

## TRATAMENTO DE VINHAÇA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE ETANOL VIA PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA COM REAGENTE DE FENTON

Charles Henrique Rosário Júnior<sup>11</sup>

Felipe Caprini Fernandes<sup>2</sup>

Jessica Caetano Morais<sup>3</sup>

Leonardo Barbosa Junior<sup>4</sup>

Ludmila Correia de Oliveira<sup>5</sup>

Thiessa Dos Santos Ferreira<sup>6</sup>

Me. Mariana de Jesus Lima<sup>7</sup>

### RESUMO

A vinhaça é um subproduto formado nas indústrias sucroalcooleiras que tem como principais características a alta carga orgânica e a acidez elevada, podendo prejudicar o solo e os lençóis freáticos durante sua biodegradação. O presente trabalho propõe uma forma de tratamento utilizando os Processos Oxidativos Avançados (POA's) para atenuar esse resíduo e remover parcialmente a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a turbidez, além de corrigir o pH ácido. Utilizando o Reagente de Fenton com um método analítico quantitativo foi possível obter resultados satisfatórios, reduzindo a DBO em 96,62%, turbidez em 99,3% e tornando o pH neutro (na faixa entre 6 e 7). Sabe-se que foi possível reduzir a DQO em no mínimo 4,86%, entretanto, houve dificuldades para a determinação desse percentual, visto que o reagente escolhido para a oxidação favorecia a formação de sais no fim do processo, interferindo na leitura dos resultados. Uma das dificuldades de implantação desse tratamento é o custo, pois apesar de eficiente pode ser demasiadamente oneroso, necessitando assim de mais estudos a fim de melhorar a relação custo benefício. O trabalho abre precedentes para estudos futuros acerca da utilização do efluente tratado na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar, pois este é rico em nutrientes benéficos ao solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processos Oxidativos Avançados. Reagente de Fenton. Vinhaça.

### ABSTRACT

Vinasse is a by-product formed in the sugar and alcohol industries that has as main characteristics the high organic load and the high acidity, which can harm the soil and groundwater during its biodegradation. The present work proposes a

---

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus - MULTIVIX

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus - MULTIVIX

<sup>3</sup> Graduanda em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus – MULTIVIX e Técnica em Química pelo Educandário Carlos Drummond de Andrade

<sup>4</sup> Graduando em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus - MULTIVIX

<sup>5</sup> Graduanda em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus – MULTIVIX e Técnica em Química pela Escola Master

<sup>6</sup> Graduanda em Engenharia Química pela Faculdade Norte Capixaba de São Mateus - MULTIVIX e Técnica em Química pelo Educandário Carlos Drummond de Andrade

<sup>7</sup> Mestre em Energia e graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal do Espírito Santo- UFES<sup>1</sup>

form of treatment using the Advanced Oxidative Processes (POAs) to attenuate this residue and partially remove the Biological Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD) and turbidity, besides correcting acid pH . Using the Fenton Reagent with a quantitative analytical method it was possible to obtain satisfactory results, reducing the BOD by 96.62%, turbidity by 99.3% and making the pH neutral (in the range of 6 to 7). It is known that it was possible to reduce the COD by at least 4.86%, however, there were difficulties to determine this percentage, since the reagent chosen for the oxidation favored the formation of salts at the end of the process, interfering in the reading of the results . One of the difficulties of implementing this treatment is the cost, because, although efficient, it may be too costly, thus requiring further studies to improve cost-effectiveness. The work opens precedents for future studies on the use of the treated effluent in the fertirrigation of the sugarcane crop, because this is rich in nutrients beneficial to the soil.

**KEY WORDS:** Advanced Oxidative Processes. Fenton reagent. Vinhaça.

## 1. INTRODUÇÃO

A cana de açúcar é uma das principais culturas da economia brasileira, sendo o Brasil não só o maior produtor de cana do mundo como também primeiro na produção de açúcar e etanol (CASTRO, 2016).

O etanol teve seu consumo elevado após a chamada crise do petróleo, em que o governo vislumbrou como alternativa para controlar o problema do balanço comercial a criação do Programa Nacional do Álcool, ou Proálcool, que trouxe além da solução a possibilidade de obter um combustível renovável produzido a partir da fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar, que é de fácil plantio e alto rendimento devido às condições favoráveis do país (WOLLINGER, 2003).

A Revolução industrial, no século XVIII, marcou o início de grandes evoluções nos processos industriais existentes, tornando-as essenciais para atender a demanda da sociedade moderna, que desde então vem se expandindo. Tendo em vista as necessidades básicas da população o homem desenvolveu diversas técnicas para processar matérias primas, modificando a exploração dos recursos naturais rapidamente e essa evolução trouxe inúmeros problemas ambientais. Dois principais podem ser citados: o acúmulo de matérias primas e insumos e a ineficiência dos processos de conversão, que causam a contaminação e o aumento de resíduos gerados (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHETENBERG, 2014).

Não diferente dos demais processos tecnológicos, a produção do etanol gera resíduos e são estes o bagaço, a torta de filtro e a vinhaça. A torta de filtro não apresenta riscos ao meio ambiente, podendo ser descartada no solo, e o bagaço é utilizado para cogeração de energia da usina, porém, ainda há o que se pensar a respeito da vinhaça (CASTRO, 2016).

A vinhaça se trata de um líquido avermelhado com odor desagradável e extremamente rico em matéria orgânica, que se descartado *in natura* pode acarretar problemas ao solo (REZENDE, 1984). É o principal efluente formado após o processo de produção do álcool combustível, apresentando uma proporção de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol e possui uma demanda química de oxigênio 200 vezes superior à do esgoto doméstico (TRINDADE, 2015).

