

RICARDO AUGUSTO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E DE MATÉRIA
ORGÂNICA EM EFLUENTE VINÍCOLA**

Sorocaba
2022

RICARDO AUGUSTO RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS E DE MATÉRIA
ORGÂNICA EM EFLUENTE VINÍCOLA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello

Sorocaba

2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências ambientais



unesp
Sorocaba

R696a	<p>Rodrigues, Ricardo Augusto</p> <p>Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de compostos fenólicos e de matéria orgânica em efluente vinícola / Ricardo Augusto Rodrigues. -- Sorocaba, 2022</p> <p>87 p. : il., tabs., fotos, mapas</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba</p> <p>Orientador: Paulo Sergio Tonello</p> <p>1. Tratamento efluente de águas residuais. 2. Qualidade Ambiental. 3. Peroxidação. 4. Ondas ultrassônicas Aplicações industriais. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de compostos fenólicos e de matéria orgânica em efluente vinícola

AUTOR: RICARDO AUGUSTO RODRIGUES

ORIENTADOR: PAULO SERGIO TONELLO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia UNESP Sorocaba

Prof^a. Dr^a. DANIELLE GOVEIA (Participação Virtual)
Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP Câmpus de Itapeva

Prof^a. Dr.^a LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Sorocaba

Sorocaba, 15 de fevereiro de 2022

AGRADECIMENTOS

À toda minha família, pelo incentivo, apoio emocional e pela compreensão dos momentos em que estive ausente.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, pela política de capacitação de seus servidores e aos amigos do Câmpus São Roque, que sempre me incentivaram nos meus objetivos, em especial ao Jean Rabelo e à professora Mariana Bizari, responsáveis pela minha escolha neste programa de mestrado e por terem contribuído com o projeto.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, em especial ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, pela recepção, e a todos os professores e técnicos do Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba que conheci, e que sempre foram disponíveis nos momentos em que necessitei.

À técnica Suzan Lessa pela ajuda com as análises de carbono orgânico total. Ao enólogo Marcio Dal’Osto pelas contribuições técnicas e pelo fornecimento do efluente vinícola. Ao professor Henrique Ewbank pela ajuda com os procedimentos estatísticos. Às professoras Luciana Camargo (UFSCar – Câmpus de Sorocaba) e Danielle Goveia (UNESP – Câmpus de Itapeva) por contribuírem com a melhoria do trabalho durante as bancas de qualificação e de defesa.

Ao meu orientador, Paulo Sergio Tonello, que desde o momento em que nos conhecemos, ainda como aluno especial, me despertou a vontade e me incentivou a realizar este trabalho, pelo apoio e sensibilidade durante a realização dos experimentos, que ocorreram em momento tão difícil à toda humanidade, pelos conselhos e direcionamentos durante os momentos de dúvidas e pela amizade que construímos durante essa jornada.

“A ciência é um processo contínuo. Nunca termina. Não existe uma única e definitiva verdade a ser alcançada, após a qual todos os cientistas poderão se aposentar.”

