



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

“Degradação da Vinhaça Bruta com Ozônio
Gerado Eletroquimicamente”

Admildo Costa de Freitas

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós Graduação do
Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como parte
das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Química.**

UBERLÂNDIA – MG
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU

“Degradação da Vinhaça Bruta com Ozônio
Gerado Eletroquimicamente”

Admildo Costa de Freitas
Aluno

Professor Dr. Luiz Antonio de Faria
Orientador

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F866d Freitas, Admildo Costa de, 1968-
Degradação da vinhaça bruta com ozônio gerado eletroquimicamente / Admildo Costa de Freitas. - 2009.
82 f. : il.

Orientador: Luiz Antonio de Faria.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Eletroquímica - Teses. 2. Ozônio - Teses. 3. Vinhaça - Teses. I. Faria, Luiz Antonio de. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 544.6

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO (A): ADMILDO COSTA DE FREITAS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86331

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***"Degradação da vinhaça com ozônio gerado
eletroquimicamente"***

ORIENTADOR:

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE FARIA

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 6 de agosto de 2009, às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Faria
(IQUFU)

Prof. Dr. Luís Antônio da Silva
(UFTM)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
(IQUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 6 de agosto de 2009.

Dedico esta dissertação à minha esposa Lilyane Gonzaga Figueiredo pelo companheirismo, apoio, paciência e carinho e ao meu filho que está a caminho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu professor Luiz Antonio de Faria pela orientação, solidariedade e apoio durante todo o período de realização deste trabalho cujos ensinamentos me proporcionou crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

À minha mãe por ter sempre me incentivado com os estudos.

Aos companheiros do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica Ambiental, Fernando Delalíbera, Patrícia Santos e em especial a Karla Carvalho pelo companheirismo e pelo apoio dado no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química da UFU : Yaico, Sebastião, Roberta e Antonio Eduardo.

Aos Técnicos Ildo e Paulo do IQ/UFU.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Campus Uberaba – MG.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1– Aspectos Gerais.....	1
I.2 – Características da vinhaça.....	3
I.3 – Processos oxidativos avançados.....	9
I.3.1 – Ozônio.....	10
I.4– Métodos de produção de O ₃	12
I.4.1 – Método fotoquímico.....	12
I.4.2 – Processo Corona.....	13
I.4.3 – Método Eletroquímico.....	15
I. 5 – Produção Eletroquímica de Ozônio: Aspectos Teóricos.....	16
I.6 – Reatores eletroquímicos de ozônio.....	18
II – OBJETIVOS.....	19
III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
III.1 – Reator eletroquímico de ozônio.....	20
III.2 – Preparação dos eletrodos.....	21
III.3 – Equipamentos utilizados na operação do reator de O ₃	23
III.4 – Determinação de ozônio em fase gasosa.....	25
III.5 –Vinhaça empregada na degradação.....	26
III.6 – Eletrólito utilizado na geração de ozônio.....	26
III.7 – Estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico e demanda química de oxigênio.....	26
III.8 – Estudo cinético de ozonização da vinhaça.....	27
III.9 – Medidas do ozônio residual.....	28
III.10 – Medida do pH.....	29
III.11 – Estudo espectrofotométrico.....	29
III.12 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	29
III.13 – Carbono Orgânico Total (COT)	30
III.14 – Caracterização “ex situ” por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	31
III.15 – Caracterização “ex situ” por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	31
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

IV.1 – Caracterização do eletrodo de β - PbO ₂	31
IV.1.1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
IV.1.2 – Caracterização “ex situ” através de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)	32
IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente.....	34
IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa.....	35
IV.4 – Estudo da degradação da vinhaça.....	36
IV.4.1 – Parâmetros físico-químicos da vinhaça.....	36
IV.4.2 – Estudo de descoloração.....	40
IV.4.3 – Investigação da cinética de degradação.....	43
IV.4.3.1 – Fundamentos teóricos.....	43
IV.4.3.2 – Cinética de degradação da vinhaça.....	46
IV.4.4 – Demanda química de oxigênio (DQO).....	49
IV.4.5 – Carbono orgânico total (COT).....	51
IV.4.6 – Relação DQO / COT (γ).....	54
IV.4.7 – Comportamento do pH durante ozonização.....	55
IV.4.8 – Variação da eficiência de consumo de ozônio.....	56
V – CONCLUSÕES.....	58
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1: Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.....	12
Figura 2: Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.....	14
Figura 3: Corte esquemático de reator de EPS (PbO ₂ /Nafion®).....	18
Figura 4: Ozonizador eletroquímico protótipo N° 1.	20
Figura 5: Suporte de titânio perfurado empregado no reator protótipo N° 1.....	21
Figura 6: Configuração final do reator eletroquímico gerador de O ₃ protótipo N° 1.....	22
Figura 7: Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo N° 1.....	23
Figura 8: Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O ₃	24
Figura 9: Esquema representativo do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O ₃	24
Figura 10: Conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total.	27
Figura 11: Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.....	28
Figura 12: Micrografias dos filmes de β-PbO ₂	32
Figura 13: EDX do filme de β-PbO ₂	33
Figura 14: Amostras da vinhaça para diferentes tempos de ozonização $\nu_{O_3} = 1,55 \text{ g h}^{-1} \dots$	41
Figura 15: Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção da vinhaça (A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	42
Figura 16: Modelo do duplo-filme proposto para a interface bolha/solução.....	43
Figura 17: Dependência da absorbância com o tempo de reação. (A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	47
Figura 18: Gráfico do $\ln (\text{Abs}/\text{Abs}_0)$ em função do tempo para a estimativa da constante cinética observada para a degradação da vinhaça. (A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda = 269 \text{ nm}$	48
Figura 19: Variação da DQO com o tempo de ozonização A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	51

Figura 20: Variação de COT com o tempo de ozonização. A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	52
Figura 21: Variação de γ (=DQO/COT) com o tempo de ozonização. A) pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”), (B) pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	54
Figura 22: Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização em pH natural e básico.....	55
Figura 24: Variação da eficiência de consumo de O_3 , η , com o tempo de ozonização em pH=4,0 (“ <i>in natura</i> ”) e pH=12,0 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	56

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I – Composição química da vinhaça produzida a partir de diferentes tipos de mosto (Kg/m ³ vinhaça).....	3
Tabela II – Principais parâmetros físico-químicos da vinhaça.	7
Tabela III – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.....	9
Tabela IV – Métodos para geração de radicais •OH.....	10
Tabela V – Porcentagens atômica nominal e experimental obtidas através das análises EDX.	33
Tabela VI – Parâmetros físico-químicos da vinhaça, antes e após ozonização.....	38
Tabela VII – Variação e redução do teor de DQO em função dos diferentes métodos de análise e do tipo de vinhaça analisada.....	50
Tabela VIII – Variação do COT em pH natural e básico em função do tempo de ozonização.	53

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a degradação da vinhaça com ozônio gerado num reator eletroquímico constituído de Pb/ β -PbO₂/Nafion117/Aço 316. A ozonização foi efetuada tanto em meio natural (pH ~ 4) como em meio básico (pH ~12). A degradação foi acompanhada através de estudos espectrofotométricos, demanda química de oxigênio (DQO) e medidas de carbono orgânico total (COT). A densidade de corrente aplicada foi de 0,15 A/cm², resultando numa eficiência de corrente de 6,21 %, a qual produziu uma carga líquida de ozônio de 1,55 g h⁻¹. Nestas condições, e após 10 horas de ozonização, houve uma grande descoloração da vinhaça bruta. Tanto a redução da DQO como do COT foi ligeiramente superior em meio básico. O mecanismo de oxidação da vinhaça é complexo podendo estar ocorrendo diretamente com moléculas de O₃, indiretamente com radicais $\bullet$ OH, bem como simultaneamente com a participação de ambos. Os elevados valores obtidos para o COT, confrontados com os estudos espectrofotométricos, indicam que o ozônio foi capaz de degradar partes da estrutura orgânica responsáveis pela cor da vinhaça. Entretanto, a ozonização não mineralizou uma significativa fração da estrutura aromática como suportado pela absorbância remanescente na região do ultra-violeta (UV). A análise do parâmetro γ (γ = DQO/COT) sugere um aumento da biodegradabilidade da vinhaça. Resultados preliminares utilizando sedimentação e filtração da vinhaça degradada mostram que a simples adoção destes procedimentos reduzem os valores de quase todos os parâmetros físico-químicos da vinhaça.

ABSTRACT

The degradation/mineralization of vinasse with electrochemical generated ozone was investigated using a solid polymer based reactor (Ti/ β -PbO₂/Nafion 111/steel 316). Ozonization was done at the natural pH (~4) of the vinasse as well as after changing the pH to 12. Degradation/mineralization was followed using uv-visible spectroscopy, chemical oxygen demand, COD, and total organic carbon, TOC, measurements. A current density of 0,15 A cm⁻² was applied, resulting a 6,21% current efficiency furnishing a real ozone charge of 1,55 g h⁻¹. After 10 h ozonization a significant decolorization of the vinasse was observed. The reduction in COD and TOC-values observed was somewhat higher under basic conditions. The vinasse oxidation mechanism by ozone is rather complex and can occur by direct molecular O₃ or indirectly by $\bullet$ OH generated through O₃ decomposition. The high TOC-values when compared with the spectrophotometric data suggest ozone is capable of destroying the parts of the organic structure responsible for the color. However, the ozonization did not mineralize a significant fraction of the aromatic structure as supported by the remaining absorbance in the uv-region after a 10 h ozonization period. The γ (=COD/TOC) parameter suggests an increase in the vinasse biodegradability. Preliminary results after sedimentation and filtration of the degraded vinasse show this simple procedures are capable to significantly reduce almost all of the physico-chemical parameters of vinasse.

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Aspectos Gerais

A necessidade do tratamento dos efluentes industriais é sempre crescente face ao aumento da poluição produzida pela expansão do complexo industrial, principalmente no setor sucroalcooleiro, e pelo incremento populacional (LAU, 1968). Os efluentes industriais contêm sólidos suspensos, formando uma suspensão coloidal e várias substâncias dissolvidas. A qualidade destes efluentes depende principalmente de sua origem (RAMALHO, 1992).

A otimização dos processos de tratamento representa a conservação de um equilíbrio muito complexo, nos quais muitas variáveis estão envolvidas. Assim, para determinado efluente, existirão características inter-relacionadas, entre as quais podemos citar: pH, turbidez, composição química, toxidez do despejo, e fatores físicos, como temperatura e condições de mistura. É por meio de uma análise criteriosa destas características que se torna possível determinar qual o tipo de tratamento mais adequado a cada tipo de efluente (LAU, 1968). Para tratar os efluentes, isto é, retirar deles as diversas impurezas, existe uma série de processamentos dentre os quais destacam-se: tratamento primário, que consiste na remoção de sólidos em suspensão e materiais graxos, baseado na diferença de densidade entre as fases; tratamento secundário, que é empregado na remoção, via ação biológica, do material em solução de natureza biodegradável; e tratamento terciário, que compreende o uso de reagentes químicos que aumentam a velocidade de sedimentação das partículas, podendo também atuar como agente de precipitação (RAMALHO, 1992).

Tradicionalmente, tratamento biológico de resíduos é sinônimo de emprego de populações microbianas. A utilização de populações microbianas na degradação de poluentes orgânicos apresenta vários aspectos favoráveis. O primeiro, e talvez o de maior peso, é que o tratamento microbiano pode apresentar um custo inferior ao de muitos tratamentos físicos ou químicos alternativos.

Processos de tratamento físicos e químicos, incluindo adsorção com carvão ativado e vários processos de oxidação desenvolvidos nos últimos anos, são, normalmente, capazes de remover poluentes orgânicos com elevada eficiência. Contudo, a maioria dos processos de tratamento físico-químicos não são altamente seletivos em termos de poluentes removidos durante o

tratamento de águas residuárias diluídas sendo que, por exemplo, a dosagem de oxidante aumenta com o aumento da concentração de substâncias orgânicas do resíduo ou quando a concentração final do poluente de interesse deve ser reduzida. Assim, processos de oxidação química podem tornar-se proibitivamente caros para resíduos de carga orgânica elevada, mesmo quando os poluentes-alvo estão presentes em baixas concentrações (AITKEN, 1993).

Apesar de muitos microorganismos, por meio da conversão aeróbia dos compostos orgânicos, serem capazes de uma completa mineralização a dióxido de carbono e água, existem muitos exemplos para os quais os métodos de tratamento microbiano não funcionam bem. A toxicidade de determinados compostos orgânicos pode interferir no funcionamento apropriado do tratamento biológico e resultar em descargas de poluentes nos corpos receptores. Além disso, alguns compostos orgânicos são adsorvidos aos flocos de lodo durante o processo de tratamento. Tais compostos não são detectados no efluente da planta de tratamento, mas causam sérios problemas quando na disposição do lodo gerado (PAYNE, 1997).

Quando os poluentes são tóxicos ou inibitórios para as populações degradadoras, um súbito aumento de sua concentração para valores acima dos níveis inibitórios (isto é, uma carga de choque) pode comprometer o tratamento. Além disso, as populações microbianas são sensíveis a drásticas mudanças de temperatura e pH, bem como à presença de outros componentes tóxicos na corrente de resíduo. Estes problemas sugerem que o emprego de microorganismos no tratamento rotineiro de efluentes finais ("end-of-pipe") é, geralmente, mais eficiente sob condições estáveis. No entanto, muitos efluentes não são gerados sob condições estáveis, devido a períodos de partida e parada das unidades, problemas operacionais ou ainda a operações de fabricação conduzidas em batelada (PAYNE, 1997).

A recalcitrância de uma molécula pode ser atribuída à sua insolubilidade, como no caso dos polímeros sintéticos como o poliestireno e o polivinilcloreto, ou a novas estruturas químicas às quais os microorganismos ainda não haviam sido expostos. No último caso, o composto é denominado xenobiótico. O potencial evolucionário apresentado pelos microorganismos frente aos xenobióticos tem fascinado os microbiologistas e estimulado a pesquisa sobre aplicação de culturas puras ou consórcios microbianos no tratamento de compostos específicos (WU, 1978; MORTLOCK, 1982; FINN, 1983).

I.2 – Características da vinhaça

A vinhaça é o subproduto da fabricação do álcool que é composta, em sua maioria, de água, 97%. A fração sólida, após evaporação, constitui-se principalmente de matéria orgânica(MO) e elementos minerais, sendo que o potássio (K) representa cerca de 21% dos elementos presentes, e constitui-se no elemento limitante para a definição da dose de vinhaça a ser aplicada na fertirrigação (MARQUES, 2006). O Brasil tem capacidade instalada para a produção de álcool da ordem de 16 bilhões de litros ao ano (UNICA, 2007), o que corresponde a produção de 13 a 16 vezes mais de vinhaça. No total, a cana-de-açúcar ocupa cerca de três milhões de hectares no Estado de São Paulo (FRONZALIA, 2007). A maior parte desta área (75-80%), devido a pode perfeitamente receber vinhaça através da operação denominada fertirrigação.

Na indústria sucroalcooleira, são gerados três tipos de vinhaça em função da origem, sendo proveniente do mosto de caldo de cana, do mosto de melaço e do mosto misto, resultante da mistura dos mostos anteriores (TEDESCO, 1999).

A tabela I apresenta composição química da vinhaça produzida a partir de diferentes tipos de mosto.

TABELA I – Composição química da vinhaça produzida a partir de diferentes tipos de mosto

Componentes	Melaço	Mosto Misto	Caldo
N (Kg m ⁻³).	0,6-0,8	0,3-0,5	0,2-,04
P (Kg m ⁻³).	0,04-0,15	0,04-0,27	0,04-0,21
K (Kg m ⁻³).	3,3-6,3	1,8-2,8	0,9-1,6
Ca (Kg m ⁻³).	1,3-1,7	0,4-1,0	0,1-0,5
Mg (Kg m ⁻³).	0,5-0,8	0,2-0,4	0,1-0,2
S (Kg m ⁻³).	0,4	0,5	0,7
MO (Kg m ⁻³).	37-57	19-45	15-35
pH	4,2-4,4	3,6-4,4	3,5-3,7

Fonte: Adaptado de DEMATTÊ(1992).

Atualmente, considerar a cana-de-açúcar, como cultura agrícola e matéria prima industrial, é vislumbrar uma nova concepção comercial para o produto, cujos desafios para a permanência no mercado globalizado perfazem um caminho que ultrapassa as políticas do tradicional binômio preço e quantidade. As vantagens comparativas características da cana-de-açúcar, cultivada em mais de cem países, passaram a abranger três grandes áreas estratégicas, em contínuo desenvolvimento em todo o mundo: alimentação, energia e meio

ambiente. Segundo BEZERRA (1999), em termos de alimentação, a cana-de-açúcar constitui o alimento energético mais completo e de consumo mais geral para o ser humano. Como matéria-prima renovável, destaca-se pela sua capacidade de gerar energia em nível cinco vezes superior ao necessário para obtê-la, além de ser detentora de elevada capacidade fotossintética e, portanto, contribuir para atenuar o “efeito estufa”. Por fim, com a utilização de tecnologias químicas e biotecnológicas é possível obter derivados de cana em números apenas superados pelos produtos oriundos da petroquímica (BEZERRA, 1999).

De acordo com ULLER (1999), o setor sucroalcooleiro constitui, um seguimento industrial importante, seja pelo seu peso relativo no PIB – Produto Interno Bruto (somente o açúcar corresponde a 4% do total das exportações brasileiras) e pelo impacto social na criação de posto de trabalho (1,2 milhões de empregos em toda a cadeia produtiva, 600 vezes mais do que o setor do petróleo – dados de 1998/99). De acordo com dados da União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (UNICA) de 2005, o setor sucroalcooleiro movimenta cerca de 2% do PIB do país, algo como R\$ 39 bilhões por ano, com faturamentos diretos e indiretos. O setor é composto por 313 unidades produtoras, responsáveis pela moagem de 387 milhões de toneladas de cana por ano.

A sustentação dos preços do petróleo em patamares recordistas está contribuindo fortemente para aumentar a rentabilidade do setor sucroalcooleiro. Além disso, as vendas de carro “flex fuel”(tecnologia que permite o uso de álcool e gasolina separados ou simultaneamente) têm superado as expectativas mais otimistas, autorizando prever uma demanda crescente por álcool nos próximos anos. Com isso os investimentos no setor estão crescendo, bem como as expectativas de produção para os próximos anos (AGRIANUAL, 2006).

As destilarias de aguardente e as de álcool, autônomas ou anexas às usinas de açúcar, produzem como principal resíduo líquido a vinhaça, também conhecida por vinhoto, restilo ou calda. Este efluente tem coloração que varia de amarelo âmbar ao pardo escuro e, no final do processo de destilação, apresenta-se com temperaturas pouco abaixo do ponto de ebulição da água (80 a 90°C), possuindo um pH abaixo de 4,0, com elevados valores de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e de DQO (demanda química de oxigênio). O elevado teor de água nas vinhaças juntamente com a predominância de matéria orgânica sobre os componentes minerais caracteriza-se como um resíduo líquido que, devido aos sólidos em suspensão, é classificado como fonte de matéria orgânica líquida. Esse resíduo apresenta-se ainda com um elevado conteúdo de potássio em relação aos minerais totais e aos nutrientes nitrogênio e fósforo (GLÓRIA, 1996).

A utilização de resíduos da indústria de açúcar e álcool, como a vinhaça, já é rotina em muitas regiões canavieiras do país com aumentos notórios na produção de cana-de-açúcar.

O aproveitamento de resíduos orgânicos gerados na produção agroindustrial e usados como fertilizantes, é cada vez mais comum na agricultura atual (SENGIK *et al*, 1988; CERRI *et al*, 1988). Entre os resíduos produzidos nas indústrias de açúcar e álcool, a vinhaça é o mais utilizado como fertilizante (CAMARGO *et al*, 1984; NUNES *et al*, 1981). As mudanças nas propriedades químicas do solo promovidas pela aplicação de vinhaça podem alterar as propriedades físicas como estabilidade de agregados e dispersão de argila do solo. Apesar do aumento temporário do pH, devido a aplicação deste resíduo ao solo (LEAL *et al*, 1983), alguns trabalhos mostram que a sua aplicação no solo por longo tempo, melhora a estrutura por seus efeitos na agregação do solo (CAMARGO *et al*, 1988).

