pode ser visualizado na Figura 60.



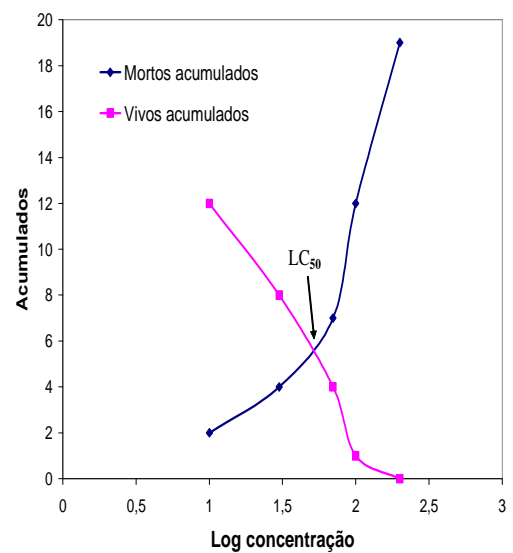
(A)



(B)



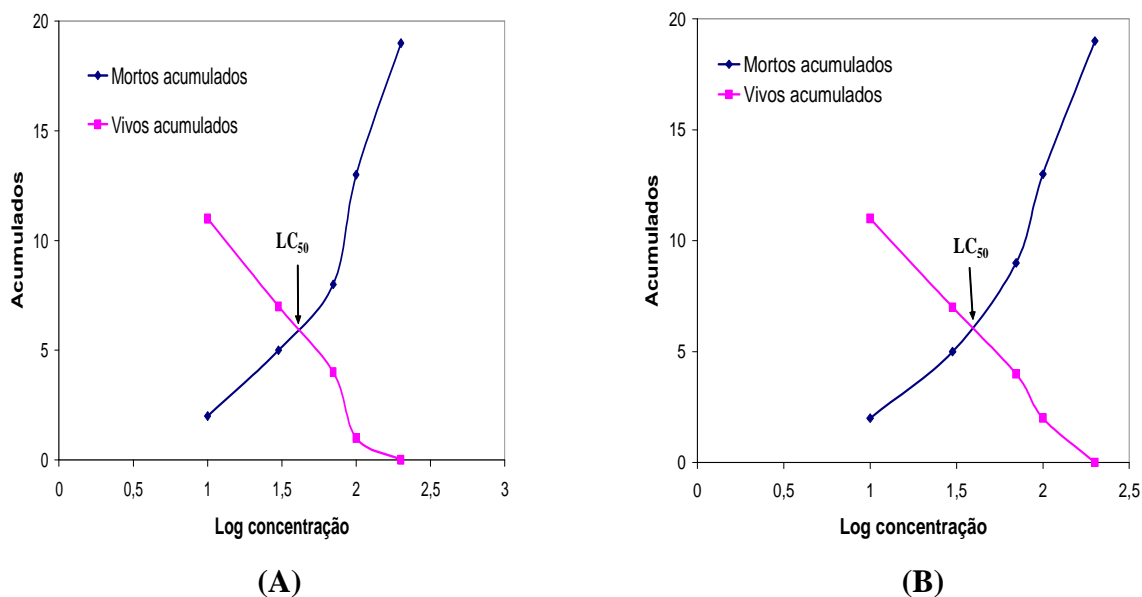
(C)



(D)

**Figura 60:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados utilizando vinhaça *in natura* sem catalisador (A) e empregando:  $TiO_2$ -100 (B),  $TiO_2$ -34 (C) e  $TiO_2$ -87 (D).

Considerando o ZnO-400, este obteve concentração letal de  $42 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo 1,62 do log da concentração. O catalisador  $Fe_2O_3/TiO_2$  alcançou uma concentração letal cerca de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  ou 1,60 do log da concentração (Figura 61).



**Figura 61:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados utilizando vinhaça *in natura* empregando ZnO-400 (A) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (B).

Comparando-se todos os catalisadores, o  $TiO_2-87$  foi o que tornou a vinhaça menos tóxica, pois foi preciso uma maior concentração de vinhaça para matar 50% dos náuplios, tornando-se cerca de 6,0 vezes menos tóxica que a amostra *in natura* sem tratamento.

#### 5.4.5.2 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça Pré-Clarificada

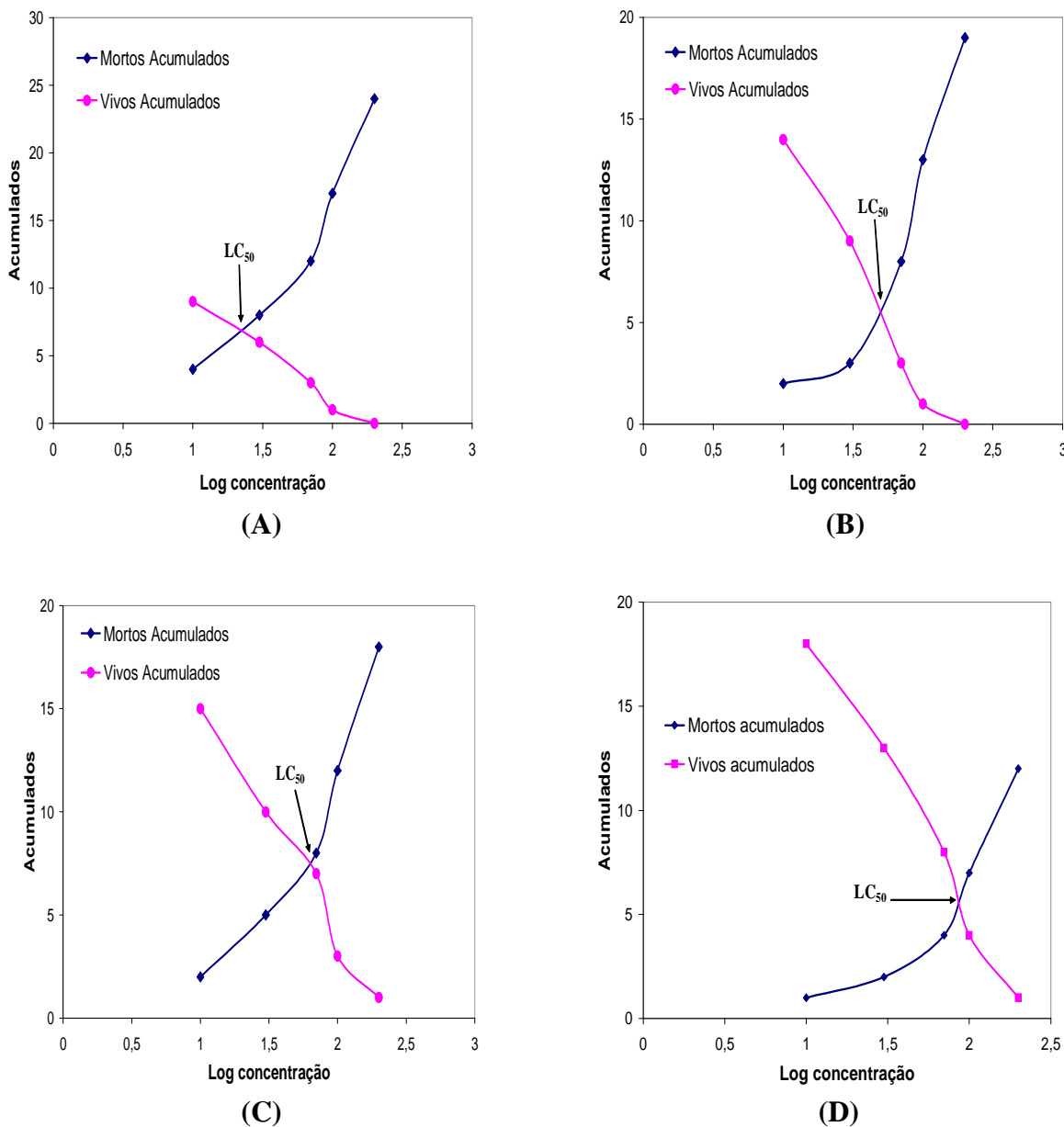
Avaliando-se agora a toxicidade da vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG após fotodegradação, encontrou-se as concentrações letais que podem ser visualizadas na Tabela 32.

Verificou-se que com o emprego de  $TiO_2-87$  na degradação deste efluente encontrou-se a maior concentração letal, significando que uma concentração de  $85 \text{ mg L}^{-1}$  provoca a morte de 50% das *Artemias salinas*, essa concentração equivale a 1,93 do log da concentração. Tomando-se como base a amostra de vinhaça sem nenhum tratamento esse efluente é 10 vezes menos tóxico.

**Tabela 32:** Resultados da concentração letal ( $LC_{50}$ ) para vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>.

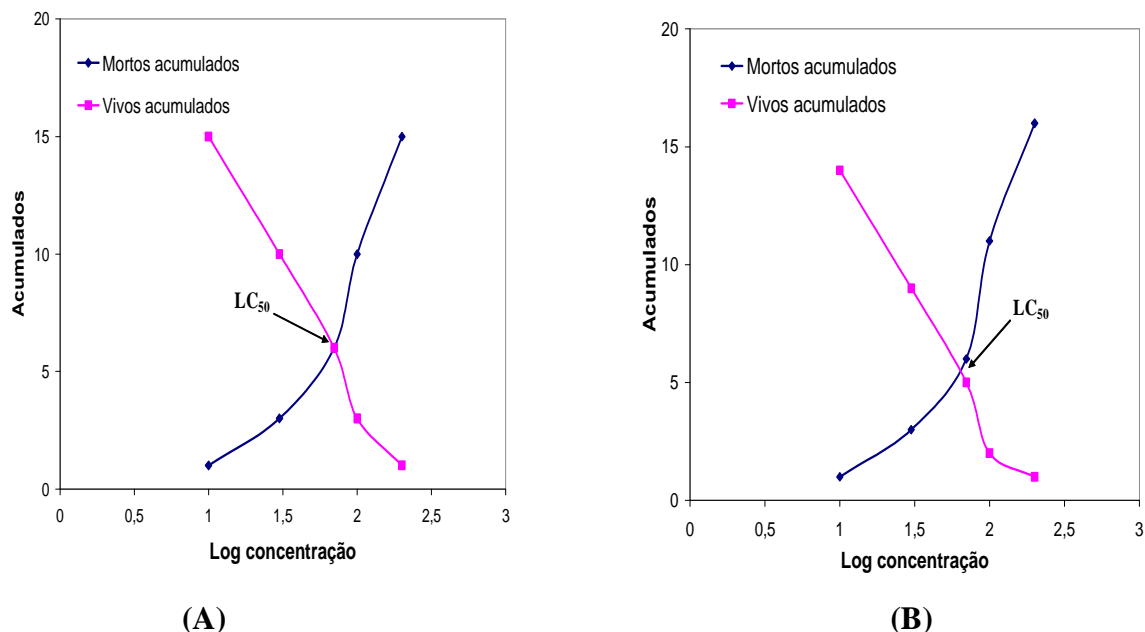
<b>Amostra</b>	<b>Concentração Letal (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Redução de toxicidade relativa à vinhaça <i>in natura</i></b>
Pré-clarificada tratada sem catalisador	22,0	2,5
Pré-clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -100	50,0	5,8
Pré-clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -34	63,0	7,2
Pré-clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -87	85,0	9,8
Pré-clarificada tratada com ZnO-400°C	71,0	8,2
Pré-clarificada tratada com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	65,0	7,5

As Figuras 62 e 63 apresentam os gráficos do plote de Reed-Muench, de *Artemias salina* por Log da Concentração, utilizando a vinhaça pré-clarificada e empregando-se os diferentes catalisadores, correspondentes aos resultados da Tabela 32.