Ao se descartar a vinhaça *in natura* nos mananciais observa-se que há um aumento da proliferação de microrganismos, esgotando o oxigênio dissolvido na água e prejudicando a fauna e a flora local, enquanto nos solos, percebe-se uma alteração no pH e também nos macros nutrientes, podendo deixá-lo infértil para outras culturas. A problemática envolvendo poluentes tem aumentado a medida que cresce a responsabilidade das indústrias em controlar seus efluentes e na maioria dos casos são utilizados métodos biológicos. Porém, tal método possui restrições devido a sua eficiência quando empregado em determinadas classes de efluentes mais tóxicos. Nesses casos os tratamentos químicos tem se destacado como uma nova tecnologia mais eficiente (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHETENBERG, 2014).

O objetivo do presente trabalho é demonstrar que, após realizar o tratamento abrindo esse rejeito para que não ocorra a saturação do solo, a vinhaça pode ser usada como adubo na plantação de cana-de-açúcar, diminuindo os impactos ambientais e trazendo assim um retorno financeiro à empresa que não precisará mais gastar com adubo mineral (PENHABEL, 2015). Para tanto, uma das formas viáveis para abrandar a vinhaça é através do processo de oxidação via reagente de Fenton, o qual vem se mostrando como uma alternativa eficiente para solucionar este problema, visto que apresenta grande potencial para o tratamento de rejeitos dessa natureza (CASTRO e FARIA, 2001).

Esse método tem como base as propriedades demasiadamente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Ao fazer uso dessa solução em uma amostra de vinhaça as moléculas orgânicas serão oxidadas sem a necessidade de altas pressões e maquinários complexos. Essa reação em cadeia funcionaria para abrandar o resíduo, diminuindo seus níveis de toxicidade (CASTRO e FARIA, 2001).

Após o tratamento os aspectos prejudiciais ao meio ambiente, tais como pH, turbidez e altos níveis de demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio foram reduzidos e alcançaram níveis aceitáveis para sua utilização na fertirrigação, não ferindo o que está disposto na norma técnica P4.231 da CETESB, que estabelece os critérios necessários para a disposição de vinhaça no solo. Sendo assim, é importante manter esse tipo de discussão para que se possa alinhar o crescimento econômico do país com a preservação do meio ambiente e dos recursos naturais, realizando um desenvolvimento sustentável.

## **2. METODOLOGIA**

A pesquisa foi aplicada, com o intuito de observar os problemas gerados pela vinhaça e explanar alternativas para minimizá-los. O problema foi abordado com uma pesquisa quantitativa, traduzindo as informações em números. Possui natureza exploratória, pois há uma necessidade de maleabilidade e ampliar a visão acerca do tema, com caráter descritivo, utilizando como recurso para procedimentos técnicos, a revisão bibliográfica, sendo esta feita a partir de consultas a artigos científicos, teses e dissertações pertinentes ao tema além da observação de dados experimentais. Quanto ao método de abordagem, foi adotado o fenomenológico e o método de procedimento comparativo, relacionando técnicas existentes com a necessidade atual de minimizar os danos ambientais causados. A instrumentação para coleta de dados utilizou-se de observação feita no laboratório. As amostras foram obtidas em uma Destilaria de Álcool localizada nas proximidades do município de São Mateus - ES e foram tratadas de forma não probabilística. Os dados obtidos serão tratados ao longo do trabalho por meio de tabelas a fim de facilitar a interpretação dos resultados.

A fim de se determinar a melhor quantidade de reagentes necessária para a oxidação foram feitos testes com 50mL da amostra de vinhaça. Foi utilizado o peróxido de hidrogênio em uma quantidade corresponde a 15% do volume da amostra a ser tratada e fixou-se a faixa típica de relação  $H_2O_2/Fe^{2+}$  em 5 partes de  $H_2O_2$  para uma parte de  $Fe^{2+}$  em massa, pois segundo TRINDADE (2015) essa seria a melhor proporção dos reagentes. O volume ficou determinado conforme a equação:

$$\frac{50}{100} \times 15 = 7,5 \text{ mL de } H_2O_2$$

(Equação 1)

A partir desse volume determinou-se a quantidade de massa presente no peróxido de oxigênio, com base no valor da densidade do  $H_2O_2$ :

$$D = \frac{m}{V} \quad 1,125 = \frac{m}{7,5} \quad m = 8,4375 \text{ g de } H_2O_2$$

(Equação 2)

A seguir retirou-se um quinto dessa massa para saber a quantidade de ferro elementar necessária:

$$\frac{1}{5} \times 8,4375 = 1,6875 \text{ g de ferro elementar}$$

(Equação 3)

Com esse valor, foi preciso determinar a quantidade de cloreto férrico hexahidratado a ser pesado, calculando a partir da massa molar total e da massa molar do ferro presente:

$$\frac{270 \text{ g de } FeCl_3 \cdot 6H_2O}{55,85 \text{ g de } Fe} \times 1,6875 \text{ g} = 8,167 \text{ g de } FeCl_3 \cdot 6H_2O$$

(Equação 4)

Ao obter as quantidades o experimento foi realizado no laboratório cedido pela empresa Suzano Papel e Celulose. Em uma proveta foram medidas 50 mL da amostra de vinhaça, transferidas para um bécker de 1 litro e a temperatura foi aferida, mantendo-a entre 20°C e 30°C. Em outro bécker foram medidas 8,168 g de cloreto de ferro III e dispostas ao bécker contendo a amostra, para fazer a

homogeneização com auxílio do agitador magnético. Após estar completamente dissolvido mediu-se 7,5 mL de peróxido de hidrogênio em uma pipeta graduada e o adicionou a solução lentamente, mantendo sob agitação. Transcorrido o tempo foi feita a neutralização para interromper a oxidação, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) em um conta gotas até obter o pH 7. O teste foi feito em triplicada, sendo que a primeira amostra foi neutralizada após 30 minutos de reação, a segunda após 60 minutos e a terceira após 90 minutos. Todas foram filtradas para remoção do precipitado que foi formado.

As amostras, *in natura* e tratadas, tiveram seus parâmetros observados, sendo eles: pH, aferido com um pHmetro da marca digimed; turbidez, com auxílio de um turbidímetro da marca HACK, modelo 2100Q; Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO). Para determinação da DQO foi utilizado o método colorimétrico, descrito por MEDEIROS *et. al.* (2006).