ORLANDO FILHO *et al* (1983), afirmam que a vinhaça, resíduo da fabricação do álcool, é produzida, em média, na proporção de 13 litros para cada litro de álcool. Subproduto da indústria sucroalcooleira, a vinhaça, apresenta elevado índice de DBO (demanda bioquímica de oxigênio), variando de 20.000 a 35.000 mg L⁻¹, em função de sua riqueza em matéria orgânica, caracterizando-se, portanto como material poluente quando descartada em cursos de água. Entre as opções de aproveitamento da vinhaça, a utilização agrícola do resíduo “in natura” na lavoura, substituindo total ou parcialmente as adubações minerais, é amplamente recomendada (FREIRE & CORTEZ, 2000).

GLÓRIA & ORLANDO FILHO (1983), concluem que a adição de vinhaça ao solo promove melhorias na estrutura física do solo como: porosidade, densidade do solo, estado de agregação, etc., bem como aumenta a disponibilidade de nutrientes, melhora a atividade microbiana e eleva o pH.

Os padrões de lançamento de efluentes líquidos, de forma direta ou indireta, nos cursos d'água do Estado de Minas Gerais são estabelecidos pela Deliberação Normativa COPAM n.º 010/86 (DN COPAM). Os parâmetros mais utilizados na avaliação do impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes nos corpos receptores são a **Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO** e a **Demanda Química de Oxigênio - DQO**. Esses dois parâmetros são obtidos através de análise simples e de custo relativamente baixo para a quantificação do potencial poluidor dos efluentes industriais.

A DBO é o parâmetro tradicionalmente mais usado para a caracterização de águas residuárias brutas e tratadas, como também para a caracterização da qualidade dos corpos d'água. A quantidade de matéria orgânica presente, indicada pela DBO, é importante para se conhecer o potencial poluidor de um efluente, para o dimensionamento do sistema de

tratamento mais adequado e para medir a eficiência desse sistema. Quanto maior o grau de poluição orgânica, maior a DBO do curso d'água.

A determinação da DQO permite respostas em um tempo menor (2 horas pelo método dicromato) em relação à DBO e engloba toda a matéria que pode ser quimicamente oxidada, em particular sais minerais, sendo preferível para análises de efluentes industriais. Os valores máximo permitidos são de 60 mg L^{-1} para a DBO_5^1 e de 90 mg L^{-1} para a DQO para estarem dentro dos Padrões de Lançamento de Efluentes nas Coleções de Águas das classes de 1 a 4 segundo a DN COPAM nº 010/86.

Em trabalho realizado pela COPERUCAR (1980), em Latossolo Vermelho Escuro e aplicando vinhaça, junto com nitrogênio e fósforo, em diferentes dosagens, concluiu-se que o Brix (porcentagem de sólidos totais dissolvidos) e a Pol (porcentagem de sacarose) da cana não apresentaram alterações significativas, porém, notou-se diminuição dos mesmos com a aplicação só de vinhaça. O mesmo autor também observou que houve um aumento nos teores de açúcares redutores (AR) e fibra entre os tratamentos estudados.

GLÓRIA & MATTIAZO (1976) afirmam que as vantagens da aplicação da vinhaça "in natura" nas lavouras canavieiras, têm sido demonstradas por vários autores, principalmente devido à riqueza em matéria orgânica e em nutrientes minerais, destacando-se o potássio e o cálcio, substituindo total ou parcialmente as adubações minerais de parte dos canaviais.

COELHO & AZEVEDO (1986) chegaram à conclusão de que a vinhaça, quando aplicada em quantidades que atendem às exigências das plantas, proporcionou aumentos de nutrientes ao solo, principalmente potássio.

FURLANI NETO *et al.* (1985) concluíram que aplicando vinhaça em cana soca (3º corte), as maiores produtividades ocorreram nas parcelas com a aplicação da mesma, quando comparada com aquelas que só receberam adubo mineral, porém os tratamentos do solo não diferem significativamente. Enquanto que NAGAKI (1996), aplicando vinhaça em solo cultivado com cana-de-açúcar verificou que as variedades agroindústrias não diferiram entre si, com exceção da porcentagem de fibra, que apresentou diferença significativa quando se aplicou vinhaça, como fonte de potássio.

ROSSETO *et al.* (1987), afirmaram que a vinhaça trata-se de um material com cerca de 2 a 6% de constituintes sólidos, onde se destaca a matéria orgânica em maior quantidade.

¹ DBO_5 – Corresponde a quantidade de oxigênio consumido pelos microorganismos aeróbios, presentes ou introduzidos na amostra, para realizar a biodegradação de todas as substâncias biodegradáveis presentes no despejo durante um período de 5 dias.

Em termos minerais, ressaltam-se as quantidades de potássio e teores médios de cálcio e magnésio.

RODELLA *et al.* (1980), estudando a vinhaça proveniente de diversas regiões do Estado de São Paulo, nas safras 78/79 e 79/80, verificaram que esta pode sofrer variação profunda dentro da mesma destilaria, em função de mudanças no sistema de trabalho.

A tabela II apresenta os principais parâmetros físico-químicos da vinhaça. Como pode ser verificado em alguns parâmetros, em especial, a alta carga orgânica tornam a vinhaça altamente poluente.

Tabela II – Principais parâmetros físico-químicos da vinhaça.

Parâmetro	Mínima	Média	Máxima	DN COPAM nº 010/86
pH	3,50	4,15	4,90	6,5 a 8,5
Temperatura (°C)	65	89	111	< 40
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	6680	16950	75330	60
DQO (mg L ⁻¹)	9200	28450	97400	90
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	10780	25155	38680	-
Sólido suspensos totais (mg L ⁻¹)	260	3967	9500	100
Sólidos suspensos fixos (mg L ⁻¹)	40	294	1500	-
Sólidos suspensos voláteis (mg L ⁻¹)	40	3632	9070	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	1509	18420	33680	-
Sólidos dissolvidos voláteis (mg L ⁻¹)	588	6580	1500	-
Sólidos dissolvidos fixos (mg L ⁻¹)	921	11872	24020	-
Resíduos sedimentáveis 1h (mg L ⁻¹)	0,20	2,29	20,00	-
Nitrogênio (mg L ⁻¹)	90	357	885	-
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	1	11	65	5
Fósforo total (mg L ⁻¹)	18	60	188	-
Potássio total (mg L ⁻¹)	814	2035	3852	-
Cálcio (mg L ⁻¹)	71	515	1096	-
Magnésio (mg L ⁻¹)	97	226	456	-
Manganês (mg L ⁻¹)	1	5	12	-
Ferro (mg L ⁻¹)	2	25	200	10
Sódio (mg L ⁻¹)	8	52	220	-
Cloreto (mg L ⁻¹)	480	1219	2300	-
Sulfato (mg L ⁻¹)	790	1538	2800	-
Sulfito (mg L ⁻¹)	5	36	153	1
Etanol (% v/v)	0,01	0,09	1,19	-
Levedura (% v/v)	0,38	1,35	5,00	-
Glicerol (% v/v)	0,26	0,59	2,5	-

Fonte: ELIAS NETO & NAKAHADO (1995)

Embora uma fração substancial do seu conteúdo orgânico seja potencialmente biodegradável (utilizando métodos biológicos de desintoxicação), a presença de algumas

substâncias tóxicas, como por exemplo, compostos fenólicos, dificultam a biodegradação da matéria orgânica. Nesta situação, pode-se considerar o uso de diversos tratamentos químicos, incluindo procedimentos baseados em reações redox. No entanto, quaisquer processos de oxidação, resultando em profunda mineralização são inadequados para efluentes com uma elevada carga orgânica, em virtude dos elevados custos econômicos e ambientais, envolvendo a utilização de enormes quantidades de reagente oxidante. Por outro lado, esses processos podem ser utilizados para transformar compostos orgânicos recalcitrantes em biodegradáveis.

Efetivamente, o tratamento de efluentes, como a vinhaça, implica utilizar uma combinação de procedimentos que exploram as suas próprias vantagens. Por exemplo, a oxidação parcial de compostos tóxicos e / ou recalcitrantes presentes nos efluentes industriais pode fornecer um produto intermediário biogênico. Por outro lado, um pré-tratamento biológico pode ser utilizado para remover a fração biodegradável das águas residuais contendo compostos recalcitrantes e biogênicos, e o residual, fração não biodegradável, pode ser posteriormente eliminada por oxidação. A melhoria da biodegradabilidade dos efluentes obtidos com um procedimento de pré-oxidação é bem documentada. Em 1995, SCOTT E OLLIS publicaram uma excelente revisão dos processos químicos (oxidação) e biológicos utilizados no tratamento de águas residuais recalcitrantes.

O tratamento biológico da vinhaça baseado na digestão anaeróbica, para produção de metano (VIANA, 2006; SOUZA *et al.* 1992), tem sido amplamente usado para reduzir seus efeitos negativos sobre o ambiente, todavia a presença de compostos orgânicos recalcitrantes, particularmente poliaromáticos e polifenóis, como ligninas, taninos e ácidos húmicos, torna difícil o tratamento da vinhaça.

Recentemente, ZAYAS *et al.* (2007) estudaram a aplicabilidade dos processos combinados de coagulação/floculação e eletroquímico na purificação da vinhaça previamente tratada biologicamente. Nesse trabalho, a vinhaça previamente tratada (DQO reduzida de 93650 para 1350 mg L⁻¹) foi submetida a oxidação eletroquímica em ânodos do tipo ADS (Ti/RuO₂+PbO_x) e teve a carga de DQO reduzida de 1350 para 39 mg L⁻¹. Entretanto, apesar da eficiência, o tratamento global envolveu a combinação de três processos combinados, tornando-o dispendioso. Em um outro trabalho, SANTANA & MACHADO (2004) investigaram a degradação fotocatalítica da vinhaça sobre radiação solar. Os autores concluíram que, após 5 dias sob fotólise, a degradação é mais eficiente sobre as partículas de Nb₂O₅-TiO₂ (55% redução de COT) do que sobre o TiO₂ puro (redução de 45%), os quais foram utilizados como fotocalisadores imobilizados sobre esferas de vidro. SANTOS *et al.* (2003) estudaram a ozonização da vinhaça em meio ácido e alcalino conseguindo a redução

de cerca de 80% dos índices de fenóis em meio ácido, 10% de redução da DQO em meio ácido e 16% em meio básico em duas horas de ozonização.

Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam, de forma eficiente, o tratamento da vinhaça produzida na indústria sucroalcooleira. Dentre as tecnologias destaca-se a eletroquímica por se tratar de uma tecnologia "amiga do meio ambiente", pois o processo utiliza reagentes limpos (usa-se elétrons) e gera-se poucos resíduos.

I.3 – Processos oxidativos avançados

GLAZE *et al.* (1987), definem os processos oxidativos avançados (POA) como “um processo de tratamento de água que é feito à pressão e temperatura ambiente e que envolve a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), em quantidade suficiente para purificar a água”. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é um oxidante químico poderoso e não seletivo, que, uma vez gerado, ataca de forma agressiva os compostos orgânicos. O ataque do radical hidroxila inicia uma série de reações oxidativas levando à mineralização do composto orgânico. As rotas exatas dessas reações ainda não estão esclarecidas. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pode ser utilizado na destruição de compostos orgânicos constituintes de águas residuárias, solos contaminados e gases provenientes de incineradores.

Na tabela III é apresentada uma lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação. Quanto maior o potencial, maior o poder de oxidação.

Tabela III – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes

Oxidante	Potencial de oxidação (V)/ERH
Flúor	3,00
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Dióxido de cloro(ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: IGLESIAS, 2002

Vários métodos estão disponíveis para a geração de radicais $\bullet\text{OH}$, como mostrado na tabela IV. Nos métodos não fotoquímicos os radicais hidroxila são gerados sem a utilização

de energia luminosa. Dentre os processos citados na tabela IV, será dada ênfase à ozonização a pH elevado, que foi um dos processos utilizados nos trabalhos realizados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Tabela IV – Métodos para geração de radicais $\bullet\text{OH}$.

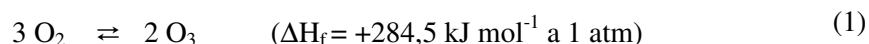
Não-fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização a pH elevado ($> 8,5$)	$\text{O}_3 + \text{UV}$
Ozônio + peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$
Ozônio + catalisador ($\text{O}_3 + \text{CAT}$)	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)	Oxidação fotocatalítica (UV / TiO_2)
Fonte: MUNTER, 2001	

I.3.1 – Ozônio

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio. É um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa se decompõe rapidamente em espécies radicalares e oxigênio, o que é uma grande vantagem porque não gera subprodutos. É um poderoso agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002; ALMEIDA *et al.*, 2004). Pode reagir com a maioria dos compostos contendo ligações duplas, como $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, etc. (ALMEIDA *et al.*, 2004; GOGATE & PANDIT, 2004). Comercialmente, o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais (HILL & RICE, 1982) Seu poder oxidante é superado apenas pelo flúor e pelo radical hidroxila e é superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o cloro (tabela III).

Seu poder desinfetante é conhecido desde o início do século XX, mas foram nos últimos vinte anos que adquiriu notoriedade no tratamento de águas residuárias. A ozonização de compostos dissolvidos em água é considerada um processo oxidativo avançado (POA), pois são gerados radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) na decomposição do ozônio, que é catalisada pelo íon hidroxila ou iniciada pela presença de outras substâncias, como cátions de metais de transição. O ozônio é um gás instável e deve ser gerado no local onde será usado. O método de geração mais utilizado é por descarga corona (ver item I.4.2). O maior custo operacional para o processo de oxidação por ozônio é o custo da eletricidade para sua geração. O requerimento energético para a síntese de ozônio usando ar como fonte de oxigênio varia de

22 a 33 kWh kg O₃⁻¹ (MUNTER, 2001). Se o ozônio for produzido a partir de oxigênio puro esse valor varia de 12 a 18 kWh kg O₃⁻¹, mas o custo do oxigênio deve ser considerado. A formação do ozônio é uma reação endotérmica (IGLESIAS, 2002):

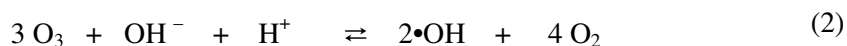


Atualmente existem mais de 4000 plantas de ozonização operando no mundo. Suas duas principais aplicações são como desinfetante e como oxidante. Como desinfetante o ozônio tem sido reconhecido como inativador de bactérias do grupo coliforme e outras bactérias presentes em esgotos sanitários. Também é eficaz contra protozoários como *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. no tratamento de água (ZHOU & SMITH, 2001). Efluentes que possuam cor, como os da indústria de celulose e papel, podem ser descolorados por ozônio. Os efluentes industriais são geralmente uma mistura complexa, composta de diversas substâncias individuais, presentes em uma ampla faixa de concentrações (de mg L⁻¹ a g L⁻¹), que precisam ser removidas.

Os principais papéis do ozônio no tratamento de águas residuárias são:

- a oxidação parcial da parte refratária ao tratamento biológico, na maioria das vezes aplicada com o objetivo de aumentar a biodegradação subsequente;
- a remoção de cor.

À medida que o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio na água também aumenta. A oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer devido a uma combinação de reações com ozônio molecular e reações com os radicais hidroxila formados (MUNTER, 2001):



Tem sido relatado que a velocidade de reação do radical •OH é muito mais rápida que o ozônio molecular (GLAZE *et al.*, 1987). A ozonização envolve dois mecanismos de reação, o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais •OH formados na decomposição do ozônio. A ozonização em pH ácido envolve apenas a reação seletiva do ozônio com compostos orgânicos insaturados. A capacidade oxidante do ozônio é muito menor que a do radical •OH, cuja formação é favorecida em pH>10 (GOGATE & PANDIT, 2004). Portanto, o pH básico é mais eficiente que o pH ácido, devido à reação dos compostos orgânicos tanto

com ozônio molecular quanto com radicais oxidantes, incluindo o radical hidroxila (GLAZE *et al.*, 1987).

A figura 1 apresenta o esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.

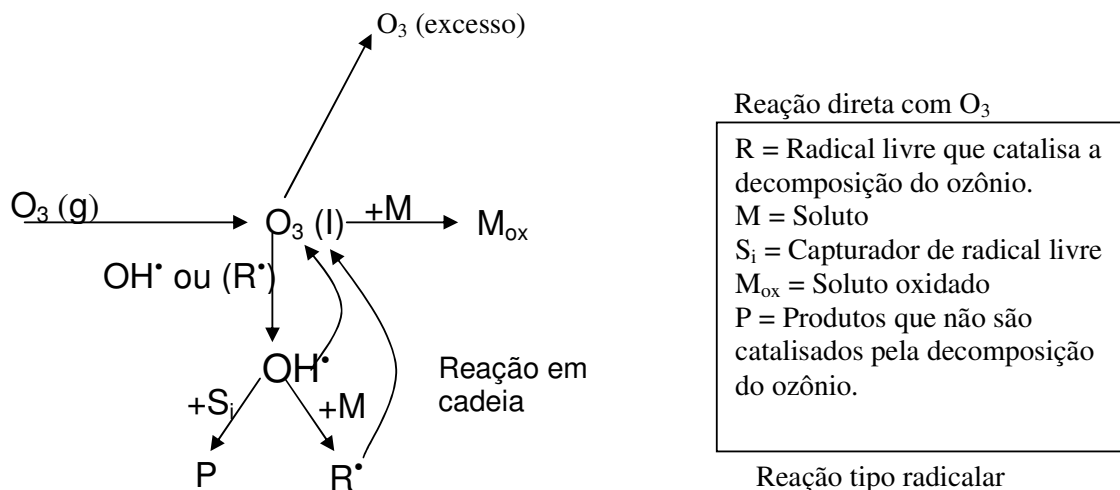


Figura 1: Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M(vinhaça) em solução aquosa (HOIGNÉ, J. & BADER, 1979).

I.4– Métodos de produção de O₃

I. 4.1 – Método fotoquímico

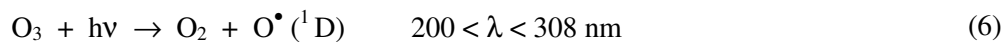
As evidências experimentais apontam para um mecanismo onde uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental ($O_2 \ ^3\Sigma_g^-$) dissocia-se com a absorção da radiação eletromagnética em dois átomos de oxigênio (VOLMAN, 1963). Posteriormente, o átomo de oxigênio reage com uma molécula de oxigênio, produzindo a molécula de ozônio. A energia envolvida no processo apresentado acima corresponde a um comprimento de onda de 242 nm. Teoricamente, em $\lambda < 242$ nm, a eficiência quântica da formação de O₃ por irradiação de luz é de 2, pois cada fóton absorvido produzirá dois radicais de oxigênio, os quais serão utilizados na produção de duas moléculas de ozônio. O mecanismo de formação de ozônio pelo processo fotoquímico pode ser descrito pelas equações 3 e 4 (GROTH, 1937):





onde $h\nu$ é a energia do fóton.

Visto que na prática é muito difícil produzir luz em comprimentos de onda suficientemente curtos para produzir ozônio a partir do oxigênio sem a simultânea produção de comprimentos de onda que promovam a fotólise do ozônio, a eficiência quântica observada é sempre menor que 2. O rendimento real é o valor de equilíbrio entre os respectivos processos de produção e de dissociação do ozônio. A decomposição de O_3 pode ser descrita pelas equações 5 e 6 (GROTH, 1937):



onde $\text{O}^\bullet (^1\text{D})$ representa o estado eletrônico excitado singlete.

A presença de um corpo inerte afeta a produção de ozônio no processo fotoquímico. Esta influência, decorrente de uma colisão de terceira ordem, baseia-se no fato do corpo inerte M atuar removendo o excesso de energia adquirido pela molécula de O_3 imediatamente após a colisão. A eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico varia com a natureza do gás inerte empregado (por ex. CO_2 , N_2 , ar), apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0% (DURON, 1982). A tecnologia fotoquímica para a geração de ozônio encontra aplicações em pequena escalas laboratoriais com o propósito de eliminar odores e efetuar assepsia. O maior atrativo desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reprodutível da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada.

1.4.2 – Processo Corona

O processo corona de produção de O_3 , desenvolvido por von Siemens, baseia-se na passagem de um fluxo gasoso contendo O_2 por um arco elétrico. É a tecnologia mais difundida para a produção de ozônio em pequena, média e grande escala (CARLINS *et al*,

1982; DA SILVA *et al.*, 2003). A Figura 2 mostra um esquema do princípio de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona (CARLINS & CLARK, 1982).