**Figura 62:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada sem catalisador (A) e empregando  $TiO_2$ -100 (B),  $TiO_2$ -34 (C) e  $TiO_2$ -87 (D).

A segunda maior concentração foi obtida utilizando-se catalisador ZnO-400, oito vezes menos tóxica que amostra inicial sem tratamento, sendo preciso  $71 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, 1,85 do log da concentração (Figura 63) para alcançar uma mortalidade de 50% dos microcrustáceos. A mistura  $Fe_2O_3/TiO_2$  obteve uma concentração letal de cerca de  $65 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo um valor promissor e próximo ao valor encontrado com o emprego do  $TiO_2$ -34. Esses valores estão coerentes com os encontrados na Tabela 25.



**Figura 63:** LC<sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada empregando ZnO-400 (A) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (B).

Na Tabela 33 estão apresentados as concentrações letais para a vinhaça 4 pré-clarificada com cloreto férrico hexa-hidratado após fotodegradação.

**Tabela 33:** Resultados da concentração letal (LC<sub>50</sub>) para os testes de fotodegradação da vinhaça 4 pré-clarificada com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.

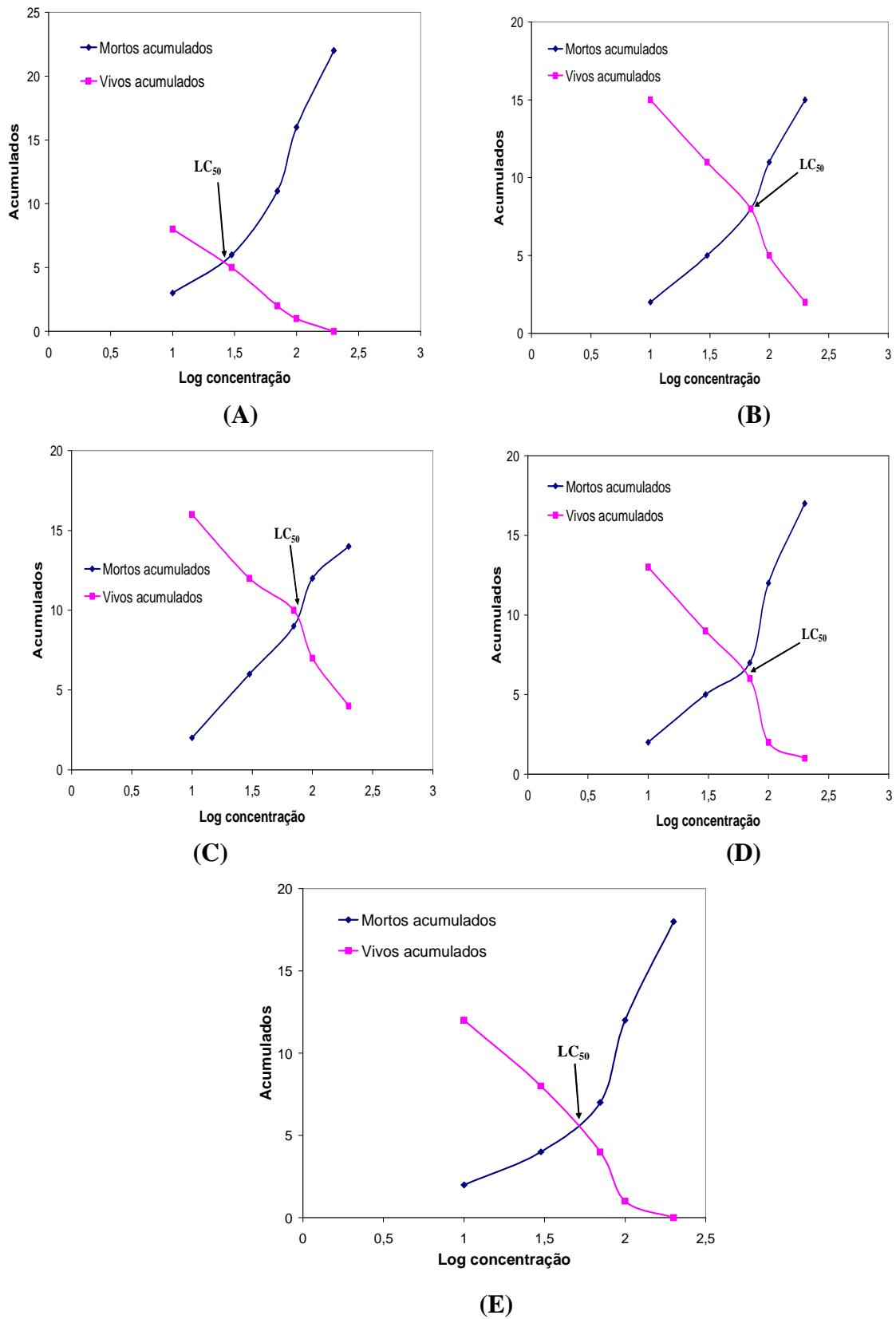
Amostra	Concentração Letal (mg L <sup>-1</sup> )	Redução de toxicidade relativa à vinhaça <i>in natura</i>
Clarificada tratada sem catalisador	26,0	3,0
Clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -34	69,0	8,0
Clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -87	78,0	9,0
Clarificada tratada com ZnO-400°C	63,0	7,2
Clarificada tratada com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	52,5	6,0



---

Em termos de toxicidade, a amostra previamente clarificada que apresentou melhor degradação da carga tóxica também foi a que utilizou o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-87, tornando-se 9 vezes menos tóxica que a amostra *in natura* sem tratamento. Resultado semelhante foi encontrado nos testes pré-clarificados com Tanfloc<sup>®</sup>. Isso mostra que, independente do agente clarificante, quando se utiliza o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-87, o resultado é sempre uma menor toxicidade.

Os melhores resultados foram encontrados para TiO<sub>2</sub>-87 e TiO<sub>2</sub>-34, apresentando concentrações letais de 78 mg L<sup>-1</sup> e 69 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os plotes de Reed-Muench encontrados utilizando a vinhaça pré-clarificada com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O estão apresentados na Figura 64.



**Figura 64:** LC<sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada com FeCl<sub>3</sub> sem catalisador (A) e empregando TiO<sub>2</sub>-34 (B), TiO<sub>2</sub>-87 (C), ZnO-400 (D) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (E).

### 5.4.5.3 Avaliação da Toxicidade da Vinhaça Diluída

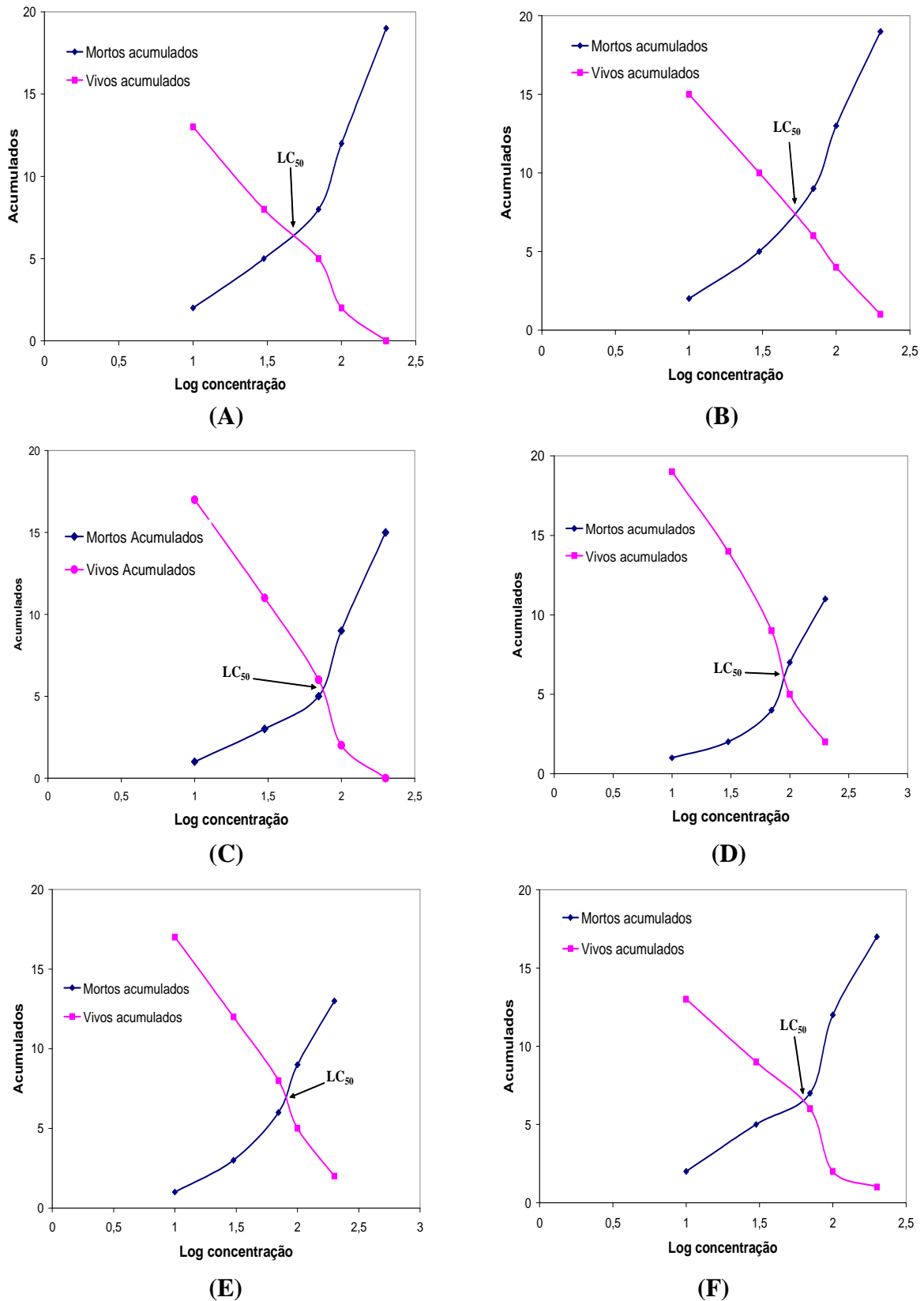
Avaliando-se a toxicidade da vinhaça diluída, todos os resultados alcançados neste trabalho mostraram uma redução significativa. Na Tabela 34 estão apresentadas as concentrações letais para a vinhaça diluída (1:2) após fotodegradação.

