

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

REMEDIÇÃO DE VINHAÇA POR FOTOCATÁLISE MEMBRANAR

Daniele Medeiros de Araujo

Orientador: Marcelo Henrique Armoa

Coorientador: Wagner Rodrigues Meyer

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
de Jaboticabal - Fatec, para obtenção do título de
Tecnólogo em Biocombustíveis.**

**Jaboticabal-SP
2º Semestre/2014**

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

Araujo, Daniele Medeiros

A663r Remediação de vinhaça por fotocatalise membranar / Daniele Medeiros de Araujo.— Jaboticabal : Fatec Nilo de Stéfani, 2014.
56p.

Orientador: Marcelo Henrique Armoa

Coorientador: Wagner Rodrigues Meyer

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia Nilo de Stéfani - Jaboticabal, 2014.

1. Processos oxidativos. 2. Subproduto. 3. Sucroenergético. I. Armoa, M. H. II. Título.

CDU.628.54.

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADODEAPROVAÇÃO

TÍTULO: REMEDIAÇÃO DE VINHAÇA POR FOTOCATÁLISE MEMBRANAR

AUTOR:DANIELE MEDEIROS DE ARAUJO

ORIENTADOR:PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

COORIENTADOR: PROF. MS. WAGNER RODRIGUES MEYER

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à Fatec-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

PROF. DR. LEINIG ANTÔNIO PERAZOLLI

PROF. DR.LEONARDO LUCAS MADALENO

Data da apresentação: 01 de Dezembro de 2014.

Se os seus projetos não saturarem a sua emoção, você não terá perseverança para executá-los.

Augusto Cury

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos e permitir que eu tenha força para permanecer neste caminho.

Agradeço ao professor Marcelo Armoa pelas broncas indesejadas que me fizeram amadurecer. Obrigada pela paciência, perseverança, companheirismo, oportunidade de convivência, confiança e amizade!

Agradeço aos professores e colaboradores da Fatec que me acolheram e me proporcionaram grandes conhecimentos e oportunidades.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de estágio, na Usina São Martinho, que sempre me incentivaram e me ensinaram com tanto carinho e paciência, vou levar para a vida toda o que aprendi com vocês!

Agradeço a todos amigos que tive o prazer em conviver por esses anos na faculdade. Obrigada pela oportunidade de conhecê-los, com vocês foi possível que eu extraísse o melhor da vida durante esses anos.

Agradeço a minha mãe Joana e meu pai Aguinaldo pela compreensão de minha ausência durante esses anos, agradeço pelos conselhos e amor que me deram e ensinaram durante a vida toda. Agradeço minha irmã, Priscila que sempre me incentivou, cuidou e acreditou em mim. Agradeço ao meu amigo e namorado Keomaque esteve comigo nos melhores e piores momentos me amparando.

Agradeço a todos que fizeram parte desta conquista e satisfação!

RESUMO

Remediação de vinhaça por fotocátalisemembranar

O etanol é considerado um biocombustível por ser renovável. Com a produção deste há geração de um dos principais subprodutos da indústria sucroenergética, a vinhaça é responsável por cerca de 70 % dos resíduos gerados na indústria, por ser gerada em uma quantidade muito elevada. Seu descarte representa grande preocupação para o setor, sendo geralmente utilizada para fertirrigação em solos, por conter propriedades propícias com teores elevados de nitrogênio, fósforo e potássio para o mesmo. Entretanto, em quantidade muito elevada pode ocasionar efeitos indesejáveis, como contaminar lençóis freáticos, causar dispersão das partículas do solo e elevação do escoamento superficial. Existem tratamentos biológicos e químicos sendo estudados para que o descarte da vinhaça seja feito de maneira que não agride o meio ambiente. Dentre os processos químicos, os processos oxidativos avançados têm sido considerados como uma alternativa promissora por degradar a matéria orgânica presente no efluente e não gerar resíduos neste processo. Existem estudos que comprovam a eficiência de tal processo utilizando catalisadores imobilizados ou em suspensão. A inovação tecnológica deste trabalho é a utilização do catalisador depositado em membrana cerâmica, o que possibilita oxidação do material orgânico, permitindo sua imediata separação do catalisador, o qual pode continuar agindo no sistema. O sistema de tratamento consiste em filtrar o efluente em uma membrana compósita ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) irradiada por UV proveniente de lâmpada germicida. Para maior eficiência do processo foi necessário diluir a vinhaça ou realizar tratamento prévio na mesma com adição de carvão ativado e agente coagulante a fim de diminuir o teor de carga orgânica e cor para não sobrecarregar o reator utilizado. Os resultados se apresentaram promissores por diminuir o teor de matéria orgânica em até 70 %. Com a degradação da matéria orgânica o efluente pode ser mais facilmente reutilizado para fertirrigação, a aplicação do efluente tratado pode ser feita por irrigação não comprometendo assim o solo como a vinhaça in natura o faz, ou ainda despejado em corpos d'água. A otimização do sistema pode aumentar o grau de degradação, podendo gerar um efluente tratado com fins de reutilização em diversas áreas da indústria como diluição de mosto, geração de vapor, lavagens de equipamentos e pátios entre outras utilidades, proporcionando assim economia para o setor.

Palavras-chave: Processos oxidativos. Subproduto. Sucroenergético.

ABSTRACT

VINASSE REMEDIATION BY PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR

Ethanol is considered biofuels because it is renewable. With the production of this generation there is a major by-products of sugarcane industry, the vinasse, responsible for about 70% of the waste generated in the industry, to be generated at a very high quantity, industry have concern about their disposal, which is usually done by drip irrigation in the soil favorable properties because contain nitrogen, phosphorus and potassium for the soil. However, in very high quantities can cause undesirable effects such as contaminate groundwater, cause dispersion of soil particles and increase runoff. There biological and chemical treatments for the disposal of vinasse is done in a way that does not harm the environment. Among the chemical processes advanced oxidation processes have been considered as a promising alternative for degrading the organic matter present in the effluent and not generate waste in the process. Studies have demonstrated the efficacy of such process using immobilized or suspended catalysts. The technological innovation this work is the use of a catalyst deposited in ceramic membrane, allowing oxidation of the organic material, allowing immediate separation of the catalyst, which can continue to act in the system. The treatment system is to filter the effluent in a composite membrane (SiO_2 / TiO_2) irradiated from a germicidal UV lamp. For efficiency of the process was necessary to dilute vinasse or perform pretreatment with activated charcoal and adding coagulant in order to reduce the content of organic matter and color not to overload the reactor used. The results were promising for reducing the organic matter content up to 70%. The application of treated effluent can be made for irrigation not thus compromising the soil as natural vinasse does, or dumped into water bodies. System optimization can increase the degree of degradation, which can generate a treaty with effluent re-use in many areas of industry as dilution must, steam generation, washing equipment and courtyards among other uses, thus providing savings for the industry.

Keywords: Oxidative processes.Byproduct.Sugarenergy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de preenchimento dos elementos de volume do carbono poroso. (A) Adsorção de poucas moléculas grandes. (B) Adsorção de muitas moléculas pequenas.	25
Figura 2. Representação esquemática dos modos de filtração. Filtração Normal e Filtração Tangencial.....	29
Figura 3. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.	31
Figura 4. Processo de separação por membranas – força motriz e transporte em membranas densas e porosas.....	32
Figura 5. Diagrama de um semiconductor intrínseco. Uma fração útil dos elétrons de valência pode saltar a descontinuidade de energia. O elétron é um transportador negativo na banda de condução. O buraco eletrônico é um transportador positivo na banda de valência.....	34
Figura 6. Esquema representativo dos processos de oxidação e redução promovidos pela radiação ultravioleta na interface sólido/fluido de uma partícula de dióxido de titânio: a) diagrama de energia para a geração do par elétron ^{BC} /buraco ^{BV} ; b) processos de recombinação no bulk ou superficial.	36
Figura 7. Representação esquemática de processo degradativo do fenol na superfície do dióxido de titânio em um reator membranar fotocatalítico integrado e dos principais resíduos de oxidação fotodegradativa em efluente isento de toxicidade: 1) Ácido salicílico; 2) Ácido benzóico; 3) 1-2 Dihidroxiantraquinona; 4) 4 – (1-2 Etanodiol) catecol; 5) Ácido 2 – Furanocarboxílico.	39
Figura 8. Fluxograma do processo de remediação da vinhaça	40
Figura 9. Representação esquemática do piloto de filtração. 1) reservatório de fluido (substrato); 2) bomba de prospecção (centrífuga); 3) reator membranar; 4) gás inerte para controle de pressão; 5) par termelétrico; 6) manômetro; 7) válvula externa ao PMR para controle do permeado; 8) válvulas internas ao PMR para controle de circulação do retido; 9) válvula para ajuste de pressão; 10) válvula para ajuste de pressão (respiro).	41
Figura 10 Reator membranar fotocatalítico	42
Figura 11. Obtenção de parâmetros físico-químicos para filtração tangencial de vinhaça bruta	44
Figura 12. Varredura do espectro UV para determinação do comprimento de onda de máxima absorção da amostra de vinhaça diluída	45
Figura 13. Obtenção de parâmetros físico-químicos para permeação de vinhaça diluída em reator membranar fotocatalítico.....	46

Figura 14. Amostras de vinhaça submetida a testes de quantificação de policloreto de alumínio: a) 10 mg/L; b) 20 mg/L; c) 25 mg/L; d) 50 mg/L; e) 110 mg/L; f) 120 mg/L	47
Figura 15. Vinhaça sob agitação com carvão ativado	48
Figura 16. Vinhaça após pré-tratamento com carvão ativado e agente coagulante	48
Figura 17 a) vinhaça in natura; b) vinhaça diluída; (c) efluente tratado e diluído	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça in natura resultante de três tipos de mostos diferentes. Reproduzida de Lora (2012). Biocombustíveis.....	18
Tabela 2. Parâmetros físico-químicos estacionários para filtração tangencial de vinhaça bruta em membrana cerâmica.....	44
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos estacionários para vinhaça em reator membranar fotocatalítico.....	46
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos para vinhaça diluída.....	46
Tabela 5. Resultado de DQO para vinhaça em etapas diferentes.....	49

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação	1.	Quantidade de vinhaça que pode ser aplicada no solo.....	20
Equação	2.	Determinação da área superficial de um sólido poroso.....	25

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A1	Fator pré-exponencial
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAG	Carvão ativado granular
C	Constante de BET
CTC	Capacidade de troca catiônica
D	Diálise
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Gap	Lacuna
IAC	Instituto agrônomo de Campinas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Fluxo
K _s	Concentração de potássio no solo
K _{vi}	Concentração de potássio na vinhaça
L	Volume em litros
MF	microfiltração
mg	Unidade de massa miligrama
NF	Nanofiltração
OR	Osmose reversa
P	Pressão
P ₀	Pressão de saturação do gás
PG	Permeação de gases
PMR	Photocatalitica membrane reator
POAs	Processos oxidativos avançados
PV	Pervaporação
TAV	Taxa de aplicação de vinhaça
UF	Ultrafiltração
t _{1/2}	Tempo de meia vida
UV	Ultra violeta
V _a	Quantidade de gás adsorvido na pressão p [L]
V _m	Capacidade de adsorção na monocamada;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Geração da vinhaça	17
2.1.1 Propriedades químicas do solo e os efeitos causados pela vinhaça.....	19
2.1.2 Classificação da vinhaça.....	19
2.1.3 Tratamento de vinhaça	20
2.2 Carvão ativado	22
2.2.1 Ativação física e química do carvão	23
2.2.2 Porosidade dos carvões ativados	23
2.3 Adsorção	24
2.4 Coagulação.....	26
2.4.1 Partículas coloidais	26
2.4.2 Processo de coagulação	27
2.4.3 Floculação.....	27
2.4.5 Sedimentação.....	28
2.5 Membranas.....	28
2.5.1 Aplicações e categorias das membranas.....	29
2.5.2 Características e morfologia das membranas	30
2.5.3 Força motriz e transporte	31
2.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	33
2.6.1 GAP de energia	34
2.6.2 Fotocatálise Heterogênia	34
2.6.3 Catalisador dióxido de titânio.....	37
2.6.4 Sistema Membranar Fotocatalítico	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40

3.1 Filtração de vinhaça em membrana de SiO ₂ /TiO ₂	40
3.2 Filtração de vinhaça em reator membranar fotocatalítico	41
3.3 Pré tratamento da vinhaça	41
3.4 Filtração de vinhaça previamente tratada em reator membranar fotocatalítico	42
3.5 Caracterização	43
3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do visível e do ultravioleta (UV/VIS)	43
3.5.2 Análise de Demanda Química de Oxigênio	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Filtração de vinhaça em membrana cerâmica	44
4.2 Filtração de vinhaça diluída 1/10 em reator membranar fotocatalítico	45
4.3 Tratamento de vinhaça com carvão / agente coagulante e degradação fotocatalítica	47
5 CONCLUSÕES	51
6 REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

A vinhaça, conhecida também como vinhoto, restilo e garapão é um efluente proveniente da produção de etanol que possui elevado poder poluente, estima-se que para cada litro de etanol podem ser gerados entre 10 a 15 litros de vinhaça. Sua composição é integrada por nutrientes minerais como nitrogênio, potássio, cálcio, magnésio, e fósforo, sendo aproximadamente 93 % água e o restante sólidos (particulados e solúveis), possui pH reduzido e elevado teor de matéria orgânica (LORA e VENTURINI, 2012).