Os tubos foram lavados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para eliminar as contaminações, adicionou-se 2,5mL das amostras de vinhaça, previamente diluídas, foram acrescentados 1,5mL da solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico. Os tubos foram colocados no digestor a 150°C por 30 minutos e após o tempo foram retirados, deixados para esfriar e sedimentar. Uma amostra em branco (contendo apenas água destilada e os reagentes) foi utilizada para zerar o espectrofotômetro e após isso foi feita a leitura da absorbância das demais. Os resultados obtidos são expressos em mg/L de DQO e a partir da absorbância é feito o cálculo para obter os valores, obedecendo a equação:

$$DQO \text{ (mg/L)} = (\text{Absorbância} + 0,0041) \times 3.482,09$$

(Equação 5)

Para análise de DBO foi utilizado o método DBO<sub>5</sub> descrito por MEDEIROS *et. al.* (2006) em que foram separados frascos com rolhas esmerilhadas, possuindo capacidade entre 250mL a 300mL. O teste foi feito em duplicata adicionando nesses frascos 1mL e 1,5 mL, respectivamente, das amostras previamente diluídas. Para a execução da análise foi necessário preparar as amostras de

controle, sendo elas: branco, semente, padrão 1 e padrão 2. Foram separados quatro frascos e identificados para receberem esse controle.

Nos frascos identificados como Padrão 1 e Padrão 2 foram adicionados, respectivamente, 5 mL e 6 mL do reagente padrão. No frasco identificado para o branco foi adicionado somente água desmineralizada. Em todos os frascos, com exceção apenas do branco, foram adicionadas 3 mL de semente e o volume foi completado com uma solução de água de diluição formada pelos reagentes: fosfato, cloreto de cálcio, sulfato de magnésio e cloreto férrico. Em todo o processo foram tomados os devidos cuidados para evitar a formação de bolhas que pudessem causar interferências nos resultados. Foi feita a leitura do oxigênio dissolvido (OD) em todas as amostras, com auxílio do eletrodo LDO 101-01 e do leitor HQ 40 D, ambos da marca HACH. As amostras foram levadas para uma incubadora de DBO termostaticamente controlada a uma média de 20°C onde permaneceram por 6 dias, transcorrido o tempo, foram retiradas e a leitura do oxigênio dissolvido foi repetida. Com os dados obtidos foi possível calcular a DBO, a partir da equação:

$$DBO = [OD_{inicial} - OD_{final}] - Consumo_{semente} - Consumo_{branco} \times \frac{V_{frasco}}{V_{amostra}}$$

(Equação 6)

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ATRÁVES DA CANA DE AÇÚCAR

O álcool pode ser obtido a partir de diversas matérias primas e no Brasil utiliza-se a cana-de-açúcar. O desenvolvimento agrônomo e industrial desta cultura no país remota ao tempo da colonização e com o passar dos anos, o setor sucroalcooleiro se expandiu e ampliou a tecnologia, colocando o país em destaque pela dimensão e modernidade no processo de produção de um combustível limpo (GOES, MARRA e SILVA, 2008).

Atualmente, o Brasil não só é o maior produtor de cana-de-açúcar como também ocupa o primeiro lugar na produção de etanol e açúcar, atraindo o mercado externo com a utilização do biocombustível como fonte energética. Contudo, a

produção gera resíduos que podem agredir o meio ambiente e os impactos ambientais são vistos desde o plantio da cana de açúcar até a obtenção do produto final comercializado, o etanol. Dentre os principais problemas pode-se citar a poluição do ar, causada pela queima das plantações para que seja feita a colheita, erosão do solo e contaminação de lençóis freáticos com os efluentes gerados no processo (CASTRO e LIMA, 2016). Para entender a dimensão desses resíduos e sua origem, deve-se atentar ao processo de fabricação do etanol. Inicialmente, a cana recebida pela usina é picada e levada à moenda, a fim de se extrair o caldo. Este então, é mandado para os processos seguintes e o bagaço é enviado as caldeiras que o queimam e utilizam o vapor para geração de energia para a usina.

Segundo COELHO et al (1997) diversos segmentos industriais podem apresentar um potencial para a cogeração, mas a usina sucroalcooleira possui um papel altamente expressivo. Entretanto, o Brasil ainda carece de cuidados para a implementação dessa cogeração em larga escala. Alguns fatores próprios das caldeiras, como eficiência e pressão, tornam possível que o bagaço gere energia suficiente para alimentar toda a indústria e ainda obter energia excedente. Esta energia pode ser enviada a rede de abastecimento de outras regiões, possibilitando um retorno financeiro significativo (DIAS, 2008).

Dando continuidade ao processo o caldo é aquecido, a fim de se aumentar a eficiência da fase de decantação, e é enviado ao decantador, aonde é realizada a adição de polímeros para que ocorra a coagulação, ou seja, as partículas de impurezas se unem e tendem a se depositar no inferior do tanque. Durante a decantação a água é adicionada à sujeira do fundo e essa mistura é prensada, para retirar o máximo possível de sacarose. O bolo prensado é chamado de torta de filtro, tratando-se de mais um resíduo, que é enviado aos campos e usado como adubo, pois não apresenta potencial dano para o ambiente (DIAS, 2008).

O caldo é novamente aquecido, possibilitando a retirada da água e assim elevando sua concentração. A seguir, é enviado para a fermentação, onde o fermento é adicionado e todo o processo de transformação se inicia. As leveduras *Saccharomyces Ceviseae* realizam a conversão da sacarose em etanol

e nesse processo liberam gás carbônico. São várias reações envolvidas, podendo ser resumidas na seguinte sequência: (DIAS, 2008).

A princípio a sacarose contida no caldo é invertida a frutose e glicose: (DIAS, 2008).



Então, a frutose obtida é invertida a glicose e etanol, a partir da conversão das hexoses, descrita na reação 2: (DIAS, 2008).