**Tabela 34:** Resultados da concentração letal ( $LC_{50}$ ) para os testes de fotodegradação da vinhaça diluída (1:2).

<b>Amostra</b>	<b>Concentração Letal (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	<b>Redução de toxicidade relativa à vinhaça <i>in natura</i></b>
Vinhaça diluída tratada sem catalisador	48,0	5,5
Vinhaça diluída tratada com $TiO_2$ -100	54,0	6,2
Vinhaça diluída tratada com $TiO_2$ -34	74,0	8,5
Vinhaça diluída tratada com $TiO_2$ -87	85,0	9,8
Vinhaça diluída tratada com $ZnO$ -400	72,0	8,3
Vinhaça diluída tratada com $Fe_2O_3/TiO_2$	63,0	7,2

Para a vinhaça diluída, houve maior redução da carga tóxica quando comparada com amostras *in natura* (Tabela 31), pois a diluição por si já reduz a toxicidade, destacando-se o resultado para a vinhaça diluída tratada sem catalisador (que passou de  $19 mg L^{-1}$  *in natura* para  $48 mg L^{-1}$  diluída), tornando-se 5,5 vezes menos tóxica que a amostra *in natura* tratada sem catalisador. Nota-se que, empregando-se o catalisador  $TiO_2$ -87, resultados semelhantes para a vinhaça diluída foram encontrados, sendo também em torno de 10 vezes menos tóxica que a amostra *in natura* sem tratamento.

O plote de Reed-Muench encontra-se na Figura 65.



**Figura 65:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça diluída sem catalisador (A) e empregando  $TiO_2-100$  (B),  $TiO_2-34$  (C),  $TiO_2-87$  (D),  $ZnO-400$  (E) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (F).

#### 5.4.5.4 Avaliação da Toxicidade em Função da Potência de Irradiação

Avaliou-se a toxicidade das amostras de vinhaça *in natura* e pré-clarificada com Tanfloc® SG, após degradação fotocatalítica, utilizando-se potência da irradiação ultravioleta de 75 W. Os resultados estão apresentados na Tabela 35.

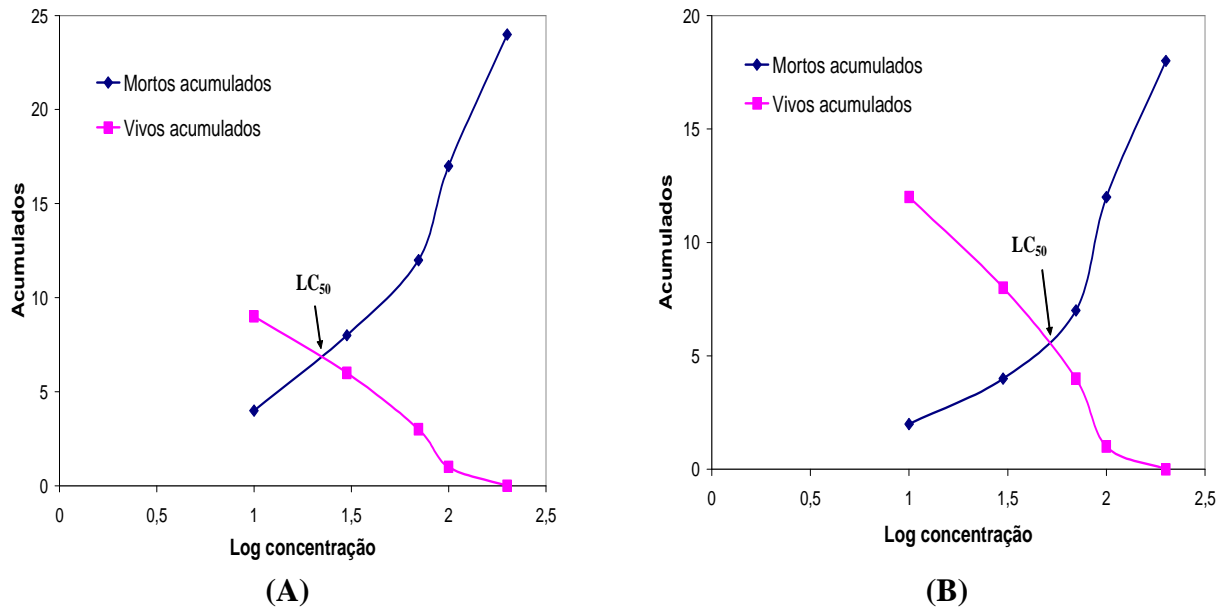
**Tabela 35:** Resultados da concentração letal (LC<sub>50</sub>) para os testes de fotodegradação utilizando vinhaça *in natura* e pré-clarificada com Tanfloc® SG.

Amostra	Concentração Letal (mg L <sup>-1</sup> )	
	75 W	15 W
Vinhaça <i>in natura</i> tratada sem catalisador	23,0	19,0
Vinhaça <i>in natura</i> tratada com TiO <sub>2</sub> -34	52,0	48,0
Vinhaça clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -34	69,0	63,0
Vinhaça clarificada tratada com TiO <sub>2</sub> -87	89,0	85,0
Vinhaça clarificada tratada com ZnO-400	76,0	71,0
Vinhaça clarificada tratada com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	71,0	65,0

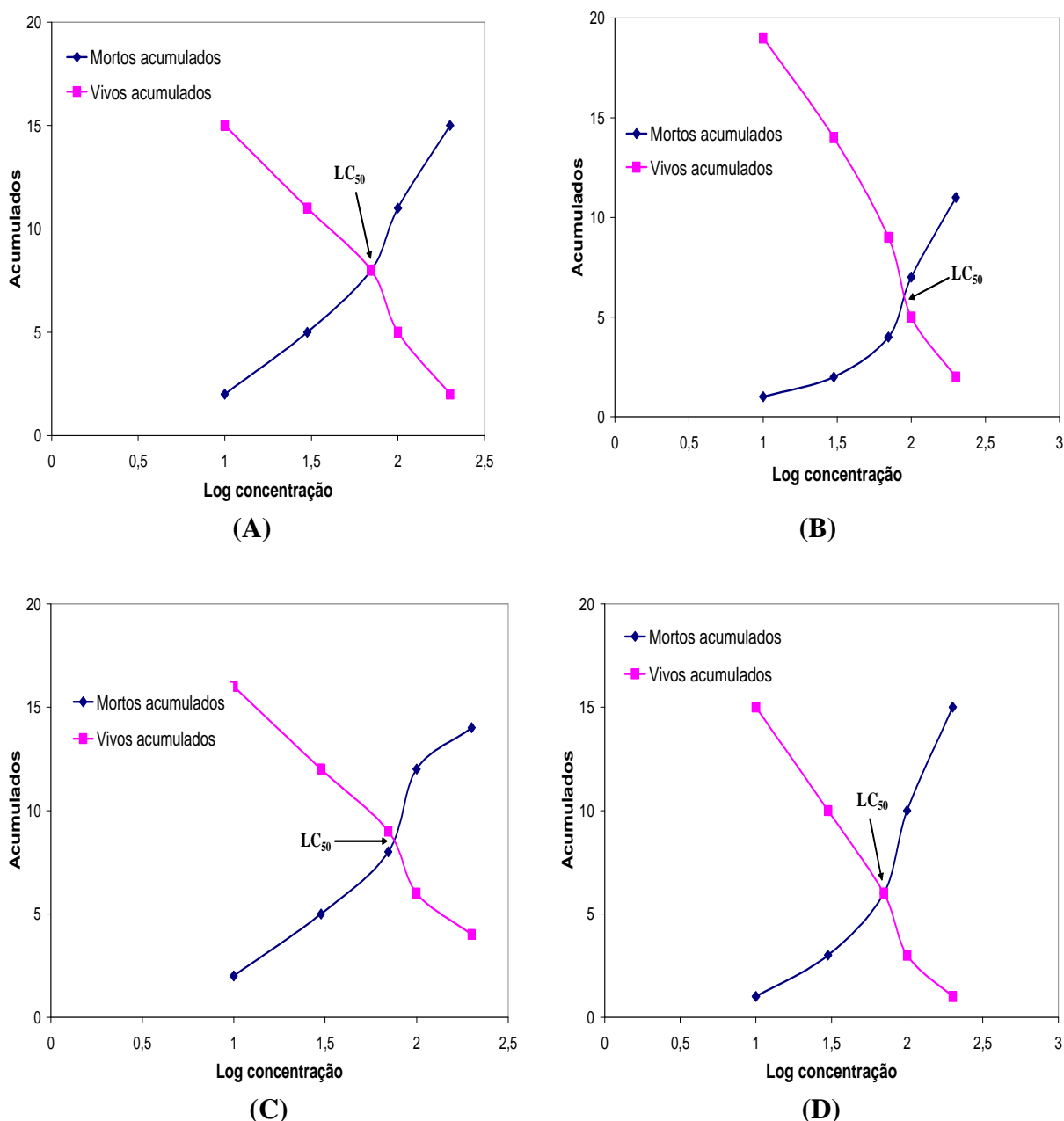
Verifica-se que, em todos os testes, um aumento na potência de irradiação provoca uma diminuição da toxicidade. Porém essa redução não é linear com o aumento da potência. Com exceção do teste realizado sem catalisador que teve um aumento de 21% da concentração letal, todos os experimentos apresentaram um aumento da concentração letal menor que 10%. Para o teste com potência de 15 W, a amostra apresentou uma concentração letal de 19,0 mg L<sup>-1</sup>. Já para 75W a concentração aumenta para 23 mg L<sup>-1</sup>, tornando-se cerca de 3 vezes menos tóxica.

Os resultados encontrados mostram que o aumento da potência da lâmpada é pouco relevante, nesse nível de potência, não compensando o gasto energético.

As Figuras 66 e 67 apresentam os plotes de Reed-Muench para os testes realizados utilizando a vinhaça *in natura* e pré-clarificada, respectivamente, empregando-se 75 W.



**Figura 66:** LC<sub>50</sub> estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do teste realizado para vinhaça *in natura* sem catalisador (A) e empregando-se TiO<sub>2</sub>-34 (B).