O Brasil é o 2º maior produtor mundial de etanol, sendo responsável por 20 % da produção, este é um dos principais motivos pelo crescimento das fontes alternativas de energia no país. Em 2010 o uso do etanol substituiu mais da metade do uso de gasolina. Com o Programa Nacional do Alcool (Próalcool) criado em 1975 houve incentivo a oferta em grande escala do etanol produzido, sucedendo a um crescimento de 555 milhões de litros em 1975-76 para mais de 23 bilhões de litros na safra 2014-15, consequentemente a quantidade de vinhaça gerada foi entre 230 bilhões de litros a 345 bilhões (UNICA, 2014).

A crescente produção de etanol acarreta em aumento da geração de vinhaça, dificultando assim sua disposição no meio ambiente. Grande parte do subproduto é utilizado como fertilizante para o solo, pois, contém quantidades significativas de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, porém, em elevadas concentrações pode provocar modificações nas propriedades do solo elevando a capacidade de infiltração e, consequentemente aumentando a probabilidade de lixiviação de íons, de forma a contaminar as águas subterrâneas (LORA e VENTURINI, 2012).

Para tanto se fazem necessárias alternativas para disposição da vinhaça. Atualmente existem alguns tratamentos biológicos e químicos que visam o reuso deste subproduto. Um tratamento biológico bastante utilizado é a biodigestão da vinhaça através de reatores anaeróbios que possibilitam a geração de biogás por meio de reações com microorganismos, com posterior reuso do biofertilizante e biogás gerado por este processo. Processos químicos estão em estudos com o intuito de transformar um efluente poluidor em benefício para a indústria.

O tratamento proposto neste trabalho consiste em submeter a vinhaça em um reator fotocatalítico a fim de obter um efluente com características que permitam sua reutilização. Para tanto, houve estudos que analisaram o efluente tratado após filtração em membrana cerâmica, em reator membranar fotocatalítico com vinhaça diluída ou vinhaça previamente

tratada. A remediação possibilita a utilização do efluente tratado para fins de irrigação do solo, sendo que o efluente após passar por tratamento obterá menor quantidade de material orgânico podendo ser destinado a agricultura causando menores impactos ambientais em relação a vinhaça in natura, pois, a vinhaça in natura no solo pode causar uma pequena elevação em sua salinidade, elevadas quantidades de matéria orgânica e nitrogênio total, podem provocar salinização no solo ao longo dos anos. Com estudos mais aprofundados o tratamento proposto ao efluente proporcionará um auxílio a irrigação feita com água, visto que na safra 2014/2015 houve um sério problema em virtude de baixo índice pluviométrico.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi diminuir o teor de matéria orgânica, coloração e turbidez presente na vinhaça visando o reuso do efluente tratado na indústria. Para obter maior eficiência no sistema realizou-se diluição da vinhaça ou pré-tratamento com carvão ativado e agente coagulante e posterior polimento em reator membranar fotocatalítico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geração da vinhaça

A vinhaça é um subproduto agroindustrial do setor sucroenergético gerado durante a produção de etanol. A destilação da solução alcoólica denominada vinho bruto que é decorrente da fermentação do mosto dá origem a flegma e à vinhaça. Os mostos fermentescíveis são formados por quaisquer líquidos passíveis de sofrerem fermentação, de tal forma que, no caso do etanol proveniente da cana de açúcar podem ser oriundos de três formas distintas de matéria-prima. Para o preparo do mosto que será suscetível a fermentação pode ser utilizado caldo de cana, melaço e caldo misto (caldo e melaço diluído). (LORA e VENTURINI, 2012).

Mostos de caldo de cana puro originam vinhaças menos concentrada em relação a mostos de melaço, isto ocorre em virtude do melaço ser um subproduto da produção de açúcar, este contém açúcares que são aproveitados na fermentação, porém, por ser um subproduto possui mais impurezas e contaminantes advindos do processo comparado ao caldo. Há uma variação em relação aos mostos produzidos por caldo de cana em virtude da variedade de cana, índices de maturação e tipos de solo a qual foi plantada (LORA e VENTURINI, 2012).

As características físico-químicas da vinhaça são extremamente dependentes da matéria-prima utilizada para a produção de etanol, ou seja, o mosto utilizado pode determinar fatores que irão influenciar nas suas características finais.

Tabela 1 Parâmetros físico-químicos da vinhaça in natura resultante de três tipos de mostos diferentes.

Parâmetro	Melaço	Caldo	Misto
Ph	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
DBO / mg L ⁻¹	25000	6000 – 16500	19100
DQO / mg L ⁻¹	65000	15000 – 33000	45000
Sólidos Totais / mg L ⁻¹	81500	23700	52700
Sólidos Voláteis / mg L ⁻¹	60000	20000	40000
Sólidos Fixos / mg L ⁻¹	21500	3700	12700
Nitrogênio / mg L ⁻¹ N	450 – 1600	150 – 700	480 – 710
Fósforo / mg L ⁻¹ P ₂ O ₅	100 – 290	10 – 210	9 – 200
Potássio / mg L ⁻¹ K ₂ O	3740 – 7830	1200 – 2100	3340 – 4600
Cálcio / mg L ⁻¹ CaO	450 – 5180	130 – 1540	1330 – 4570
Magnésio / mg L ⁻¹ MgO	420 – 1520	200 – 490	580 – 700
Sulfato / mg L ⁻¹ SO ₄ ⁻²	6400	600 – 760	3700 – 3730
Carbono / mg L ⁻¹ C	11200 – 22900	5700 – 13400	8700 – 12100
Relação C/N	16 – 16, 27	19, 70 – 21, 07	16, 40 – 16, 43
Matéria Orgânica / mg L ⁻¹	63400	19500	38000
Substâncias Redutoras / mg L ⁻¹	9500	7900	8300

Fonte: LORA e VENTURINI, 2012

A vinhaça gerada no processo como subproduto possui características ácidas, com pH variando entre 3,7 e 5,0. A acidez da vinhaça é proveniente da utilização de ácido sulfúrico nas dornas de fermentação (LUDOVICE, 1997). Este efluente possui coloração que varia de amarelo âmbar ao pardo escuro com tendência a escurecer a medida que é oxidada pela exposição ao ar (MACRI, 2012).

A vinhaça possui ótimas características fertilizantes podendo ser disposta no solo sem a necessidade de tratamento químico, porém, o excedente de vinhaça que pode ser remanejado para áreas mais afastadas implica maior custo de disposição além de, em casos de ser aplicada em elevadas quantidades poder causar efeitos adversos. Sua composição é de aproximadamente 93% de água e 7% de sólidos orgânicos e inorgânicos e elevada quantidade de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), além de obter potencial altamente poluidor de águas superficiais (LUDOVICE, 1997).

2.1.1 Propriedades químicas do solo e os efeitos causados pela vinhaça

A aplicação de vinhaça contribui para o enriquecimento do solo, tanto na camada superficial quanto na subsuperfície proporcionando inúmeros benefícios nas características físicas, químicas e biológicas do solo (PINTO, 1999).

O fornecimento de nutriente as camadas inferiores do solo é importante pra um incremento na produção, por isso algumas usinas realizam adubação de correção do solo que é feita com calcário e gesso. Portanto a vinhaça pode ser enquadrada como fertilizante e restauradora da fertilidade do solo em profundidade (LORA e VENTURINI, 2012). Apesar de seu pH reduzido, em contato com o solo pode ocasionar a elevação do pH, pois, a decomposição da matéria orgânica e a degradação dos ácidos orgânicos por bactérias presentes no solo possibilitam o aumento do pH. Portanto a elevação do pH é resultante de reações de redução, nas quais há consumo de H^+ , cuja concentração no solo é elevada (NUNES, 1981).

De modo geral, pode-se afirmar que a vinhaça não provoca efeitos negativos no solo, exceto com aplicações em doses irracionais, que podem conduzir a uma salinização do mesmo, impedindo o desenvolvimento das plantas. (LORA e VENTURINI, 2012).

2.1.2 Classificação da vinhaça

A vinhaça atualmente é classificada como resíduo sólido Classe II A – Não Inerte, por conter substâncias solubilizadas e concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água conforme o anexo da G da norma ABNT 10.004/2004 (LORA e VENTURINI, 2012).

Em 1934 foi publicado o decreto nº 24.643 que estipulou os recursos hídricos como bens públicos. Com isso os estados poderiam suspender a aplicação de vinhaça em rios, porém devido à inexistência de exigências ambientais tais providências não foram tomadas. Entre 1978 e 1980 as portarias do ministério do interior regularam o lançamento da vinhaça nos corpos receptores. A portaria nº 323 de 29 de novembro de 1978 estabeleceu que a partir da safra 1979/1980, ficariam proibido o lançamento direto da vinhaça em qualquer manancial. Este preceito obrigou os estados a criar ou então fortalecer as agências de proteção ambiental e, neste cenário, o Estado de São Paulo e a CETESB obtiveram destaque (LORA e VENTURINI, 2012).

A partir de 1980 trabalhos acadêmicos permitiram comprovar os impactos das áreas de sacrifício, tanques e canais, na qualidade do solo e das águas subterrâneas, principalmente devido a presença nas mesmas de nitrato, potássio e sulfato. As pesquisas também

demonstraram que a vinhaça possui benefícios agronômicos, o que despertou o interesse em se efetuar a sua aplicação com base em critérios de fertilidade e de custo de transporte (CESARINI, 1989).

De acordo com a CETESB (2005) a dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada no tratamento de solos agrícolas em cultura de cana de açúcar será determinada pela equação 1.

$$TAV = \frac{(0,05 \times CTC - K_s) \times 3744 + 185}{K_{vi}}$$

Equação 1. Quantidade de vinhaça que pode ser aplicada no solo

Sendo:

TAV = Taxa de aplicação de vinhaça por hectare (m³/ha)

0,05 = 5% da CTC

CTC = Capacidade de Troca Catiônica (CTC), expressa em cmolc/dm³, dada pela análise de fertilidade do solo realizada por laboratório de análise de solo e utilizando metodologia de análise do solo do Instituto Agronômico – IAC, devidamente assinado por responsável técnico.

K_s = Concentração de potássio no solo, expresso em cmolc/dm³, à profundidade de 0 a 0,80 metros, dada pela análise de fertilidade do solo e utilizando metodologia de análise do Instituto Agronômico (IAC), devidamente assinado por responsável técnico

3477 = Constante para transformar os resultados da análise de fertilidade, expresso em cmolc/dm³ ou meq/cm³, para kg de potássio em um volume de 1,0 hectare por 0,80 metros de profundidade.