Para realizar a fermentação contínua normalmente são utilizados de três a cinco reatores CSTR's em série, com reciclo de células. Durante esse processo deve se atentar para a temperatura, que devem estar entre 28°C e 32 °C para melhor rendimento do fermento. Para que a temperatura seja mantida, os reatores possuem um sistema de resfriamento que podem ser trocadores de calor a placas ou serpentinas. Quando o grau brix (que determina a porcentagem de sólidos solúveis) for mais próximo de zero a dorna é liberada, onde se separa o vinho (caldo fermentado) do leite (fermento). Depois de separado o leite é enviado para o descanso, onde é enriquecido com vários nutrientes de acordo com a necessidade, sendo os mais comuns: nitrogênio, fósforo, magnésio, zinco. O fermento retorna as dornas, iniciando um novo ciclo de fermentação (DIAS, 2008).

O caldo fermentado, chamado de vinho, segue para as colunas de destilação. Esta operação consiste em separar as substâncias com diferentes pontos de ebulição presentes no vinho, submetendo-os a temperaturas altas. O resultado dessa etapa é o álcool hidratado, produto final da empresa e a vinhaça (RIBEIRO, BLUMER e HORRI, 1999). A vinhaça consiste em uma parte do caldo que não foi transformada em álcool, que contém grandes quantidades de nutrientes e se tratada corretamente pode ser utilizada na fertirrigação das plantações, aumentando assim a produtividade do solo e trazendo um retorno financeiro a empresa, que não precisará mais gastar com adubo mineral. Sendo

assim, o tratamento é viável tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (RIBEIRO, BLUMER e HORRI, 1999).

### 3.2 CARACTERÍSTICAS DA VINHAÇA E ALTERAÇÕES NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SOLO

Segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB (2005) a vinhaça caracteriza-se como um líquido derivado da destilação do vinho, resultante da fermentação do caldo da cana-de-açúcar. A depender da região, pode ser conhecida também como vinhoto, calda de destilaria, caxixe, restilo, entre outros. Possui cor avermelhada, alta viscosidade, odor doce desagradável, alta turbidez e baixo pH. Apresenta duas características altamente preocupantes no tocante a sua composição química: possui elevada quantidade de matéria orgânica e carga inorgânica ácida e corrosiva (REZENDE, 1984).

Sua composição pode variar devido a diversos fatores, tais quais: a origem, sendo que a proveniente do caldo da cana é sempre menos concentrada que a originada de mosto de melaço ou mosto misto, a usina em que foi obtida, a variedade da cana utilizada, a época da safra, o índice de maturação da cana, o solo utilizado no plantio e o próprio sistema de preparo do mosto como método de fermentação, a levedura e os aparelhos de destilação utilizados (FRANCISCO, 2008). A tabela 1 mostra dados da composição da vinhaça:

Tabela 1: Composição da vinhaça de melaço e de cana-de-açúcar

Elementos	Vinhaça de melaço (%)	Vinhaça de cana-de-açúcar (%)
Sólidos totais	6,472	6,696
Matéria orgânica	4,629	5,141
Materiais minerais	1,955	1,507
Potássio	0,485	0,168
Fósforo	0,011	0,007
Nitrogênio	0,045	0,0015
Cálcio	0,076	0,044
Magnésio	0,025	0,013
pH	4,78	4,57

Fonte: Adaptado de PENHABEL (2010)

Com base nesses dados, pode-se destacar a quantidade expressiva de potássio presente na vinhaça, mostrando seu potencial no uso como fertilizante e também o seu pH ácido, que requer maiores cuidados. Em meados das décadas de 40 e 50 não existia uma quantidade de vinhaça expressiva, entretanto, já despertava preocupação dos órgãos ambientais e demandava estudos científicos (CORAZZA, 2001). Com a criação do Proálcool em 1975 o consumo de etanol no Brasil cresceu, a produção foi expandida e conseqüentemente houve aumento da vinhaça. Preocupados com as conseqüências ambientais, em 1978 o extinto Ministério do Interior criou a portaria nº 323, proibindo a disposição da vinhaça nos mananciais (CARVALHO, 2010).

Sendo assim era preciso descartar a vinhaça em outro local e a primeira alternativa, em meados dos anos 80, foi o solo em áreas denominadas “áreas de sacrifício”. Como o próprio nome já diz, após contato feito de forma descontrolada e sem nenhum tipo de cuidado essas regiões se tornavam improdutivas, fazendo com que o solo se tornasse o ecossistema mais afetado pela disposição de vinhaça sem tratamento prévio (PENHABEL, 2010).

Apesar dessa alternativa se mostrar atrativa, devido a facilidade de manejo e ao potencial de fertilização, do ponto de vista ambiental ainda é tratado com certa delicadeza. Antes de ser feita a irrigação é necessário estudar o tipo de solo e tratar adequadamente a vinhaça. Isso se deve ao fato desta conter: altos poluentes orgânicos, estando presente também sólidos orgânicos com alta demanda química de oxigênio (DQO); poluentes físicos, pois no processo ela é obtida em temperaturas muito altas; poluentes químicos, pois apresenta um baixo pH que a torna corrosiva (AUDIBERT, 2015)

No solo, a vinhaça pode causar sérios danos, como por exemplo: acúmulo de amido no caldo (FRANCISCO, 2008). Segundo PARAZZI, PAPIN e BELLUCO (2017), o acúmulo de amido no caldo não é prejudicial ao rendimento da produção, tendo inclusive a eficiência elevada devido à disponibilização de açúcares fermentescíveis e a redução da quantidade de compostos não assimiláveis às leveduras, quando este é hidrolisado a açúcares simples. Porém, no tratamento de caldo, esse amido é de difícil remoção, permanecendo em sua maioria no produto final, tornando-se um contaminante e diminuindo assim a

qualidade, o que não seria bem visto a fim de comercialização. Entretanto, se usada de maneira adequada, a vinhaça pode se tornar uma aliada da produção, fazendo o papel de adubo e aumentando assim a disponibilidade de nutrientes, como consequência ocorre a melhora na estrutura do solo, que passa a reter mais água e os riscos de erosão são reduzidos (FRANCISCO, 2008).