**Figura 67:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração do teste realizado para vinhaça pré-clarificada empregando-se  $TiO_2$ -34 (A),  $TiO_2$ -87 (B), ZnO-400 (C) e  $Fe_2O_3/TiO_2$  (D).

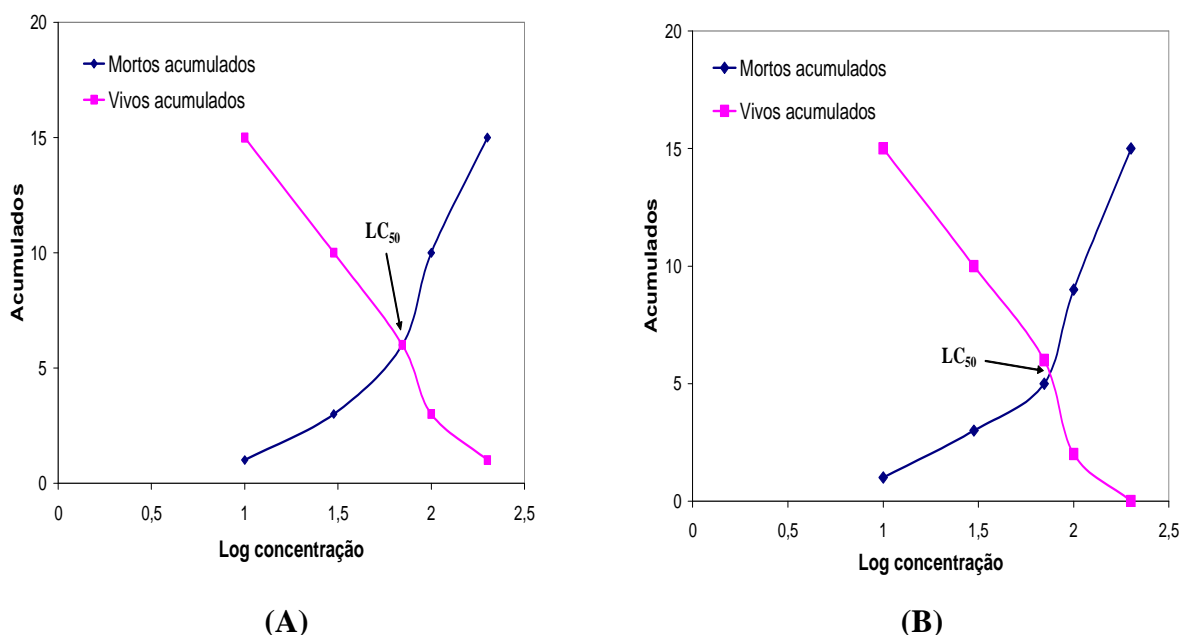
#### 5.4.5.5 Avaliação da Toxicidade em Função da Potência e do Suporte

Nesta etapa, avaliou-se a toxicidade das amostras pré-clarificadas com Tanfloc<sup>®</sup> SG, após degradação fotocatalítica, utilizando-se  $TiO_2$ -100 impregnado em lâminas de vidro. A potência da irradiação UV empregada foi de 15 W e 75 W. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 36.

**Tabela 36:** Resultados da concentração letal ( $LC_{50}$ ) para os testes de fotodegradação utilizando vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG.

Amostra	Concentração Letal ( $mg L^{-1}$ )	
	15 W	75 W
Vinhaça pré-clarificada tratada com $TiO_2$ -100 suportado/lâmina de vidro	71,0	76,0

Verifica-se por meio do plote de Reed-Muench (Figura 68), que o log da concentração letal para  $TiO_2$ -100 suportado utilizando lâmpada de 15 W foi de 1,85, o que corresponde a  $71 mg L^{-1}$ . Já com o aumento da potência essa concentração aumenta cerca de 9%. Novamente a potencia da lâmpada tem pouca influência.



**Figura 68:**  $LC_{50}$  estimado a partir do plote de Reed-Muench, de mortos e vivos acumulados de *Artemias salina* por Log da Concentração dos testes realizados para vinhaça pré-clarificada empregando-se  $TiO_2$ -100 suportado utilizando lâmpada de 15 W (A) e 75 W (B).

Tomando-se como base uma concentração letal de  $30 mg L^{-1}$ , o tratamento combinado empregando Tanfloc<sup>®</sup> como agente coagulante e  $TiO_2$ -87, em 48h de irradiação, reduz a concentração letal, da amostra *in natura* (Tabela 37), de 77,8% para 13,3% (mortalidade *Artemia salina*), como pode ser visto na Tabela 38. Enquanto que o tratamento combinado empregando-se  $TiO_2$ -34, nas mesmas condições de irradiação, levou a uma redução da concentração letal de 77,8% para próximo de 33,3% (Tabela 39).



**Tabela 37:** Mortalidade de *Artemia salina* obtida para a vinhaça *in natura*.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Log Concentração	Mortos Acumulados	Vivos Acumulados	% Mortalidade
200	2,30103	25	0	100,00%
100	2	19	0	100,00%
70	1,8451	13	0	100,00%
30	1,47712	7	2	77,78%
10	1	3	5	37,50%

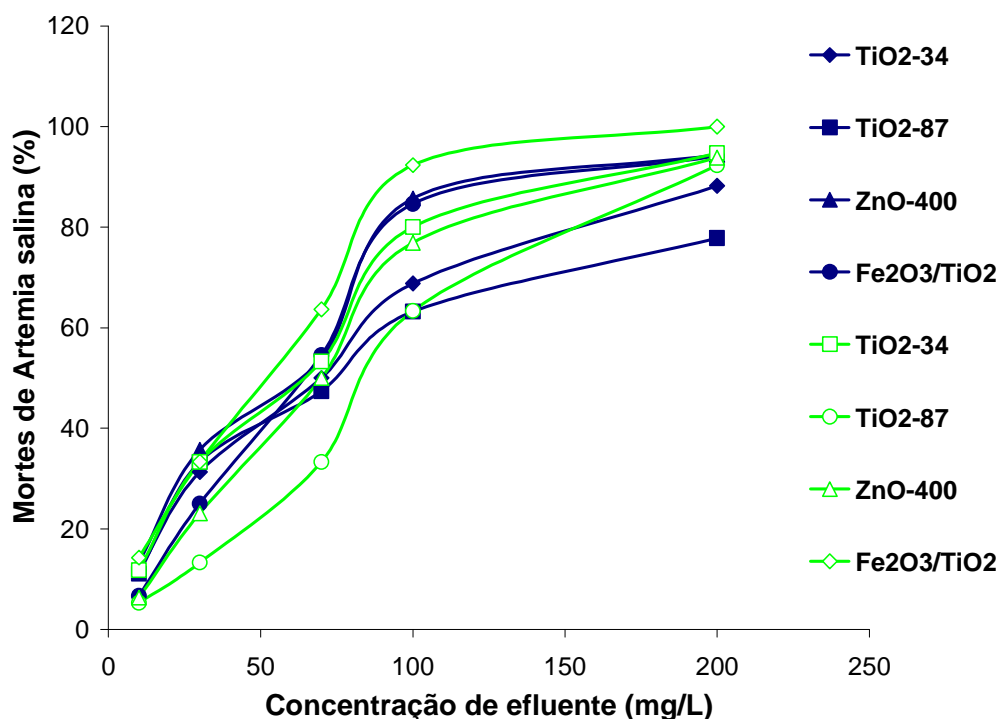
**Tabela 38:** Mortalidade de *Artemia salina* obtida para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> e fotodegradada com TiO<sub>2</sub>-87.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Log Concentração	Mortos Acumulados	Vivos Acumulados	% Mortalidade
200	2,30103	12	1	92,31%
100	2	7	4	63,64%
70	1,8451	4	8	33,33%
30	1,47712	2	13	13,33%
10	1	1	18	5,26%

**Tabela 39:** Mortalidade de *Artemia salina* obtida para a vinhaça pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> e fotodegradada com TiO<sub>2</sub>-34.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Log Concentração	Mortos Acumulados	Vivos Acumulados	% Mortalidade
200	2,30103	18	1	94,74%
100	2	12	3	80,00%
70	1,8451	8	7	53,33%
30	1,47712	5	10	33,33%
10	1	2	15	11,76%

Avaliando-se a toxicidade residual da vinhaça antes e após os tratamentos combinados, empregando-se o teste com *Artemias salina*, verificou-se que a carga tóxica desse efluente, clarificado com tanino, foi reduzida após o tratamento fotocatalítico, independente do catalisador utilizado. A Figura 69 evidencia a maior eficiência do catalisador TiO<sub>2</sub>-87 na degradação fotocatalítica da vinhaça clarificada com Tanfloc<sup>®</sup> SG.



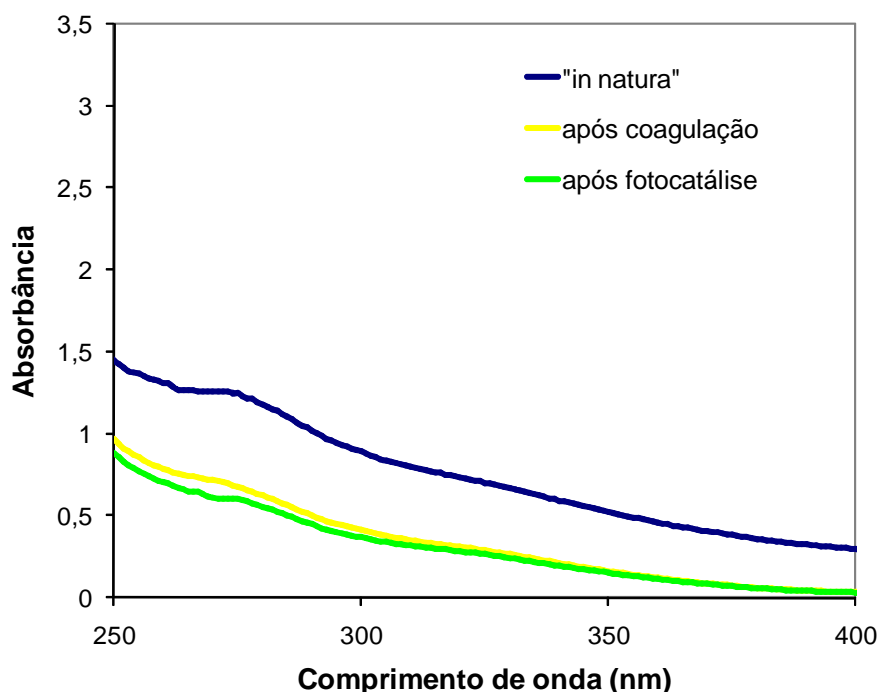
**Figura 69:** Porcentagem de mortes de *Artemia salina* para amostras de vinhaça clarificada com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (-) e com Tanfloc<sup>®</sup> (-).