185 = Massa de K₂O extraído pela cultura por hectare, por corte

K_{vi} = Concentração de potássio na vinhaça, expressa em [(kg de K₂O) m⁻³] apresentada em boletim de resultado analítico, assinado por responsável técnico.

Os critérios uniformes sobre a aplicação de vinhaça são atualizados anualmente sendo apresentado no início de cada safra.

2.1.3 Tratamento de vinhaça

Atualmente, é melhor procurar soluções técnicas que proponham redução de volume do que encontrar um sistema de disposição. Estudos realizados avaliaram que a utilização de misturas de solos arenosos e argilosos com vinhaça concentrada pode ser eficaz para

fabricação de tijolos, pois, a vinhaça apresenta-se como um bom agente cimenteiro, havendo a possibilidade de ser utilizada em escala industrial (ROLIM, 1996).

Existem tratamentos biológicos que utilizam reatores anaeróbios para efetuar o tratamento da vinhaça, sendo a matéria orgânica presente neste resíduo convertida em uma mistura de metano, dióxido de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio. Esta mistura é conhecida como biogás e pode ser utilizado como combustível. O processo é extremamente dependente da temperatura, pH, composição e concentração de resíduos e agitação do meio. (PINTO, 1999).

Os POAs, classificados como processos limpos e não seletivos, são capazes de degradar inúmeros compostos. Portanto podem ser utilizados para tratamento de resíduos industriais como a vinhaça, gerando resultados promissores através da utilização de catalisadores impregnados em um suporte ou em suspensão (RAPHAEL *et al*, 2009).

Os catalisadores em suporte possuem alternativas para sua utilização, em alguns casos o líquido é utilizado como meio de propagação não sendo necessária a transparência do suporte, entretanto há limitações em relação à transparência do líquido. Em outros casos o suporte é utilizado como meio de propagação, neste caso há a necessidade de transparência do suporte para que haja eficiência no sistema. Os catalisadores depositados em membranas tem se apresentado como uma técnica promissora por possuir características catalíticas, a membrana juntamente com o dióxido de titânio agrega características de elevada permeabilidade à água, semi-condutividade e propriedades catalíticas de um elevado potencial para membranas com reações fotocatalíticas (ARMOA, 2007).

2.2 Carvão ativado

O carvão ativado é composto basicamente pelo elemento químico carbono, contendo grande porosidade e elevada capacidade de adsorção. Apresenta forma não gráfica que ao ser ativado sofre um processamento para aumentar a porosidade interna que é um dos aspectos mais importantes para avaliar o desempenho (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é denominado um material poroso por permitir a separação de moléculas a partir de sua própria dimensão e formato. Os materiais porosos possuem propriedades que estão relacionadas com características morfológicas e composição química. (JUNIOR, 2004).

A utilização de carvões ativados como adsorventes data de antes de 1600 a.C., quando os egípcios empregavam o carvão de madeira para purificação de água. Após a 1ª Guerra Mundial passaram a apresentar maior desenvolvimento, quando o carvão ativado granular (CAG) era utilizado em máscaras de gás. Os carvões ativados podem ser utilizados como suporte de catalisadores, adsorvente de impurezas de líquidos e gases, suporte de metais, filtro de proteção, recuperador de solventes, tratamento de água, entre outras utilidades (CENDOFANTI, 2005).

A ativação do carvão possibilita que o material adquira melhor distribuição nas dimensões dos poros através da modificação da área de superfície e específica. Os materiais carbonáceos podem ser classificados como esponjosos e ativados. Os carbonáceos esponjosos possuem estrutura para aplicações térmicas como suporte para a produção de cerâmicos. (JUNIOR, 2004). Os carvões ativados possuem vantagens por possuir baixo custo de produção e pode ser utilizado em diversas aplicações industriais.

Os materiais que possibilitam gerar esse tipo de carvão podem ser madeira, lignina, casca de coco, hulha, grão de café, quitosana, bambu dentre outros. O tamanho dos poros dos carvões ativados depende do material e da forma de ativação do mesmo. As etapas básicas para ativar o carvão são a carbonização e ativação (RAMOS *et al.*, 2009).

A carbonização é feita por meio de pirólise a fim de preparar o material removendo componentes voláteis e gases leves para produzir uma estrutura com uma massa de carbono fixo e poroso. Posteriormente há o processo de ativação, o qual consiste em submeter o material carbonizado a reações para aumentar a área de superfície para que ocorra aumento da porosidade do carvão. (CLAUDINO, 2003). A ativação pode ser química ou física.

2.2.1 Ativação física e química do carvão

Para o processo de ativação física, são utilizados geralmente, como oxidantes vapor de água e CO_2 (CLAUDINO, 2003). A ativação ocorre a temperatura entre 800 e 1000 °C, por meio do vapor liberado pelas caldeiras, este processo proporciona o aumento do diâmetro dos poros (CENDOFANTI, 2005).

As moléculas de água por serem menores que as de CO_2 , têm acesso mais fácil aos microporos, de modo que há penetração das moléculas nos microporos, aumentando o volume dos mesmos e a área de superfície do carvão (SCHNEIDER, 2008).

Na ativação química há impregnação de substâncias químicas como ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco dentre outros. Normalmente este método proporciona maior capacidade de adsorção. Neste processo todos os agentes químicos usados são desidratados, o que influencia na decomposição pirolítica e assim inibe a formação de piches na entrada dos poros, a ativação química garante melhor estrutura porosa (ROCHA, 2006).

2.2.2 Porosidade dos carvões ativados

Os poros são importantes para determinar a adsorção. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para os poros:

- Microporos: Diâmetro inferior a 2nm.
- Mesoporos: Diâmetro entre 2 e 50 nm.
- Macroporos: Diâmetro maior que 50 nm.

Os microporos contribuem para a maioria da área de superfície que proporciona elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Os mesoporos são importantes para adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, proporcionando maior área de superfície para carvões impregnados com produtos químicos. Eles suportam uma quantidade maior de adsorvato por poro.

Os macroporos possuem relação entre o tamanho dos poros e a dimensão das moléculas de adsorvato, a qual é grande a ponto destes serem tomados como dutos de transporte do adsorvato, pois a área é considerada como de superfície externa (JUNIOR, 2004).

2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de atração de natureza eletro e eletromagnética que ocorre entre um adsorvente sólido e um adsorvato líquido ou gasoso que são as impurezas a serem adsorvidas de forma seletiva pelo carvão ativado (CENDOFANTI, 2005). O processo de adsorção provoca interações na superfície por meio da retenção de moléculas nas superfícies de partículas sólidas. Ela facilita as trocas iônicas que podem ser de muita importância no ciclo geoquímico dos elementos envolvidos e em aplicações industriais e laboratoriais (BILATO, 2013).

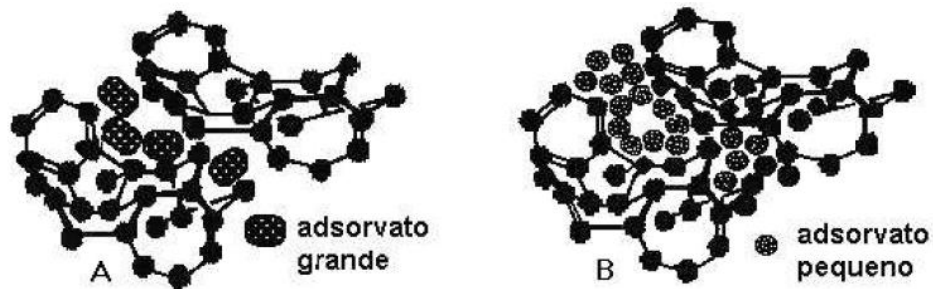
Na adsorção ocorre acúmulo e concentração seletiva de constituintes sobre a superfície sólida sendo um fenômeno reversível. Adsorvente é o material no qual ocorre a adsorção e adsorvato é a substância adsorvida. A temperatura, energia de interação e tempo de adsorção são fatores que influenciam no processo. Existem dois tipos de adsorção, a física e química.

A adsorção física é um estado de interação entre adsorvato e a matriz adsorvente através de forças muito fracas, do tipo forças de Van der Waals. As moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida, sem que haja reação química, atingindo rapidamente o equilíbrio, sendo classificada como reversível. (ZAMBRANA, 2013).

A adsorção química envolve ligação química entre o adsorvato e a superfície do sólido adsorvente, ocasionando transformação química da molécula adsorvida. Este processo ocorre por meio de elevados valores de entalpia. As ligações, neste processo são mais fortes, para reverter o processo é necessária maior energia. Esse tipo de adsorção prevalece na catálise heterogênea, sendo empregada para determinar as propriedades dos catalisadores ou sólidos adsorventes (ZAMBRANA, 2013). A adsorção química depende de uma afinidade para formar ligação.

Para que ocorra boa adsorção é importante a área de superfície interna de um sólido poroso e a escolha do adsorvato. Caso o tamanho da molécula de adsorvato seja grande os espaços menores serão excluídos do processo causando uma diminuição na adsorção. A figura 1 apresenta um modelo de preenchimento do carbono poroso capaz de adsorver moléculas grandes e pequenas.

Figura 1. Modelo de preenchimento dos elementos de volume do carbono poroso. (A) Adsorção de poucas moléculas grandes. (B) Adsorção de muitas moléculas pequenas.



Fonte: JUNIOR, 2004

A adsorção pode ser comparada com um processo de preenchimento individual dos sítios ativos, desta forma, em uma superfície química recoberta por uma monocamada de adsorvato dentro da porosidade em milimols por grama de sólido adsorvente. Através desta relação pode-se calcular a área de superfície específica, em unidades de área por massa de adsorvente.

A teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (PORPINO, 2009).

Para determinar a área de superfície de um sólido poroso pode-se utilizar o método de equação de BET, o qual pode ser expresso pela fórmula:

$$V_a = \frac{V_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_0} \right]}$$

Equação 2. Determinação da área de superfície de um sólido poroso

Sendo:

V_a = Quantidade de gás adsorvido na pressão p [L];

c = Constante de BET

P = Pressão;

P_0 = Pressão de saturação do gás;

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada;

A equação de BET relaciona valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido, associado com o conceito de adsorção multimolecular. (ROCHA, 2006).

A eficiência de remoção de um dado composto químico pelo adsorvente depende de vários fatores como, concentração, presença de outros compostos orgânicos que podem competir com os sítios de adsorção disponíveis, área de superfície e volume dos poros (ZAMBRANA, 2013).

A natureza do adsorvente, o modo de preparação e ativação pode influenciar na qualidade do processo. Características como tamanho e peso da molécula e solubilidade do adsorvato podem afetar a capacidade de adsorção. As condições do processo como temperatura, velocidade de agitação entre outros fatores são relevantes para o processo.

2. 4 Coagulação

2.4.1 Partículas coloidais

Geralmente as partículas coloidais, substâncias húmicas e microrganismos possuem carga negativa. O movimento browniano que mantém os movimentos das partículas coloidais impede a agregação entre as partículas devido à força eletrostática que impede a formação de flocos (RITTER, 2013).

A coagulação é um processo que ocorre por meio da adição de agentes químicos para gerar íons carregados positivamente para apresentar diminuição na repulsão existente entre as partículas (SILVA, 2005).

A aglomeração das partículas coloidais é obtida por meio da coagulação química com a escolha adequada do coagulante para remoção eficiente das partículas coloidais e redução parcial dos microrganismos (LIMA, 2007).

As partículas coloidais podem ser definidas como hidrofílicas e hidrofóbicas. Os hidrofílicos devido à afinidade pela água são envolvidos por uma camada de hidratação formando rede de proteção que dificulta a agregação, os hidrofóbicos são mais fáceis de agregar (LIMA, 2007).