### 3.3 OXIDAÇÃO AVANÇADA UTILIZANDO REAGENTE DE FENTON

Atualmente a preocupação com tecnologias limpas e eficientes no tratamento de resíduos tem aumentado significativamente devido ao fato de que a disposição inadequada destes resíduos tem causado problemas imensuráveis ao meio ambiente e a cada dia imposições legais se tornam mais severas.

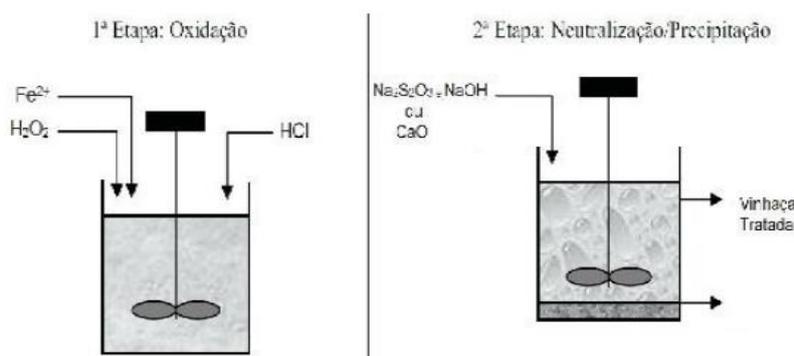
Cada vez mais vem crescendo estudos na área de oxidação avançada, pois trata-se de um método eficaz e limpo, visto que não há a formação de subprodutos sólidos e, diferente de outros tratamentos, não ocorre apenas a mudança de fase do material poluente (DANTAS, 2005).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são técnicas de degradação onde acontece a formação de espécies extremamente reativas que podem degradar (parcial ou totalmente) a matéria orgânica e são largamente utilizados no tratamento de águas contaminadas, esgotos domésticos, efluentes industriais e lixiviados provenientes de aterros sanitários (ADÁRIO, 2014). A remoção das espécies contaminantes se dá através de processos químicos que geram mudanças na estrutura dos poluentes e envolvem a formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\cdot$ ). Esses radicais possuem potencial de redução elevados e agem de forma não seletiva, o que possibilita a degradação de diversos contaminantes tóxicos com um tempo curto independente da presença de outros compostos (ADÁRIO, 2014). São comumente utilizados nos POAs ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de oxigênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou oxigênio ( $\text{O}_2$ ) como agentes oxidantes, já que estes apresentam constantes de reação elevadas. Dividem-se em dois grupos: envolvendo reação homogênea (utilizando  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  e, ou luz ultravioleta) e heterogêneas (utilizando óxidos ou metais fotoativos) (DANTAS, 2005).

Em 1976, o químico britânico Henry John Horstman Fenton foi o primeiro a observar as propriedades altamente oxidantes de uma solução de peróxido de

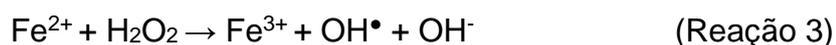
hidrogênio e íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Ao utilizar esse reagente, observou-se que as moléculas orgânicas seriam facilmente oxidadas sem a necessidade de equipamentos complexos e altas pressões e temperaturas. A reação em cadeia dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) passou então a ser chamada de reação de Fenton, que tem se destacado por sua eficiência para remoção de poluentes em efluentes com alto nível de toxicidade (CASTRO e FARIA, 2001). O processo ocorre basicamente em duas etapas, sendo elas a oxidação e a precipitação/neutralização, como ilustradas na figura 1.

Figura 1: Etapas envolvidas do processo de oxidação Fenton



Fonte: TRINDADE et. al., 2015

Este método deve acontecer com alto controle de pH, mantendo baixo (entre 3 e 5) sendo que valores altos estimulam a formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , gerando uma quantidade de precipitado que não é interessante pois diminui a disponibilidade de catalisador para a produção de radicais hidroxila. Nesse método o peróxido de hidrogênio é decomposto pelos íons ferrosos formando radicais hidroxila que serão os responsáveis pela degradação da matéria orgânica, como demonstrado na reação 3: (ADÁRIO, 2014).



Pode-se destacar como vantagens em comparação a outros POA's a facilidade do processo, com cinética rápida sem necessidade de um pós tratamento e o baixo custo, pois utilizando os sais de ferro na decomposição do peróxido de hidrogênio tem-se uma solução sulfato ferroso, um catalisador relativamente

barato. Além disso, geralmente ocupa um espaço muito menor se comparados com as tradicionais estações de tratamento biológico (RAGASSON, 2013).

O reagente de Fenton pode apresentar diversas funções de tratamento, a depender da relação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, sendo que quanto maior a quantidade de ferro o efeito passa a ser de coagulação química e quando ocorre o inverso o efeito obtido é de oxidação química. A faixa de dosagem pode variar de acordo com o efluente utilizado mas a faixa típica de relação ocorre em cinco partes de  $H_2O_2$  para uma de  $Fe^{2+}$  (TRINDADE et. al., 2015).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação do reagente de Fenton com a amostra provocou grande formação de espuma e foi exotérmica, devido as propriedades do peróxido de hidrogênio que, em sua decomposição, libera oxigênio molecular e calor (MATTOS et. al., 2002). Desta forma, foi preciso utilizar um recipiente muito maior que o volume a ser tratado, para evitar que houvesse grande expansão a ponto de causar acidentes. Foram realizados testes de pH, turbidez, DBO e DQO em todas as amostras, os resultados são expressos na tabela 2 e serão explanados em diferentes tópicos para melhor entendimento.