Para concentrações acima de 100 mg L<sup>-1</sup>, o catalisador TiO<sub>2</sub>-87 foi mais eficiente quando a vinhaça foi pré-clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>. Abaixo dessa concentração, a eficiência é maior para o coagulante FeCl<sub>3</sub>.

#### 5.4.6 Eficiência do Tratamento Combinado

A eficiência dos processos combinados de coagulação/floculação seguido de fotocatalise pode ser avaliada por meio das Figuras 70, 71 e 72, que apresentam, respectivamente, os resultados de redução de absorvância, porcentagem de DQO remanescente e a característica visual do efluente. Em todas as figuras comparou-se a

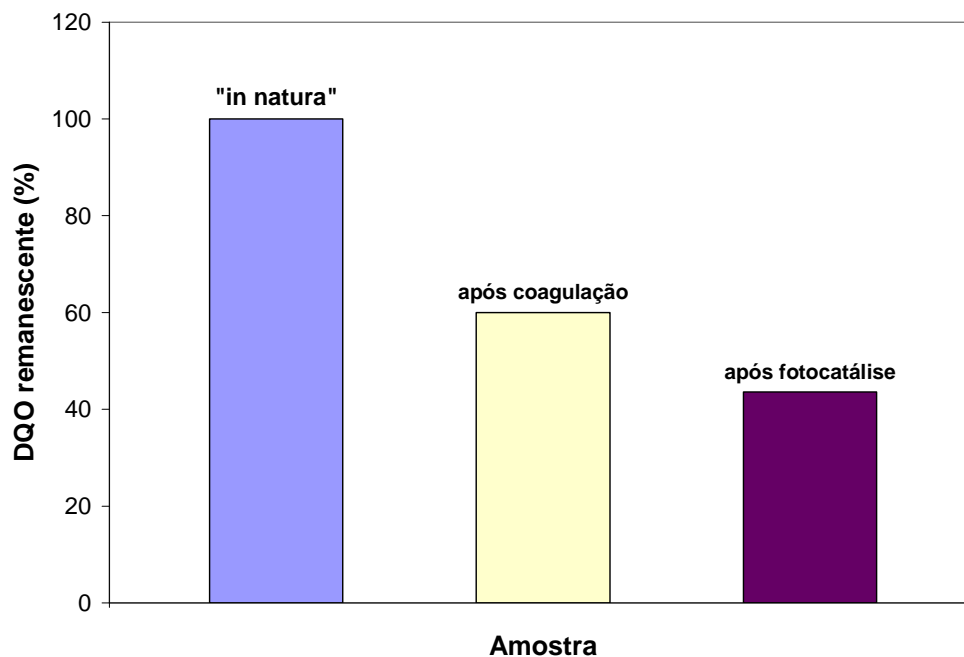
vinhaça *in natura* ao tratamento de coagulação/floculação com Tanfloc<sup>®</sup> e ao tratamento combinado utilizando coagulação com Tanfloc<sup>®</sup> e fotocátalise com TiO<sub>2</sub>-34.



**Figura 70:** Espectros UV-Vis de absorção para as amostras de vinhaça antes e após tratamentos.

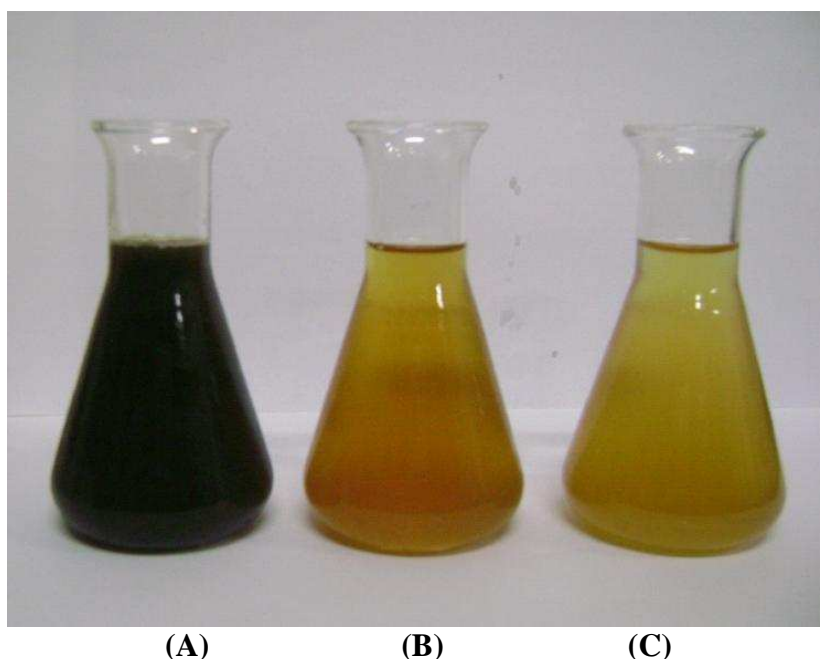
A coagulação/floculação reduziu 60% da absorbância na região de 270 nm (região de máxima absorção dos compostos tóxicos). Após 48 horas de degradação fotocatalítica do sobrenadante, a redução da absorbância nessa região foi cerca de 72% em relação ao efluente *in natura*.

Estes resultados demonstram que a sequência de tratamentos eleva a qualidade do efluente, tornando-o menos tóxico. Após o processo de coagulação, o efluente apresentou DQO remanescente de 60,3% enquanto que a fotocátalise reduziu aproximadamente 16,4% da DQO presente no efluente clarificado, totalizando 50% de DQO total remanescente, como pode ser visto na Figura 71.



**Figura 71:** Porcentagem de DQO remanescente para a vinhaça antes e após tratamentos.

Na Figura 72 apresenta-se uma fotografia das amostras tratadas a fim de propiciar uma melhor visualização dos resultados experimentais para a região visível do espectro, evidenciando a eficiência dos processos.



**Figura 72:** Perfil visual da vinhaça *in natura*, sem tratamento (A) e após tratamento de coagulação/floculação (B) seguido de fotocatalise (C).

Estes resultados indicam que a fotocatalise sob radiação UV é eficiente na mineralização de efluentes de destilaria de álcool com composições diferentes, sendo a coagulação/floculação um pré-tratamento promissor, pois diminui a quantidade de sólidos suspensos e facilita a penetração da radiação UV.  $\text{TiO}_2$  Kronos e ZnO, dentre os catalisadores estudados, apresentam-se como uma opção viável por possuírem um menor custo em substituição ao  $\text{TiO}_2$  P25, que por se tratar de um produto importado tem seu custo elevado. Seus resultados são próximos não exercendo efetiva influencia na escolha do fotocatalisador.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES

O tratamento da vinhaça aplicando-se o processo de coagulação/floculação seguido de fotocatalise obteve resultados satisfatórios, principalmente no que diz respeito à redução da carga tóxica, evidenciando que esta combinação pode vir a ser empregada nas destilarias a fim de diminuir, com eficiência, o impacto no meio ambiente.

Neste trabalho comparou-se a eficiência de dois coagulantes, o tanino vegetal e o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , verificando-se que os melhores resultados, tanto de redução de DQO quanto de redução de toxicidade, foram obtidos utilizando o coagulante natural. Porém essa diferença é pequena e, em termos gerais, a coagulação com cloreto férrico leva a uma redução de volume de cerca de 25%, portanto mais adequado ao uso em destilarias devido ao grande volume de vinhaça.

O tratamento combinado empregando Tanfloc<sup>®</sup> como agente coagulante e  $\text{TiO}_2$ -87, em 48h de irradiação, levou a uma redução de aproximadamente 68 % de DQO, tornando-o cerca de 10 vezes menos tóxico em relação à vinhaça sem nenhum tratamento. Enquanto que o tratamento combinado empregando cloreto férrico como agente coagulante e  $\text{TiO}_2$ -87, nas mesmas condições de irradiação, levou a uma redução de aproximadamente 59 % de DQO, tornando-o 9 vezes menos tóxico. Com uma redução de 25% do volume total da vinhaça a clarificação com cloreto férrico é mais eficiente.

Comparando a atividade do  $\text{TiO}_2$  de diferentes fabricantes (Kronos e P25 da Degussa), verificou-se que o  $\text{TiO}_2$  Kronos, quando calcinado a  $1000^\circ\text{C}$ , apresentou atividade semelhante ao P25. Essa fotoatividade pode ser atribuída à sua proporção de anatase e rutilo, sendo rutilo em maior quantidade.

A presença do óxido de ferro como aditivo ao  $\text{TiO}_2$ , foi importante, pois aumentou a taxa de fotooxidação dos compostos tóxicos presentes na vinhaça clarificada com Tanfloc<sup>®</sup>.

O emprego do catalisador imobilizado em lâminas de vidro proporcionou um aumento da atividade e conseqüentemente um aumento na fotoeficiência do catalisador  $\text{TiO}_2$ -100 na fotodegradação da vinhaça. Por aumentar a superfície de contato, o suporte foi muito promissor, aumentando em 30% a redução de DQO e reduzindo a carga tóxica

---

em 42% em relação ao TiO<sub>2</sub>-100 em suspensão, podendo ser um fator importante para o desenvolvimento de um possível reator industrial.

Os resultados obtidos com o fotocatalisador ZnO-400 mostram que o mesmo tem um grande potencial em substituição ao P25, um produto mais caro e importado. Apesar da sua pequena área superficial, ZnO tem atividade comparável às misturas anatase-rutilo analisadas. ZnO suportado terá um efeito promissor devido ao aumento da superfície exposta, podendo tornar-se mais eficiente que o TiO<sub>2</sub> P25.

A utilização da radiação UV foi crucial para a ativação do fotocatalisador, proporcionando uma eficiente mineralização da matéria orgânica. O aumento da intensidade de irradiação UV (75 W) proporciona pequeno aumento, sendo mais vantajoso utilizar a potência de 15 W, com menor consumo energético.

Os testes de toxicidade mostraram que houve uma grande diminuição dos compostos tóxicos após o uso do tratamento combinado. A indicação de que os processos degradativos levam à formação de subprodutos menos tóxicos do que os contidos no efluente in natura estimulam a utilização do tratamento investigado.

Desta forma, pode-se considerar o processo coagulação/floculação/fotocatálise eficiente no tratamento de compostos tóxicos presentes na vinhaça. Além disso, a possibilidade da aplicação de radiação UV é vantajosa devido à sua ação germicida.

# CAPÍTULO 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, M., *Tratamento da vinhaça: concentração e outros*. Workshop Tecnológico sobre vinhaça, Jaboticabal, Outubro 2007.

ALFANO, O. M., CABRERA, M. I., CASSANO, A. E., *Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack I. Reaction Kinetics Formulation with Explicit Photon Absorption Effects*, Journal of Catalysis 172, pp. 370-379, 1997.