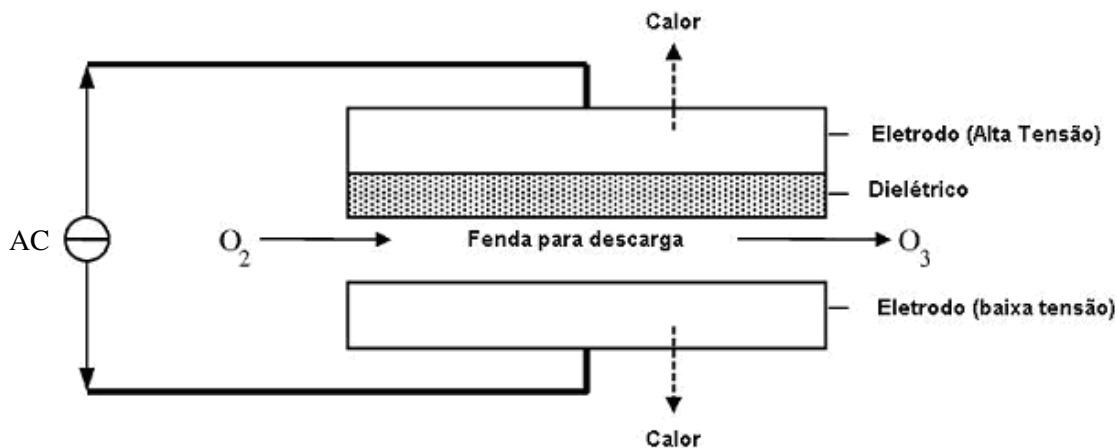


Figura 2: Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.

Como mostra a figura 2, o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. Neste tipo de configuração, a aplicação de uma elevada diferença de potencial alternado provoca a passagem de elétrons (arco elétrico) entre os dois pólos (eletrodos) da corona, cuja energia é parcialmente absorvida pelas moléculas de oxigênio, podendo assim resultar na formação do ozônio, sendo que o restante da energia é dissipada na forma de calor (efeito Joule).

A produção de ozônio no processo corona pode ser representada pelas equações 7 e 8 (BENSEN, 1959):

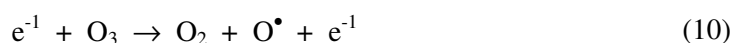


onde M representa uma molécula de um gás inerte (por ex. N₂) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O₃ imediatamente após o encontro bimolecular.

De acordo com as equações acima, a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e^{-1}) do arco elétrico colidem com a molécula de oxigênio, dissociando-a (eq. 7). Na etapa seguinte, o ozônio é formado a partir de uma colisão de terceira ordem, na qual a espécie inerte *M* absorve o excesso de energia adquirido no choque, estabilizando assim a molécula de ozônio recém-formada (eq. 8). Alguns trabalhos comprovaram a importância da espécie inerte *M* na formação do ozônio (POPOVICH *et al.*,

1971; ROSEN, 1972). Verificou-se um aumento de 5% na eficiência da produção de ozônio com a adição de 5 a 8% (v/v) de nitrogênio ao oxigênio puro.

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre a reação de decomposição do O₃, a qual é representada pelas equações 9 e 10 (BENSEN, 1959):



Os mecanismos apresentados acima mostram que a eficiência da reação de formação de ozônio é a resultante da competição entre os processos de formação e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Os parâmetros controladores da eficiência de formação do ozônio são: (i) temperatura do gás de entrada; (ii) conteúdo de oxigênio (ar ou oxigênio puro); (iii) presença de contaminantes na fase gasosa; (iv) potência elétrica da corona e (v) o fluxo do gás de alimentação (CARLINS & CLARK, 1982; DA SILVA *et al.*, 2003).

Intrinsecamente, o processo corona é pouco eficiente para a produção de O₃, fazendo que a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresentem valores de eficiência inferiores a 10% (CARLINS & CLARK, 1982, DA SILVA *et al.*, 2003). No entanto, em virtude da durabilidade, custo e do consumo de energia elétrica relativamente baixo ($\leq 14 \text{ Wh}^{-1} \text{ g}$), esta tecnologia é bastante difundida e empregada em diferentes aplicações (DA SILVA *et al.*, 2003).

I.4.3 – Método Eletroquímico

Conforme pode ser constatado nos itens I.4.1 e I.4.2, o emprego das tecnologias fotoquímica e corona de produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa. Este fato representa uma limitação ao uso do ozônio em processos oxidativos que apresentam cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos tipos de pesticidas e corantes presentes em efluentes urbanos e industriais (TATAPUDI & FENTON, 1994).

A baixa eficiência apresentada pelos métodos corona e fotoquímico se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV e arco elétrico) também acarretarem a degradação da molécula de O₃ recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. A produção eletroquímica de ozônio,

PEO, ao contrário, possibilita a geração de radicais $O^\bullet$ (precursores da molécula de O_3) em uma interface sólido/líquido. Assim, uma vez formada as moléculas de O_3 na interface, estas podem, a princípio, se deslocar para o seio da fase líquida, evitando que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

No processo eletroquímico, a molécula de água é oxidada no ânodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados, os quais são precursores tanto da molécula de O_2 , quanto da molécula de O_3 . Diversos trabalhos sobre a reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródicos e eletrólitos de suporte, têm sido apresentados na literatura com eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , entre 3 e 50%. O fato da tecnologia eletroquímica permitir a obtenção de elevadas concentrações de ozônio na fase gasosa, aumenta de forma considerável as possibilidades de aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos, o que tem resultado num grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia (FOLLER & KELSALL, 1993; DA SILVA *et al.*, 2003; SANTANA *et al.*, 2004).

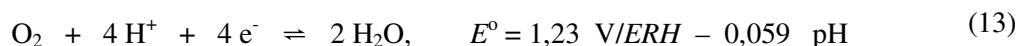
I. 5 – Produção Eletroquímica de Ozônio: Aspectos Teóricos

A reação de formação do ozônio pode ser representada pelas seguintes semi-reações (FOLLER & TOBIAS, 1982):



Porém, do ponto de vista experimental, somente a reação (11) tem sido considerada (FOLLER & TOBIAS, 1982; SANTANA *et al.*, 2004).

A reação de desprendimento de oxigênio, *RDO*, é o processo termodinamicamente mais favorável em meio aquoso e ocorre simultaneamente à *RFO* de acordo com:



Diferentes mecanismos foram propostos para a *RFO* em eletrodos inertes (por ex. β -PbO₂) (CHERNIK *et al.*, 19987; BABAK *et al.*, 1994; WABNER & GRAMBOLW, 1985). De acordo com o mecanismo proposto por DA SILVA *et al.*, (2003) o favorecimento cinético da *RDO* frente à *RFO* pode ser compreendido em termos de uma baixa concentração superficial do intermediário O[•] associada a uma baixa cobertura por bolhas de O₂. Uma melhor compreensão das conclusões relatadas por esses autores pode ser obtida analisando-se o mecanismo abaixo (DA SILVA *et al.*, 2003):

Mecanismo de DA SILVA <i>et al.</i> para a <i>RDO</i> e <i>RFO</i> em eletrodos inertes			
Etapas eletroquímicas: <i>Controle cinético</i>		<i>b/mV</i> ($\alpha = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)	
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} \rightarrow (\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	edv	120	(I)
$(\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		40	(II)
Etapas químicas: <i>Controle da eficiência</i>			
$(\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}}$		$(0 < \theta < 1)$	(III)
$[1-\theta](2\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}$		15	(IV)
$[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\beta]\cdot[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}}$		$(0 < \beta < 1)$	(V)
Evolução do oxigênio:			
$[1-\beta]\cdot[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2\uparrow$			(VI)
Formação do ozônio:			
$\theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}} \rightarrow [\theta+\beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}}$		10	(VII)
$[\theta+\beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_3\uparrow$			(VIII)

b = coeficiente de Tafel; “ θ ” e “ β ” são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da *RDO* e da *RFO* enquanto que “*” representa a cobertura superficial responsável pela formação do O₃.

O mecanismo acima mostra que o desfavorecimento cinético da *RFO* frente a *RDO* é proveniente do fato da formação do O₂ ser uma etapa anterior e necessária à formação do O₃, demonstrando assim que a fração do oxigênio produzido, que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (ver etapa V), torna-se um dos intermediários da *RFO*. Em decorrência disso, a eficiência da corrente para a *RFO* é função da concentração superficial das espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo (O_{2(ads)} e O[•]_(ads)).

Há três exigências básicas associadas à *RFO*: (i) o material eletródico deve apresentar boa condutividade elétrica e um elevado sobrepotencial para o processo da *RDO*; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem apresentar processos eletródicos que competem com a *RDO/RFO* e a reação de desprendimento de hidrogênio, *RDH*, respectivamente, e (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo, o

material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado ou deve apresentar uma cinética extremamente lenta da dissolução.

As considerações acima limitam consideravelmente a escolha do material eletródico para o ânodo e do eletrólito a serem empregados na *RFO*. Dados da literatura (DA SILVA *et al.*, 2003; TATAPUDI & FENTON, 1994; FOLLER & TOBIAS, 1982) mostram que a maioria das investigações da *RFO* empregam como material eletródico a platina, o carbono vítreo, o diamante dopado com boro, o dióxido de chumbo ou uma mistura de dióxido de chumbo com uma resina da marca Ebonex®, e como eletrólito, soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico.

I.6 – Reatores eletroquímicos de ozônio

Ozônio pode ser gerado eletroquimicamente, usando um eletrólito polimérico sólido (*EPS*) ao invés de eletrólitos aquosos. Um fluxo de água fica em contato direto com as costas do ânodo poroso, o qual está separado do cátodo, por um polímero sólido: a membrana trocadora de prótons (STUCKI *et al.*, 1985). Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases e como eletrólito sólido devido à sua alta eficiência de transporte de prótons. Este sistema, patenteado como processo Membrel® (STUCKI *et al.*, 1985; 1987) tem a vantagem da dissolução de altas concentrações de O_3 diretamente na água, eliminando os problemas de contato deste gás com o fluxo de água (FOLLER & KELSALL, 1993). A figura 3 exemplifica um gerador deste tipo:

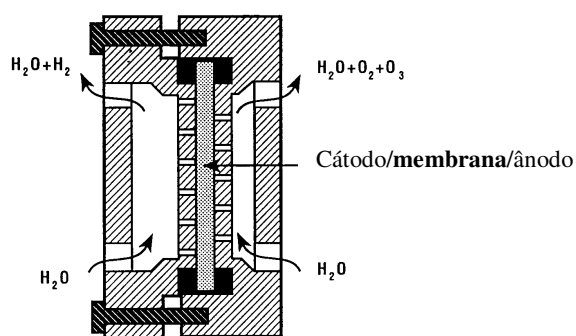


Figura 3: Corte esquemático de reator de *EPS* ($PbO_2/Nafion^{\circledR}$) (STUCKI *et al.*, 1985)

No tipo de ozonizador mostrado na figura 3 altas concentrações de ozônio dissolvido (20 mg dm^{-3}) podem ser obtidas, mas apresenta como principal inconveniente a dependência da eficiência de corrente para a *RFO* com as condições de preparo do eletrodo.

A tecnologia de *EPS* aumenta sobremaneira a estabilidade do ânodo, com reatores operando por mais de 3 anos a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ (STUCKI *et al.*, 1987). Isso é possível graças a ausência de convecção do eletrólito, diminuindo o desgaste do filme de $\beta\text{-PbO}_2$, e ao *EPS* que evita o acúmulo de prótons na superfície do eletrodo, impedindo assim sua dissolução (STUCKI *et al.*, 1985.). Este sistema apresenta um consumo energético relativamente elevado quando a *RDH* é empregada como processo catódico e menor consumo ao se usar cátodos difusores de gás para a redução do oxigênio.

O ozônio também pode ser produzido a partir de um sistema ozonizador operando à base de eletrólitos aquosos contendo flúor-compostos (por ex. NaF, HBF_4 , KPF_6) (FOLLER & KELSALL, 1993). O ânodo é estável em densidades de corrente de até 400 mA cm^{-2} , obtendo-se uma concentração de ozônio na fase gasosa ($\text{O}_2 + \text{O}_3$) de até 35% quando o HBF_4 (48% m/m) é empregado.

O emprego de *EPS* reduz a demanda de energia elétrica quando comparado a reatores fazendo uso de eletrólitos aquosos. Outra vantagem é a possibilidade de se operar em temperaturas maiores do que as empregadas em sistemas eletrolíticos aquosos. De fato, os resultados presentes na literatura indicam rendimentos maiores para a *RFO* em $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (STUCKI *et al.*, 1985; 1987). Por essas qualidades, empresas como a Permelec (Japão), Air Liquide (França), OxyTech (Inglaterra) e Lynntech (EUA) utilizam a tecnologia *EPS* nos seus reatores eletroquímicos de geração de ozônio.

II – OBJETIVOS

Face ao exposto, este trabalho tem o objetivo de estudar a viabilidade da degradação da vinhaça bruta com ozônio gerado eletroquimicamente com o reator protótipo N° 1, cujas características serão descritas a seguir. Pretende-se também investigar o efeito do pH na capacidade de degradação. A degradação será acompanhada por meio de estudos espectrofotométricos, medidas de demanda química de oxigênio (DQO) e de carbono orgânico total (COT)

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – Reator eletroquímico de ozônio

O ozônio empregado no estudo de degradação da vinhaça foi obtido empregando-se o reator eletroquímico protótipo N° 1, desenvolvido recentemente em nosso laboratório (DA SILVA *et al.*, 2004). O reator, construído em acrílico, possui uma dimensão de 19x15x10cm e emprega a membrana Nafion[®] 117 como eletrólito polimérico sólido (EPS). O protótipo N° 1 foi projetado de modo que os compartimentos anódico e catódico sejam simétricos, com o conjunto ânodo/EPS/cátodo montado sob pressão contra a carcaça de acrílico. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos, minimizando assim a perda de energia elétrica. A membrana de Nafion[®] foi condicionada, deixando-a, durante 30 minutos, em solução de HNO₃ 5,6 mol dm⁻³ em ebulição, seguido de imersão em água deionizada em ebulição por 2 horas.

O ozonizador opera em valores de corrente de até 80 A, e dependendo da temperatura, do eletrólito e da corrente aplicada, pode produzir até 4 gramas de ozônio por hora a uma potência específica de 60 Wh g⁻¹ (DA SILVA *et al.*, 2004).

A figura 4 mostra o ozonizador protótipo N° 1 montado destacando, as conexões elétricas e hidráulicas.

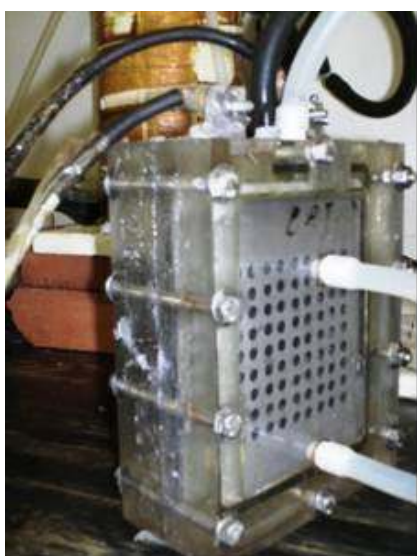


Figura 4. Ozonizador eletroquímico protótipo N° 1.

III.2 – Preparação dos eletrodos

O suporte metálico do ânodo é constituído por titânio, Ti, enquanto que o do cátodo é aço inoxidável 316², ambos com a mesma dimensão (11x15x0,15 cm) e o mesmo número de perfurações (81, com $\varnothing = 6$ mm). Os suportes foram perfurados para permitir uma distribuição do campo elétrico superficial entre os eletrodos e para fluxo de prótons através do EPS no sentido ânodo – cátodo. A área ativa dos eletrodos, incluindo a área da seção transversal oriunda da perfuração, é de 207 cm² e pode ser vista na figura 5 .

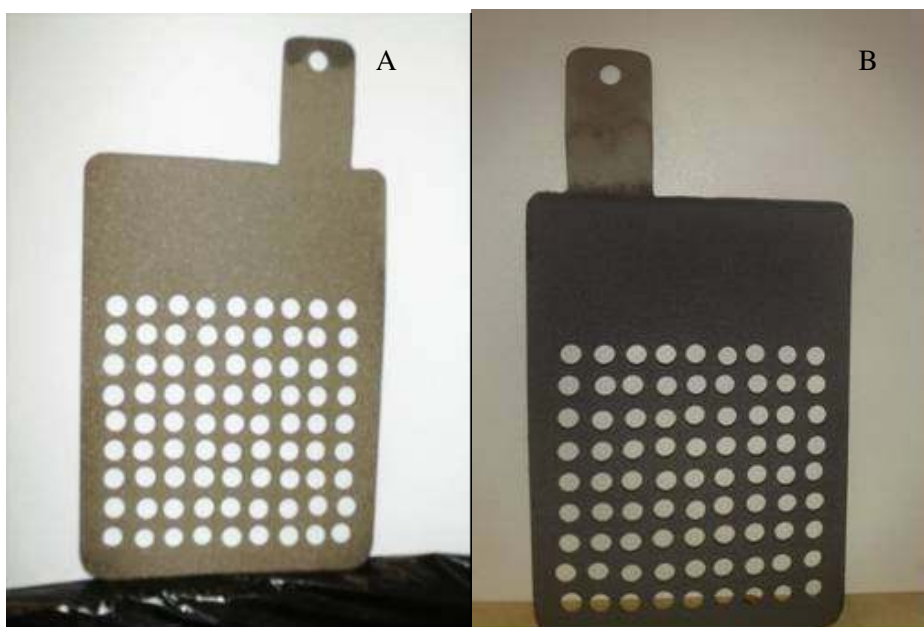


Figura 5. Suporte de titânio perfurado empregado no reator protótipo N° 1.

(A) sem β -PbO₂;

(B) com β -PbO₂

O ânodo de Ti foi jateado com microesferas de aço, lavado com isopropanol, atacado com ácido oxálico (5% m/v) em ebulição por 30 min.. Após esta etapa, efetuou-se a eletrodeposição de β -PbO₂ nas duas faces do suporte de Ti a partir de uma solução ácida de Pb(NO₃)₂ (Vetec) nas condições: [Pb²⁺]=0,2 mol dm⁻³; [HNO₃]=0,2 mol dm⁻³; j = 10 mA cm⁻²

² Aço inoxidável 316 – Composto de no máximo de 0,085% de C, 2% de Mn, 1% de Si, 0,045% de P, 0,03% de S, 16% de Cr e 10% de Ni e o restante de Fe. Utilizado em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada; equipamentos de indústrias químicas, farmacêutica, têxtil, petróleo, papel, celulose, borracha, nylon e tintas; peças e componentes diversos usados na construção naval; equipamentos criogênicos; equipamentos para processamento de filme fotográfico; cubas de fermentação; instrumentos cirúrgicos.

por 60 min; $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. O cátodo de aço inoxidável 316 não sofreu nenhum pré-tratamento para seu emprego no reator.

Uma das grandes diferenças deste trabalho em relação ao de DA SILVA *et al*, 2004 foi a eliminação da etapa de platinização, que antecedeu a deposição de $\beta\text{-PbO}_2$.

A configuração do reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo N° 1 é mostrada em detalhes na figura 6.

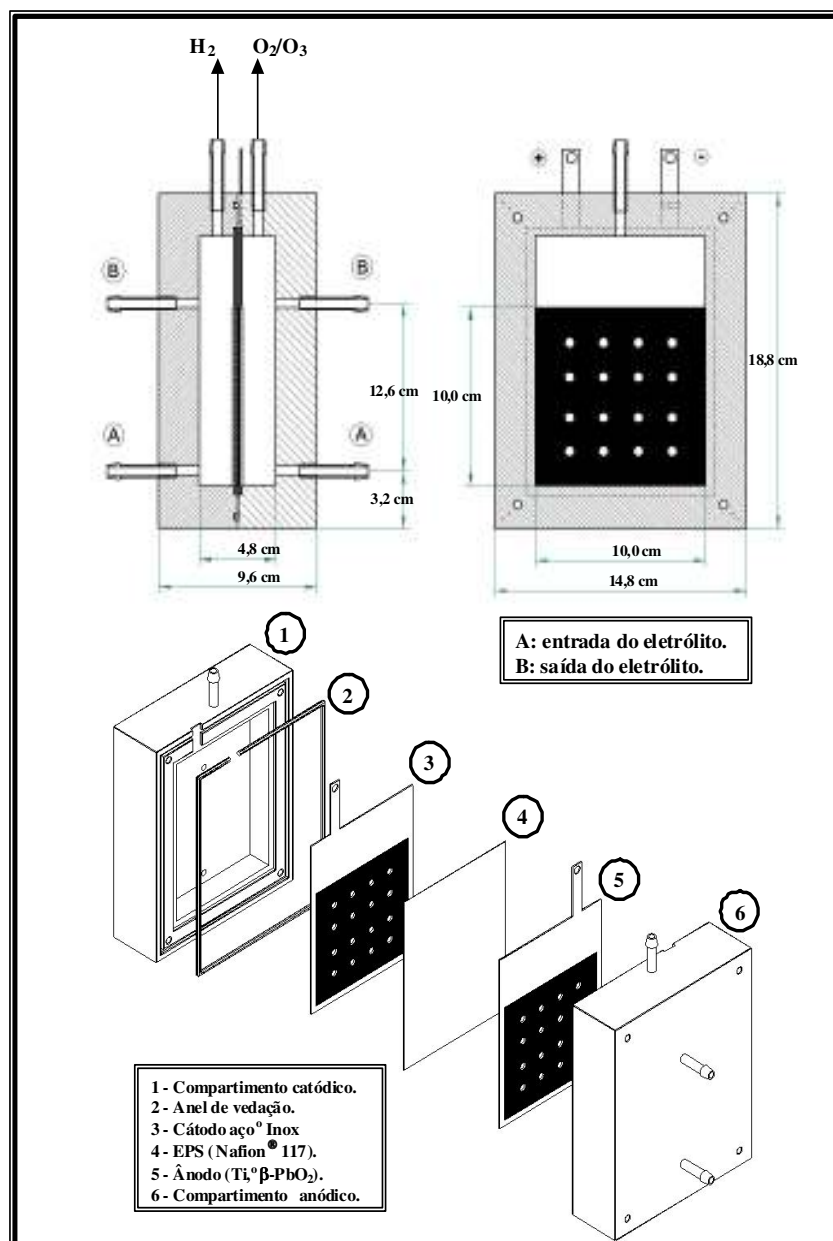


Figura 6: Configuração final do reator eletroquímico gerador de O₃ protótipo N° 1, extraída de DA SILVA *et al.*, 2004.