Tabela 2: Resultados das análises físico-químicas realizadas das amostras de vinhaça antes e depois do tratamento.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Turbidez</b>	<b>DQO</b>	<b>DBO</b>
<b>1 (In natura)</b>	5,2	3450	30.450	14.833
<b>2 (30 min)</b>	6,83	25,7	15.492	647,4
<b>3 (60 min)</b>	6,69	24,3	28.969	501,3
<b>4 (90 min)</b>	6,74	27,2	18.448	316,6

Fonte: o Autor

##### 4.1 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

Para um melhor rendimento da reação de oxidação via reagente de Fenton é necessário o controle do pH em meio ácido, sendo um procedimento comum corrigi-lo no início (TRINDADE, 2015), entretanto, ao adicionar o cloreto de ferro

III já ocorria uma queda brusca de pH, pois esse se trata de um ácido de Lewis razoavelmente forte, tornando a condição excelente para o processo sem a necessidade de tal correção. Ao fim desta etapa foi preciso neutralizar as amostras para que houvesse a formação do precipitado e nesse ponto o cloreto se mostrou desvantajoso pois o pH caiu para a faixa entre 1 e 2, sendo necessária uma grande quantidade de NaOH para ocorrer a neutralização, o que pode tornar o processo mais caro. Após filtradas o valor foi aferido novamente e todas as amostras apresentaram um pH neutro (entre 6 e 7) estabilizado, atingindo assim os resultados esperados.

#### 4.2 TURBIDEZ

Pode-se definir a turbidez como uma medida do grau de interferência à passagem de luz através do líquido, sendo expressa por meio de unidades de turbidez (NTU) e é provocada por partículas em suspensão (FUNASA, 2008). A amostra *in natura* apresentava valores tão altos para turbidez que foi necessária a diluição de 10 vezes para a leitura no turbidímetro. Houve grande redução desse parâmetro após tratamento, sendo que na amostra 2 obteve-se uma redução de 99,26%, na amostra 3: 99,3% e na amostra 4: 99,21%. Percebe-se então que o tempo de reação não provocou grandes mudanças na remoção de turbidez, tornando o processo eficiente a partir de 30 minutos e não havendo necessidade de prorrogação por demasiado tempo.

#### 4.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) E DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO)

A DQO é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica passível de ser oxidada por meios químicos existentes em uma amostra no estado líquido enquanto a DBO corresponde a quantidade de oxigênio que é consumido na degradação da matéria orgânica por processos biológicos, sendo ambos expressos em mg/L (LINS, 2010). A diferença entre os métodos está no tipo de matéria orgânica estabilizada, sendo que na DBO se trata de modo exclusivo da matéria orgânica mineralizada por atividade dos microrganismos a DQO engloba

a estabilização da matéria orgânica ocorrida por processos químicos. Há uma correlação entre esses valores que indica a parcela de matéria orgânica que pode ser estabilizada por via biológica e o valor da DQO é sempre superior a DBO (FUNASA, 2008).

Para ambos os testes as amostras foram diluídas, em uma proporção de 5:100. Isso ocorreu pois a carga era muito elevada mesmo após tratada, ocorrendo uma reação instantânea com formação de precipitado e coloração não desejada quando os reagentes necessários para realizar o procedimento de DQO eram adicionados à amostra. Houve também a formação de um sal, devido ao uso do cloreto de ferro III, o que tornou a leitura da absorbância da amostra 3 (tempo de 60 minutos) não confiável. Outras diluições foram feitas, porém não apresentaram resultado satisfatório para a leitura no espectrofotômetro então se fez necessário prosseguir com esse fator de diluição. Pode-se concluir a partir disso que um maior tempo de reação proporcionou maior formação de sal, o que não interfere diretamente na qualidade do efluente tratado porém pode impactar no controle de qualidade do processo, dificultando a medição da DQO. Observou-se uma remoção de DQO de 49,12 % na amostra 2; 4,86% na amostra 3 e 39,41% de na amostra 4.

Sabendo os resultados da DQO foi possível prosseguir com a análise de DBO, visto que os dois possuem relação. No método de DQO são encubadas dois volumes da amostra (1mL e 1,5mL) sendo o segundo valor uma medida de segurança, caso a leitura com 1mL não fosse possível. Ao avaliar as amostras de controle (branco, padrão 1, padrão 2 e semente) foi possível perceber que as análises foram bem sucedidas pois se encontravam em conformidade com o recomendado no manual de procedimentos técnicos do laboratório em que foi realizado o experimento, sendo assim, foi considerada a leitura com o volume de 1mL das amostras tratadas. Todos os parâmetros descritos na tabela 3 foram utilizadas para o emprego na equação 6, que possibilita calcular o valor da DBO.

Tabela 3: Parâmetros avaliados no teste de DBO das amostras tratadas

<b>Amostra</b>	<b>Volume Frasco</b>	<b>Volume amostra</b>	<b>Oxigênio dissolvido</b>		<b>Fator de Incubação</b>	<b>DBO<sub>5</sub> corrigida</b>
			<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b>Consumo</b>	

	MI	mL	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L
Branco	300,0	300,0	8,02	7,65	0,37	-	-
2 (30 min)	301,8	1,0	8,04	5,31	2,7	0,909	647,4
3 (60 min)	303,0	1,0	8,09	5,9	2,2	0,909	501,3
4 (90 min)	297,7	1,0	8,15	5,94	2,2	0,909	316,6
Padrão 1	297,7	5,0	8,14	4,49	3,7	0,909	177,5
Padrão 2	291,5	6,0	8,14	3,67	4,5	0,909	181,1
Semente	300,0	3,0	8,04	7,37	0,7	CS	0,7

Fonte: o Autor

O oxigênio dissolvido (OD) é um dos mais significativos parâmetros para expressar a qualidade de um efluente, sendo fundamental para a respiração dos microrganismos aeróbicos que degradam a matéria orgânica e em níveis muito baixos pode até tornar a vida no corpo hídrico inviável. Os valores mínimos para manter essa condição variam entre 2mg/L e 5mg/L, sendo assim, todas as amostras apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para a amostra 4 que apresentou melhores níveis. Sua medição se fez necessária para a quantificação da DBO e estes se relacionam pois se a DBO for elevada será preciso altas taxas de OD para oxidá-la (FUNASA, 2008). O método de DBO<sub>5</sub> exige um período de incubação de 5 dias, porém, devido a agenda disponível do laboratório onde as análises ocorreram, as amostras foram mantidas por 6 dias. Dada essa condição, é necessário aplicar o fator de correção referente a esse período para obter um resultado fidedigno, sendo este considerado no cálculo da DBO final. Houve uma redução de DBO significativa em todas as amostras, sendo que na amostra 2 reduziu 95,63%, 96,62% na amostra 3 e 97,86% na amostra 4.