ALMQUIST, C. B., BISWAS, P., *A Mechanistic Approach to Modeling the Effect of Dissolved Oxygen in Photo-Oxidation Reactions on Titanium Dioxide in Aqueous Systems*, Chemical Engineering Science 56, pp. 3421-3430, 2001.

AMUDA, O. S.; AMOO, I. A., *Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment*. Journal of Hazardous Materials 141, pp 778–783, 2007.

ANDERSON, J. R., BOUDART, M., *Catalysis: Science and Technology*, v. 5, cap. 4, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1984.

ANDERSON, J. R., PRATT, K. C., *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Australia, Academic Press Inc. Australia, 1985.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V., INSOLA, A.; MAROTTA, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today 53, pp. 51-59, 1999.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater*. 19<sup>th</sup> ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.; 1995.

ATKINS, P.; JONES, L.; *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3<sup>a</sup> Edição, Porto Alegre: Bookman, 2006.

AUGUGLIARO, V., LITTER, M., PALMISANO, L., SORIA, J., *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 7, pp. 127–144, 2007.

AZEVEDO, E. B., AQUINO NETO, F. R., DEZOTTI, M., *TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Phenol in Saline Media: Lumped Kinetics, Intermediates and Acute Toxicity*, Applied Catalysis B: Environmental 54, pp. 165-173, 2004.

BACSA, R. R., KIWI, J., *Effect of Rutile Phase on the Photocatalytic Properties of Nanocrystalline Titania during the Degradation of p-Coumaric Acid*, Applied Catalysis B: Environmental 16, pp. 19-29, 1998.



BARRADAS, J. L. D., *Tanino - Uma solução ecologicamente correta: Agente floculante biodegradável de origem vegetal no tratamento de água*, Novo Hamburgo – RS, Brasil, 2004.

BELTRÁN, F., GONZÁLEZ, M., GONZÁLEZ, J. F., *Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part 1 – UV Radiation in the Presence and Absence of Hydrogen Peroxide*, Water Research 31, n. 10, pp. 2405-2414, 1997.

BORBA, L. R., *Viabilidade do uso da Moringa oleifera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades*. 92p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2001.

BOROSKI, M., RODRIGUES, A. C., GARCIA, J. C., SAMPAIO, L. C., NOZAKI, J., HIOKA, N., *Combined electrocoagulation and TiO<sub>2</sub> photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries*, Journal of Hazardous Materials 162, pp. 448–454, 2009.

BRAGA, BENEDITO *et al.*, *Introdução à Engenharia Ambiental*, Prentice Hall, São Paulo, 2004.

BREZOVÁ, V., BLAZKOVÁ, A., BOROSOVÁ, E., CEPPAN, M., FIALA, R.; *The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 98, pp. 109-116, 1995.

CABELLO, P. E., SCOGNAMIGLIO, F. P., TERÁN, F. J. C., *Tratamento de Vinhaça em Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado*. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal 6, pp. 321-338, 2009.

CABRERA, M. I., NEGRO, A. C., ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., *Photocatalytic Reactions Involving Hydroxyl Radical Attack II. Kinetics of the Decomposition of Trichloroethylene using Titanium Dioxide*, Journal of Catalysis 172, pp. 380-390, 1997.

CARDOSO, D., *Introdução à Catálise Heterogênea*, UFSCAR – São Carlos, Gráfica da Universidade Federal de São Carlos – SP, 1987.

CESCONETTO NETO, G., *Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea*, Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos/UFSC, Florianópolis-SC, Brasil, 2002.

CHAUDHARI, P. K.; MISHRA, I. M.; CHAND, S., *Effluent treatment for alcohol distillery: Catalytic thermal pretreatment (catalytic thermolysis) with energy recovery*. Chemical Engineering Journal 136, pp 14-24, 2008.

CHU, W., WONG, C. C., *The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations*. Water Research 38, pp. 1037-1043, 2004.

CHUN, H., YIZHONG, W., *Descolorization and Biodegradability of Photocatalytic Treated Azo Dyes and Wool Textile Wastewater*, Chemosphere 39, pp. 2107-2115, 1999.

CORBITT, R. A., *Standard handbook of environmental engineering*. 2 ed. New York, McGraw-Hill, 1998.

CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPPI, J. *Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização*. Revista Brasileira de Energia 2, pp. 111-146, 1992.

CRUZ, J. G. H., MENEZES, J. C. S. S., RUBIO, J., SCHNEIDER, I. A. H., *Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial*. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, MS, 2006.

CUI, H., DWIGHT, K., SOLED, S., WOLD, A., *Surface Acidity and Photocatalytic Activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts*, Journal of Solid State Chemistry 115, pp. 187-191, 1995.

CUZZOLA, A., BERNINI, M., SALVADORI, P., *A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental 36, pp. 213-237, 2002.

DAS, D., MISHRA, H. K., PARIDA, K. M., DALAI, A. K., *Preparation, Physico-Chemical Characterization and Catalytic Activity of Sulphated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed Oxides*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 189, pp. 271-282, 2002.

DÍAZ, M. J., EUGENIO, M. E., JIMÉNEZ, L., MADEJÓN, E., CABRERA, F., *Modelling Vinasse/Cotton Waste ratio Incubation for Optimum Composting*, Chemical Engineering Journal 93, pp. 233-240, 2003.

DÍAZ, M. J., MADEJÓN, E., LÓPEZ, F., LÓPEZ, R., CABRERA, F., *Optimization of the Rate Vinasse/Grape Marc for Co-Composting Process*, Process Biochemistry 37, pp. 1143-1150, 2002.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B., *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água* Ed. RIMA, São Carlos, 2005.

DING, Z., LU, G. Q., GREENFIELD, P.F., *Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water*, Journal of Phys. Chem. B, 104, pp. 4815-4820, 2000.

DUAN, J., GREGORY, J., *Coagulation by hydrolysing metal salts*. Advances in Colloid and Interface Science 100 (102), pp. 475-502, 2003.

ELIA NETO, A., NAKAHODO, T., *Caracterização Físico-Química da Vinhaça*, CTC, Relatório Interno, 1995.

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M., *Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation*, Water Research 36, pp. 1034-1042, 2002.

FAISAL, M., TARIQ, A. M., MUNEER, M., *Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania*, Dyes and Pigments 72, pp. 233-239, 2007.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FREIRE, W. J., CORTEZ, L. A. B., *Vinhaça de cana-de-açúcar*. Guaíba: Agropecuária, pp. 203, 2000.

FREITAS, A. C. de, *Degradação da Vinhaça Bruta com Ozônio Gerado Eletroquimicamente*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia - Programa de Pós-Graduação em Química, 2009.

FRENCH, S. A., SOKOL, A. A.; BROMLEY, S. T.; CATLOW, C. R. A.; SHERWOOD, P.; *Identification and Characterization of Active Sites and Their Catalytic Processes—the Cu/ZnO Methanol Catalyst*, Topics in Catalysis.24, pp. 161-172, 2003.

GARCÍA GARCÍA, I., VENCESLADA, J. L. B., PEÑA, P. R. J., GÓMEZ, E. R., *Biodegradation of Phenol Compounds in Vinasse Using Aspergillus terreus and Geotrichum candidum*, Water Research 31, pp. 2005-2011, 1997.

GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., MALATO, S., CACERES, J., BAUER, R., FERNANDEZ-ALBA, A.R., *Photo-Fenton Treatment Ff Water Containing Natural Phenolic Pollutants*, Chemosphere 50, pp. 71–78, 2002.

GIRARDI, F., SOUZA, R. P. de, SANTIAGO, R. M., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., GIMENES, M. L, *Tratamento De Vinhaça Utilizando Coagulantes Naturais*. In: 6º Congresso Nacional de Meio Ambiente, Poços de Caldas MG., 2009.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research 8, pp. 501-551, 2004.

GOUVÊA, C. A. K., *Remediação de Efluentes Derivados da Indústria Têxtil e Papeleira utilizando Fotocatálise Heterogênea. Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Fotocatalisadores*, Tese de D.Sc., UFPR, Curitiba – PR, Brasil, 2000.

GOUVÊA, C. A. K., WYPYCH, F., MORAES, S. G., DURÁN, N., NAGATA, N., PERALTA-ZAMORA, P., *Semiconductor-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution*, Chemosphere 40, pp. 433-440, 2000.

GRAHAM, N., GANG, F., FOWLER, G., WATTS, M., *Characterization and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: a preliminary assessment*, Colloids and Surface A: Physical-chemistry Engineering Aspects 327, pp. 9-16, 2008.

GREGG, S. J., SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2ª ed., Academic Press, Inc. London, 1982.

HERRMANN, J. M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, Catalysis Today 53, pp. 115-129, 1999.

HOFFMANN, M. R., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Review 95 (1), pp.69-96, 1995.

JANK, M. S., Artigo publicado no *Jornal O Estado de São Paulo*, edição de 06 de novembro de 2009.

JARDIM, F. J., *Fotocatálise: Aplicações Ambientais*, Instituto de Química- UNICAMP, 1996.

JCPDS – *Joint Commite on Powder Diffraction Standars*, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, USA, (CDROM), 1995.

KIRIAKIDOU, F., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., *The Effect of Operational Parameters and TiO<sub>2</sub>-Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes*, *Catalysis Today* 54, pp. 119-130, 1999.

LAMB, L. H., DINIZ, E. R., CRUZ, J. G. H., HASS, *Aplicação de Tanino Catiônico em Tratamento de Efluentes de Curtume*. In: XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Foz do Iguaçu, 2003.

LELIS NETO, J. A., Monitoramento de compostos químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo, Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

LEME, F. P., *Engenharia do Saneamento Ambiental*, Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 1982.

LIBÂNIO, M., PEREIRA, M. M., VORCARO, B. M., REIS, R. C., HELLER, L., *Avaliação do Emprego de Sulfato de Alumínio e do Cloreto Férrico na Coagulação de Águas Naturais de Turbidez Média e Cor Elevada*, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental II 51, pp. 1365-1373, 1997.

LIN, C. C., CHEN, H. P., CHEN, S. Y., *Synthesis and optoelectronic properties of arrayed p-type ZnO nanorods grown on ZnO film/Si wafer in aqueous solutions*, *Chemical Physics Letters* 404, pp. 30-34, 2005.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES JR., J. T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results*, *Chemical Review* 95, pp. 735-758, 1995.

LOOK, D. C., COSKUN, C., CLAFLIN, B., FARLOW, G. C., *Physical Review B: Condensed Matter Material Physics* 340, pp. 32, 2003.

LU, G., LINSEBIGLER, A., YATES, J. T. Jr., *Journal of Physical Chemistry* 99, pp. 7626, 1995.

LUDOVICE, M.T. *Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Campinas, SP, 1996.