III.3 – Equipamentos utilizados na operação do reator de O₃

Fonte de corrente contínua: O controle galvanostático da corrente aplicada ao protótipo N° 1 foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (80A/12V) especialmente projetada para este fim (ver figura 7). Os valores da corrente aplicada ao reator foram medidos com o auxílio de um amperímetro digital da Fluke, modelo 337, enquanto que o potencial do reator foi medido empregando-se um multímetro digital da Tektronix, modelo DMM 137.



Figura 7: Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo N° 1.

Fluxômetro: A medida do fluxo volumétrico dos gases (O₂+O₃+N₂), V, transportados do frasco separador de gases até o espectrofotômetro por arraste com N₂ ultra-puro (>99,99% - White Martins) foi efetuada com o auxílio de um fluxômetro da Brooks, modelo 1355-01A1FZ previamente calibrado.

Bomba: Empregou-se uma bomba centrífuga magnética, própria para fluidos corrosivos, da Machi Bombas, modelo 5CMD.

Sistema de refrigeração: O controle da temperatura do eletrólito foi efetuado através do uso de um sistema de refrigeração de alta precisão ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) da Frigomix[®]-Thermomix BM, da B. Braun Biotech International. O líquido refrigerante utilizado foi uma mistura água-etanol 1:2 (v/v).

A Figura 8 mostra uma foto do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio, enquanto a figura 9 apresenta o esquema representativo do conjunto experimental.



Figura 8: Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3 . Da esquerda para direita: sistema de refrigeração (banho ultratermostatizado), fonte de corrente contínua, frasco reservatório e separador de gases, reator eletroquímico, fluxômetro, bomba centrífuga, frasco reator e espectrofotômetro.

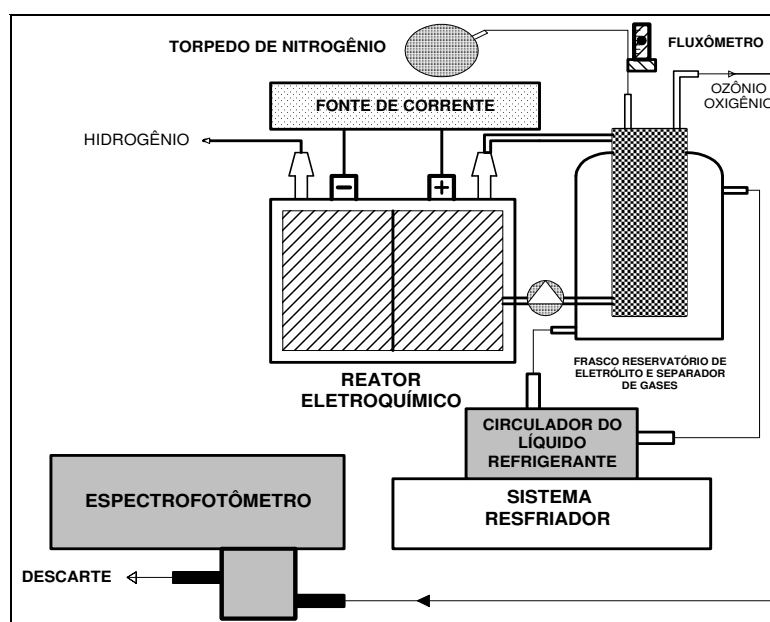


Figura 9: Esquema representativo do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3 . Extraída de DA SILVA *et al.*, 2004.

III.4 – Determinação de ozônio em fase gasosa

A determinação em fluxo da concentração do ozônio produzido foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (λ) de 254 nm e considerando-se um valor para o coeficiente de absortividade molar (ϵ) de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ (LEITZKE, 1977). A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da Biospectro, modelo SP 220, utilizando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ($l = 0,63 \text{ cm}$) (DA SILVA *et al.*, 2004). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o gás nitrogênio ultra puro (pureza > 99,99% - White Martins), em condições estacionárias de vazão, idêntica à da medida da absorbância do O_3 . Assim, a precisão das medidas espectrofotométricas está diretamente ligada à precisão da medida de vazão do N_2 ultra puro usado como gás de arraste. Desta forma, empregou-se um fluxômetro, marca Brooks, de alta precisão, previamente calibrado para o gás de arraste utilizado.

A eficiência de corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total utilizada na *RFO* é um parâmetro adimensional indicativo da quantidade de ozônio gerado numa eletrólise. Ela pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em 254 nm com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{\text{RDO}} + j_{\text{RFO}}$) (SANTANA *et al.*, 2004; DA SILVA *et al.*, 2001). Desta forma, a mistura gasosa O_2/O_3 gerada no compartimento anódico do reator foi transportada por bombeamento juntamente com o eletrólito até o frasco reservatório onde o gás (O_2/O_3) foi separado do líquido espontaneamente por diferença de pressão. Então, a mistura gasosa é transportada por arraste com N_2 ultra puro até o espectrofotômetro. Para a quantificação de O_3 na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, j_{RFO} , utilizando-se a seguinte equação:

$$j_{\text{RFO}} (\text{A}) = Ab \cdot V \cdot z \cdot F / \epsilon \cdot l \quad (14)$$

onde V é o fluxo volumétrico dos gases ($\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$), Ab é a absorbância do O_3 em 254 nm, z é o número de elétrons ($z = 6$), F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$), ϵ é a absortividade molar do O_3 ($3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

A massa de O_3 produzida por unidade de tempo, ou seja, a velocidade de geração de ozônio, v_{O_3} , pode ser calculada a partir da corrente parcial da RFO , j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$v_{O_3} (gh^{-1}) = 3600 \left[\frac{j_{RFO} M}{zF} \right] = 0,298 \cdot j_{RFO} \quad (15)$$

onde M é a massa molar de O_3 gerado ($g \text{ mol}^{-1}$).

III.5 – Vinhaça empregada na degradação

Os testes de ozonização foram realizados em um reator de vidro, utilizando $0,8 \text{ dm}^3$ de vinhaça. A vinhaça utilizada foi gentilmente fornecida pela Usina Caeté, Unidade Delta - MG.

Foram efetuadas degradações com amostras de vinhaça sem ajuste de pH (a vinhaça bruta apresenta pH ácido) para verificar se, num tratamento industrial, a ozonização poderia dispensar a alcalinização da mesma, o que diminuiria custos, e também ajustando o pH para valores alcalinos (12,0).

III.6 – Eletrólito utilizado na geração de ozônio

Empregou-se como eletrólito uma solução de H_2SO_4 com concentração $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ na presença do flúor-composto KPF_6 , na concentração de $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Foi comprovado que a utilização de KPF_6 aumenta a eficiência da produção de ozônio (DA SILVA *et al.*, 2004)

III.7 – Estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico total e demanda química de oxigênio

O conjunto experimental utilizado nos estudos de descoloração e redução do carbono orgânico total é mostrado na figura 10. A mistura O_2/O_3 (cuja proporção em uma dada temperatura é dependente da corrente aplicada ao reator) foi borbulhada através de uma placa de vidro sinterizada (porosidade: 30%; espessura: 3 mm; diâmetro: 30 mm) no frasco reator de capacidade de 800 mL.

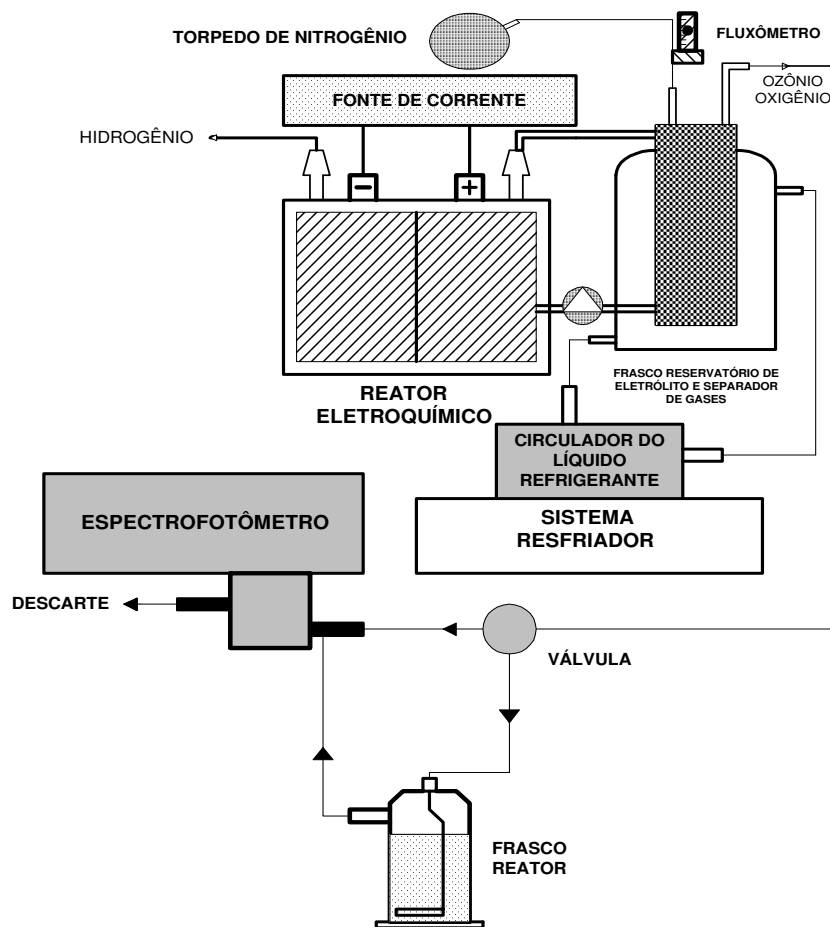


Figura 10: Conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total. Extraída de DA SILVA *et al.*, 2004.

O estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico total e demanda química de oxigênio foi conduzido ozonizando-se um volume de 800 mL no intervalo de tempo de 10 horas. Para cada amostra ozonizada, mediu-se o pH, efetuou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda máximo e os estudos do carbono orgânico total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO). A temperatura do frasco reacional foi mantida constante e igual à temperatura ambiente.

III.8 – Estudo cinético de ozonização da vinhaça

O estudo cinético de ozonização foi conduzido empregando-se um frasco reacional com capacidade de 800mL, especialmente projetado para esta finalidade, como mostra a figura 11. O conjunto experimental permite um controle eficiente da distribuição das bolhas

de gás ($O_2 + O_3$) em solução e minimiza possíveis erros associados à diluição da mistura reacional devido às sucessivas retiradas das alíquotas ozonizadas para análise espectrofotométrica. O uso da seringa dispersora pode conter $NaOH\ 6,0\ mol\ dm^{-3}$ se for necessário fazer o controle de pH da mistura.

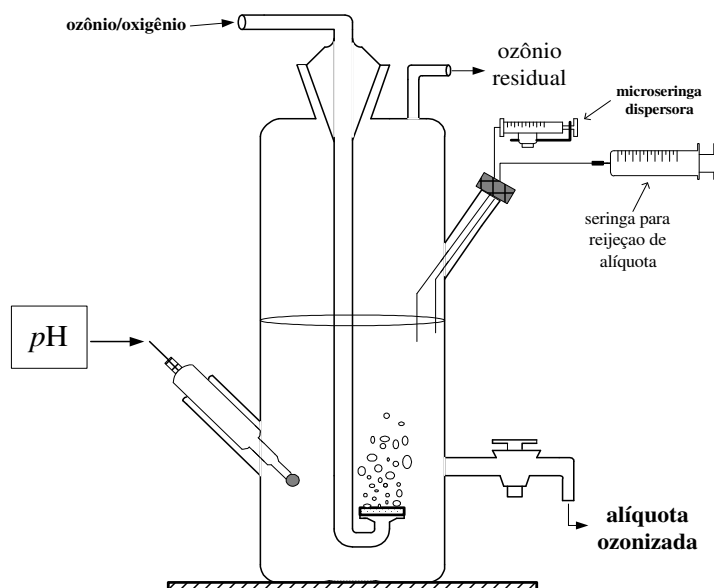


Figura 11: Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.

Amostras de 800 mL da vinhaça foram ozonizadas continuamente e monitoradas espectrofotometricamente em função do tempo de reação. Para tal, alíquotas de 3 mL foram retiradas periodicamente para a leitura da absorbância e das demais análises.

III.9 – Medidas do ozônio residual

A concentração do ozônio que não reagiu com a vinhaça foi determinada em função do tempo de reação através da análise espectrofotométrica dos gases provenientes do frasco reator. A partir da razão das absorbâncias nos estados estacionários, $A_{EE}\ (t = 0)$, e instantâneo, $A_t\ (t > 0)$, determinou-se a eficiência de aproveitamento do ozônio em função do tempo de reação.

III.10 – Medida do pH

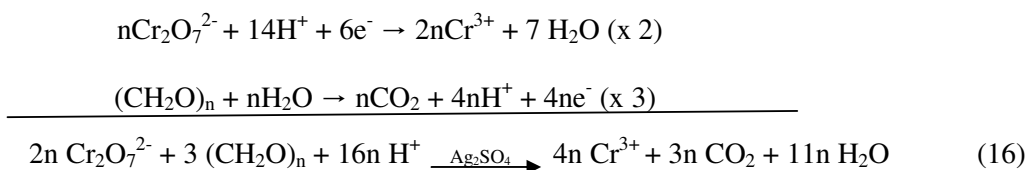
As medidas do pH foram executadas com um pHmetro da Hanna Instruments, modelo HI 221, munido de um eletrodo de vidro previamente calibrado com duas soluções tampão, de pH 4,0 e 10,0.

III.11 – Estudo espectrofotométrico

A descoloração das amostras de vinhaça ozonizadas foi investigada registrando-se a absorbância nos comprimentos de onda de 190 a 700 nm em função do tempo de reação. O registro dos espectros de UV/VIS foi efetuado empregando-se um espectrofotômetro da Biospectro, modelo SP220, utilizando-se uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 0,63 cm.

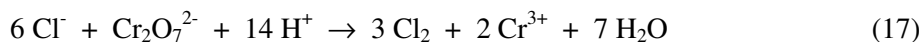
III.12 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura (CLESCERI *et al.*, 1998). Esta análise consistiu da digestão de um volume conhecido de amostra através do aquecimento (150 °C por 2 h) com um excesso de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) num tubo de vidro hermeticamente fechado. Neste procedimento a matéria orgânica, representada por (CH₂O)_n, é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo), o qual é convertido ao cátion crômio (verde) de acordo com a seguinte reação de oxi-redução:



O sulfato de prata (Ag₂SO₄) é adicionado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. O método é concluído através da determinação do cátion crômio por medida colorimétrica.

A presença de íons cloreto pode interferir no cálculo da DQO de acordo com a seguinte reação:



Esta interferência é eliminada através da adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) na solução, o qual combina-se com o íon cloreto, resultando na formação do complexo solúvel HgCl_4^{2-} (CLESCERI *et al.*, 1998).

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções: (i) *solução digestora*; (ii) *solução catalisadora*, (iii) *solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP)*.

(i) A solução digestora (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio (II)) foi preparada dissolvendo-se exatamente 5,11g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (de qualidade padrão primário, previamente seco a 150 °C por 2 horas) em aproximadamente 250 mL de água destilada. Adiciona-se 16,6g de HgSO_4 e, em seguida, lentamente, 83,6 mL de H_2SO_4 concentrado. O volume da solução foi completado para 500 mL com água destilada.

(ii) A solução catalisadora é preparada dissolvendo-se 6,08 g de Ag_2SO_4 em 600 mL de H_2SO_4 concentrado. A dissolução completa foi obtida após 48 h.

(iii) A solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) é preparada dissolvendo-se 0,106 g de ftalato ácido de potássio de qualidade padrão primário, previamente seco a 120 °C por 2 horas, em água destilada. Completa-se o volume para 500 mL com água destilada.

O meio reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra são misturadas em tubos padrão de 10 mL da HACH, modelo DR 4000U. A seqüência da mistura das soluções segue a ordem: (1º) 1,5 mL da solução digestora; (2º) 2,5 mL da amostra ozonizada e (3º) 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida, os tubos são hermeticamente fechados, homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento até temperatura ambiente, mediu-se a absorção de cada amostra, branco e padrão no comprimento de onda apropriado (620 nm), utilizando-se um espectrofotômetro HACH, modelo DR 4000U.

Anterior às análises de DQO, o procedimento experimental é feito com volume conhecido de solução de ftalato ácido de potássio (iii) para certificar-se de que o mesmo leve ao valor correto da DQO.

III.13 – Carbono Orgânico Total (COT)

Para determinar a quantidade de carbono orgânico total (COT) presente nas amostras ozonizadas, a molécula orgânica precisa ser quebrada em unidades de carbono simples e então

convertida a CO_2 que podem então ser medidas quantitativamente. O método COT utiliza calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidantes químicos, ou a combinações desses oxidantes para converter todo o carbono orgânico a dióxido de carbono (CO_2).

No presente estudo, o COT das amostras ozonizadas foi determinado em função do tempo de reação, empregando-se um analisador de COT da Shimadzu, modelo 5000A. A utilização deste equipamento foi gentilmente permitida pelo Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado IQ/UFU.

III.14 – Caracterização “ex situ” por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por MEV do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU, em um aparelho Carls Zeiss, modelo LEO 940 A.

III.15 – Caracterização “ex situ” por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

As análises através de EDX do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU, em um aparelho Carls Zeiss, modelo LEO 940 A.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV . 1 – Caracterização do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$

IV . 1 .1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas através da técnica MEV permitem visualizar a morfologia e distribuição superficial de filmes de óxidos como, por exemplo, o $\beta\text{-PbO}_2$. A figura 12 apresenta as micrografias dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$.

Como pode ser observado na escala de 20 μm ; a camada superficial de $\beta\text{-PbO}_2$ apresenta uma uniformidade na distribuição e tamanho das partículas e possui também fendas

e rachaduras homogêneas. Este comportamento é oriundo do processo de eletrocristalização dos filmes de β -PbO₂. O fato de possuir fendas, rachaduras e provavelmente poros, torna a área eletroquímica ativa muito superior à sua área geométrica, o que é bom para a produção de ozônio.