Para determinação da carga eletrostática superficial das partículas coloidais presente na água utiliza-se o potencial zeta. Este é uma medida do potencial elétrico que envolve a superfície da camada externa desenvolvida em torno da partícula e do meio líquido. (RITTER, 2013). Sua medida pode ser considerada como um bom índice para medir a magnitude das

interações repulsivas entre tais partículas. O pH do meio e da espessura da dupla camada elétrica, é dependente da concentração de íons adsorvidos e da força iônica da suspensão (PAVANELLI, 2001).

2.4.2 Processo de coagulação

A coagulação possui o objetivo de aumentar a quantidade de material suspenso que será removido por etapas seguintes. Este processo corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, por meio da adição de produtos químicos apropriados (PAVANELLI, 2001)

O processo de coagulação consiste em três etapas separadas e sequenciais: formação do coagulante, desestabilização de partículas e colisão interpartículas e reações com mecanismos que resultam na desestabilização, na agregação e contatos físicos de partículas (LIMA, 2007).

A coagulação é resultante da ação individual ou combinada de quatro mecanismos distintos: compressão de camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e ligações moleculares (RITTER, 2013).

Na compressão da camada difusa há desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária (PAVANELLI, 2001).

Na dispersão coloidal, ao adicionar-se coagulante, ocorre interações entre coagulante e partículas dispersas. Existe uma relação estequiométrica entre concentração de partículas dispersas e quantidade de desestabilizantes por adsorção (PAVANELLI, 2001).

O mecanismo de varredura forma flocos maiores do que os formados pela adsorção e neutralização de cargas, conseqüentemente suas velocidades de decantação são maiores (PAVANELLI, 2001).

Na adsorção e nas ligações moleculares são utilizados compostos orgânicos (polímeros) como coagulantes e podem apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros (PAVANELLI, 2001).

2.4.3 Floculação

A floculação ocorre após a coagulação, sendo responsável por aglomerar as partículas sem carga eletrostática, que resulta dos sucessivos choques mecânicos causados por processo

de agitação mecânica (RITTER, 2013). As partículas previamente desestabilizadas pelo processo de coagulação são capazes de formar flocos com tamanho e densidade suficiente para remoção por outros processos físicos como sedimentação.

O condicionamento físico é conhecido como floculação. Este processo envolve misturar lentamente a suspensão para acelerar o contato interpartículas, que promove a aglomeração das partículas em grandes flocos, otimizando a sedimentação (LIMA, 2007)

2.4.4 Sedimentação

A sedimentação é o processo seguinte à floculação, definida como fenômeno físico de separação de fases, neste processo as partículas possuem movimento descendente devido à ação da força da gravidade, propiciando a clarificação do meio líquido e a formação de uma fase sólida (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A força da gravidade proporciona uma separação de uma suspensão diluída com o objetivo de obter um fluido límpido e uma “lama” com maior parte dos sólidos (RITTER, 2013).

2.5 Membranas

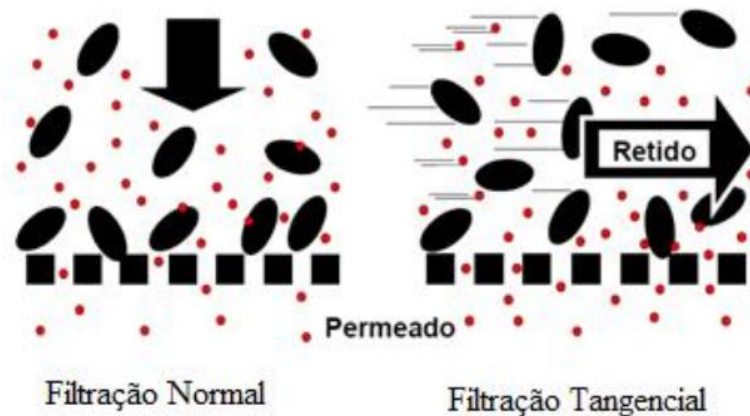
As membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de imitar as membranas naturais quanto as características de seletividade e permeabilidade. Até então, para os processos de separação eram utilizados destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solventes, cristalização entre outros (HABERT, 2006).

As membranas são capazes de separar duas fases de maneira seletiva pois elas restringem o transporte total ou parcial de espécies químicas presentes na solução. Uma membrana é capaz de selecionar através de permeabilidade e redução de transporte das espécies permeantes pela diferença de potencial químico da solução entre os dois lados da membrana, determinando um fluxo preferencial, para dentro ou para fora da mesma.

A filtração normal é utilizada em processos clássicos, esta técnica se caracteriza em movimentar o fluido na direção perpendicular a superfície da membrana, desta forma há um acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo a eficiência da mesma. Sendo assim, em processos contínuos é comum se optar por filtração tangencial, pois o fluido se movimenta paralelamente a superfície da membrana ocasionando um acúmulo de matéria

desprezível na superfície (ARMOA, 2002). A figura 2 apresenta como ocorre a filtração normal e a filtração tangencial.

Figura 2. Representação esquemática dos modos de filtração. Filtração Normal e Filtração Tangencial.



Fonte: ARMOA, 2002

2.5.1 Aplicações e categorias das membranas

As aplicações industriais de membranas são consideradas recentes, embora alguns processos de separação já fossem conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, porém, eles não evoluíram para uma escala industrial mais sólida, devido principalmente aos baixos fluxos permeados resultantes das elevadas espessuras das membranas disponíveis (HABERT, 2006).

Existem categorias membranares que podem ser divididas por quatro fases. A primeira categoria de membranas é construída de derivados de acetato de celulose; a segunda é composta por membranas de polímeros sintéticos; a terceira é constituída de materiais cerâmicos revestidos com determinados compostos químicos e as de quarta categoria são fabricadas a partir de fibra de carbono (BASSETTI, 2002; RIJN, 2004). Podendo ser divididas por classes orgânicas e inorgânicas.

- Orgânicas: contém polímeros orgânicos em sua composição e apresentam algumas limitações em seu emprego, pois são sensíveis à variações de temperatura, pH e pressão, a ação de alguns solventes e também a ataques por micro-organismos. (ARMOA, 2002).

- Inorgânicas: podem conter elementos isolados ou combinados (membranas compósitas) geralmente possuem óxidos em sua composição como: sílica, titânia, zircônia e alumina entre outros. Há também membranas compostas de carbono micro-poroso, preparadas a partir da pirólise controlada de polímeros orgânicos em atmosfera inerte, prestando-se a uma ampla utilização para purificação de líquidos ou gases em sua plenitude, devido à grande área superficial e consequente capacidade de adsorção (ARMOA, 2002).

2.5.2 Características e morfologia das membranas

As membranas podem ser classificadas como densas ou porosas, isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas).

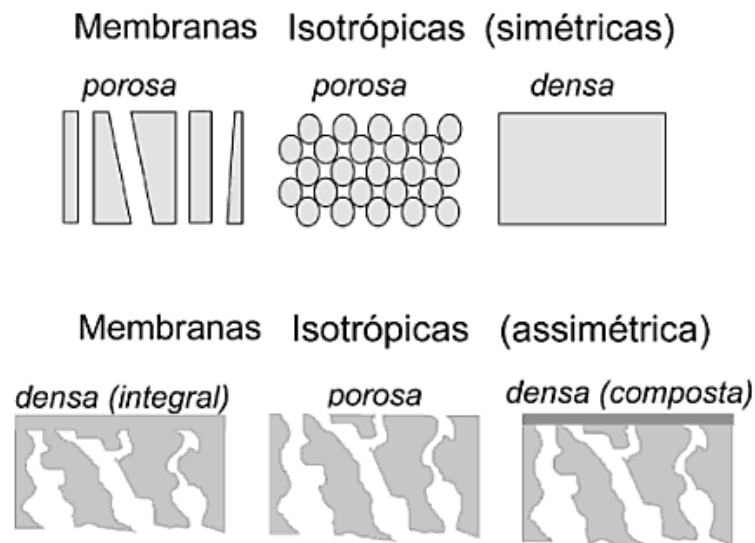
As membranas porosas possuem porosidade superficial as quais lhe conferem características relevantes, as densas possuem como característica físico-química que envolve o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas (HABERT, 2006)

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas, as isotrópicas apresentam a mesma característica morfológica ao longo de sua espessura, enquanto que a anisotrópica apresenta em seu interior poros muito pequenos ($<0,05\mu\text{m}$), essa camada é composta por uma “pele”, a camada que envolve esta “pele” é denominada suporte, este possui poros progressivamente maiores e possui a finalidade de fornecer resistência mecânica a pele, as membranas compostas utilizam mais de um material em sua composição (HABERT, 2006).

As características dos substratos empregados como suporte das membranas compostas, no que condiz a sua estrutura porosa, possuem influência determinante sobre a performance das membranas assimétricas. A heterogeneidade da estrutura porosa pode promover o arraste de partículas coloidais para o interior dos poros maiores, ocasionando o entupimento do suporte e possíveis trincas superficiais que seriam prejudiciais à sua seletividade (SANTOS, 1997). Os suportes são em geral constituídos por alumina, titânia, sílica ou carbono e devem apresentar a menor polidispersividade possível de distribuição de tamanho de poros, além de valores satisfatórios de porosidade e diâmetro médio de poro.

A seletividade de uma membrana pode ser definida como sua capacidade de semipermeabilidade, sendo descrita em suas características de separação e de permeação (BHAVE, 1991). A figura 3 apresenta esquematicamente as formas das membranas simétricas e assimétricas.

Figura 3. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.



FONTE: HABERT, 2006

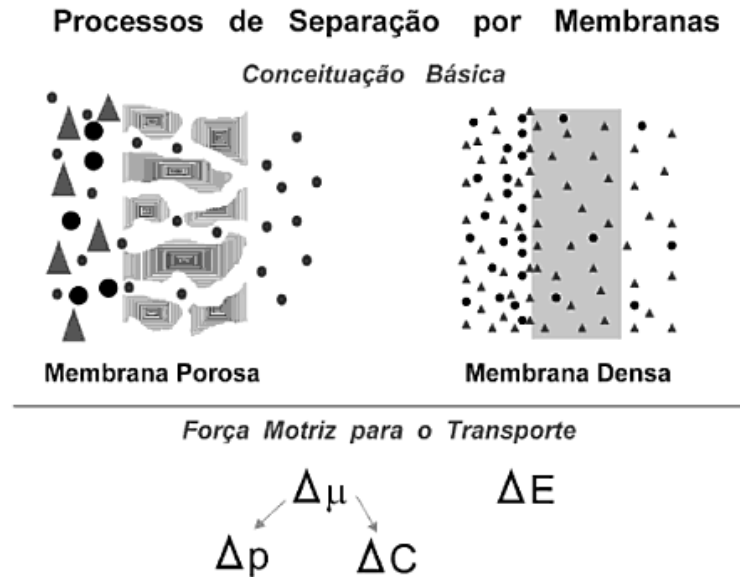
2.5.3 Força motriz e transporte

O transporte ocorre pela força motriz que utiliza o gradiente de potencial químico e/ou elétrico. O gradiente de potencial químico pode ser expresso por pressão e concentração. As diferentes soluções empregadas na membrana podem ocorrer pelo mecanismo de convecção ou difusão. (HABERT, 2006).

As membranas porosas possuem capacidade seletiva em relação ao tamanho dos poros. A microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) utilizam a força motriz como gradiente de pressão, o fluxo permeado é fundamentalmente conectivo. Na diálise (D) a força motriz é a concentração das espécies e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Na Eletrodiálise a força motriz é um gradiente de potencial elétrico e a separação depende de diferenças dimensionais e de densidade de carga elétrica das espécies (SANTOS, 1999).

As membranas densas possuem capacidade seletiva dependendo da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão através do filme polimérico como a osmose reversa (OR), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). O fluxo é sempre de natureza difusiva (HABERT, 2006). A figura 4 apresenta as formas de membranas densas e membranas porosas.

Figura 4. Processo de separação por membranas – força motriz e transporte em membranas densas e porosas.