MARTÍN, M. A., RAPOSO, F., BORJA, R., MARTÍN, A., *Kinetic Study of Anaerobic Digestion of Vinasse Pretreated with Ozone, Ozone plus Ultraviolet Light and Ozone plus Ultraviolet Light in the Presence of Titanium Dioxide*, *Process Biochemistry* 37, pp. 699-706, 2002.

MATOS, A. T., CABANELLAS, C. F. G., CECON, P. R., BRASIL, M. S., MUDADO, C. S., *Efeito da concentração de coagulantes e do pH da solução na turbidez da água, em recirculação, utilizada no processamento dos frutos do cafeeiro*, Engenharia Agrícola, Jaboticabal 27, pp. 544-551, 2007.

MATOS, E. A. *Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias*. Rio Grande do Sul, UFRGS, 2005

MEURER, E. J., BISSANI, C. A., SELBACH, P. A., *Poluentes do solo e do ambiente*. Fundamentos de química do solo. Porto Alegre, Genesis, p 151-156, 2000.

MIRANDA, G. B., RABELLO, L. K. C., RODRIGUES, A. A., VALADARES JÚNIOR, R., COSMI, F. C., ALVES, F. R., JESUS JUNIOR, W. C., *Efeito da Vinhaça no Manejo de Meloidogyne Javanica e no Desenvolvimento do Feijoeiro*. In: XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação Universidade do Vale do Paraíba, 2008.

MORAES, L. C. K. *Estudo dos Processos de Coagulação e Floculação seguido de Filtração com Membranas para Obtenção de Água Potável*. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2009.

MORAES, L. C. K; BERGAMASCO, R; TAVARES, C. R. G.; GIMENES, M. L. *Ultrafiltration after coagulation/floculation process to obtain potable water*. In: FILTECH International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, 2007, Wiesbaden. Filtech 2007. Wiesbaden, v. I. p. 335-341, 2007.

MOREIRA, R. F. P. M., *Avaliação da toxicidade de efluentes industriais utilizando bioensaios com Atermia salina*, Procedimentos de Análise do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos, UFSC, 2002.

MUGGLI, D. S., FALCONER, J. L., *Catalyst Design to Change Selectivity of Photocatalytic Oxidation*, Journal of Catalysis 175, pp. 213-219, 1998.

MUSIC, A., BATISTA, J., LEVEC, J., *Gas-phase catalytic dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO<sub>2</sub> based catalysts, zeolites, and phosphates*, Applied Catalysis A: General 165, Issue 1-2, pp.115-131, 1997.

NAGASHIMA, L. A. *Monitoramento do Lixiviado em Lagoa de Estabilização e Estudo da Aplicabilidade do Reagente Fenton e do Coagulante Vegetal Tanino como Formas de Tratamento*. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2009.

NAVARRO, A. R., SEPÚLVEDA, M. del C., RUBIO, M. C., *Bio-Concentration of Vinasse from the Alcoholic Fermentation of Sugar Cane Molasses*, Waste Management 20, pp. 581-583, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*, Química Nova 21, pp. 69-72, 1998.

- NUNES, B. S., CARVALHO, F. D., GUILHERMINO, L. M., STAPPEN, G. V., *Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing (Review)*. Environmental Pollution 144, pp. 453-462, 2006.
- NUNES, J. A., *Tratamento físico-químico das águas residuárias industriais*, 2ª edição, Aracajú, Gráfica Editora J. Andrade, 1996.
- ORTIZ-GOMEZ, A., SERRANO-ROSALES, B., LASA, H.; *Enhanced mineralization of phenol and other hydroxylated compounds in a photocatalytic process assisted with ferric ions*, Chemical Engineering Science 63, pp. 520-557, 2008.
- ÖZACAR, M., SENGIL, I. A., *Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects 229, pp 85–96, 2003.
- PAVANELLI, G., *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, pp. 216, 2001.
- PARMON, V. N., *Photocatalysis as a Phenomenon: Aspects of Terminology*, Catalysis Today 39, pp. 137-144, 1997.
- PERA-TITUS, M. GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZA, J., ESPULGAS, S., *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental 47, pp. 219-256, 2004.
- POZZO, R. L., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E., *Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art*, Catalysis Today 39, pp. 219-231, 1997.
- PRUDEN, A. L., OLLIS, D. F., *Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water*, Journal of. Catalysis 82, Issue 2, pp. 404-414, 1983.
- PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., *Heterojunction with ZnO polycrystalline thin films for optoelectronic devices applications*, Microelectronic Engineering 51, pp. 425-431, 2000.
- REISDOERFER, E. C., *Síntese e caracterização do sistema ZnO - FeO submetido à moagem de alta energia*, Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2008.
- RESENDE, M., CURI, N., REZENDE, S. B., CORRÊA, G. F., *Pedologia: base para distinção de ambientes*. 4ªed. Viçosa, NEPUT, pp. 338, 2002.
- RIZZO L., MERIC, S., KASSINOS, D., GUIDA, M., RUSSO, F., BELGIORNO, V., *Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays*, Water Research 43, pp. 979 – 988, 2009.
- ROBERT, D., MALATO, S., *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*, The Science of the Total Environment 291, pp. 85-97, 2002.

RODRIGUES, A. C., BOROSKI, M., SHIMADA, N. S., GARCIA, J. C., NOZAKI, J., HIOKA, N., *Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 194, pp. 1–10, 2008.

RODRIGUES, A. C., *Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com  $TiO_2/H_2O_2$* . Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

RODRIGUES, A. G., CAETANO, G. G. I., BORGES, M. B., SANTOS, C. A., CARDODO, G. S., *Toxicidade por Microcystis em Goiás: estudos dos efeitos tóxicos em camundongos e Artemias salinas*, Revista da Universidade Católica de Goiás 31 (9), pp. 1595-1606, 2004.

ROLIM, M. M. *Avaliação físico-mecânica do material solo-vinhaça concentrada e sua utilização para fins de fabricação de tijolos*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

SAADOUN, L., AYLLÓN, J. A., JIMÉNEZ-BECERRIL, J., PERAL, J., DOMÉNECH, X., RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R., *1-2-Diolates of Titanium as Suitable Precursors for the Preparation of Photoactive High Surface Titania*, Applied Catalysis B: Environmental 21, pp. 269-277, 1999.

SALOMON, K. R., LORA, E. E. S., MONROY, E. F. C., *Custo do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça e sua utilização*. In: 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cusco/ Peru, 23 a 25 de Outubro de 2007.

SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., *Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation*. Catalysis Today 133–135, pp 606–610, 2008.

SANTANA, V. S. *Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação Vis, UV e solar*. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

SANTOS, M. M., BOCANEGRA, J. F., MARTIN, A. M., GARCIA, G. I., *Ozonation of vinasse in acid and alkaline media*, Chemistry Technology Biotechnology 78, pp. 1121-1127, 2003.

SCHUBNELL, M.; KAMBER, I.; BEAUD, P.; *Applied Physicals A: Material Science Process 6*, pp. 109, 1997.

SERPONE, N., EMELINE, A. V., *Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis*, International Journal of Photoenergy 4, pp. 91-131, 2002.

SHON, H. K, VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., KIM, J.-H., KANDASAMY, J., *Effect of flocculation as a pretreatment to photocatalysis in the removal of organic matter from wastewater*, Separation and Purification Technology 56, pp. 388–391, 2007.

SILVA, S. S., MAGALHAES, F., SANSIVIERO, M. T. C., *Nanocompósitos semicondutores  $ZnO/TiO_2$ : testes fotocatalíticos*. Química Nova 33, pp. 85-89, 2010.

SILVA, M. A. S. da, GRIEBELER, N. P., BORGES, L. C. *Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 11, pp. 108-114, 2006.

SILVA, J., GOMES, L. P., DECUSATI, O., LAMB, L. H., *Aplicação de floculante vegetal no tratamento de águas*. IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, RS, 2004.

SINGH, H. K., SAQUIB, M., HAQUE, M. M., MUNEER, M., *Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions*. Journal of Hazardous Materials 142, pp. 374-380, 2007.

STEPHENSON, R. J., DUFF, S. J. B., *Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity*. Water Research 30(4), pp. 781-792, 1996.

STEVENSON, F. J., *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrientes*. New York: John Wiley, pp. 380, 1986.

TANAC. *Tanfloc: Coagulante/Floculante de origem vegetal*. Tanac S.A – T. Weibull, 199 – Montenegro – RS – Brasil. 2008.

TANAC. *Tanfloc: Manual Prático para Uso em Estações de Tratamento de Águas de Abastecimento*. 1ª Ed. Montenegro, 2003.

TURCHI, C. S., OLLIS, D. F., *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, Journal of Catalysis 122, pp. 178-192, 1990.

VAMATHEVAN, V., TSE, H., AMAL, R., LOW, G., McEVOY, S., *Effects of Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water*, Catalysis Today 68, pp. 201-208, 2001.

VOGEL, A. I., *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., Rio de Janeiro-RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S, 1992.

WALISZEWSKI, K. N., ROMERO, A., PARDIO, V. T., *Use of Cane Condensed Molasses Solubles in Feeding Broilers*, Animal Feed Science Technology 67, pp. 253-258, 1997.

WANG, Y., HONG, C., *Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*, Water Research 33 (9), pp. 2031-2036, 1999.

WONG, J. C. S., LINSEBIGLER, A., LU, G., FAN, J., YATES, J. T. Jr., *Journal of Physical Chemistry*, pp. 99-335, 1995.

XAVIER, A. M. F., *Tratamento de Vinhoto por Osmose Inversa Acoplada à Fermentação Anaeróbia*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 1985.

XAVIER, S., *Álcool como Carburantes Razões da sua Utilização*. Brasil Açucareiro, Vol. 76 nº 5, p. 16-20, novembro de 1970.



YANG, J., LI, D., WANG, X., YANG, X., LU, L., *Synthesis and Microstructural Control of Nanocrystalline Titania Powders via a Stearic Acid Method*, Materials Science and Engineering, A328, pp. 108-112, 2002.

ZHANG, D. H., YANG, T. L., WANG, Q. P., ZHANG, D. J., *Electrical and optical properties of Al-doped transparent conducting ZnO films deposited on organic substrate by RF sputtering*, Materials Chemistry and Physics 68, pp. 233–238., 2001.

ZAYAS, T., ROMERO, V., SALGADO, L., MERAZ, M., MORALES, U., *Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent*. Separation and Purification Technology 57, pp. 270 – 276, 2007.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F., *Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada Por TiO<sub>2</sub>*, Química Nova, 21(3), pp. 319-325, 1997.

AGÊNCIA DE INFORMAÇÃO EMBRAPA. *Cana-de-açúcar*. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/Abertura.html>>. Acesso em abril/2010.