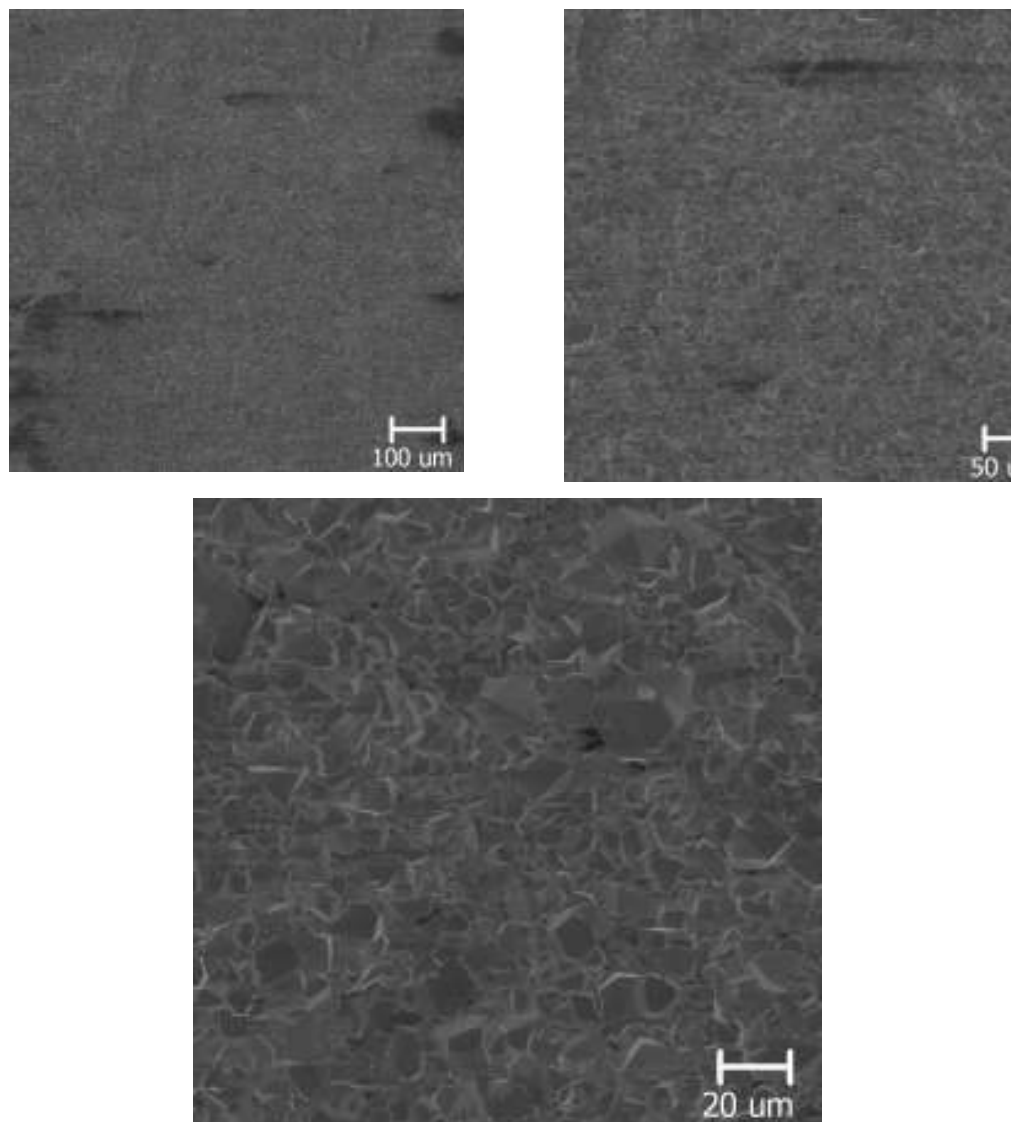


Figura 12: Micrografias dos filmes de β -PbO₂.

IV . 1 .2 – Caracterização “ex situ” através de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A figura 13 apresenta o EDX do filme de β -PbO₂ depositado eletroquimicamente sobre o suporte de titânio metálico.

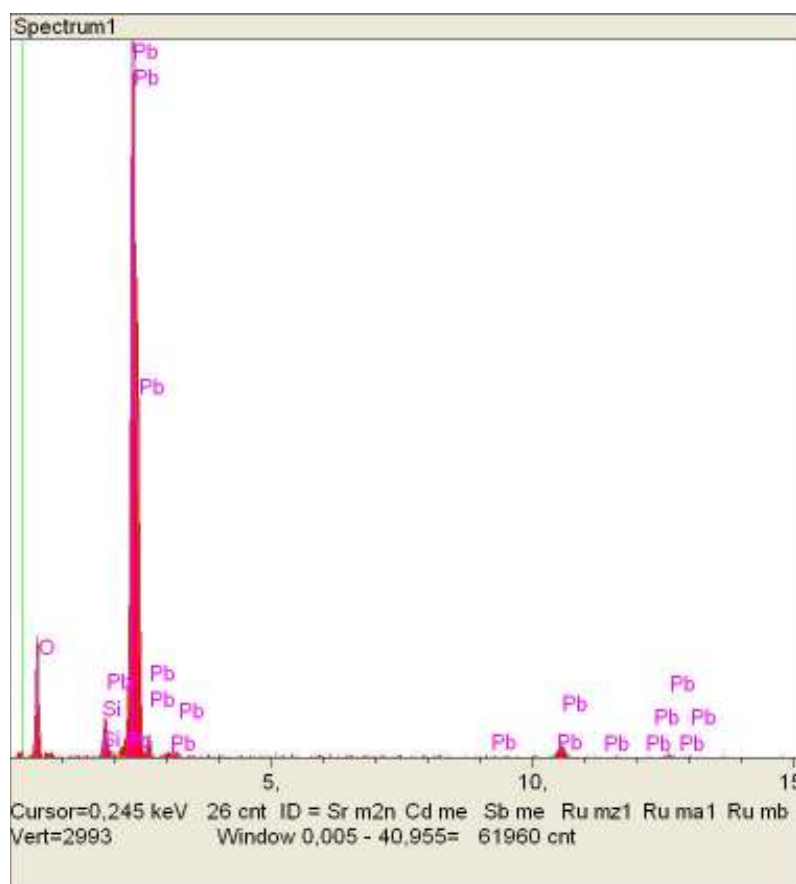


Figura 13: EDX do filme de β -PbO₂.

A tabela V reúne os valores da porcentagem atômica nominal e experimental obtidos através das análises de EDX. Os resultados mostram uma boa concordância entre os valores nominal versus experimental. Essa concordância significa que o material depositado é o PbO₂ e que o procedimento de eletrodeposição foi eficaz.

Tabela V: Porcentagens atômica nominal e experimental obtidas através das análises EDX.

Elemento	Concentração Experimental (%)	% de erro experimental	Concentração nominal (%)
O	11,926	1,530	13,37
Si	0,220	0,522	-
Ca	0,117	0,117	-
Ti	0,282	0,282	-
Pb	87,455	2,316	86,63
Total	100		100

IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente

A eficiência da corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total devida a este processo, pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $O_2+O_3+N_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio, em um determinado comprimento de onda, com a corrente total aplicada à célula ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$) (STUCKI *et al.*, 1985; DA SILVA *et al.*, 2003).

Assumindo-se que os únicos produtos formados no compartimento anódico sejam o O_2 e o O_3 , tem-se que a eficiência de corrente com respeito a reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , pode ser representada pela seguinte relação:

$$\Phi_{RFO} = j_{RFO} / (j_{RDO} + j_{RFO}) = j_{RFO} / j_T, \quad (18)$$

onde o numerador e o denominador da expressão são representativos das correntes parcial, devido a *RFO*, e total (*RDO+RFO*), respectivamente.

De acordo com a Lei de Faraday a velocidade da *RFO*, v_{RFO} , pode ser relacionada com a corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$j_{RFO} = z v_{RFO} F \quad (19)$$

onde z é o número de elétrons envolvido no processo da *RFO* ($z = 6$) (DA SILVA *et al.*, 2003; FOLLER & TOBIAS, 1982) e F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

A velocidade da reação v_{RFO} pode, alternativamente, ser representada pela seguinte expressão:

$$v_{RFO} = \Delta n(O_3) / \Delta t \quad (20)$$

onde $\Delta n(O_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo, Δt .

Substituindo-se a eq. 20 na eq. 19, e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás ozônio gerado, $[O_3]$, obtém-se:

$$j_{RFO} = (\Delta V / \Delta t) [O_3] z F \quad (21)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $V = (\Delta V/\Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na eq. 21, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da corrente parcial para o processo da *RFO*:

$$j_{RFO} = (V \cdot A_b \cdot z \cdot F) / (\epsilon \cdot l) \quad (22)$$

onde A_b é a absorvância do O_3 , ϵ é a absortividade molar do O_3 , ($3.024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

Finalmente, através da substituição da eq. 22 na eq. 18 obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência da corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} (DA SILVA *et al.*, 2001; DA SILVA *et al.*, 2003):

$$\Phi_{RFO} = (V \cdot A_b \cdot z \cdot F) / (\epsilon \cdot l \cdot j_T) \quad (23)$$

Pode-se verificar na eq. 23 que para cada valor de j_T o produto $V \cdot A_b$ é uma constante. Isto permite que os valores da absorvância possam ser medidos em um limite analiticamente aceitável através de um simples processo de diluição ou concentração da massa de O_3 efetuado por meio de uma variação do fluxo volumétrico do gás de arraste (N_2).

Adotando os valores experimentais ($A_b = 1,704$; $V = 0,003 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) e substituindo na fórmula acima obtém-se uma eficiência de 6,21% tanto para pH natural quanto para pH alcalino devido as condições operacionais serem as mesmas.

IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa

Para a quantificação do ozônio na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, j_{RFO} , utilizando-se a seguinte equação (STUCKI *et al.*, 1985; DA SILVA *et al.*, 2003).

$$j_{RFO} (A) = A_b \cdot V \cdot z \cdot F / \epsilon \cdot l, \quad (24)$$

onde A_b é a absorvância em 254 nm; V é o fluxo volumétrico dos gases (O_2/O_3) ($\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$); z é o número de elétrons ($6 e^-$); F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$); ϵ é a absortividade molar do ozônio em 254 nm ($3.024 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$); l é o caminho ótico da cubeta (0,63 cm).

A partir dos valores de j_{RFO} calculou-se a concentração do ozônio (g h^{-1}) empregando-se a seguinte relação:

$$v_{RFO} (\text{g h}^{-1}) = 0,298 j_{RFO} \quad (25)$$

O valor da corrente aplicada ao reator foi de 25A e a temperatura do eletrólito 0°C.

Adotando os valores experimentais ($A_b = 1,704$; $V = 0,003 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) e substituindo na fórmula acima obtém-se um valor correspondente a uma produção de ozônio equivalente a $1,55 \text{ g h}^{-1}$.

IV.4 – Estudo da degradação da vinhaça

IV.4.1 – Parâmetros físico-químicos da vinhaça

Os parâmetros físico-químicos obtidos das amostras de vinhaça bruta são mostrados na tabela VI. Na mesma tabela também são apresentados, para efeito de comparação, os parâmetros físico-químicos da mesma vinhaça degradada tanto em meio natural ($\text{pH} = 4$) como em meio básico ($\text{pH} = 12$). Após o final das degradações foi observado duas fases no volume da vinhaça degradada: um corpo de fundo mais escuro e um sobrenadante mais claro. Neste sentido visando ganhar mais informação sobre o resultado da degradação, foram efetuadas análises para determinação dos parâmetros físico-químicos da vinhaça de duas maneiras: (a) homogeneizando a amostra através de agitação manual e (b) após decantação e filtração do sobrenadante, analisando-se o filtrado. Estes resultados também estão inclusos na tabela VI.

Notadamente, o ato de separar a fase aquosa da fase sólida resultou numa melhoria significativa da vinhaça degradada. Isto indica que o precipitado contribui para o aumento dos valores dos parâmetros físico-químicos. Assim sendo, o simples processo natural de decantação, o qual tem um custo insignificante para uma indústria sucroalcooleira melhoraria a qualidade final da vinhaça degradada.

De fato, um trabalho recente relata (ZAYAS *et al.*, 2007) que um sistema de tratamento combinado, passando pelo processo de coagulação/floculação diminui a taxa de DQO de 93.650 (vinhaça bruta) para 1.350 mg L^{-1} antes de ser submetida a um tratamento eletroquímico. O tratamento eletroquímico, realizado por eletrólise empregando-se um ânodo

de $\text{Ti/RuPb}(40\%)\text{O}_2$, completou o tratamento reduzindo a taxa de DQO de 1350 para 39 mg.L^{-1} . Estes resultados obtidos por ZAYAS *et al.* (2007), aliado a melhora sensível que obteve-se após decantação e filtração, fomentou-se a proposta de futuros estudos, a serem realizados neste laboratório, da degradação da vinhaça nestas condições.

A coagulação e floculação também são importantes processos que são utilizados para a remoção rápida e econômica de sólidos suspensos, inertes ou indesejáveis, materiais coloidais industriais em águas residuárias (TATSI *et al.*, 2003). A coagulação e a floculação são geralmente combinadas em duas etapas no processo de transformação. Este processo funciona através da inversão das cargas eletrostáticas das pequenas partículas coloidais, que são agregadas ou floculadas e são eliminadas através de sedimentação ou filtração (TATSI *et al.*, 2003). A precipitação química também pode ser empregada para remover íons indesejáveis dissolvidos, que são convertidos em sólidos e, em seguida, removidos por sedimentação (VEEKEN *et al.*, 2003; DABROWSKI *et al.*, 2004).

PIKAEV *et al.* (2001) constataram que quando sulfato de ferro $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ foi adicionado à vinhaça como um coagulante, 40% dos poluentes da mesma foram removidos. BELTRÁN-HEREDIA *et al.* (2001) também relataram que, quando um processo integrado Fenton-coagulação/floculação foi utilizado para o tratamento de vinhaça, a redução da DQO foi de mais de 55%.

Da literatura o tratamento físico-químico da vinhaça efetuado por BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, (2001) relataram a redução de DQO da vinhaça usando tanques de sedimentação. A remoção de sólidos suspensos reduziu em 25 a 50% a DBO_5 , 50 a 70% dos sólidos suspensos totais e de 65% dos óleos e graxas (PESCOD, 1992). ZINKUS *et al.* (1998) descobriram que um tanque de sedimentação poderia remover de 10 a 50% dos sólidos suspensos totais. A filtração inclui filtro de areia, filtração a vácuo e filtro prensa (FAO, 2004). Para a indústria de vinho, filtro de areia tem sido utilizado com sucesso (SHEPHERD *et al.*, 2001) como um pré-tratamento para remover sólidos e reduzir a DQO das águas residuais.

Os procedimentos analíticos que resultaram nos dados apresentados na tabela VI, obedeceram às recomendações do Standard Methods (APHA, 1995) e foram realizados no Laboratório de Análise da Divisão de Assessoria e Análises Química (DIAAQ) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (MG) – IQ/UFU.

Tabela VI: Parâmetros físico-químicos da vinhaça, antes e após 10 horas de ozonização.

Parâmetros analisados	Vinhaça Bruta	Vinhaça degradada									
		Após agitação				Após Filtração				%	Redução
		pH 4	% Redução	pH 12	% Redução	pH 4	% Redução	pH 12	% Redução		
pH	4,62	3,7		11,88	-	3,7		11,88	-		-
Dureza total (mg L ⁻¹)	1500	400	73,33	400	73,33	308	79,47	308	79,47		79,47
Dureza cálcica (mg L ⁻¹)	1100	280	74,55	280	74,55	271	75,36	271	75,36		75,36
Dureza Magnésio (mg L ⁻¹)	400	120	70,00	120	70,00	37	90,75	37	90,75		90,75
Sulfato (mg L ⁻¹)	51	13	74,51	13	74,51	5	90,20	4	92,16		92,16
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	66,7	16	76,01	14	79,01	11	83,51	11	83,51		83,51
Nitrogênio nítrico (mg L ⁻¹)	8,69	1,71	80,32	0,65	92,52	0,59	93,21	0,34	96,09		96,09
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	504	308	38,89	207	58,93	111	77,98	81	83,93		83,93
Nitrogênio Orgânico (mg L ⁻¹)	1400	174	87,57	62	95,57	84	94,00	36	97,43		97,43
Sólidos totais dissolvido (mg L ⁻¹)	11712	4404	62,40	1840	84,29	8110	30,75	6569	43,91		43,91
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	37120	27240	26,62	25360	31,68	3820	89,71	2514	93,23		93,23
Sólidos sedimentáveis (mg L ⁻¹)	13	5	61,54	5	61,54	0,8	93,85	0,8	93,85		93,85
Sólidos totais fixos (mg L ⁻¹)	17180	7796	54,62	5240	69,50	4120	76,02	2975	82,68		82,68
Sólidos totais voláteis (mg L ⁻¹)	31652	23848	24,66	21960	30,62	7810	75,33	6105	80,71		80,71
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	48832	31644	35,20	27200	44,30	11930	75,57	9080	81,41		81,41
Condutividade (mhos cm ⁻¹)	5960	5100	14,43	4810	19,30	5100	14,43	490	91,78		91,78
DQO (mg L ⁻¹)	105600	33088	68,67	15136	85,67	20189	80,88	10521	90,04		90,04
DBO (mg L ⁻¹)	52000	18000	65,38	7846	84,91	11000	78,85	5571	89,29		89,29
Cloretos (mg L ⁻¹)	3960	2772	30,00	1683	57,50	2320	41,41	2320	41,31		41,31
Enxofre (mg L ⁻¹)	19	8	57,89	7	63,16	3	84,21	3	84,21		84,21
Magnésio (mg L ⁻¹)	128	113	11,72	123	3,91	-	-	-	-		-
Manganês (mg L ⁻¹)	3,97	3,68	7,30	3,93	1,01	-	-	-	-		-
Sódio (mg L ⁻¹)	19	16	15,79	16,2	14,74	-	-	-	-		-
Cobre (mg L ⁻¹)	0,20	0,18	10,00	0,18	10,00	-	-	-	-		-
Cálcio (mg L ⁻¹)	960	469	51,15	476	51,42	-	-	-	-		-
Potássio (mg L ⁻¹)	9080	8178	9,93	12600*	-38,77	-	-	-	-		-
Índice de Fenóis (mg L ⁻¹)	84,9	13,2	84,45	5,8	93,17	-	-	-	-		-
Ferro (mg L ⁻¹)	9,86	7,26	26,37	7,63	22,62	-	-	-	-		-

* valor referente à adição de hidróxido de potássio para correção do pH.

De acordo com os dados apresentados na tabela VI é possível verificar que os parâmetros físico-químicos da vinhaça degradada tanto em meio natural como em meio básico, apresentam diferenças significativas quando comparados com a vinhaça bruta. Em geral todos os parâmetros físico-químicos analisados tiveram uma diminuição significativa após ozonização, conforme pode ser verificado na tabela VI. Em particular, a eficiência da ozonização é maior em meio básico, corroborando a literatura que demonstra a participação de radicais $\text{OH}^\bullet$ no mecanismo da vinhaça (GLAZE *et al.*, 1987).

De acordo com os dados apresentados na tabela VI também é possível verificar que a ozonização da vinhaça foi muito eficiente na diminuição do índice de fenóis, sendo que em meio natural a redução foi de 84,45% e a redução em meio alcalino foi ainda maior, 93,17%, ambos na vinhaça sem filtração.

Interpretação da Tabela

DQO e DBO. A maior eficiência de remoção da DQO foi de 90,04 % em pH 12 depois de efetuada a filtração. Neste caso a variação da DQO foi de 105.600 mg L^{-1} de O_2 para 10.521 mg L^{-1} de O_2 . Os resultados de DQO e DBO, quando comparados com os resultados da vinhaça bruta, indicam que, o emprego do sistema de ozonização do efluente alcança maior eficiência para a fração não biodegradável do líquido (fenóis, poliaromáticos, etc). Essa constatação poderá contribuir na decisão de se adotar tratamento biológico, seguido de ozonização, quando se tratar de necessidade de obter alta eficiência. Estes resultados podem ser comparados com os obtidos por BELTRAN-HEREDIA *et al.*, (2001) que conseguiu eliminar cerca de 82% da DQO e 35% do índice de fenóis.

Sólidos Totais. A diminuição mais acentuada foi obtida na vinhaça filtrada em pH 12, passando de 48.8321 mg L^{-1} para 9.080 mg L^{-1} com 81,41 % de remoção. Esta mesma constatação pode-se notar nos sólidos totais dissolvidos com 84,29 % de remoção (vinhaça sem filtração prévia em pH 12), sólidos totais fixos com 82,68 % e sólidos totais voláteis com 80,71 % de remoção (vinhaça filtrada pH 12). Em geral os valores menos expressivos foram obtidos para a vinhaça sem filtração. De fato, PESCOD (1992), conseguiu uma remoção 25 a 50% na DBO_5 , de 50 a 70% dos sólidos suspensos totais e de 65% dos óleos e graxas. ZINKUS *et al.* (1998) descobriu que um tanque de sedimentação poderia remover de 10 a 50% dos sólidos suspensos totais. Neste caso, tais indicadores acenam para a possibilidade de

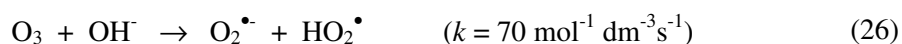
proceder ao tratamento preliminar do efluente, removendo-se a maior quantidade possível desses sólidos e, em seguida, proceder ao tratamento com ozônio.