Carl Sagan

RESUMO

Os compostos fenólicos naturais presentes em efluentes de indústrias vinícolas, como os ácidos fenólicos, estilbenos, flavonoides e taninos, apesar de benéficos para a saúde humana, são considerados recalcitrantes e tóxicos para organismos aquáticos, causando danos ambientais se lançados em corpos hídricos e capazes de diminuir a eficiência de tratamentos biológicos. Uma alternativa para tratar efluentes com tais compostos são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), baseados na geração de radicais hidroxila, espécie química altamente oxidante, como a sonólise, a degradação de compostos por ondas de ultrassom que geram microbolhas que implodem com alta energia e que promovem a decomposição da molécula de água, produzindo os radicais hidroxila. A sonólise pode ser combinada com outros POAs como o processo de Fenton e de foto-Fenton e potencializar os efeitos desses processos. Assim, após a caracterização físico-química de um efluente líquido gerado por uma indústria vinícola da cidade de São Roque, Estado de São Paulo, Brasil, propôs-se uma investigação de metodologias de tratamento baseadas nos processos de Fenton e de foto-Fenton combinados com ondas de ultrassom, avaliando os efeitos individuais de cada componente e suas possíveis combinações na eficiência dos processos e determinando a redução de compostos fenólicos totais, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e cor. Com o processo de foto-Fenton foi possível reduzir 41,30% dos compostos fenólicos totais, 31,51% da demanda química de oxigênio, 13,92% do carbono orgânico total e 30,66% da cor, valores superiores aos atingidos pelo processo de Fenton devido à aplicação de radiação ultravioleta. Com a aplicação das ondas de ultrassom nos processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton as reduções dos parâmetros analisados foram menores que as alcançadas pelos processos de Fenton e de foto-Fenton, comparados respectivamente, devido à ocorrência de outras reações que sequestram os radicais hidroxila gerados. Já a avaliação dos componentes de forma individual e em pares comprovou que a combinação entre os reagentes de Fenton, íons ferro (II) e peróxido de hidrogênio, são fundamentais para a maior produção de radicais hidroxila, devido às maiores reduções alcançadas quando estes dois componentes são adicionados. O tratamento de uma solução de ácido gálico, utilizado como composto modelo para compostos fenólicos também apresentou a mesma tendência na diminuição da concentração que os resultados para o efluente vinícola, comprovando que a matéria orgânica presente na matriz do efluente não é responsável pelas diminuições mais baixas dos parâmetros pelos processos com ultrassom, mas sim a interação entre as ondas ultrassônicas e o peróxido de hidrogênio, que diminui a quantidade de radicais hidroxila. Ao final dos tratamentos, o efluente não apresentou valores aceitáveis, dentro dos parâmetros utilizados no trabalho, para lançamento em corpos hídricos, mas os resultados obtidos indicam que o processo de Fenton e suas combinações são promissores no tratamento de efluentes agroindustriais que contenham compostos fenólicos naturais, inclusive como pré ou pós tratamento junto aos tratamentos biológicos convencionais.

Palavras-chave: Tratamento de Efluentes. Processos Oxidativos Avançados. Processos de Fenton. Sonólise. Compostos Fenólicos.

ABSTRACT

Natural phenolic compounds present in wine industry wastewaters, such as phenolic acids, stilbenes, flavonoids and tannins, despite being beneficial to human health, are considered recalcitrant and toxic to aquatic organisms, causing environmental damage if released into water courses and capable of decreasing the efficiency of biological treatments. An alternative to treat wastewaters with such compounds is the Advanced Oxidation Processes (AOPs), based on the generation of hydroxyl radicals, a highly oxidizing species, such as sonolysis, the degradation of compounds by ultrasound waves that generate microbubbles that implode with high energy and that promote the degradation of the water molecule, producing hydroxyl radicals. Sonolysis can be combined with other POA's such as the Fenton and photo-Fenton processes and enhance the effects of these processes. Thus, after the physicochemical characterization of a liquid effluent generated by a wine industry in the city of São Roque, State of São Paulo, Brazil, an investigation of treatment methodologies based on the Fenton and photo-Fenton processes combined with ultrasound waves was proposed, evaluating the individual effects of each component and their possible combinations in the efficiency of the processes and determining the reduction of total phenolic compounds, chemical oxygen demand, total organic carbon and color. With the photo-Fenton process was possible to reduce 41.30% of total phenolic compounds, 31.51% of chemical oxygen demand, 13.92% of total organic carbon and 30.66% of color, these values were higher than those achieved by the Fenton process due to the application of ultraviolet radiation. With the application of ultrasound waves in the sono-Fenton and sono-photo-Fenton processes, the reductions of the analyzed parameters were lower than those achieved by the Fenton and photo-Fenton processes, compared respectively, due to the occurrence of reactions that scavenge the hydroxyl radicals. The evaluation of the components individually and in pairs proved that the combination of Fenton's reagents, ferrous iron and hydrogen peroxide, are essential for the greater production of hydroxyl radicals, due to the greater reductions achieved when these two components are added. The treatment of a gallic acid solution, used as a model compound for phenolic compounds, also showed the same trend in the decreasing of concentration, as the results for the winery wastewater, proving that the organic matter present in the effluent matrix is not responsible for the lower decreases of the parameters by the processes with ultrasound, but the interaction between the ultrasonic waves and hydrogen peroxide, which reduces the amount of hydroxyl radicals. At the end of the treatments, the wastewater did not present acceptable values, within the parameters used in this work, for release into water courses, but the results obtained indicate that the Fenton process and its combinations are promising in the treatment of agro-industrial effluents containing natural phenolic compounds, including as a pre or post treatment with conventional biological treatments.