FONTE: HABERT, 2006

O método de separação envolvido é determinado pelas características tanto da membrana utilizada quanto das substâncias envolvidas no processo de separação, sendo que a escolha das classes de membrana e de força motriz a serem utilizadas deve ser feita em função das características das espécies que se deseja separar (BHAVE 1991).

2.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos oxidativos avançados surgiram para desenvolver novas metodologias no intuito de remover o material orgânico do meio. A tarefa principal dos POAs é realçar radicais livres em soluções aquosas (STEPNOWSKI e ZALESKA, 2005).

Os POAs têm se destacado nos últimos anos como tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas (SCHRANK *et. al.*, 2004; ROCHA *et. al.*, 2007).

Estes processos podem mineralizar os poluentes orgânicos através da destruição e transformação dos compostos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxil (*OH), agente altamente oxidante que reage rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (NOGUEIRA, 1998).

As formações de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO₂ e H₂O e também são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações (ROCHA *et. al.*, 2007). Os POAs podem ser considerados como tecnologias limpas porque a oxidação química é um processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação, com isto, na oxidação química não há formação de subprodutos sólidos (lodo), também não há transferência de fase dos poluentes (DEZOTTI, 2003).

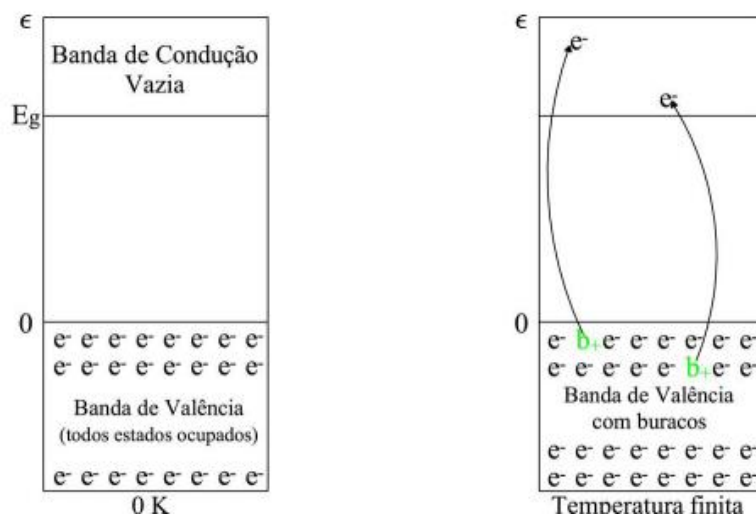
Estes processos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos os homogêneos ocorrem em uma fase e envolvem reações com ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com ou sem luz UV; os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalisadores. A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilas e a consequente oxidação do efluente (ROCHA *et. al.*, 2007).

2.6.1 GAP de energia

Os semicondutores são materiais que a temperatura de 0 K (zero kelvin) apresenta total preenchimento da banda de valência e a banda de condução totalmente vazia. Porém com o intervalo de energia proibido “*gap*”, à temperatura ambiente alguns elétrons podem ser excitados termicamente para a banda de condução, deixando na banda de valência buracos que se comportam como partículas positivas. Deste modo, cada excitação térmica que promove um elétron para a banda de condução forma dois portadores de carga: o elétron e o buraco. Além da energia térmica para provocar essa excitação outros meios podem ser utilizados para provocar a excitação, como uso de radiação: luz, elétrons, entre outros (MORA, 2010).

A excitação térmica, provoca em alguns elétrons da banda de valência atraírem energia térmica para ser removidos de seu estado da banda de valência para estados vazios da banda de condução como mostrado na figura 5.

Figura 5. Diagrama de um semicondutor intrínseco. Uma fração útil dos elétrons de valência pode saltar a descontinuidade de energia. O elétron é um transportador negativo na banda de condução. O buraco eletrônico é um transportador positivo na banda de valência.



Fonte: MORA, 2010

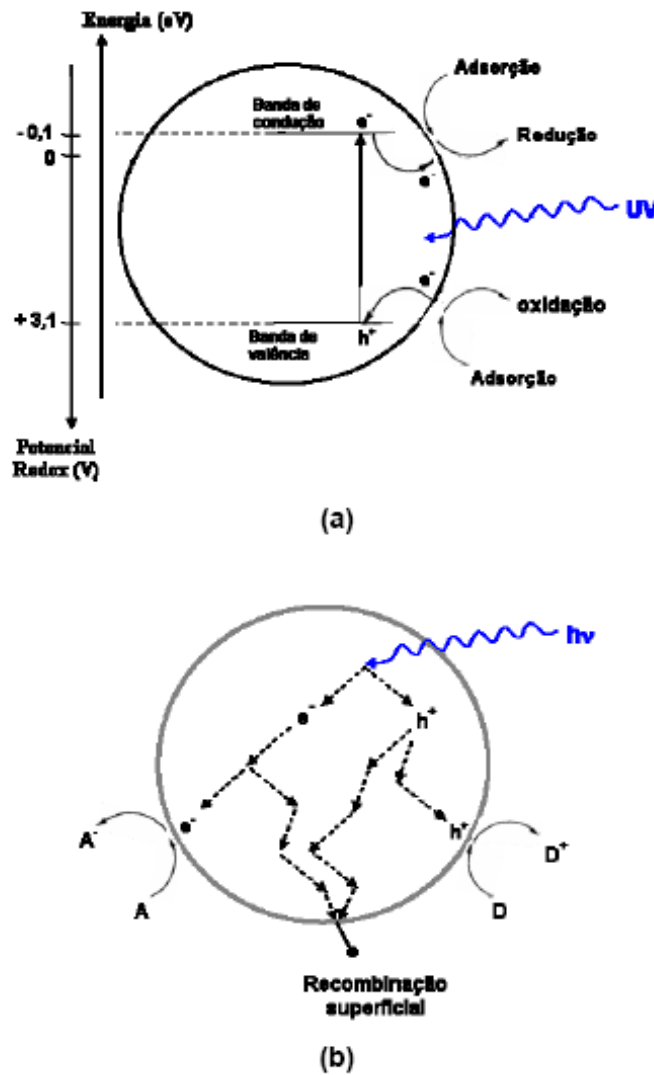
2.6.2 Fotocatálise Heterogênia

O sistema fotocatalítico baseia-se na geração de pares elétrons-buraco por meio de iluminação e radiação de energia maior ou igual a do seu *bandgap*. Os fotocatalisadores

utilizados correspondem a óxidos semicondutores como CdS e ZnO, que apresentam propriedades fotoquímicas e fotofísicas de forma que faz-se necessário irradiar o sistema envolvido com uma fonte radiativa a fim de fornecer energia que satisfaça o *GAP* de energia existente entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor. Os semicondutores apresentam um bangap na região ultravioleta próximo, sendo dependente do fornecimento de radiação artificial (ARMOA, 2007).

Diversas alternativas têm sido estudadas acerca de agentes sequestrantes de elétrons a fim de amenizar os efeitos da recombinação entre os pares elétron_{BC}/buraco_{BV} durante os processos fotocatalíticos. Entre as alternativas cita-se a utilização de metais, como dopantes incorporados na forma iônica à estrutura cristalina do dióxido ou depositados na forma elementar sobre as partículas de titânia. Propõe-se que a presença de partículas metálicas sobre o dióxido de titânio promove um efeito acceptor de elétrons desfavorecendo o processo de recombinação dos sítios catalíticos (oxidantes e redutores) (VAMATHEVAN *et al*, 2002). A figura 6 ilustra a geração do par elétron_{BC}/buraco_{BV}.

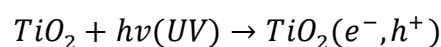
Figura 6 Esquema representativo dos processos de oxidação e redução promovidos pela radiação ultravioleta na interface sólido/fluido de uma partícula de dióxido de titânio: a) diagrama de energia para a geração do par elétron/buraco; b) processos de recombinação no bulk ou superficial.



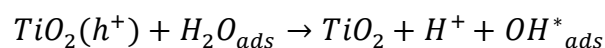
Fonte: ARMOA, 2007

Estes fenômenos podem ser representados pelas seguintes equações de geração do par elétron / buraco na interface.

Reação 1. Geração do par elétron / buraco na interface.



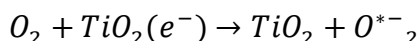
Reação 2. Oxidação da água ocasionando geração do radical hidroxila.



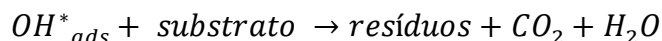
Reação 3. Oxidação de íons hidroxila ocasionando geração do radical hidroxila.



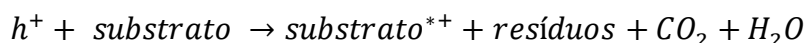
Reação 4. Redução de oxigênio molecular resultando em oxigênio radicalar.



Reação 5. Oxidação do substrato por espécies radiculares promovendo mineralização.



Reação 6. Oxidação do substrato por buracos na banda de valência promovendo mineralização.



Fonte: ARMOA, 2007

A formação do par elétron/buraco gera a oxidação de moléculas do substrato que estão adsorvidas em sítios ativos na superfície do semiconductor, portanto, há o fenômeno da adsorção. As moléculas adsorvidas nos buracos são oxidadas formando radicais hidroxilas que oxidarão o substrato envolvido. Caso não haja recombinação dos elétrons deslocados para a banda de condução e os respectivos buracos há uma eficiência no processo, em geral o oxigênio tem a função de ser o agente oxidante ou agente sequestrante de elétrons (ARMOA, 2007).

2.6.3 Catalisador dióxido de titânio

O dióxido de titânio é utilizado na indústria como pigmento para tintas, plásticos, cosméticos e alimentos. Na natureza pode ser encontrado em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita. A fase anatase e rutilo possui maior utilidade por obter índice de refração cujos valores propõem sua aplicação na fabricação de produtos com elevada opalescência, como tintas com alto poder de cobertura. O tetracloreto de titânio tem sido utilizado como precursor para a obtenção da titânia e titânio. O processo kroll é empregado para síntese do titânio metálico que consiste na redução do $TiCl_4$ com magnésio (ARMOA, 2007).

Propriedades físico-químicas do material têm sido exploradas a fim de obter resultados na ciência dos materiais. Experimentos realizados indicam que o dióxido de titânio em presença de radiação UV estabelece um equilíbrio reversível em poucas horas, esta reação está relacionada a foto-redução dos sítios superficiais de titânio de $Ti(IV)$ para $Ti(III)$ e o surgimento simultâneo de vacâncias de oxigênio, ocasionando a diminuição do ângulo de contato do material com a água a valores assintoticamente nulos e a adsorção dissociativa das moléculas de água (ARMOA, 2007).