Demais parâmetros. O processo de ozonização da vinhaça mostrou-se também eficiente na redução de outros parâmetros, destacando-se o sulfato (92,16%), fósforo total (83,51%), enxofre (84,21 %) e as espécies nitrogenadas de modo geral: nitrogênio nítrico (96,09 %), nitrogênio amoniacal (83,93%), nitrogênio orgânico (97,43 %). Tal fato é semelhante ao verificado com a ruptura das ligações azo ($-N=N-$) presentes nos corantes têxteis (SANTANA *et al.*, 2009).

Finalmente, recomenda-se que para obter melhores resultados na aplicação da tecnologia de tratamento da vinhaça, futuros estudos de descoloração da vinhaça deverão ser realizados neste laboratório somente após a purificação, por meio da decantação e filtração. Somente estes dois processos eliminam cerca de 82% da DQO e 35% do índice de fenóis (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2001), 25 a 50% na DBO₅, de 50 a 70% dos sólidos suspensos totais, 65% dos óleos e graxas (PESCOD, 1992).

IV.4.2 – Estudo de descoloração

Alguns estudos (SOUZA *et al.*, 2006; SELCUK, 2005) mostram que a caracterização de efluentes coloridos pode ser efetuada baseada na análise da cor e do carbono orgânico e inorgânico em solução. Considerando-se que a vinhaça é um efluente bastante complexo, contendo diversos compostos, os estudos fundamentais de caracterização da descoloração e remoção de matéria orgânica podem ser efetuados seguindo diferentes abordagens experimentais. Dentre as mais comuns e que são empregadas neste presente estudo, destacam-se a quantificação da descoloração e redução do carbono orgânico, através de estudos de espectrofotometria, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), enfatizando que o pH foi investigado em duas situações: pH natural (sem ajuste) e pH alcalino. Tal fato deve-se à influência do pH, haja vista ser este uma das mais importantes variáveis no processo de ozonização devido à ação catalítica dos radicais hidroxila na decomposição de O₃, conforme demonstrado na equação 26 (HOIGNÉ & BADER, 1979; 1983):



A figura 14 apresenta a variação de cor das amostras em (A) pH=4 (natural) e (B) pH=12 (básico) ao longo do tempo de ozonização.

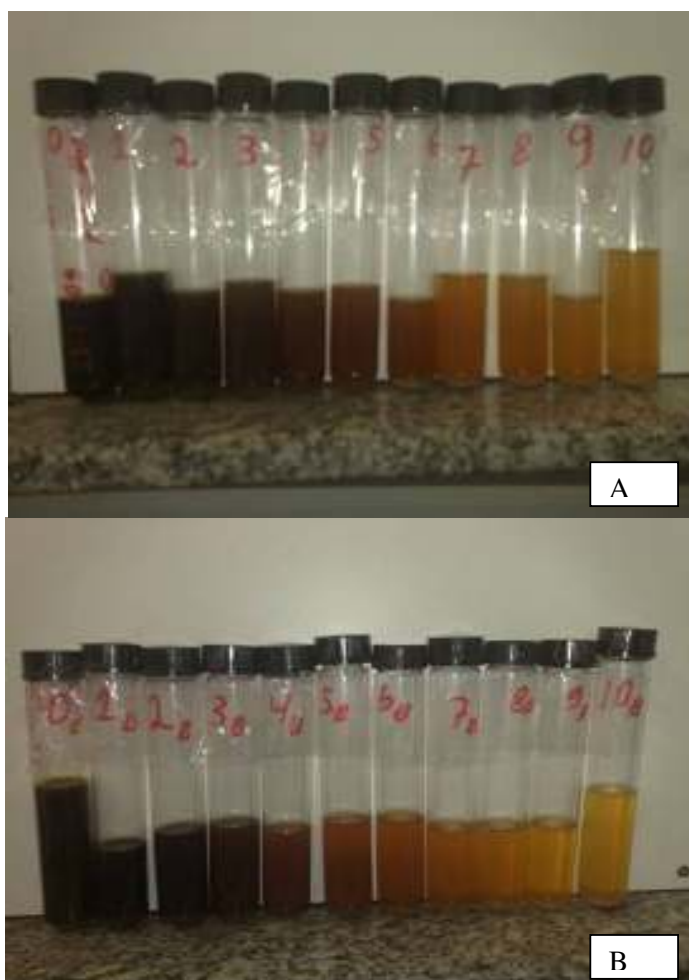


Figura 14: Amostras da vinhaça para diferentes tempos de ozonização, $v_{O_3} = 1,55 \text{ g h}^{-1}$. (A) pH=4 (natural) e (B) pH=12 (básico) Os números nos tubos de ensaio correspondem ao tempo (em horas) de ozonização.

Como pode ser visto na figura 14, a ozonização mostrou ser um processo bastante efetivo na remoção de cor das amostras. Nas figuras 14 A e B, utilizou-se uma corrente utilizada de 25A, correspondente a uma produção de ozônio equivalente a $1,55 \text{ g h}^{-1}$. O experimento foi interrompido após 10 horas de degradação. Visualmente não se percebe diferença na constituição da vinhaça em meio natural e básico.

As figuras 15 A e B mostram a influência do tempo de ozonização sobre os espectros de absorção da vinhaça obtidos em (A) pH=4 (natural) e (B) pH=12 (básico).

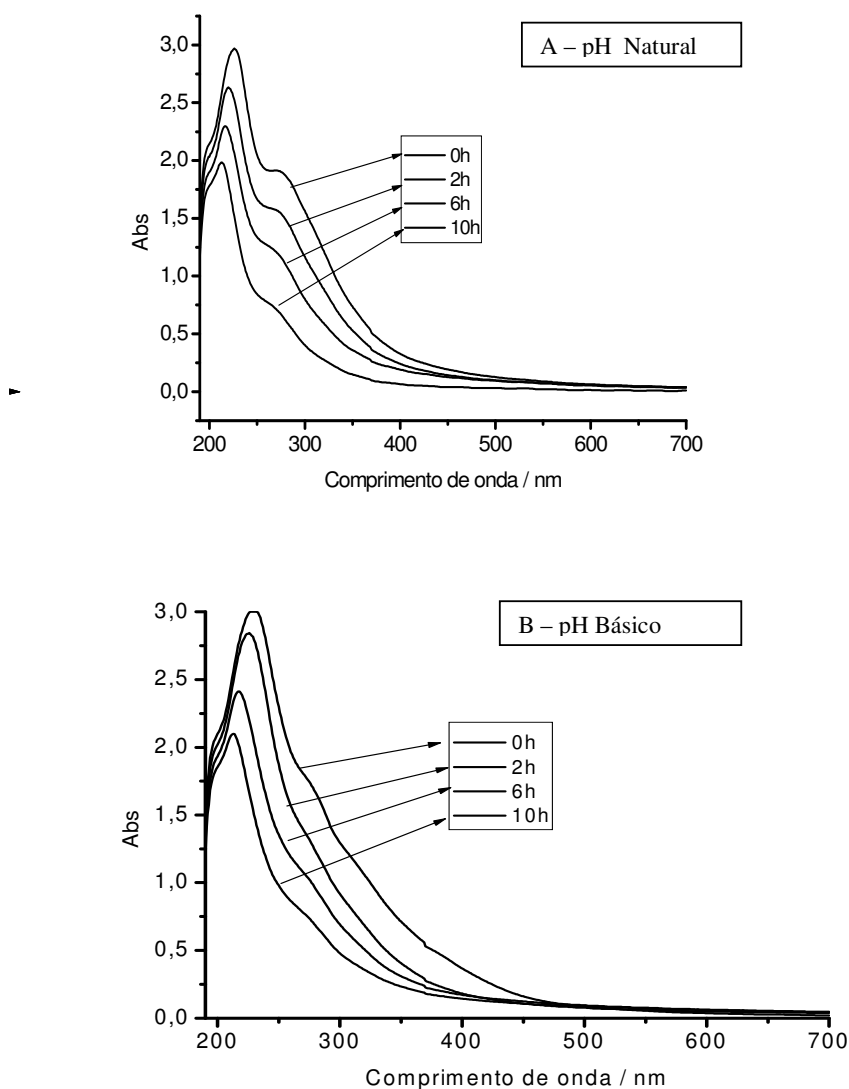


Figura 15: Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorbância da vinhaça

(A) pH=4 (“*in natura*”) e (B) pH=12 (básico). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A figura 15 demonstra que: (i) ocorre uma diminuição de intensidade nas bandas de máxima absorção com o aumento no tempo de ozonização; (ii) observa-se um pequeno deslocamento no valor de $\lambda_{\text{máx}}$ nas horas iniciais da reação, sendo que as amostras iniciais possuem o seu $\lambda_{\text{máx}}$ em 230nm, o qual foi deslocado para 218 nm após 6 horas de reação (figuras 15A e B). Este fato, provavelmente está relacionado à degradação dos centros

cromóforos da amostra analisada tanto em meio natural como em meio alcalino. Não é possível, com base apenas nos dados da figura 15, identificar as espécies, cujos picos de absorção se encontram ao redor de 230 nm. Estes picos podem ser de poliaromáticos e/ou polifenóis, tais como ligninas, taninos, ácidos húmicos, etc.

O fato de haver uma forte redução nos valores da absorbância medida no $\lambda_{\max}$ com o tempo de ozonização indica que os centros cromóforos presentes na vinhaça sofrem um intenso ataque eletrofílico pelos agentes oxidantes (O_3 e/ou $HO^\bullet$), estando de acordo com a literatura (LANGLAIS *et al.*, 1991), onde é proposto que o centro cromóforo, com elevada densidade eletrônica localizada nos grupos azo ($-N=N-$), é facilmente atacado por fortes espécies eletrofílicas presentes na fase aquosa. No presente caso não se tem grupos azo, característicos dos corantes, mas grupos semelhantes que, provavelmente, dão cor à vinhaça.

IV.4.3 – Investigação da cinética de degradação da vinhaça

IV.4.3.1 – Fundamentos teóricos

O processo de ozonização de compostos orgânicos pode ser interpretado pelo modelo do duplo-filme (KUO & YOCUM, 1982), como representado a seguir:

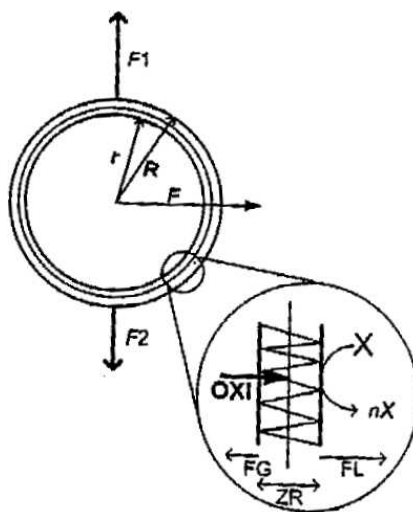


Figura 16: Modelo do duplo-filme proposto para a interface bolha/solução.

De acordo com este modelo, a velocidade de reação de transferência de gás aumenta consideravelmente com a redução do raio da bolha em decorrência de um grande aumento na área da zona reacional (ZR), a qual é dada pela somatória da área superficial das bolhas

dispersas em solução. A decomposição de um composto X em frações nX depende da velocidade de transporte do agente oxidante OXI da fase gasosa (FG), através da interface gás/líquido, para interagir com a espécie X. Neste modelo, OXI deve difundir-se através duma camada laminar entre o seio da bolha de gás e a interface e outra camada entre a interface e o seio da solução. Uma vez que OXI se aproxime da fronteira da fase líquida, ele é carregado por difusão até o seio da solução (KUO & YOCUM, 1982). F é a resultante das forças convectivas responsáveis pela difusão da microbolha (F_1 = empuxo e F_2 = peso da coluna de líquido sobre a bolha).

A concentração de ozônio no meio reacional depende dos seguintes fatores (CHU & MA, 2000): (i) velocidade de transferência de massa do ozônio presente na fase gasosa ($O_2 + O_3$) para a fase aquosa contendo o composto orgânico dissolvido; (ii) pH do meio. A influência de pH na concentração de ozônio dissolvido decorre da decomposição de O_3 em espécies radicalares altamente reativas, aumentando assim sua demanda no meio (CHU & MA, 2000). A transferência de massa de O_3 em um sistema onde ocorre reações químicas é bastante complexa e, de forma resumida, é função de fatores hidrodinâmicos e físico-químicos. Os primeiros referem-se à movimentação das moléculas, difusão e convecção, de forma que regimes turbulentos com bolhas de gás de raio reduzido aumentem o contato entre as fases, descrito pelo parâmetro “área interfacial”. Os fatores físico-químicos são relevantes em sistemas ozonizados, pois O_3 reage com os poluentes e também se decompõe, gerando uma demanda contínua de ozônio. Assim, parâmetros como temperatura, pressão e composição química são determinantes na velocidade de consumo e transferência de massa de O_3 , já que afetam a difusividade e solubilidade deste gás (KUO & YOCUM, 1982). Como O_3 é pouco solúvel em água, a constante de Henry, H , é elevada e a resistência do filme de gás ao transporte de massa é desprezível comparado ao do filme de líquido, sendo esse transporte controlado pela difusão no filme de líquido.

Em sistemas em que há reações químicas, a velocidade de tais reações podem igualmente controlar a transferência de massa química e a influência deste controle sobre a absorção de O_3 é dado pelo “fator de aumento”, E , que é a razão entre os coeficientes de transferência de massa químicos e físicos.

Em reatores de semi-batelada como o do presente trabalho, no qual O_3 é borbulhado continuamente, a supersaturação de O_3 é insignificante (CHU & MA, 2000). Nestes casos, a velocidade do processo de dissolução do O_3 na fase aquosa é proporcional ao fluxo da mistura gasosa introduzida no Frasco Reator, já que a constante de velocidade da transferência de

massa tende a aumentar com a elevação do fluxo gasoso, por conta do aumento da área interfacial das bolhas (CHU & MA, 2000). Além disto, para uma dada concentração de O₃ constante na fase gasosa (mistura O₂, O₃, N₂), a velocidade da reação de ozonização do substrato depende da eficiência da dispersão de bolhas no Frasco Reator e da velocidade da reação de decomposição em espécies radiculares.

A cinética da reação de ozonização de um substrato pode ser determinada em condições de saturação da concentração de ozônio (CHU & MA, 2000; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001). Neste caso, o processo de transferência de massa de O₃ da fase gasosa para a aquosa pode ser desconsiderado, pois a velocidade de consumo de O₃ dissolvido é controlada somente pela velocidade da reação química. Frequentemente, a cinética de ozonização de corantes segue o modelo de pseudo primeira ordem com respeito à concentração do corante (CHU & MA, 2000; SHU & HUANG, 1995; HSU *et al.*, 2001; ARSLAN-ALATON, 2003). Experimentalmente, esta condição pode ser obtida através da adição duma concentração constante de ozônio ao meio reacional. Assim, dependendo do pH, a oxidação dos compostos coloridos da vinhaça na fase aquosa (substrato) deve-se à oxidação pelas espécies O₃ e/ou HO•, e a velocidade de consumo do substrato é descrita pela seguinte expressão cinética (CHU & MA, 2000; VON GUNTEN, 2003):

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3} [C][O_3] + k_{OH} [C][HO^\bullet] \quad (27)$$

onde [C] é a concentração do substrato em solução, [O₃] e [HO•] são concentrações de ozônio e do radical hidroxila, respectivamente, k_{O_3} e k_{OH} são as respectivas constantes cinéticas de segunda ordem e t é o tempo de ozonização.

Em condições de pseudo primeira ordem, em que as concentrações de O₃ e do HO• são constantes em função do tempo, a eq. 27 se reduz à seguinte expressão cinética:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs} [C] \quad (28)$$

onde $k_{obs} = k_{O_3} [O_3] + k_{OH} [HO^\bullet]$ é a constante cinética de pseudo primeira ordem.

Nota-se que a velocidade de degradação do substrato é proporcional às concentrações de O₃ e de HO•. Isto permite concluir que complicações cinéticas podem ocorrer devido à

competição entre os processos de oxidação direta (O₃ molecular) e indireta (radical) em virtude de variações do pH da solução, da concentração do substrato e da concentração de O₃. Considerando-se que num dado tempo de reação, k_{obs} é independente do tempo, tem-se que:

$$\int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = -k_{obs} \int_0^t dt \quad (29)$$

Resolvendo-se a equação 29, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -k_{obs}t \quad (30)$$

Considerando-se que [C] é descrita pela absorbância, a eq. 30 pode ser verificada experimentalmente de acordo com a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -k_{obs}t \quad (31)$$

onde Abs e Abs₀ são as absorbâncias nos instantes t e $t = 0$, respectivamente.

IV.4.3.2 – Cinética de degradação da vinhaça

A cinética de degradação de um substrato com ozônio é afetada pelos seguintes fatores (CHU & MA, 2000; SHU & HUANG, 1995; ZHANG *et al.*, 2004; SELCUK, 2005; ARSLA-ALATON, 2003): (i) natureza química e concentração do substrato; (ii) pH do meio reacional; (iii) concentração de O₃ na fase gasosa em contato com a solução e (iv) geometria do sistema difusor de gás (borbulhador), por afetar diretamente a velocidade de transferência de massa de ozônio para a fase líquida. Todavia, a comparação entre os estudos é difícil, pois na maioria das investigações, os dados experimentais ajustados ao modelo linear de pseudo-primeira ordem apresentaram baixos fatores de correlação. Esta baixa correlação pode ser efeito de alteração, ao longo da ozonização, de fatores, tais como a concentração relativa dos reagentes ($[C]/[O_3]$), temperatura e pH da solução. Assim, por exemplo, na maioria dos estudos relatados (CHU & MA, 2000; SHU & HUANG, 1995; ZHANG *et al.*, 2004; SELCUK, 2005; ARSLA-ALATON, 2003) os resultados não foram corrigidos para o efeito de redução de volume da mistura reacional ocasionado pela remoção sucessiva de alíquotas para leitura da absorbância.

Em vista desses fatos, as condições experimentais adotadas neste estudo buscam minimizar possíveis erros na aquisição dos dados experimentais, permitindo investigar com grande exatidão a influência, sobre a cinética de degradação, de variáveis como o pH, natureza química do efluente (vinhaça) e a razão $[C]/[O_3]$. A figura 17 mostra os perfis do decaimento da absorbância normalizada, Abs/Abs_0 , com o tempo de reação em pH natural e básico.

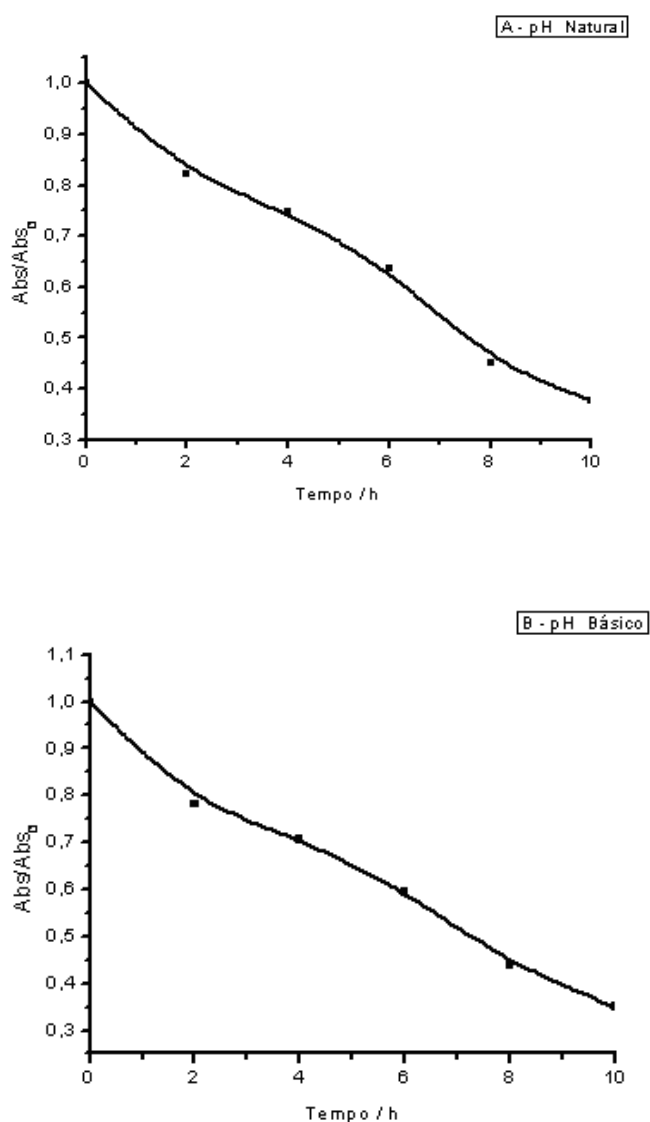


Figura 17: Dependência da absorbância com o tempo de reação. (A) pH=4 (“*in natura*”) e (B) pH=12 (básico). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\lambda = 269 \text{ nm}$.