Keywords: Wastewater Treatment. Advanced Oxidative Processes. Fenton Processes. Sonolysis. Phenolic Compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de reação do processo de Fenton.....	20
Figura 2 – Mecanismo de reação do processo de foto-Fenton	20
Figura 3 – Regiões da bolha de cavitação	25
Figura 4 – Fluxograma da produção do vinho tinto	30
Figura 5 – Fluxograma da produção do vinho branco	32
Figura 6 – Estrutura molecular dos ácidos hidroxibenzoicos.....	35
Figura 7 – Estrutura molecular dos ácidos hidroxicinâmicos	36
Figura 8 – Estrutura molecular do <i>trans</i> -resveratrol	37
Figura 9 – Estrutura molecular básica dos flavonoides	37
Figura 10 – Estrutura molecular das antocianinas.....	38
Figura 11 – Estrutura molecular dos flavanóis.....	39
Figura 12 – Estrutura molecular do tanino condensado procianidina	39
Figura 13 – Localização da cidade de São Roque (destacada em vermelho) no Estado de São Paulo.....	47
Figura 14 – Curva de calibração para determinação dos CFTs	49
Figura 15 – Curva de calibração para determinação da DQO	50
Figura 16 – Esquema dos tratamentos realizados pelo processo de Fenton e suas variações.....	52
Figura 17 – Esquema dos tratamentos realizados com os componentes individuais e suas combinações.....	52
Figura 18 – Câmara escura construída para os tratamentos com ultravioleta	53
Figura 19 – Aparelho Eco-sonics modelo QR500, 20 kHz de frequência, utilizado para os tratamentos com ultrassom	54
Figura 20 – Efluente vinícola bruto, a esquerda, e após filtração, a direita, onde se observa a cor real do efluente	57
Figura 21 – Gráfico da diminuição dos CFTs em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton.....	59
Figura 22 – Gráfico da diminuição da DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton.....	59
Figura 23 – Concentração dos CFTs ao longo do tempo em função da potência ultrassônica aplicada.....	61

Figura 24 – Concentração dos CFTs ao longo do tempo em função dos tratamentos aplicados	62
Figura 25 – Porcentagem de diminuição dos CFTs do efluente vinícola após os tratamentos	63
Figura 26 – Porcentagem de diminuição da DQO do efluente vinícola após os tratamentos	63
Figura 27 – Porcentagem de diminuição do COT do efluente vinícola após os tratamentos	64
Figura 28 – Porcentagem de diminuição da cor do efluente vinícola após os tratamentos	64
Figura 29 – Cor do efluente vinícola antes e após os tratamentos pelos processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton.....	68
Figura 30 – Espectro de absorção do efluente vinícola antes e após os tratamentos, entre os comprimentos de onda de 380 e 720 nm	68
Figura 31 – Espectro de absorção do efluente vinícola antes e após os tratamentos, entre os comprimentos de onda de 445 e 720 nm	69
Figura 32 – Porcentagem de redução dos CFTs após tratamento com os componentes individuais e combinados.....	74
Figura 33 – Porcentagem de redução da DQO após tratamento com os componentes individuais e combinados.....	74
Figura 34 – Porcentagem de redução do COT após tratamento com os componentes individuais e combinados.....	75
Figura 35 – Porcentagem de redução da cor após tratamento com os componentes individuais e combinados	75
Figura 36 – Concentração do ácido gálico ao longo do tempo em função dos tratamentos aplicados	78
Figura 37 – Porcentagem de redução da concentração de ácido gálico após os tratamentos	78