ANAIS ELETRÔNICOS. São Paulo, 2000. Disponível em: <[http://www.romanzini.com.br/mestrado/xxi\\_spgt/doc\\_acrobat/artigo96.pdf](http://www.romanzini.com.br/mestrado/xxi_spgt/doc_acrobat/artigo96.pdf)>. Acesso em fevereiro/2010.

GUERREIRO, Alessandra e BANNWART, Sandra Cecília. *Dióxido de Titânio*. Disponível em: <<http://www.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qg661/2trab6.html>>. Acesso em: fevereiro/2010.

HAWAIIAN ECOSYSTEMS AT RISK PROJECT (HEAR). *Acácia negra*. Disponível em: <<http://www.hear.org>>. Acesso em: abril/2010.

MSPC – DADOS TÉCNICOS. *Óxido de Zinco, Metal de Transição Externa*. Disponível em: <[http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_030.asp](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_030.asp)>. Acesso em: março/2010.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <<http://www.mp.sp.gov.br/caouma/Doutrina/Amb/Testes/Fertirrigação.htm>>. Acesso em: março/2010.

MUNDO EDUCAÇÃO. Semicondutores. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com.br/fisica/semicondutores.htm>>. Acesso em: abril/2010.

NEGRI, Lucas. *Os semicondutores*. InfoEscola, 2007. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/semicondutores/>>. Acesso em: abril/2010.

---

POLÍCIA MILITAR DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Ministério do Interior – Portaria n.º 323 de 29 de Novembro de 1978*. Disponível em: <<http://www.polmil.sp.gov.br/unidades/cpfm/lexq6.htm>>. Acesso em: março/2010.

TRATAMENTO DE ÁGUA. *Tanfloc*, 2008. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br>>. Acesso em: abril/2010.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em: abril/2010.

WIKIPÉDIA. *A Enciclopédia Livre*. Disponível em: <<http://www.wikipedia.org>>. Acesso em: abril/2010.

# ANEXOS

## Anexo 1

### COR E TURBIDEZ

(APHA, 1995)

#### **Metodologia:**

Determinação da cor e turbidez são realizadas pelo método Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

#### **Materiais, Reagente e Equipamentos:**

- Cubeta de 10 mL;
- Água destilada;
- Espectrofotômetro (HACH modelo DR/2010).

#### **Procedimento:**

Entrar no programa 120 para cor e ajustar o comprimento de onda de 455 nm, já para a turbidez selecionar o programa 750 e ajustar o comprimento de onda de 860 nm no equipamento. Acrescentar 10 mL de água destilada (o branco) na cubeta e zerar o equipamento. Após, acrescentar 10 mL de amostra na cubeta e realizar a leitura.

**Anexo 2**  
**SÓLIDOS SUSPENSOS**  
(APHA, 1995)

**Metodologia:**

Determinação de sólidos, pelo método gravimétrico.

**Materiais, Reagente e Equipamentos:**

- Cápsula de porcelana;
- Água destilada;
- Mufla 550°C;
- Estufa 105-110°C;
- Dessecador;
- Balança analítica;
- Papel de filtro de fibra de vidro;
- Bomba de sucção à vácuo;
- Proveta graduada;

**Procedimento:**

Preparo do material para Determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST), Fixos (SSF) e Voláteis (SSV):

Colocar um disco de papel de fibra de vidro no aparelho de sucção com a bomba de vácuo ligada, lavando o filtro com 3 sucessivos volumes de 20mL de água destilada. Remover toda a água com a aplicação de vácuo. Retirar o papel de filtro de fibra de vidro do aparelho e levar à estufa por 1h e após, à mufla a 550°C por 30min. Deixar no dessecador até resfriamento total.

Análise de Sólidos Suspensos Totais (SST):

Pesar o papel de fibra de vidro preparado acima, obtendo-se  $P_1(g)$ . Agitar a amostra e tomar 10mL em uma proveta graduada e filtrar. Remover cuidadosamente o papel com o resíduo retido. Levar à estufa a 105-110°C durante 12h, ou até peso constante. Esfriar no dessecador e pesar, obtendo  $P_2(g)$ .

Para calcular os sólidos suspensos totais utiliza-se a fórmula;

$$SST(mg/L) = \frac{(P_2 - P_1) \times 1.000.000}{V_A}$$

em que,

VA: volume da amostra (mL).

Análise de Sólidos Suspensos Fixos e Voláteis (SSF e SSV):

Levar o papel com o resíduo à mufla a 550°C por 1h. Deixar em seguida no dessecador até esfriamento total, pesar, obtendo-se P<sub>3</sub>(g). As equações para se determinar os sólidos suspensos fixos e voláteis são, respectivamente;

$$SSF(mg/L) = \frac{(P_3 - P_1) \times 1.000.000}{V_A}$$

$$SSV(mg/L) = \frac{(P_2 - P_3) \times 1.000.000}{V_A}$$

em que,

VA é o volume da amostra (mL).

A metodologia para determinação dos sólidos dissolvidos é análoga à metodologia para a determinação dos sólidos suspensos, sendo que os sólidos dissolvidos são determinados pela amostra filtrada que passou pelo papel de filtro para a determinação dos sólidos suspensos.

Os sólidos totais podem ser determinados pelas seguintes equações:

- Sólidos Totais (ST) = Sólidos Suspensos (SS) + Sólidos Dissolvidos (SD)
- Sólidos Totais Fixos (STF) = Sólidos Suspensos Fixos (SSF) + Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF)
- Sólidos Totais Voláteis (STV) = Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) + Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV)

**Anexo 3**  
**DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)**  
(APHA, 1995)

**Metodologia:**

Determinação da demanda química de oxigênio através do micro método.

**Materiais, Reagente e Equipamentos:**

- Tubos de oxidação;
- Reator (COD – REACTOR HACH);
- Água destilada;
- Solução oxidante;
  - $K_2Cr_2O_7$ : Cromato de Potássio;
  - $HgSO_4$ : Sulfato de Mercúrio;
  - $H_2SO_4$ : Ácido Sulfúrico;
- Solução catalítica;
  - $Ag_2SO_4$ : Sulfato de Prata;
  - $H_2SO_4$ : Ácido Sulfúrico;
- Solução padrão;
  - $C_8H_5KO_4$ : Biftalato de Potássio;

**Procedimento:**

**Preparo da solução oxidante:**

Dissolver em 500 mL de água destilada 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  (Dicromato de Potássio), previamente seco à 103°C por 2 h, adicionar 33,3 g de  $HgSO_4$  (Sulfato de Mercúrio) e 167 mL de  $H_2SO_4$  (Ácido Sulfúrico) concentrado. Dissolver, esperar esfriar e após, completar o volume de 1000 mL com água destilada.

**Preparo da solução catalítica:**

Dissolver 10 g de  $Ag_2SO_4$  (Sulfato de Prata) em 1000 mL de  $H_2SO_4$  (Ácido Sulfúrico) concentrado.

Preparo da solução padrão:

Pesar 0,8509 g de  $C_8H_5KO_4$  (Biftalato de Potássio P.A.) seco em estufa a 105-110°C por 2 h e dissolver em água destilada, logo após, completar o volume de 1000 mL com água destilada. Esta solução corresponde a uma concentração de 1000 mg de  $O_2/L$ .

Preparação da curva de calibração:

Preparar uma série de soluções padrões de 100 a 700 mg de  $O_2/L$  a partir da solução padrão de acordo com a **Tabela A**.

**Tabela A:** Série de soluções padrões de 100 a 700 mg de  $O_2/L$  a partir da solução padrão.

Volume da solução padrão a elevar a 100 mL	Concentração (mg de $O_2/L$ )
10	100
20	200
30	300
40	400
50	500
60	600
70	700

Conhecida a concentração de oxigênio a ser oxidado em cada amostra, fazer o procedimento abaixo para cada solução, determinar a absorbância para solução e construir uma reta de calibração. O branco é preparado, substituindo-se a amostra por água destilada.

Análise de DQO:

Colocar em tubos de oxidação 1,5 mL de solução oxidante; 2,5 mL da amostra (DQO menor que 600 mg de  $O_2/L$ ); 3,5 mL de solução catalítica. Fechar e agitar. Colocar no reator (COD – REACTOR HACH) à 150°C durante 2 h. Ler a absorbância a 600 nm após ligeiro resfriamento. Ler a curva de calibração e determinar a concentração de oxigênio necessário para oxidar a amostra.

**OBS:** Se a amostra contiver íons  $Cl^-$ , a leitura deve ser realizada a quente, pois os íons  $Cl^-$  precipitam com a prata à frio, interferindo na leitura.

## Anexo 4

### TOXICIDADE

#### Procedimento:

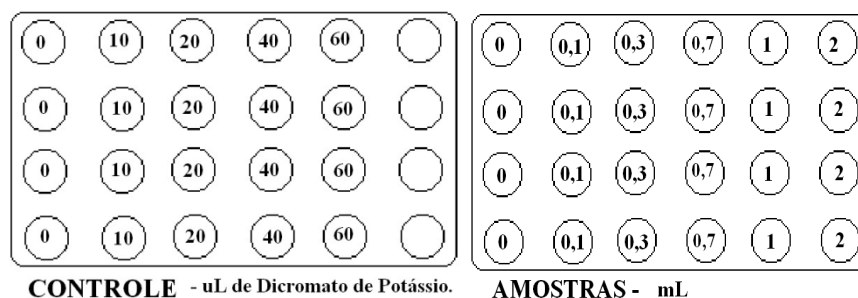
**1º Dia** – 2,0 L de solução salina (20g/L) com água destilada foi preparada e deixada sob aeração por 24 h;

**2º Dia** – Cistos de *Artemia salina* foram adicionados à solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 24 h;

**3º Dia** – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, utilizando um feixe luminoso direcionando estes organismos, e deixados mais 24h até atingirem o estado Instar I ou II; Soluções salinas (20g/L) com as amostras a serem testadas foram preparadas e ajustadas em pH 7, assim como uma solução salina (20g/L) com dicromato de potássio (1g/L) para ser o controle;

**4º Dia** – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em cada poço das placas multipoços. Foram adicionados volumes da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60µL) juntamente com 1 mL de solução salina na placa de controle, conforme esquematizado na figura a seguir (A). Foram adicionadas 1 mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com volumes da solução salina das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2mL) na placa de amostras, conforme esquematizado na figura a seguir (B). A incubação foi realizada por 24 h.

**5º Dia** – A mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinada, se possível, a concentração letal (LC<sub>50</sub>) das amostras. Quando se tem mortalidade maior do que 50% dos náuplios são possíveis determinar o LC<sub>50</sub> que é a concentração letal necessária para matar 50% dos náuplios. O teste é considerado válido se a mortalidade no controle não exceder a 10%.



(A)

(B)

Esquemas das placas multipoços: (A) Placa de controle e (B) Placa das amostras.