O estudo da degradação obtido dos espectros da figura 17 ($\lambda = 269$ nm) mostrou que a cinética de degradação varia com o tempo de ozonização. Para uma carga de $1,55 \text{ g h}^{-1}$, para tempos inferiores de 0 a 10 horas de degradação, há uma excelente linearidade dos dados experimentais.

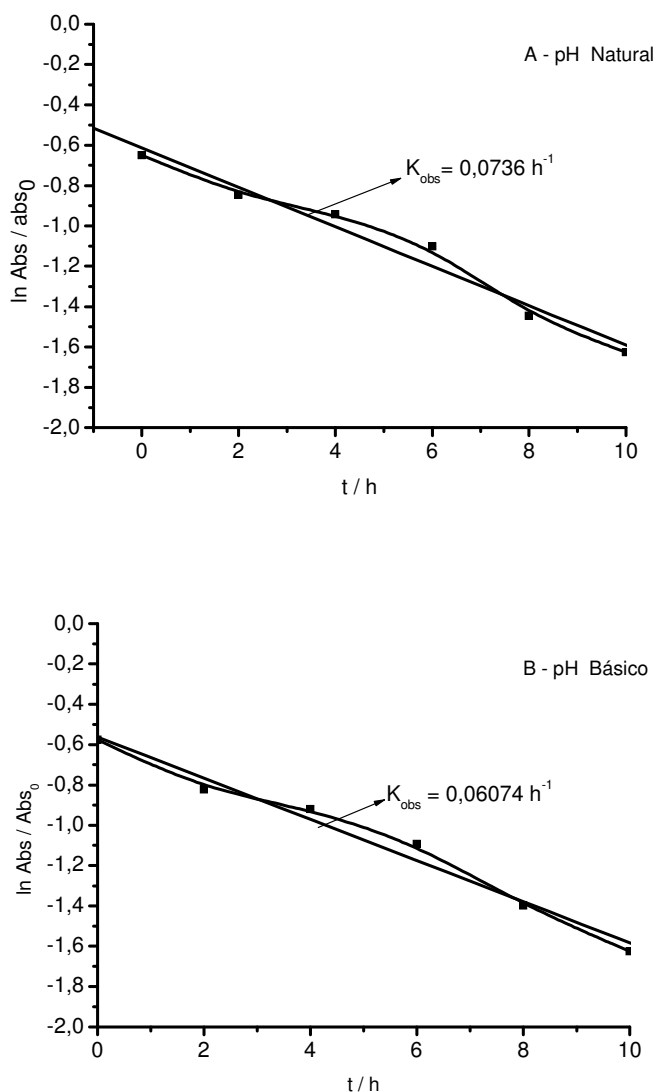


Figura 18: Gráfico do $\ln (\text{Abs}/\text{Abs}_0)$ em função do tempo para a estimativa da constante cinética observada para a degradação da vinhaça. (A) pH=4 (“*in natura*”) e (B) pH=12 (básico). $[\text{O}_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\lambda = 269 \text{ nm}$.

Assumindo uma cinética de pseudo primeira ordem ($[\text{O}_3] = \text{constante}$ durante todo o experimento) é possível estimar um valor de k_{obs} de $0,0736 \text{ h}^{-1}$ e o tempo de meia vida, $t_{1/2}$ de

9,41 h para a degradação em meio natural e um valor de k_{obs} de $0,06074 \text{ h}^{-1}$ e o $t_{1/2}$ de 11,41 h para a degradação em meio básico (figura 18). Uma observação importante é que o valor de k_{obs} não varia com o tempo de reação. Este comportamento pode ser causado pelo fato das seguintes condições reacionais terem sido mantidas constantes: (i) mudança da natureza química da zona reacional implícita na constante cinética da reação (de acordo com a teoria das colisões proposta por Maxwell e Boltzman, a constante depende da temperatura, da simetria de contato entre as espécies e da geometria da ZR); (ii) mudança da concentração inicial dos compostos orgânicos presentes na amostra. (FORGACS *et al.*, 2004; KASPRZYK-HORDERN, 2003; KONSOWA, 2003).

IV.4.4 – Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro usado para avaliar a quantidade de oxigênio necessária à oxidação por um oxidante forte da matéria orgânica e inorgânica numa determinada amostra (COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, 1995). Deste modo, a determinação da DQO em vários tempos durante o processo de ozonização os valores de DQO pode ser associado ao grau de degradação do composto orgânico. Neste sentido, foram efetuadas análises de DQO, em função do tempo de ozonização, utilizando um sistema automatizado, marca HACH, após digestão a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, mediu-se a absorção de cada amostra, branco e padrão no comprimento de onda apropriado (620 nm), utilizando-se um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR 4000U.

Intrigantemente, os valores iniciais e finais de DQO realizados no laboratório da DIAAQ e os obtidos no sistema automatizado são diferentes. Enquanto os valores em tempo zero de degradação diferiram consideravelmente [105.600 (DIAAQ) versus 52.800 (sistema automatizado)], os valores após 10 horas de degradação diferiram menos (33.088 versus 40.600 em meio ácido) e (15.136 versus 38.800 em meio básico) (veja Tabela VII). Não obstante a isto, as análises efetuadas de DQO em função do tempo (realizadas no sistema automatizado) servem para mostrar o acompanhamento da eficiência da evolução da ozonização.

Tabela VII: Variação e redução do teor de DQO em função dos diferentes métodos de análise e do tipo de vinhaça analisada.

Parâmetro/DQO em mg L ⁻¹	Vinhaça bruta	Vinhaça tratada		% Redução	
		pH ~ 4	pH ~12	pH~4	pH~12
Resultado da DIAAQ	105.600	33.088	15.136	68,7	85,7
Resultado sistema automatizado	52.800	40.600	38.800	23,1	26,5

A tabela mostra as diferenças observadas nos diferentes procedimentos de análise. Os melhores resultados da DIAAQ são animadores. Análises comprobatórias utilizando padrões de DQO devem ser realizadas visando verificar qual das metodologias é a mais correta. Entretanto, deve ser ressaltado que a variação de complexidade do efluente analisado pode comprometer a eficácia da metodologia na reprodutibilidade dos resultados. A diminuição do valor de DQO em meio básico é superior em ambas as metodologias empregadas. A discussão deste comportamento será retomada mais adiante.

Os resultados a seguir referem-se às análises obtidas pelo sistema automatizado. A figura 19 mostra a variação normalizada da DQO/DQO₀ em função do tempo de ozonização, t, para a vinhaça em pH=4 (*in natura*) em pH=12 (básico). A análise desta revela que em pH básico a diminuição da DQO é um pouco mais pronunciada do que em pH natural sendo de 27 % em meio básico e de 23 % em meio natural após 10 horas de ozonização.

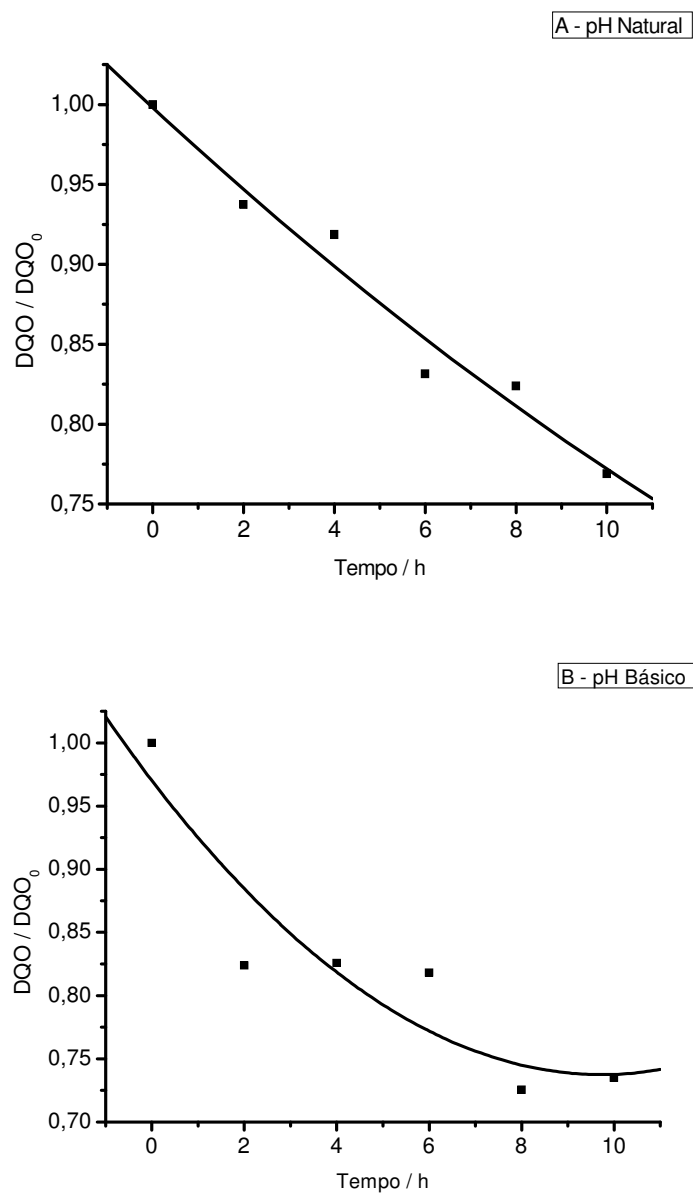


Figura 19: Variação da DQO com o tempo de ozonização. (A) pH=4,0 (“*in natura*”), (B) pH=12 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

IV.4.5 – Carbono orgânico total (COT)

Outro parâmetro bastante empregado na caracterização de efluente baseia-se na determinação do carbono orgânico total (COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, 1995).

A figura 20 mostra a variação normalizada do COT/COT_0 em função do tempo de ozonização, t , para a vinhaça em pH natural(4,0) e em pH básico(12,0).

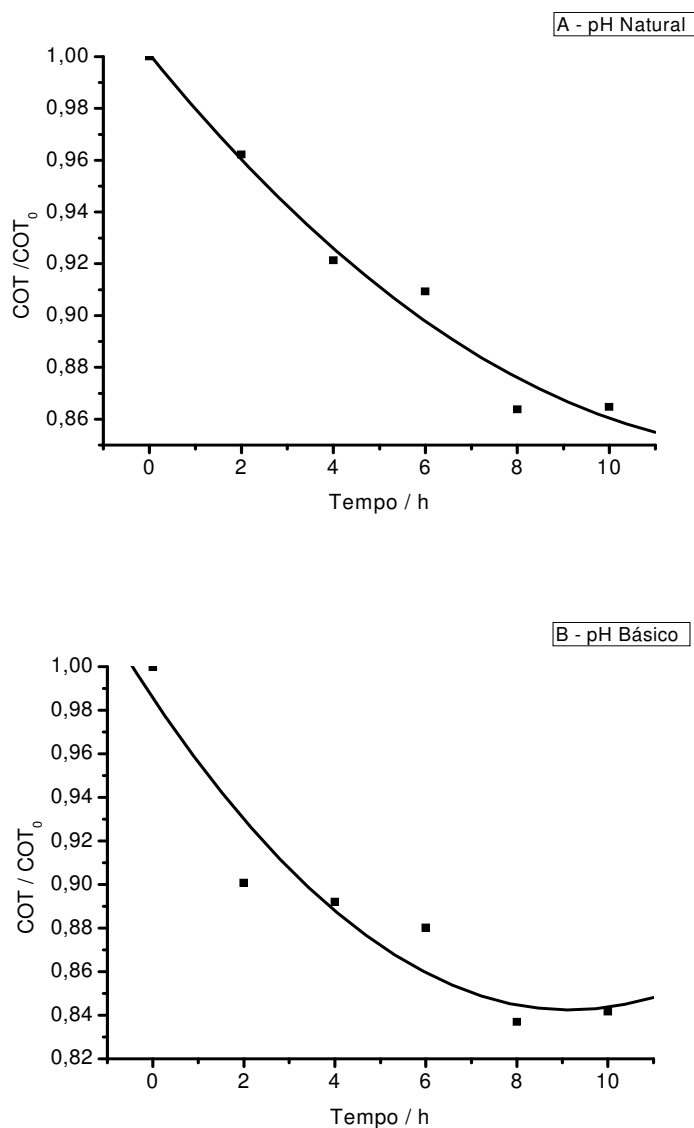


Figura 20: Variação de COT/COT_0 com o tempo de ozonização. (A) pH=4,0 (“*in natura*”), (B) pH=12 (alcalino). $[O_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A análise da figura 20 mostra uma remoção de COT de cerca de 14 % (de 20.850 para 18.030 mg L^{-1}) em pH natural e de 16% (de 20.850 para 17.550 mg L^{-1}) em pH básico. O pequeno valor de redução do COT sugere que o ozônio foi capaz de degradar os grupos

funcionais responsáveis pela cor da vinhaça, embora não tenha sido possível atingir um elevado grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes na amostra estudada.

Tabela VIII: Variação do COT em pH natural e básico em função do tempo de ozonização.

Tempo / h	COT/ mg L ⁻¹			
	pH Natural	% Redução	pH Básico	% Redução
0	20.850	0	20.850	0
2	20.060	4	18.780	10
4	19.210	8	18.600	11
6	17.960	14	18.350	12
8	18.010	14	17.450	16
10	18.030	14	17.550	16

A tabela VIII mostra a variação do COT em função do tempo em pH natural (4,0) e pH básico (12,0) em função do tempo de ozonização.

As medidas de DQO e COT são complementares e fornecem diferentes informações a respeito do sistema investigado. Enquanto a variação da DQO com o tempo de ozonização visa estimar a susceptibilidade da matéria orgânica a oxidação química, os ensaios de COT fornecem informações referentes à concentração total da matéria orgânica.

A descoloração de efluentes e a pequena redução de matéria orgânica (expressa pela razão $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$) já foi observada em trabalhos anteriores realizados com efluentes das indústrias têxteis, farmacêuticas e alimentícias (FORGACS *et al.*, 2004; KASPRZYK-HORDERN, 2003; KONSOWA, 2003; ZHANG, 2004). Este fato foi atribuído a capacidade do ozônio quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível. Além disso, a baixa remoção de COT pode ser devido à oxidação incompleta dos compostos orgânicos, isto é, o processo não atinge o grau de mineralização desejado (FORGACS *et al.*, 2004; KASPRZYK-HORDERN, 2003). Os resultados mostram também que os valores de COT tendem a um valor estacionário em tempos de reação superiores ao tempo de descoloração da amostra. DA SILVA *et al.* (2004) obtiveram o mesmo comportamento estudando a descoloração de corantes em meio ácido (oxidação direta) e concluíram que o processo de oxidação direta é eficiente somente para a descoloração do efluente, já que os valores de DQO e COT permanecem altos.

IV.4.6 – Relação DQO / COT (γ)

A razão entre os valores da DQO e COT, $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$, pode ser utilizada como um parâmetro representativo para avaliar o processo de biodegradabilidade. A figura 21 fornece informações a respeito de quanto a substância química dissolvida pode tornar-se mais oxidável, sendo que a redução dos valores de γ é característica de um aumento na susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica. Mostra também que γ é dependente do meio reacional. Em meio ácido a diminuição é mais acentuada. Os resultados demonstram que, após 10 horas ocorreu uma redução significativa no valor de γ , indicando que após este tempo os subprodutos da ozonização são mais suscetíveis a oxidação do que a amostra inicial do efluente estudado.

A diferença de comportamento sugere que estudos adicionais devem ser realizados buscando encontrar as melhores condições experimentais (carga de O_3 , pH e tempo de ozonização) visando maximizar os valores de γ .

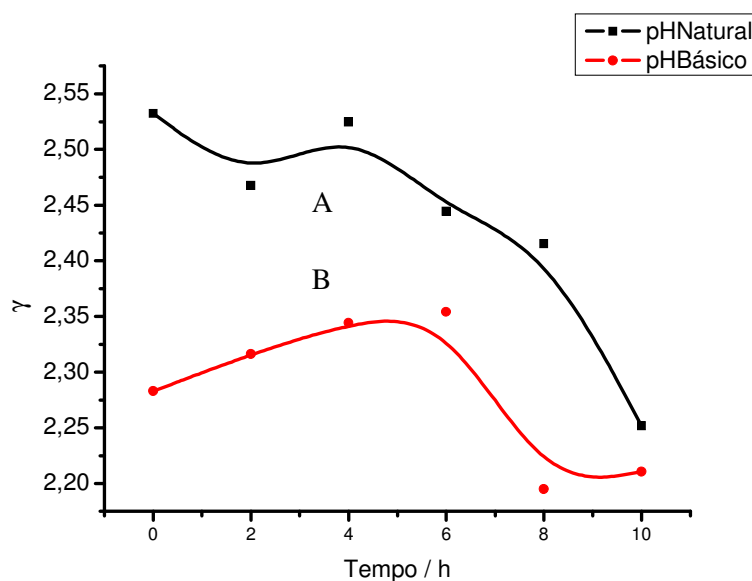


Figura 21: Variação de γ ($=\text{DQO}/\text{COT}$) com o tempo de ozonização. (A) pH=4,0 (“*in natura*”), (B) pH=12 (alcalino). $[\text{O}_3] = 1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

IV.4.7. – Comportamento do pH durante ozonização

Vários estudos mostram que a degradação de diversos tipos de substratos é normalmente acompanhada por uma variação do pH do meio reacional (KOCH *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2004; SARASA *et al.*, 1998, CHEN, 2000). De acordo com a literatura, esta variação com o tempo de ozonização é decorrente da formação de ácidos orgânicos e inorgânicos oriundos da oxidação parcial da molécula do substrato e do consumo o íon OH^- durante o processo de decomposição do O_3 em fase aquosa (CHEN, 2000; KOCH *et al.*, 2002).

A figura 22 mostra a variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t , para as degradações em meio natural e alcalino. Como mostra a figura, uma variação significativa do pH é observada durante a degradação em meio alcalino (de $\text{pH}=12,00$ para $\text{pH}=7,99$ após 10 horas de ozonização), sendo que em meio natural (ácido) apenas uma mudança menor nos valores de pH é observada (de $\text{pH}=4,60$ para $\text{pH}=3,76$ também após 10 horas de ozonização). A variação de pH observada está de acordo com estudos feitos por SARASA *et al.* (1998) que demonstram que essa variação de pH pode ser atribuída principalmente a formação do radical hidroxila que envolve o consumo de íons OH^- .

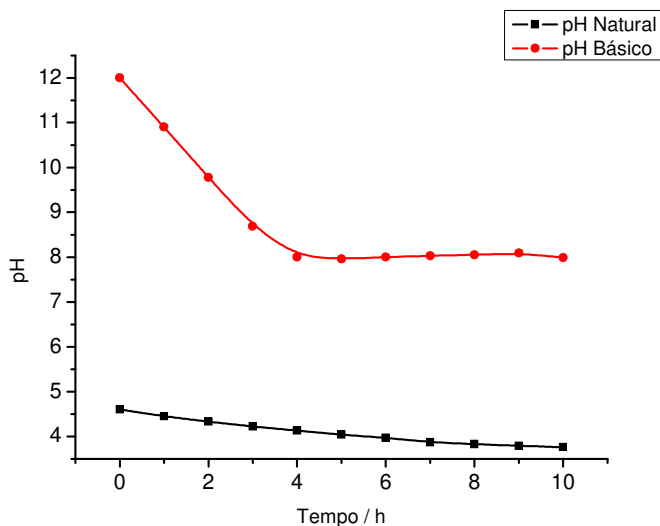


Figura 22: Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização em pH natural e básico.

IV.4.8 – Variação da eficiência de consumo de ozônio

Um dos principais problemas relacionados ao uso de ozônio no tratamento de efluentes aquosos está associado à perda parcial de O_3 para a atmosfera (CHU & MA, 2000; SHU & HUANG, 1995, ZHANG *et al.*, 2004; KOCH *et al.*, 2002). Dentre as diversas contribuições da literatura, vale a pena destacar o sistema dispersor de gases, com elevada eficiência para o transporte de massa da fase gasosa para a aquosa, proposto por HSU *et al.*, 2001. Neste estudo, o ozônio foi monitorado em função do tempo de reação através da análise espectrofotométrica dos gases provenientes do Frasco Reator (ver fig. 11). Na maioria dos estudos relatados, constatou-se que o aproveitamento de O_3 é máximo somente para curtos tempos de reação devido ao decréscimo exponencial da captura de O_3 acompanhar a velocidade de descoloração e de remoção de COT. Os valores da eficiência de consumo do O_3 foram calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{A_{EE} - A_t}{A_{EE}} \quad (32)$$

onde A_{EE} e A_t são as absorbâncias do ozônio no estado estacionário e instantâneo, respectivamente, medidas em $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$.