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Exemplos e classificação de processos oxidativos avançados	18
Tabela 1 – Potenciais padrões de redução (E^0) de agentes oxidantes.....	17
Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente vinícola.....	40
Tabela 3 – Resultados de tratamentos de efluentes vinícolas por processos de Fenton e de foto-Fenton.....	44
Tabela 4 – Parâmetros do método de determinação dos CFTs.....	49
Tabela 5 – Parâmetros do método de determinação da DQO	50
Tabela 6 – Características físico-químicas do efluente vinícola.....	56
Tabela 7 – Limite para lançamento de DQO em corpos hídricos para efluentes industriais segundo os estados brasileiros	58
Tabela 8 – Porcentagem de redução dos CFTs e da DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton.....	59
Tabela 9 – Médias das quantidades de CFTs, DQO, COT e cor reduzidas por cada tratamento	63
Tabela 10 – Valor-p avaliado para cada par de tratamento	65
Tabela 11 – Cores da luz absorvida e transmitida por uma amostra em relação ao comprimento de onda (λ)	69
Tabela 12 – Resultados de tratamentos de efluentes vinícolas em quantidades de redução de concentração	71
Tabela 13 – Médias da concentração de ácido gálico (AG) atingidas ao final de cada tratamento	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG	= Ácido Gálico
ANOVA	= Análise de Variância (<i>Analysis of Variance</i>)
CE	= Condutividade Elétrica
CFTs	= Compostos Fenólicos Totais
CONAMA	= Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	= Carbono Orgânico Total
DBO	= Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	= Demanda Química de Oxigênio
E⁰	= Potencial Padrão de Redução
EV	= Efluente Vinícola
pH	= Potencial hidrogeniônico
POAs	= Processos Oxidativos Avançados
US	= Ultrassom
UV	= Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Processos oxidativos avançados	17
3.2 Processos de Fenton e de foto-Fenton	19
3.2.1 Parâmetros operacionais.....	21
3.2.1.1 pH.....	21
3.2.1.2 Concentração de peróxido de hidrogênio.....	22
3.2.1.3 Concentração de íons ferro (II).....	22
3.2.1.4 Temperatura	23
3.2.1.5 Matriz e concentração do efluente	23
3.3 Sonólise	23
3.3.1 Cavitação acústica	24
3.3.2 Sonólise de compostos	24
3.3.3 Efeito piezoelétrico e dispositivos para ultrassom	26
3.3.4 Parâmetros operacionais.....	26
3.3.4.1 Frequência ultrassônica	26
3.3.4.2 Potência ultrassônica	27
3.4 Processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton	27
3.5 Processos da indústria vinícola	28
3.5.1 Composição morfológica e química da matéria-prima	29
3.5.2 Vinificação em tinto	30
3.5.3 Vinificação em branco	32
3.5.4 Composição química do vinho	33
3.5.5 Compostos fenólicos na uva e no vinho	34
3.6 Resíduos da indústria vinícola	39
3.6.1 Impactos ambientais do efluente vinícola.....	41
3.6.2 Compostos fenólicos no efluente vinícola	41

3.7 Processos de tratamento de efluente vinícola	42
3.7.1 Tratamento por processos biológicos.....	43
3.7.2 Tratamento por processos de Fenton e de foto-Fenton	43
3.7.3 Tratamento por processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Obtenção e caracterização do efluente	47
4.2 Análises Físico-Químicas	48
4.3 Planejamento dos Tratamentos	51
4.4 Execução dos tratamentos	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Características do efluente vinícola	56
5.2 Otimização dos reagentes de Fenton e da potência ultrassônica	58
5.3 Comparação entre os processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton	61
5.3.1 Avaliação do espectro de absorvância.....	67
5.3.2 Comparação com outros resultados.....	71
5.4 Avaliação dos componentes individuais	73
5.5 Tratamento da solução de ácido gálico	77
6 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

Muitos efluentes agroindustriais, além de alta concentração de matéria orgânica, são ricos em compostos fenólicos naturais derivados da matéria-prima vegetal que foi processada, como os efluentes líquidos gerados em indústrias vinícolas que possuem compostos fenólicos extraídos das uvas. Tais compostos, constituídos por pelo menos um grupo aromático ligado a hidroxilas em suas fórmulas estruturais, são benéficos para a saúde humana, mas potencialmente tóxicos para a vida aquática e germinação de espécies vegetais caso sejam descartados inapropriadamente e sem tratamento adequado em corpos hídricos ou no solo, causando problemas de natureza ambiental (IOANNOU; LI PUMA; FATTA-KASSINOS, 2015).