2.6.4 Sistema Membranar Fotocatalítico

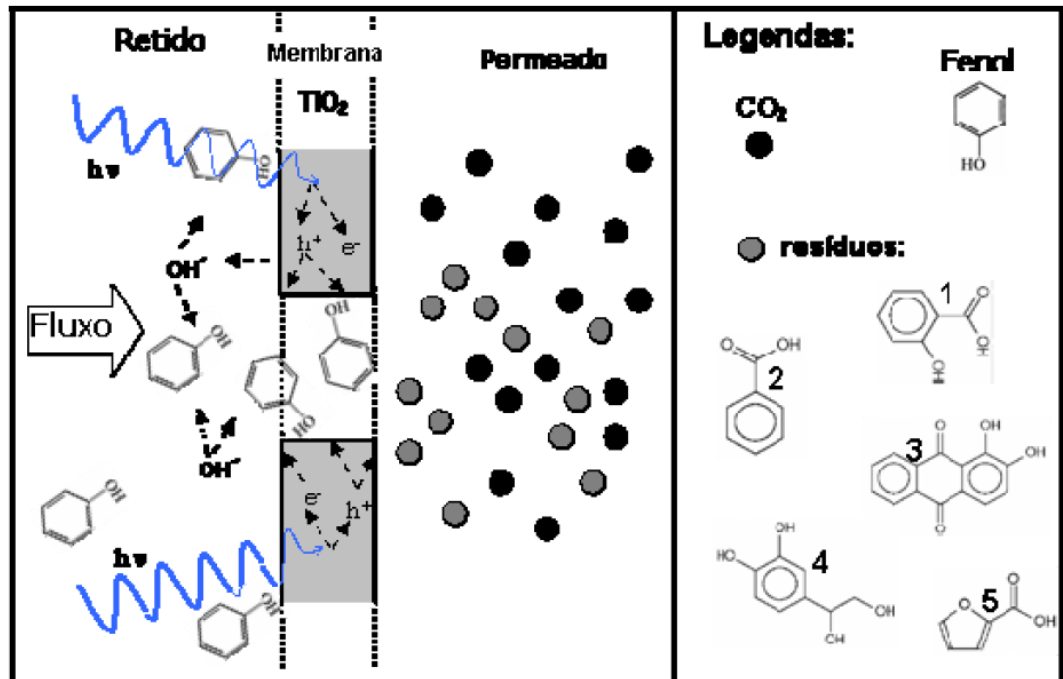
O TiO_2 pode ser utilizado como catalisador em suspensão no fluido a ser purificado, ou suportado em uma superfície plana, com o suporte sendo usado como meio de propagação para radiação. Uma alternativa recente e inovadora para esse sistema é a utilização do fotocatalisador suportado em uma membrana, sendo o TiO_2 um excelente aliado a esta técnica por possuir elevada permeabilidade a água, semi-condutividade e propriedades catalíticas proporcionando um potencial elevado para aplicação como membranas para reações fotocatalíticas (ARMOA, 2007).

Dentre as possibilidades abrangidas por POAs o sistema mais comumente empregado é o que utiliza dióxido de titânio como catalisador devido ao baixo custo, à baixa toxicidade e à superioridade no que se refere à atividade fotocatalítica frente a outros semicondutores estudados. Considera-se a partícula de dióxido de titânio submetida a uma fonte de radiação ultravioleta na interface semiconductor/solução durante o processo da fotocatalise.

Os reatores membranares fotocatalíticos (PMR) podem ser classificados como não-integrados e integrados, sendo que os não-integrados há um acoplamento direto de um sistema de micro ou ultrafiltração a um reator fotocatalítico e o catalisador pode ser utilizado em suspensão, este sistema possui vantagens como maximizar o rendimento quântico em relação ao catalisador, minimizar os efeitos relacionado a transparência de massa. Há também reatores integrados, neste sistema existe um acoplamento da fonte de radiação ao módulo de filtração, sendo o fotocatalisador fixo na qualidade de membrana irradiado. Os PMR tem sido muito estudados por se apresentarem como um processo capaz de realizar separação de degradação catalítica em um único processo (ARMOA, 2007)

A figura 7 ilustra o processo de degradação oxidativa através de um reator membranar fotocatalítico integrado, o fluido demonstrado no esquema é uma solução de cloro-fenol, pois, esta solução representa melhor as reações ocorrentes no processo, sendo que a vinhaça possui maior variedade de elementos químicos o que dificulta a visualização das reações. A figura representa esquematicamente o fluxo sendo permeado em membrana com o catalisador TiO_2 com o intuito de degradar compostos que possam prejudicar o fluido permeado, para tanto, utiliza-se irradiação UV para que haja excitação dos elétrons e estes saltem da banda de valência para a banda de condução provocando assim um par elétron-buraco o qual é altamente oxidante e capaz de degradar os compostos indesejáveis.

Figura 7. Representação esquemática de processo degradativo do fenol na superfície do dióxido de titânio em um reator membranal fotocatalítico integrado e dos principais resíduos de oxidação fotodegradativa em efluente isento de toxicidade: 1) Ácido salicílico; 2) Ácido benzóico; 3) 1-2 Dihidroxiantraquinona; 4) 4 – (1-2 Etanodiol) catecol; 5) Ácido 2 – Furanocarboxílico.

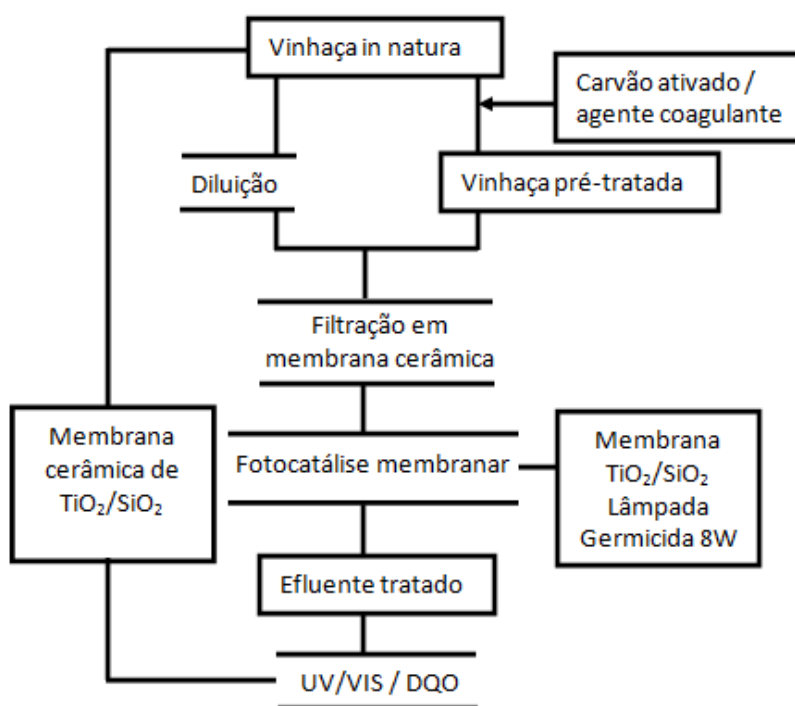


Fonte: ARMOA, 2007

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para efetuar a remediação, utilizou-se vinhaça resultante da produção de etanol que foi originada a partir da matéria-prima caldo e melaço diluído com água, sendo estas amostras coletadas no período de julho a outubro, neste período não houve variação significativa nas amostras utilizadas. Portanto realizaram-se algumas tentativas sendo elas: a) filtração tangencial de vinhaça in natura em membrana cerâmica composta de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$; b) diluição da vinhaça (1/10) e posterior fotodegradação em reator membrana fotocatalítico; c) pré-tratamento com carvão ativado / agente coagulante, posterior filtração tangencial em membrana cerâmica de sílica macroporosa seguido de fotodegradação em reator membrana fotocatalítico. A figura 8 apresenta esquematicamente as tentativas realizadas.

Figura 8. Fluxograma do processo de remediação da vinhaça

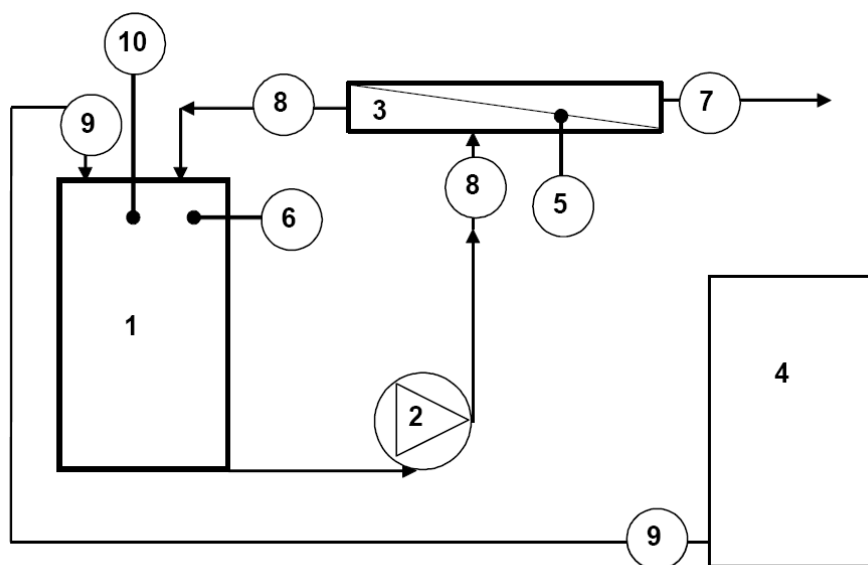


3.1 Filtração de vinhaça em membrana de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Amostras de vinhaça bruta foram submetidas à filtração tangencial utilizando uma planta laboratorial com membrana inorgânica de TiO_2 suportada em cilindro de sílica macroporosa, fabricadas a partir do tratamento hidrotérmico de vidros pyrex® e deposição de titânia por efeito capilar (ARMOA, 2007). O sistema utilizado foi constituído por reservatório

(tubo PBA e caps) com tolerância de 7,0 atm de pressão tubulação de poliuretano, bomba centrífuga de pequeno porte e compressor também de pequeno porte. Foi utilizado um banho termostático para controle de temperatura. A área de exposição da membrana foi de aproximadamente 48 cm². A representação esquemática esta descrita na figura 9.

Figura 9. Representação esquemática do piloto de filtração. 1) reservatório de fluido (substrato); 2) bomba de prospecção (centrífuga); 3) reator membranar; 4) gás inerte para controle de pressão; 5) par termelétrico; 6) manômetro; 7) válvula externa ao PMR para controle do permeado; 8) válvulas internas ao PMR para controle de circulação do retido; 9) válvula para ajuste de pressão; 10) válvula para ajuste de pressão (respiro).



FONTE: ARMOA, 2007

3.2 Filtração de vinhaça em reator membranar fotocatalítico

Realizou-se diluição de vinhaça bruta na proporção 1/10, em seguida, efetuou-se a filtração com o intuito de diminuir o teor de matéria orgânica para reuso do efluente tratado. O sistema utilizado possui a mesma composição da figura esquemática 9 com a inserção da lâmpada UV germicida de 8 watts acoplada no reator membranar.

3.3 Pré tratamento da vinhaça

Amostras de vinhaça in natura foram submetidas a um tratamento prévio, visando posterior purificação por fotodegradação. O pré-tratamento foi realizado com o intuito de verificar a melhor dosagem de carvão ativado e policloreto de alumínio.

Para o carvão ativado adicionou-se 10, 20, 30 e 40 g L⁻¹. Testou-se também quantidades variadas de policloreto de alumínio para verificar a melhor sedimentação dos materiais indesejáveis, as quantidades utilizadas foram: 10, 20, 25, 50, 110 e 120 mg L⁻¹.

Após determinar as quantidades ideais a serem utilizadas no processo adicionou-se 40 g L⁻¹ de carvão ativado, sendo o sistema mantido sob agitação constante durante três horas para que houvesse maior contato com a amostra e temperatura de aproximadamente 80 °C, pois, a temperaturas elevadas o coagulante apresenta melhor desempenho. Posteriormente, adicionou-se 110 mg L⁻¹ de policloreto de alumínio. A amostra permaneceu sob agitação por mais uma hora e em seguida manteve-se em repouso para que houvesse a sedimentação e decantação.

3.4 Filtração de vinhaça previamente tratada em reator membranas fotocatalítico

Amostras de vinhaça previamente tratada foram permeadas em membrana cerâmica de sílica macroporosa e posteriormente em reator membranas fotocatalítico. O sistema utilizado está ilustrado na figura 10.

Figura 10. Reator membranas fotocatalítico



3.5 Caracterização

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do visível e do ultravioleta (UV/VIS)

A espectroscopia de absorção na região do visível e do ultravioleta (UV/VIS) foi utilizada para medidas indicativas de cor e transparência do efluente durante fases do tratamento. Para análise de cor efetuou-se a varredura do espectro UV/VIS, a fim de detectar o comprimento de onda em que o efluente apresentou maior absorção de radiação, que foi encontrado a 346 nm. Para análise de transmitância realizou-se leituras das amostras para visualizar o comportamento de turbidez das amostras. Tais análises foram realizadas no laboratório de química da Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal.