Há diversos estudos na área em busca de desenvolver o melhor método de se tratar a vinhaça e dentre estes, pode se destacar o tratamento via adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. SEIXAS et. al. (2016) descreve que foi possível remover a turbidez e a DQO em aproximadamente 85% e 69%, respectivamente, entretanto, não descreve se há redução de DBO. Ao utilizar POA's com reagente de Fenton foi possível obter maior remoção desses parâmetros, destacando a remoção da DBO altamente elevada e altos níveis de OD nas amostras 3 e 4. Os melhores valores de DQO foram alcançados na amostra 2, na amostra 3 obteve-se o melhor valor de turbidez e todas apresentaram pH neutro.

Com maior tempo de reação ocorria maior formação de sal, o que prejudicou os testes de DQO devido a formação de um precipitado que interferiu na leitura do espectrofotômetro, fazendo com que o resultado de DQO nesse tempo não fosse confiável. Entretanto, a amostra 3 se mostrou mais vantajosa das demais, pois alcançou menor turbidez e não houve grande variação do resultado de DBO, se comparada com a amostra 4, não havendo a necessidade de prorrogar o tratamento por mais que 60 minutos.

Fazendo um comparativo entre a pesquisa de TRINDADE et. al. (2015), que realizou a oxidação utilizando sulfato ferroso como agente catalisador da reação e óxido de cálcio como neutralizador, e obteve remoção de turbidez considerada 100%, DQO 97% e DBO 98% percebe-se que a eficiência não difere significativamente em relação ao cloreto de ferro III, sendo assim, pode ser utilizada a combinação de reagentes com menor custo, a fim de viabilizar o tratamento. No Brasil ainda não compete uma legislação referente à disposição da vinhaça tratada, visto que a mesma é descartada *in natura*, possuindo apenas normas quanto aos critérios de disposição no solo. Segundo a Resolução CONAMA N°430/2011, referente ao lançamento de efluentes, as condições necessárias para o descarte de efluentes líquidos são: pH entre 5 e 9, temperatura inferior a 40°C e redução de DBO em pelo menos 60%. As amostras tratadas de vinhaça obtiveram resultados bastante promissores e satisfatórios, cumprindo todos os requisitos estipulados pela CONAMA.

Pode-se então implantar o método com uma reação dentro do período de 60 minutos e apresentar como alternativa para corrigir o problema da medição de DQO realizar mais diluições em diferentes escalas, a fim de se obter um resultado mais próximo do real, presente na amostra.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Em virtude dos fatos apresentados pode-se concluir que a vinhaça é extremamente prejudicial ao meio ambiente caso seu descarte seja inapropriado, devido aos seus altos níveis de demanda química e biológica de oxigênio, a grande presença de matéria orgânica e o baixo pH, que pode afetar o solo futuramente. Como uma alternativa sustentável o presente trabalho apresentou

o reagente Fenton, que permitiu que amostras de vinhaça fossem tratadas de maneira rápida e eficiente sem o uso de maquinários complexos, com o objetivo de abrandar seus parâmetros que poderiam apresentar riscos para o meio em que fosse realizado o descarte.

Em biografias consultadas é mais comum utilizar o sulfato ferroso para a reação, entretanto, como uma maneira de diversificar as opções existentes, todos os testes foram realizados com o cloreto de ferro III, que se mostrou altamente eficaz para remoção dos contaminantes, porém, provocou a formação de sais dissolvidos que podem interferir no controle de qualidade do tratamento. Apesar dos resultados promissores, ainda há a necessidade de realização de testes para averiguar a aplicabilidade das amostras tratadas, pois sabe-se que estas não trarão prejuízos ao solo e sua nova condição abre precedentes para a sua utilização na fertirrigação da cana-de-açúcar, devido à presença da quantidade correta de nutrientes benéficos ao solo, o que pode ser abordado em futuras pesquisas.

O tratamento, portanto, é eficiente se olhado do ponto de vista sustentável mas apresenta dificuldades para a implantação, devido à periculosidade da reação, que é ácida, exotérmica e altamente expansiva, e quanto ao custo, pois envolvem reagentes que podem tornar o processo oneroso. Tendo isso em vista, para o funcionamento em larga escala ainda há a necessidade de mais estudos na área, com objetivo de diminuir os custos do processo, utilizando reagentes mais acessíveis e o efluente tratado como adubo, além de implantar medidas de segurança para que o ganho seja em todos os aspectos, ambientais e socioeconômicos.

## 6. REFERÊNCIAS

ADÁRIO, M. L. **Utilização do processo Fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia ambiental e sanitária). Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora – MG, 2014. Disponível em: <[http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/TFC\\_Mariana-Lima-Ad%C3%A1rio.pdf](http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/TFC_Mariana-Lima-Ad%C3%A1rio.pdf)> Acesso em: 23 de maio de 2018

AUDIBERT, A. L. E. **Avaliação quantitativa e análise do potencial energético do biogás a partir da vinhaça na indústria sucroalcooleira.** Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) – Departamento de engenharia ambiental, Universidade tecnológica Federal do Paraná. Londrina – PR, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/5291>> Acesso em: 21 de maio de 2018

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de maio de 2011.