A figura 24 mostra o perfil representativo de η em função do tempo de reação t .

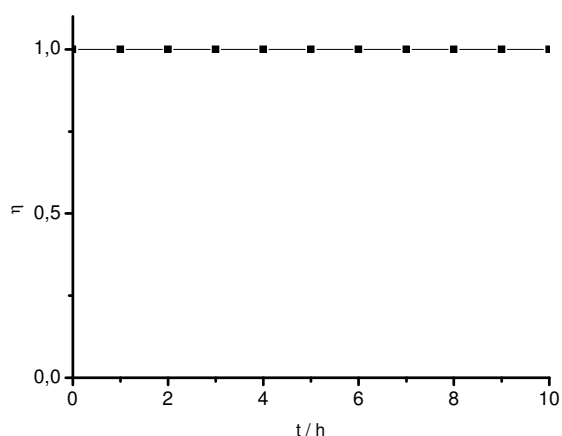


Figura 24: Variação da eficiência de consumo de O_3 , η , com o tempo de ozonização em $\text{pH}=4,0$ (“*in natura*”) e $\text{pH}=12$ (alcalino). $[O_3]=1,55 \text{ g h}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A integração, ou seja, a área sob a curva de η vs. t fornece a quantidade total de ozônio consumida pela solução durante a reação. O parâmetro η , isto é, o grau de aproveitamento de O_3 introduzido na fase aquosa depende dos seguintes fatores: (i) tempo médio de residência das bolhas na fase líquida, (ii) diâmetro das bolhas e (iii) concentração de O_3 na fase gasosa. O valor de η para um sistema difusor pode ser otimizado manipulando-se os fatores (i) e (ii), aumentando a altura da coluna de líquido no Frasco Reator, introduzindo convecção no sistema reacional e diminuindo o diâmetro do difusor.

A figura 24 mostra que todo o ozônio está sendo consumido pela vinhaça, mesmo após 10 horas de ozonização o que corresponde que ainda restam compostos a serem degradados.

V – CONCLUSÕES

Os estudos de degradação da vinhaça com ozônio gerado eletroquimicamente revela ser muito eficiente para a remoção da cor da vinhaça bruta. A remoção da cor já é uma grande vantagem devido ao fato de permitir a penetração da luz solar no efluente, o que facilita a realização da fotossíntese, em um possível tratamento biológico.

Os estudos espectrofotométricos demonstram que, de maneira geral, ocorre uma diminuição da intensidade nas bandas de máxima absorção com o aumento do tempo de ozonização.

O estudo de remoção de DQO em função do tempo de ozonização mostrou que houve uma pequena diferença na redução de DQO para degradações conduzidas em meio natural (ácido) e em meio básico, sendo que a redução de DQO em meio natural foi cerca de 23% e em meio básico cerca de 27 %, sendo um efluente com elevada carga orgânica.

Os resultados menos otimistas (sistema automatizado) mostram que em meio básico, a diminuição da DQO foi um pouco maior (cerca de 26%) que a redução do COT (16%) e em meio natural a diferença de redução de DQO foi ainda menor (cerca de 23%) que a redução do COT (14%) . Em ambos os casos, mesmo após 10 horas de ozonização, a DQO e o COT não atingiram um estado estacionário e continua ser dependente do tempo e da concentração de ozônio gerada. O pequeno valor de redução do COT sugere que o ozônio foi capaz de degradar os grupos funcionais responsáveis pela cor da vinhaça, embora não tenha sido possível atingir um elevado grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes na amostra estudada.

A análise do parâmetro γ ($= \text{DQO}/\text{COT}$) em função do tempo de ozonização sugere um aumento da biodegradabilidade da vinhaça.

A análise do pH das amostras em função do tempo de ozonização mostra que a decomposição de O_3 em fase aquosa altera significativamente o pH da solução em $\text{pH} = 12,0$ (diminui de 12,00 para 7,99). Em meio natural sem ajuste de pH ($\cong 4$), não há uma alteração significativa do valor do pH. Tanto em meio natural como em meio básico, a descoloração da vinhaça seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.

A eficiência de consumo de O_3 , η , não varia com as condições experimentais, mostrando que, mesmo após 10 horas de ozonização, todo o ozônio continua a ser consumido pela vinhaça.

Estudos preliminares realizados com a vinhaça degradada indicam que os processos de decantação/filtração mostraram ser muito eficientes para redução da carga de sólidos presentes na vinhaça, o que acarretou na diminuição de quase todos os demais parâmetros físico-químicos da mesma. Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se fazer a decantação/filtração da vinhaça bruta antes do processo de ozonização, pois acredita-se que este procedimento irá contribuir ainda mais para a melhoria dos seus parâmetros físico-químicos.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIANUAL, Anuário da agricultura brasileira. São Paulo – SP. 504p, 2006.

AITKEN M. D.. Waste treatment applications of enzymes: opportunities and obstacles. Chem. Engng. Journal. v. 52, p. B49-B58, 1993.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

APHA. Standard methods. 19th. Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

ARSLAN-ALATON, I.; The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates, Chemosphere, v. 51, p. 825, 2003.

BABAK, A. A.; AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; FATEEV, V. N.. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO_2/spe and PbO_2/Ti electrodes in neutral pH media Electrochim. Acta, v.39, p. 1597, 1994.

BELTRÁN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J.R. & PERES, J.A.. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. Water Research, v. 35(4), p. 1077-1085, 2001.

BENSEN, S. W.. Em Ozone Chemistry and Technology, Advances in Chemistry Series N° 21, American Chemical Society: Washington, p. 405, 1959.

BEZERRA, F.. Apresentação. In: Instituto Cubano de Pesquisa dos Derivados da cana-de-açúcar. Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matéria prima, derivado do bagaço, derivado do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI, 1999. p1.

BOLLER, MA & KAVANAUGH, M.C.. Particle characteristics and head loss increase in granular media filtration. Water Research, 29(4), 1139-1149, 1995.

CAMARGO, O. A.; BERTON, R. S.; GERALDI, R. N.; VALADARES, J. M. A. S.. Alterações de características químicas de um Latossolo Roxo Distrófico incubado com resíduos da indústria álcool-açucareira. *Bragantia*, Campinas, v. 43, n.1, p. 125-139, 1984.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; BERTON, R. S.; TEÓFILO SOBRINHO, J.. Características físicas de solo que recebeu vinhaça. *Boletim Científico do Instituto Agrônomo*, Campinas, v. 14, n.1, 12p. 1988.

CARLINS, J. J. & CLARK, R. G.. Em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., Eds.; Ann Arbor Science: Michigan, Vol. 1, p. 41-75, 1982.

CERRI, C. C.; POLO, A.; ANDREUX, F.; LOBO, M. C.; EDUARDO, B. P.. Resíduos orgânicos da agroindústria canavieira: 1. Características físicas e químicas. *STAB: açúcar, álcool e subprodutos*, Piracicaba, v.6, n.1, p.34-37, 1988.

CHEN, L. C.. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. *Wat. Res.* 2000, 34, 974-982.

CHERNIK, A. A.; DROZDOVICH, V. B.; ZHARSKII, I. M.. Ozone Evolution at the Lead Dioxide Electrode in Highly Acid and Neutral Electrolytes: The Influence of Polarization and Fluoride Ions on the Process Kinetics. *Russ. J. Electrochem.*, v. 33, p.259, 1997.

CHU, W. & MA, C-W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Wat. Res.*, v. 34, p. 3153, 2000.

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., EATON, A. P.. em “Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters”, APHA, Washington, p. 5-13, 1998.

COELHO, F. S.; VERLENGIA, F.. *Fertilidade do solo*. 2ª ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 384p, 1973.

COELHO, M. B.; AZEVEDO, H. J.. de. Utilização da vinhaça em cana de açúcar. *STAB: Açúcar Álcool e Subprodutos*, Piracicaba, v. 4, nº 5, p. 49-52, 1986.

COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, Eliminación de Contaminantes por Foto Catálisis Heterogénea, 1995.

COPERÇUCAR – COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Aplicação de vinhaça a soqueira de cana-de-açúcar em três anos de cultivo. Piracicaba, 4p, 1980. (Boletim Técnico).

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency *Electrochim. Acta*, v.48, p. 699, 2003.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.. Green pocesses for environmental application. Electrochemical ozone production. *Pure and Appl. Chem.* v. 73, p.1871, 2001.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; BOODTS, J. F. C.; “Caracterização Eletroquímica de um Reator para a Geração de Ozônio”, XVI Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica. Livro de Resumos, 11-13/02/2004.

DA SILVA, L. M.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C.. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. *Quim. Nova*, v. 26, p. 880, 2003

DABROWSKI, A., HUBICKI, Z., PODKOSCIELNY, P. & ROBENS, E., Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, v. 56(2), p. 91-106, 2004.

DEMATTE, J. A.M. Utilização de parâmetros de drenagem com o auxílio de fotografias aéreas, na caracterização de solos desenvolvidos de rochas eruptivas, no Estado do Paraná. Piracicaba, 1992. 141p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

DURON, B.. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, v. 1, p. 77, 1982.

ELIAS NETO, A.; NAKAHADO, T.. Caracterização físico-química da vinhaça-Projeto nº9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar. Piracicaba, 26p, 1995.

FAO – Food and Agricultural Organization of the United Nations . Chapter 5. -Water and Drainage Treatment. In: Management of agricultural drainage water quality (edited by C.A. Madramootoo, W.R. Johnston & L.S. Willardson). Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome, Italy, 2004.

FINN R. K.. Use of specialized microbial strains in the treatment of industrial waste and soil in decontamination. *Experientia* v. 39: p. 1231-1236, 1983.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H.. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes. *J.. Appl. Electrochem*, v. 23, p. 996, 1993.

FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. Electrolytic process for the production of ozone. *J. Electrochem. Soc.*, v. 129, p. 506, 1982.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G.. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Intern.*, v. 30, p. 953-971, 2004.

FREIRE, W. J. & CORTEZ, L.B. Vinhaça de cana de açúcar. Guaíba-RS. Livraria e Editora Agropecuária, 2000.

FRONZALIA, T.. Cana-de-açúcar: expansão alarmante, São Paulo: Instituto de economia agrícola, 2007.

FURLANI NETO, V. L., MAGRO, J.L., SELEGATO, S.L., ROSENFELD, U., STOLF, R., CERQUEIRA LUZ, P.H.. Formas de cultivo de cana soca. associação e utilização agrícola da vinhaça com adubo mineral. *STAB: Açúcar Álcool e Subprodutos*. Piracicaba, v. 3, nº 6, p.42-56, 1985.

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

GLORIA, N. A. O uso agrícola de resíduos da indústria sucroalcooleira. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIENCIA DO SOLO, 13, 1996, Águas de Lindóia, Anais. Águas de Lindóia: SBCS, 1996. 1 CD ROM.

GLÓRIA, N.A.; MATTIAZZO, M.E.. Efeito da matéria orgânica na solubilização de fosfatos no solo. II. Efeitos de resíduos de usinas de açúcar e destilarias (bagaço de cana, torta de filtro e vinhaça). *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, v.88, n.5, p.386-95, 1976.

GLÓRIA, N.A.; ORLANDO FILHO, J.. Aplicação da vinhaça como fertilizante. São Paulo: Coopersucar, 1983. 38p. (Boletim Técnico Coopersucar, 5-1).

GOGATE, P. R.& PANDIT, A. B.. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, v. 8, p. 553, 2004.

GROTH, W.; *Z. Phys. Chem*, v. 37, p. 307, 1937.

HAMODA, M.F., AI-GHUSAIN, L. & AL-JASEN, D.M. Application of granular media filtration in wastewater reclamation and reuse. *Journal of Environmental Science and Health*. v. A39(2), p. 385-395, 2004.

HILL, A. G.; RICE, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, v. 1, p. 9, 1982.

HOIGNÉ, J. & BADER, H.; Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. *Ozone Sci. & Eng.*, v. 1, p. 73, 1979.

HOIGNÉ, J. & BADER, H.. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water--I. Non-Dissociating Organic Compounds *Wat. Res.*, v. 17, p.173, 1983.

HSU, Y.C.; CHEN, J. T.; YANG, H. C., CHEN, J. H.. Decolorization of dyes using ozone in a gas-induced reactor. *AIChE J.*, v. 47, p. 169-176, 2001.

IGLESIAS, S.C , , “Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone”, PhD Thesis, Universidad de Barcelona, p. 37-39, 2002.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZRÓLEK, M.; NAWROCKI, J.. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catalysis B: Environ*, v.46, p. 639., 2003.

KOCH, M.; YADILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A.. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84. *Chemosphere*, v. 46, p. 109-113, 2002.

KONSOWA, A. H.. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor *Desalination*, v. 158, p. 233-240, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78, 2002.

KUO, C. H.; YOCUM, F. H. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., Eds.; Ann Arbor Science: Michigan, v. 1, p. 105-129, 1982.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D. R.; *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea: Michigan, 1991.

LAU, M. G.. *Coagulation/flocculation*. São Paulo: USP/Faculdade de Higiene e Saúde Pública, Mar., p.2-74, 1968.

LEAL, J. R.; AMARAL SOBRINHO, N. M. R.; VELLOSO, A. C. X.; ROSSIELLO, R. O. P. Potencial redox e pH: variações em um solo tratado com vinhaça. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 7, n.3, p. 257-261, 1983.

LEITZKE, O. Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase, Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, p. 164, 1977.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: editorial. p. 369-375, 2006.

MINAS GERAIS. Comissão de Política Ambiental – COPAM. Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece as normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências. COPAM, Diário do Executivo de Minas Gerais, 10/01/1987.

MORTLOCK R. P. Metabolic acquisitions thorough laboratory selection. Annu. Rev. Microbiol. v. 36, p. 259-284, 1982.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Science: Chemistry, Tallinn, v. 50, nº 2, p. 59-80, 2001.

NAGAKI, A.M. Comparação entre sistemas de manejo da soca de cana de açúcar abrangendo vinhaça, cultivo mecânico, palha e doses de nitrogênio. 1996. 51f. Monografia (Trabalho de Graduação em Agronomia) Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

NUNES, M. R.; VELLOSO, A. C. X.; LEAL, J. R. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 16, nº 1, p.171-176, 1981.

ORLANDO FILHO, J.O, J.; ZAMBELLO JR., E.; AGUIJARO, R.; ROSSETTO, A. J. Efeito da aplicação prolongada de vinhaça nas propriedades químicas dos solos com cana-de-açúcar: estudos exploratórios. STAB Açúcar, Álcool e Subproduto, Piracicaba, v. 1, p. 28-33, 1983.

PAYNE G. G. F. Enzymes in waste treatment and waste reduction. "Octavo Curso Avanzado sobre Procesos Biotecnologicos – Biotecnologia Ambiental. Cuevara, México, 1997.

PESCOD M. B., Wastewater treatment and use in agriculture. Food and Agricultural Organization (FAO) Irrigation and Drainage paper 47, Rome, Italy: FAO, 125 p., 1992.

PIKAEV, A.K., PONOMAREV, A.V., BLUDENKO, A.V., MININ, V.N. & ELIZARVAR, L. M. Combined electron-beam and coagulation purification of molasses distillery slops. Radiation Physics and Chemistry. v. 61(1), p. 81-87, 2001.

POPOVICH, M. P.; ZHITNEV, Y. N.; FILIPPOV, Y. V.. RUSSIAN J. Phys. Chem. v. 45, p.123-125, 1971.

RAMALHO, R. S.. Tratamiento de Aguas Residuales, Buenos Aires: Editorial Reverte AS, 1992.

RIPLEY, P.. Process engineering aspects of the treatment and disposal of distillery effluent. Process Biochemistry, v. 14(1), p. 8-10, 1979.

RODELLA, A. A. & FERRARI, S. E.. A composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilizante da cana-de-açúcar. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, v. 90, nº 1, p. 6-13, 1977.

RODELLA, A.A.; PARAZZI, C.; CARDOSO, A. C. P.. Composição da vinhaça. In : SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL, 3. 1980, Águas de São Pedro, SP. Anais. Águas de São Pedro: STAB-SUL. p. 243-56, 1980.

ROSEN, H. M.. Em Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science: Michigan, p. 101, 1972.

ROSSETO, A. J.. Cana-de-açúcar, cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill. v. 2, p.435-504, 1987.

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

SANTOS, M. M., BOCANEGRA J. F., MARTIN, A. M. GARCIA, G. I.. Ozonation of vinasse in acid and alkaline media, *Chem Technol Biotechnol*, v. 78, p. 1121-1127, 2003.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L.. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Wat. Res.*, v. 32, p. 2721-227, 1998.

SCOTT J. P.; OLLIS D. F.. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.* v. 14: p. 88–103, 1995.

SELCUK, H.. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, v. 64, p. 217-222, 2005.

SENGIK, E.; RIBEIRO, A. C.; CONDE, A. R.. Efeito da vinhaça em algumas propriedades, amostras de dois solos de Viçosa, MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.12, nº 1, p. 11-12, 1988.

SHEPHERD, H.L., TCHOBANOGLIOUS, G. GRISMER, M. E. Time-Dependent Retardation Model for COD Removal in a Subsurface Flow Constructed Wetland for Winery Wastewater Treatment. *Water Env. Research.* v. 73(5), p. 567-606, 2001.

SHU, H. & HUANG, C.. Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV-enhanced ozonation process. *Chemosphere*, v. 31, p. 3813-3825, 1995.

SOUZA, D. R.; DUARTE, E. T. F. M.; GIRARDI, G. S.; VELANI, V.; MACHADO, A. E. H.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L.; MIRANDA, J. A.. *J. Photochem. Photobiol. A*, v. 179, p.269, 2006.

SOUZA, M.E. FUZARO, G. POLEGATO, A.R.. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. *Water Science and Technology*, v. 25, nº 7, p. 213-222, 1992.

STUCKI, S.; BAUMANN, H.; CHRISÍEN, H. J.; KÖÍZ, R.. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. J. Appl. Electrochem., v. 17, p. 773, 1987.

STUCKI, S.; THEIS, G.; KÖTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H.. *In Situ* Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. J. Electrochem. Soc., v. 132, p. 367, 1985.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N.. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Wat. Res., v. 35, p. 2129-2136, 2001.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M.. Em Environmental Oriented Electrochemistry; Sequeira, C. A. C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, p. 103, 1994.

TATSI, A. A., ZOUBOULIS, A. I., MATIS, K.A.; SAMARAS, P.. Coagulation- flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere. v. 53(7), p. 737-744, 2003.

TESDESCO, M. J.; SELBACH, P. A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F. A. O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. p. 159- 192, 1999.

ULLER, A.. Introdução. In: Instituto Cubano de Pesquisa dos Derivados da cana-de-açúcar. Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matéria prima, derivado do bagaço, derivado do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI. p. 1-2, 1999.

UNICA – UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. São Paulo, produção de álcool do Brasil. 2007.

VEEKEN, A. H. M., AKOTO, L., HULSHOFF POL, L. W.; WEIJMA, J.. Control of the sulphide (S^{2-}) concentration for optimal by sulphide precipitation in a continuously stirred tank reactor. Water Research, v. 37(15), p. 3709-3717, 2003.

VIANA, A. B.. Tratamento anaeróbio da vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55° C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. v.88 p. 2006.

VOLMAN, D. H.. em: *Advances in Photochemistry*, Interscience Publishers – New York, v.1; p. 43, 1963.

VON GUNTEN, U.. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation *Wat. Res.*, v. 37, p. 1443-1467. 2003

VON SIEMENS, W.. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzo"gerung des Stroms in Flaschendra"hten, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.*, v. 102, p. 66– 122, 1857.

WABNER, D. W.; GRAMBOW, C. J.. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes. *Electroanal. Chem.*, v. 195, p. 95, 1985.

WU T.T.. Experimental evolution in bacteria. *CRC Crit. Ver. Microbiol.* v. 6, p. 107-146, 1978.

ZAYAS T., RÓMERO 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*, v. 57, p. 270-276, 2007.

ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X.; KETTRUP, A.. Effect of dyes additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I Reactive Red 120., *Dyes and Pigments*, v. 60, p. 1, 2004.

ZHOU, H., SMITH, D. W.. *Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment*, *Can. J. Civ. Eng.*, v. 28:49, p. 66, 2001.