3.5.2 Análise de Demanda Química de Oxigênio

A DQO consiste em determinar a quantidade de oxigênio necessária para degradar a matéria orgânica presente na amostra. O método utiliza o dicromato de potássio como forte oxidante químico e ácido sulfúrico em presença de sulfato de prata como catalisador para oxidar o carbono orgânico a CO_2 e H_2O . A oxidação resulta na redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} permitindo a medição de dicromato consumido no rompimento da matéria orgânica.

Para realizar a análise utilizou-se 1,5 mL de solução digestora de DQO, 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata e 2,5 mL de cada amostra, para o branco utilizou-se 2,5 mL de água deionizada. As amostras permaneceram sob aquecimento durante 2 horas, após resfriamento houve leitura em espectrofotômetro a 620 nm. A análise foi realizada no laboratório industrial da Usina São Martinho.

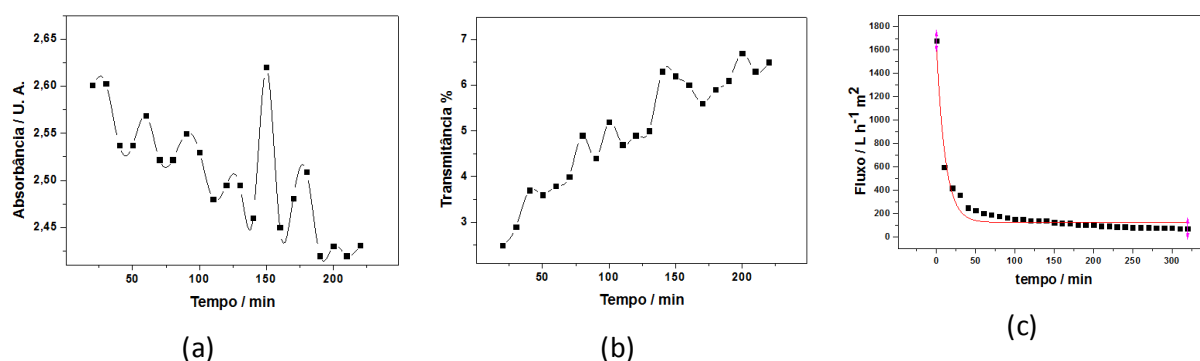
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Filtração de vinhaça em membrana cerâmica

A fim de realizar o processo fotocatalítico, vinhaça bruta foi submetida à filtração tangencial em membrana compósita de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Ao efetuar a permeação da vinhaça através da membrana foram obtidos resultados de fluxo, transmitância e absorbância de vinhaça em relação ao tempo.

Para se obter a curva de absorção UV-VIS foram retiradas alíquotas em intervalo de tempo determinado. Os gráficos de absorbância, transmitância e fluxo são apresentados na figura 11, através destes foi possível identificar que os resultados não foram satisfatórios, pois, não houve melhora significativa na curva de absorbância, o aumento de transmitância que indica retenção de material coloidal no sistema, ocorreu a uma velocidade e eficiência não satisfatórias e o fluxo decresceu.

Figura 11. Obtenção de parâmetros físico-químicos para filtração tangencial de vinhaça bruta



Apresenta-se na tabela 2 os valores dos parâmetros físico-químicos para o fluxo de vinhaça bruta, sendo que J_∞ representa o valor estacionário de fluxo, A_1 o fator pré-exponencial e $t_{1/2}$ tempo de meia vida do processo.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos estacionários para filtração tangencial de vinhaça bruta em membrana cerâmica

J_∞	$126,4449 \pm 10,555$
A_1	$1515,3534 \pm 56,0393$
$t_{1/2}$	$11,1094 \pm 0,89265$

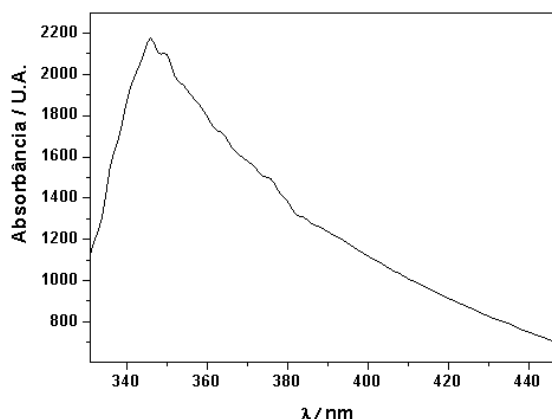
Os resultados direcionaram o trabalho para duas propostas: a) degradação fotocatalítica de uma solução obtida a partir da diluição da vinhaça na proporção 1/10; b) uso de carvão ativado e agente coagulante anteriormente a fotodegradação.

4.2 Filtração de vinhaça diluída 1/10 em reator membranar fotocatalítico

No intuito de não sobrecarregar o reator membranar fotocatalítico realizou-se a diluição da vinhaça para estimar a eficiência do processo.

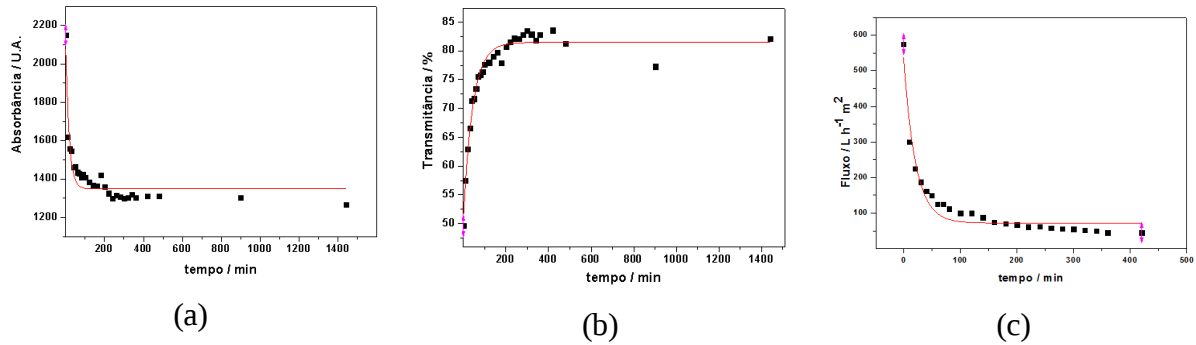
Para tanto foi necessário realizar varredura do espectro na região do ultravioleta, sabendo que a amostra não apresentava máximos de absorbância na região do visível. A figura 12 apresenta varredura do espectro, que indica o comprimento de onda de máxima absorção, ponto que proporciona a máxima absorvidade da amostra foi encontrado a 346 nm.

Figura 12. Varredura do espectro UV para determinação do comprimento de onda de máxima absorção da amostra de vinhaça diluída



A figura 13 fornece resultados de fluxo, transmitância a 620 nm e absorbância a 346 nm em função do tempo, respectivamente, os quais demonstraram resultados positivos através da diminuição da absorbância que proporciona melhora na cor aparente, o aumento da transmitância indicando que houve retenção coloidal e estabilização do fluxo ao longo do tempo.

Figura 13. Obtenção de parâmetros físico-químicos para permeação de vinhaça diluída em reator membranar fotocatalítico.



A tabela 3 apresenta valores de parâmetros físico-químicos para absorbância, transmitância e fluxo, respectivamente, sendo A_1 o fator pré-exponencial e $t_{1/2}$ o tempo de meia vida.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos estacionários para vinhaça em reator membranar fotocatalítico

Parâmetros	Valores	A_1	$t_{1/2}$
A / U.A.	$1,29886 \pm 0,00833$	$0,28927 \pm 0,01532$	$86,17218 \pm 10,664$
T / %	$81,78802 \pm 0,38791$	$-23,11223 \pm 1,08869$	$49,86819 \pm 4,56871$
J_{∞} / $L \cdot h^{-1} \cdot m^2$	$72,17139 \pm 6,7036$	$465,84372 \pm 25,2926$	$20,9403 \pm 2,19561$

A tabela 4 apresenta valores de absorbância inicial e no tempo infinito, transmitância inicial e no tempo infinito e fluxo, respectivamente, a tabela possibilita a visualização da melhora significativa do efluente.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos para vinhaça diluída

A_0 / U.A.	A_{∞}	T_0 / %	T_{∞} / %	J_{∞} / $L \cdot h^{-1} \cdot m^2$
2149	1348	49,6	81,47	73,81

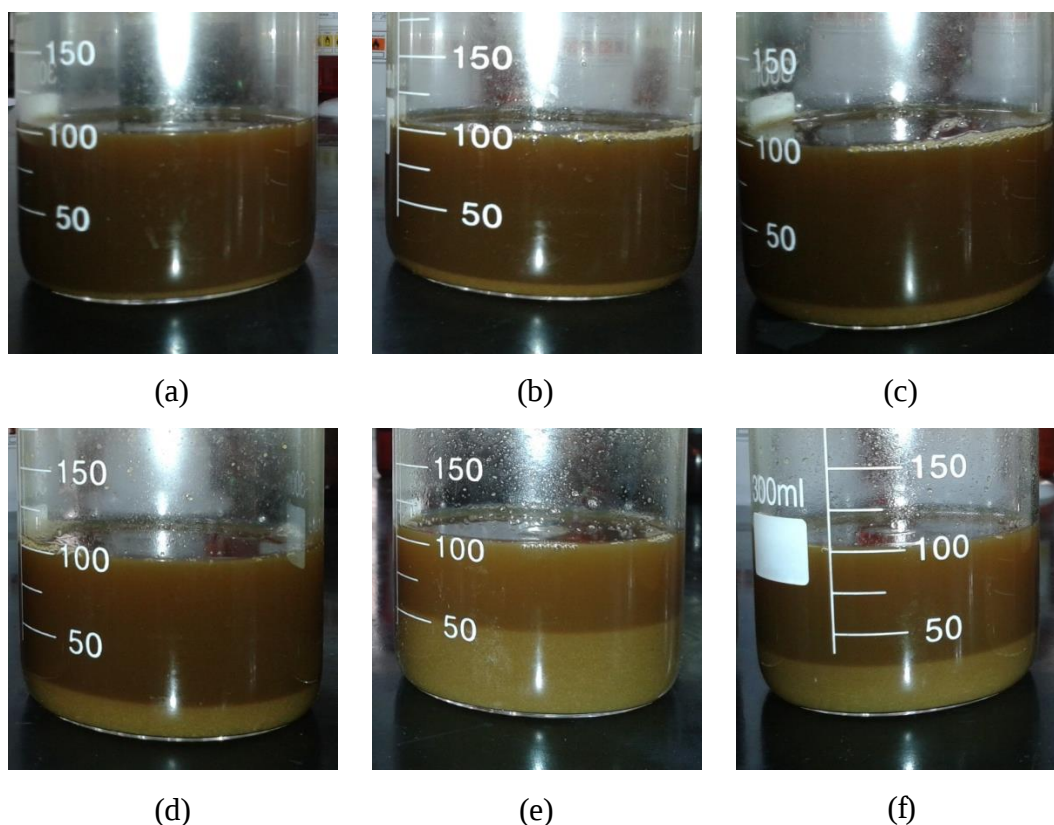
Os resultados obtidos indicaram que houve melhora em aspectos como absorbância, inicialmente a 2149 U.A. chegando a valores de 1348 U.A.. A transmitância se apresentava a 49,6% e após permeação em reator membranar fotocatalítico apresentou-se a 81,47%. Apesar do tratamento da vinhaça diluída ser inviável atualmente para a indústria, pois, para diluir a vinhaça que é gerada em grandes quantidades seria necessário uma quantidade muito elevada de água. Os resultados apresentaram-se como uma ótima alternativa para futuras pesquisas,

pois, a diluição pode ser feita inicialmente com água na proporção 1/10, após o primeiro tratamento haverá a saída de um líquido que poderá ser utilizado para diluir a vinhaça e assim sucessivamente. Verificando-se a inviabilidade industrial atualmente, optou-se por realizar testes com vinhaça previamente tratada, no intuito de obter um efluente que não cause sobrecarga no reator membranar fotocatalítico.