BRASIL. FUNASA – **Fundação Nacional de Saúde. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETA's.** 2014. Disponível em: <[http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files\\_mf/manualcont\\_quali\\_agua\\_tecnicos\\_trab\\_emetas.pdf](http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf)> Acesso em: 06 de novembro de 2018

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção de Etilenotioréia (ETU) e 1,2,4-Tiazol através de processos Oxidativos avançados e adsorção.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Belo Horizonte. Belo Horizonte – MG, 2012. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1012M.PDF>> Acesso em 23 de maio de 2018

CARVALHO, T. C. **Redução do volume de vinhaça através do processo de evaporação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. São Paulo – SP, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/91715>> Acesso em: 17 de maio de 2018

CASTRO, M. C. G.; LIMA, M. P. **A produção da cana-de-açúcar no Brasil uma análise dos impactos sócio - econômicos da implantação do complexo sucroalcooleiro no município de Vicentinópolis.** In: SEMINÁRIO DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, ENSINO E EXTENSÃO DO CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS ECONÔMICAS E SOCIAIS – SEPE. 2016, Anápolis-GO: UEG, 2016. p. 1-7 Disponível em: <<http://www.anais.ueg.br/index.php/sepe/article/view/7057/4660>> Acesso em 30 de maio de 2018.

COELHO, S. T.; OLIVEIRA JR, S.; ZYLBERSTAJN, D. **Análise Termoeconômica da Cogeração de Eletricidade a partir do bagaço de cana em uma usina de SP.** In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 14. Bauru - SP, 1997. p.1-8

CORAZZA, R. I. **Políticas públicas para tecnologias mais limpas: uma análise das contribuições da economia do meio ambiente.** Tese (Doutorado Política Científica e Tecnológica) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - São Paulo, 2001. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/287486>> Acesso em: 30 de maio de 2018.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina–SC, 2005. Disponível em:

<<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/106571/303782.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em 23 de maio de 2018.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2008. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266223>> Acesso em: 24 de maio de 2018.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHETENBERG, N. Processos Oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. 2014. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/10662/pdf>> Acesso em: 29 de outubro de 2018.

FRANCISCO, G. A. **Biodegradação da vinhaça resíduo da produção de etanol**. Trabalho de conclusão de curso (Ecologia) - Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro – SP, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/119121>>. Acesso em 17 de maio 2018.

GOES, T.; MARRA, R.; SILVA, G. S. Setor sucroalcooleiro no Brasil: Situação atual e perspectivas. **Revista da política agrícola**. 2008. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/125247/setor-sucroalcooleiro-no-brasil-situacao-atual-e-perspectivas>>

LINS, G.A. **Impactos ambientais em Estações de Tratamento de Esgoto ETE's**. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de pós graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2010. Disponível em: <<http://dissertacoes.poli.ufrj.br/dissertacoes/dissertpoli491.pdf>> Acesso em 06 de novembro de 2018

MATTOS, I. L., SHIRAIISHI, K. A.; DELPHINI, B.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação**. Universidade Estadual Paulista. Bauru–SP, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v26n3/15664.pdf>> Acesso em: 06 de novembro de 2018

MEDEIROS, M. A. C.; VENDEMIATTI, J. A. S.; SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F. **Química sanitária e laboratórios de saneamento II**. Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental. Março de 2006. Notas de aula. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://livred.info/apostila-lab-st-405.html?page=3>> Acesso em: 05 de novembro de 2018

PARAZZI, C.; PAPIN, L.; BELLUCO, A. E. S. Hidrólise enzimática do amido do caldo da cana-de-açúcar na fermentação etanólica. **Revista Ciência, tecnologia e ambiente.** 2017. Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/Documents/Engenharia%20Qu%C3%ADmica/TCC/TC C%202/72-585-1-PB.pdf> Acesso em: 26 de outubro de 2018

PENHABEL, L. A. Vinhaça: Bio – Fertirrigação e impacto ambiental. **Revista Cognito.** 2010, v.1. Disponível em <<http://revista.unilins.edu.br/index.php/cognito/article/view/12/14>> Acesso em 21 maio 2018.

RAGASSON, M. K. Aplicação do reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterros sanitários. **Revista Especialize.** 2013. Disponível em: <<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:RPtwlrqOApGJ:http s://www.ipog.edu.br/download-arquivo-site.sp%3Farquivo%3Daplicacao-do-reagente-fenton-no-tratamento-de-lixiviado-de-aterros-sanitarios-71412194.pdf+&cd=3&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>> Acesso em 23 mai. 2018

REZENDE, J. O. Vinhaça: Outra Grande Ameaça ao Meio Ambiente. **Revista magistral.** 1984, v.1. Universidade Federal da Bahia. Cruz das Almas – BA.

RIBEIRO, C. A. F.; BLUMER, S. A. G.; HORII, J. **Fundamentos de tecnologia sucroalcooleira: tecnologia do açúcar.** 1999. Universidade de São Paulo. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/386836/mod\\_resource/content/1/apostila%20de%20alcool.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/386836/mod_resource/content/1/apostila%20de%20alcool.pdf)> Acesso em: 16 maio 2018.

SÃO PAULO. CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) Norma P4.231. **Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola.** São Paulo, 2006.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDEZ-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Química Nova.** 2016. Disponível em: <[http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=6367](http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6367)>. Acesso em: 31 de outubro de 2018

TRINDADE, E. O; SOARES, J; LIMA, H.H.S; SENNA, R.F; ALVES, J. L. F. **Tratamento do efluente da produção do etanol via processo de oxidação avançada.** In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 1. Campina Grande – PB, 2015. Campina Grande: Realize, 2015. p. 2-6. Disponível em: <[http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade\\_4da tahora\\_02\\_04\\_2015\\_23\\_26\\_41\\_idinscrito\\_1987\\_cc108b0d6e63f0c283e558e91 daf880e.pdf](http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4da tahora_02_04_2015_23_26_41_idinscrito_1987_cc108b0d6e63f0c283e558e91 daf880e.pdf)> Acesso em: 20 de maio de 2018

WOLLINGER, S. **O programa nacional do álcool: análise econômica e ambiental.** Dissertação (dissertação em ciências econômicas). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2003.