Além disso, os compostos fenólicos também são considerados substâncias recalcitrantes, que não são facilmente biodegradadas por processos biológicos de tratamento, e por sua toxicidade podem diminuir a eficiência dos processos biológicos, restando quantidades consideráveis de matéria orgânica e compostos fenólicos ao final do tratamento (LOFRANO; MERIC, 2016 e LUCAS *et al.*, 2009), e resultando em mal uso de recursos energéticos e financeiros.

Uma alternativa para o tratamento de tais efluentes são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que consistem na geração e utilização de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie química altamente oxidante e capaz de degradar uma série de compostos orgânicos, e que podem ser aplicados como processos únicos ou como pré ou pós-tratamento quando combinados com processos biológicos. Um dos POAs mais utilizados é o processo de Fenton, no qual os radicais hidroxila são gerados pela reação entre íons ferro (II) e peróxido de hidrogênio, processo já empregado em vários tipos de efluentes e que pode ter sua eficiência aumentada com a aplicação de radiação ultravioleta, no processo chamado de foto-Fenton (AMETA, R. *et al.*, 2018). Outro POA que vem se destacando atualmente é a sonólise, a degradação de compostos pela aplicação de ondas de ultrassom, que também geram radicais hidroxila pela decomposição da molécula de água, e que pode ser combinada diretamente com outros processos, como o processo de Fenton e de foto-Fenton, gerando efeitos que podem aumentar a degradação dos compostos (TORRES-PALMA; SERNA-GALVIS, 2018).

Os POAs são considerados processos de tratamento sustentáveis, pois ao contrário de outros processos que apenas concentram os poluentes em outra fase, eles são capazes de transformar as substâncias em compostos mais simples e mais biodegradáveis ou até mesmo de mineralizá-las, utilizando produtos químicos de baixo risco, economia de energia e com pouco controle operacional (AMETA, 2018). Assim a investigação de tais processos contribuem para uma futura aplicação em âmbito industrial, não apenas em indústrias vinícolas como em qualquer outra agroindústria cujos efluentes sejam ricos em compostos não biodegradáveis, especialmente compostos fenólicos, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

Desta forma, promoveu-se o tratamento de um efluente líquido obtido em uma vinícola da cidade de São Roque (SP) com alta concentração de matéria orgânica e de compostos fenólicos, pelos processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton com a avaliação da redução de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), compostos fenólicos totais (CFTs) e cor do efluente, comparando os resultados com os obtidos pelos processos de Fenton tradicional e de foto-Fenton e discutindo os efeitos promovidos por cada componente adicionado nos processos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Propor uma forma eficiente e sustentável de tratamento por Processos Oxidativos Avançados para efluentes vinícolas, baseada nos processos de Fenton e de foto-Fenton combinados com ultrassom, avaliando a degradação dos compostos fenólicos e da matéria orgânica.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a quantidade ideal de reagentes de Fenton para garantir o máximo de degradação da matéria orgânica presente no efluente.
- Avaliar a eficiência da degradação de um efluente vinícola real pelo processo de Fenton e de foto-Fenton.
- Avaliar a contribuição promovida pelo ultrassom na degradação dos compostos recalcitrantes presentes no efluente.
- Comparar a composição do efluente antes e após os tratamentos.
- Compreender a contribuição de cada componente (Fe^{2+} , H_2O_2 , UV e US) adicionado nos processos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados os conceitos relacionados aos POAs, com ênfase nos processos de Fenton e de foto-Fenton, na sonólise, e nas combinações entre eles, em seguida será apresentado o processo de vinificação, com a descrição dos componentes presentes na uva e as transformações que ocorrem até a obtenção do vinho, para a compreensão da composição dos resíduos gerados, e por fim, serão discutidos os problemas ambientais e as formas de tratamento empregadas atualmente para o efluente vinícola.

3.1 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são processos de tratamento de efluentes que envolvem a geração e utilização de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie química altamente oxidante, não seletiva e capaz de degradar poluentes orgânicos considerados recalcitrantes, que são os compostos resistentes à biodegradação e potencialmente tóxicos para o meio ambiente.

O radical hidroxila possui um elétron isolado em sua órbita externa, por isso reage rapidamente com compostos orgânicos com regiões ricas em elétrons (METCALF & EDDY, 2016). Na Tabela 1 é apresentado o potencial padrão de redução do radical hidroxila, igual a 2,80 volts, em comparação com outros agentes oxidantes.