4.3 Tratamento de vinhaça com carvão / agente coagulante e degradação fotocatalítica

Para determinar a quantidade ideal de policloreto de alumínio, adicionou-se 10, 20, 25, 50, 110 e 120 mg L⁻¹, para que houvesse aglutinação das partículas coloidais juntamente com o carvão adsorvido. Concluiu-se que a melhor dosagem foi a 110 mg L⁻¹. A figura 14 apresenta as condições da vinhaça após adição de policloreto de alumínio.

Figura 14. Amostras de vinhaça submetida a testes de quantificação de policloreto de alumínio: a) 10 mg/L; b) 20 mg/L; c) 25 mg/L; d) 50 mg/L; e) 110 mg/L; f) 120 mg/L



Para avaliar a quantidade ideal de carvão ativado adicionou-se 10, 20, 30 e 40 g L⁻¹ de carvão ativado com o intuito de adsorver substâncias coloidais e em suspensão com natureza orgânica e que produzem cor nas amostras. Observou-se que o melhor resultado obtido foi

com adição de 40 g L^{-1} . Não foram adicionadas quantidades superiores, pois, o volume final do subproduto gerado nesse processo seria grande. A figura 15 apresenta a vinhaça durante o processo de agitação com carvão ativado.

Figura 15. Vinhaça sob agitação com carvão ativado



A figura 16 apresenta a vinhaça após passar por tratamento prévio com agente coagulante e carvão ativado.

Figura 16. Vinhaça após pré-tratamento com carvão ativado e agente coagulante



O pré-tratamento resultou em separação de dois produtos, uma parte mais densa constituída de carvão ativado juntamente com grande parte de partículas coloidais e o sobrenadante, nesta primeira fase houve redução do efluente em aproximadamente 30 %, sendo esta porcentagem classificada como sólidos sedimentados que podem ser utilizados em

compostagens. O efluente líquido (sobrenadante) passou por um polimento para maior retenção do material orgânico.

Para avaliar a eficiência do processo foi realizada análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a fim de estimar a quantidade de matéria orgânica na vinhaça bruta e em diferentes fases do processo para se obter parâmetros comparativos, visto que, a quantidade de carga orgânica presente no efluente o torna um poluidor agressivo para o meio ambiente. Os resultados obtidos estão dispostos na tabela 5.

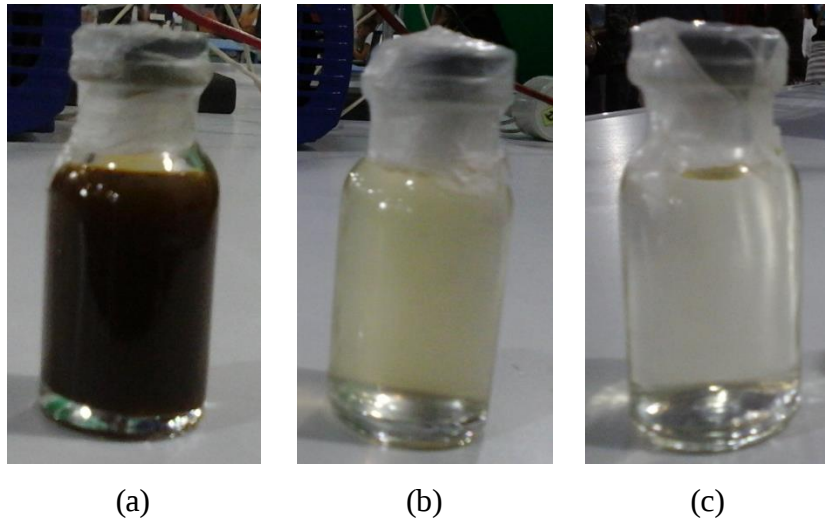
Tabela 5. Resultados de DQO para vinhaça em etapas diferentes

Amostra	Análise de DQO / ppm
Vinhaça bruta	31450
Após pré-tratamento	13050
Efluente tratado	9850

Os resultados apresentados na tabela 5 demonstram redução de aproximadamente 58% da carga orgânica da vinhaça submetida ao pré-tratamento com carvão ativado e policloreto de alumínio em comparação a vinhaça bruta. O tratamento em reator membranar fotocatalítico resultou em redução de aproximadamente 25% de matéria orgânica em relação ao resíduo pré-tratado e de aproximadamente 70% em relação ao resíduo bruto o que significa uma melhora expressiva na qualidade do filtrado, considerando a pequena área de exposição à radiação ultravioleta que se apresenta neste trabalho, de apenas 48 cm².

A figura 17 apresenta vinhaça in natura, vinhaça diluída, para melhor visualização das partículas coloidais e efluente tratado diluído, respectivamente.

Figura 17. a) vinhaça in natura; b) vinhaça diluída; (c) efluente tratado e diluído



Os resultados obtidos permitiram identificar a melhora da coloração da vinhaça e turbidez, as análises de DQO indicaram melhoras significativas em relação ao material orgânico. Evidenciando a eficiência do sistema proposto para o tratamento de um efluente altamente poluente e problemático para o setor sucroenergético.

5 CONCLUSÕES

O tratamento realizado utilizando o reator membrana fotocatalítico com vinhaça diluída foi eficiente mostrando-se ser capaz de diminuir bruscamente a coloração e turbidez da vinhaça, apesar de não ser viável industrialmente no momento, pode ser desenvolvido, melhor estudado e detalhado proporcionando pesquisas inovadoras. O tratamento utilizando vinhaça previamente tratada possibilitou diminuição drástica no teor de matéria orgânica apresentando ser um tratamento promissor, tais métodos necessitam técnicas mais aprofundadas para posterior comparação e avaliação de qual método seria mais viável.

Os resultados obtidos foram promissores demonstrando eficiência para remediação da vinhaça sendo necessária uma otimização do processo para aperfeiçoamento. Com novos estudos e aprimoramento, haverá perspectiva de reuso do efluente tratado em diversas áreas da indústria, gerando economia e solucionando problemas com descarte da vinhaça.

Para otimização do processo seria necessário realizar estudos na vinhaça in natura e após passar por tratamento determinando o teor de potássio entre outros elementos contidos na vinhaça que possam causar salinização do solo, para poder afirmar a possibilidade de reuso do efluente tratado em diversas áreas da indústria como para diluição do mosto e geração de vapor. Estudos futuros podem, também, avaliar a viabilidade econômica do sistema proposto, comparando o sistema utilizado com vinhaça diluída e vinhaça previamente tratada.

6 REFERÊNCIAS

ARMOA, M. H. **Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica.** 2002. 113p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/ TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranar fotocatalítico.** 2007. 153p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007

BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas.** 2002. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BHAVE, I.; RAMESH, R. *Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications*, New York, Chapman & Hall, 1991. p. 83-84, 129.

BILATO, J. H. **Clarificação por filtração tangencial em membrana cerâmica e uso de carvão ativado na produção de caldo de cana de elevada qualidade.** 2013. 82 p. Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia em Jaboticabal. Fatec, Jaboticabal, 2013.

CENDOFANTI, A.C. **Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma resina.** 2005. 109 p. Dissertação Mestrado-Universidade Federal do Paraná, departamento de engenharia de recursos hídricos, Curitiba, 2005.

CESARINI, D. C. P. **Efeito da fertirrigação com vinhaça nas propriedades químicas e microbiológicas do solo em um sistema de disposição de efluente industrial.** 1989. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). 2005 Norma Técnica – P4.231 – Vinhaça Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola. http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/tecnologia-ambiental/P4_231.pdf. Acesso em: 25/10/14.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 93 p. Dissertação mestrado – Universidade federal de Santa Catarina , departamento de engenharia química, Florianópolis, 2003.

DEZOTTI, M. Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos. Processos Oxidativos Avançados- Parte 1. PEQ/COPRE/UFRJ, 2003.

DI BERNADO, L.; DANTAS A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2ª Ed. V 1. São Carlos, RiMa, 2005

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, **Processos de Separação por Membranas**, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2006.

JUNIOR, M. A. S. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004. 79p. Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal do Espírito Santo – Centro de Ciências Exatas – Vitória, 2004

LIMA, G. J. A. **Uso de Polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto**. 2007, 154 p. Departamento de engenharia sanitária e do meio ambiente - Centro de Tecnologia e Ciência Faculdade de Engenharia. Rio de Janeiro, 2007

LORA E. E. S.; VENTURINI O. J. **Biocombustíveis**. V 2. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2012

LUDOVICE M. T. F. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático**. 1997. 143 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Civil, arquitetura e urbanismo. Campinas, 1997.

MACRI, R. V. **Gestão de Subprodutos**. Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, Jaboticabal, p 35- 36, 2012.

MORA, N. D. Apostila de materiais elétricos. Materiais semicondutores. Universidade do Oeste do Paraná. Campus de Foz do Iguaçu, p. 397-435, 2010.

NOGUEIRA, F. P.; JARDIM, W. A. **A fotocatalíse heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova , 21(1)p.69-71, 1998.

NUNES M. R. **Efeitos da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo**. Brasília. v. 16, n. 2, fev. 1981.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001. 233 p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de São Carlos– Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.

PINTO, C.P. **Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável**. 1999. 162p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de engenharia mecânica departamento de energia. Campinas, 1999.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo Ucides Cordatus**. 2009. 93 p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Paraíba- Centro de ciências exatas e da natureza, departamento de química –João Pessoa, 2009.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES M. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café**. 2009. Quim. Nova, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, Departamento de química, Universidade Federal de Lavras – Lavras – MG, 2009.

RAPHAEL E. G.; LUIZ, A. C.; SANTANA, V. S.; CAMARGO, N. G. 2009. **Degradação fotocatalítica de vinhaça: Avaliação de catalisadores**. 2009. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia M.G, 2009.

RIJIN C. J. M. **Nano and Micro Engineered Membrane Technology**. Amsterdam: Elsevier, v. 10, 2004. 398p.

RITTER, C. M. **Estudo da utilização de polímeros naturais *Abelmoschus esculentus*(L.) Moench (Malvaceae) e *Moringa oleifera* Lam (Moringaceae) no tratamento de água de abastecimento**. 2013. 53 p. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Engenharia Ambiental. Campo Mourão, 2013

ROCHA, O.R.S., SILVA, R.F., SOBRINHO, M.A.M., DUARTE, M.L.M., SILVA, V.L. **Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo**. 4^o PDPETRO, Campinas-SP, outubro, 2007.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 126 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de engenharia de Minas – Ouro Preto, 2006.

ROLIM, M. M. **Avaliação físico-mecânica do material solo-vinhaça concentrada e sua utilização para fins de fabricação de tijolos**. Associação Nacional de tecnologia de ambiente contruído, Anais, p118-123, 1996.

SANTOS, L. R. B. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel**. f. 26, 40, 44, 195, 196. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SANTOS, L. R. B.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. *Formation of SnO₂ supported porous membranes*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, p. 477 - 481, 1997.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre o carvão ativado**. 2008. 93 p., Dissertação Mestrado- Universidade Estadual do oeste do Paraná, departamento de engenharia química, Toledo, 2008.

SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRÖDER, H. F. **Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions.***Chemosphere*, 56, p.411-423, 2004.

SILVA, C.A. **Estudos aplicados ao uso da moringa oleifera como coagulante natural para melhoria da qualidade da água.** 2005. Dissertação (Mestrado). Instituto de química , Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais. 2005.

STEPNOWSKI, P.; ZALESKA, A. **Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids.***Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 170, p. 45-50, 2005.

UNICA. União da indústria de cana-de-açúcar. Disponível em: <[HTTP://www.unica.com.br](http://www.unica.com.br)>. Acesso em: 20/10/2014

VAMATHEVAN, V.; AMALA, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; MCEVOY, S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles.*Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, p. 233-245, 2002.

ZAMBRANA, C. O. **Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados.** 2013. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Engenharia química – São Paulo, 2013.