Tabela 1 – Potenciais padrões de redução (E^0) de agentes oxidantes

Agente Oxidante	E^0 (Volts)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Cloro	1,36
Permanganato	1,24
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: Adaptado de Ameta (2018).

Ao contrário de outros processos de tratamento de efluentes, que apenas concentram os poluentes ou os transferem de uma fase para outra, criando um resíduo secundário e exigindo assim mais uma etapa de tratamento ou uma destinação correta, os POAs, por meio do radical hidroxila, podem ser capazes de mineralizar totalmente os poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (METCALF & EDDY, 2016).

Desta forma os POAs surgem como uma alternativa eficiente e sustentável para o tratamento de efluentes, e podem ser utilizados como um processo único ou em conjunto com processos biológicos como uma etapa de pré-tratamento, com a oxidação parcial dos poluentes, tornando-os mais biodegradáveis e reduzindo a toxicidade, ou como pós-tratamento, com a oxidação completa dos compostos recalcitrantes em efluentes já tratados biologicamente (METCALF & EDDY, 2016). Além disso, os POAs podem ser aplicados de formas combinadas entre eles, gerando processos híbridos que podem aumentar a eficiência das oxidações. No Quadro 1 são apresentados alguns exemplos de POAs e uma forma de classificação baseada em sistemas homogêneos e heterogêneos e na aplicação de radiação ultravioleta.

Quadro 1 – Exemplos e classificação de processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos	Sem Irradiação	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
		Ozonólise (O_3)
		Sonólise (US)
	Com Irradiação	Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		O_3/UV
Sistemas Heterogêneos	Sem Irradiação	Eletrólise
		Eletro-Fenton
	Com Irradiação	Fotocatálise (TiO_2/UV)
		$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$
		$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2017).

Conforme observado no Quadro 1, a produção dos radicais hidroxila ocorre geralmente pela combinação entre oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio, ozônio), catalisadores (íons ferro, óxidos metálicos, eletrodos) e irradiação (ultravioleta, ultrassom).

De acordo com Ameta (2018), outras vantagens da utilização dos POAs em relação aos processos de tratamento de efluentes convencionais são as altas taxas das reações, a mineralização completa de contaminantes orgânicos e a baixa geração de lodos. Já as desvantagens, conforme Nascimento *et al.* (2017), estão relacionadas à possível geração de subprodutos mais tóxicos que os poluentes iniciais, aos custos que podem ser mais elevados em comparação aos processos convencionais e à necessidade de operadores especializados. Desta forma, segundo Metcalf & Eddy (2016), o desenvolvimento de um processo de oxidação avançada deve compreender o conhecimento da cinética das reações envolvidas e o projeto dos reatores, assim, estudos de bancada ou em escala piloto são primordiais para avaliar a eficiência de um processo para o tratamento de efluentes específicos, destacando a importância de análises físico-químicas apropriadas.

Os POAs são utilizados no tratamento de efluentes industriais contendo solventes clorados, bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e demais compostos fenólicos, explosivos (DNT e TNT), pesticidas, corantes e fármacos (AMETA, 2018).

Entre os POAs, a sonólise, que consiste na degradação de compostos por meio da aplicação de ondas de ultrassom, tem sido muito estudada recentemente devido às suas propriedades de gerar radicais hidroxilas e pelo efeito sinérgico promovido pela formação de bolhas de cavitação, que podem aumentar a taxa de degradação dos poluentes. Além disso, pode ser facilmente combinada com outros POAs, como os processos de Fenton e de foto-Fenton, baseados na reação catalítica entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Estes serão os dois processos empregados neste trabalho e descritos com mais detalhes nos tópicos a seguir.

3.2 Processos de Fenton e de foto-Fenton

O processo de Fenton é caracterizado pela geração de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio catalisado por íons ferro (II) e em meio ácido, representado

pela Equação 1 e ilustrado na Figura 1 (ZHANG *et al.*, 2019), foi observado pela primeira vez por H. J. Fenton em 1894 (AMETA, R. *et al.*, 2018).

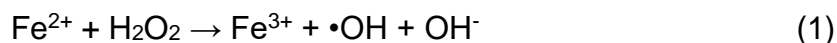
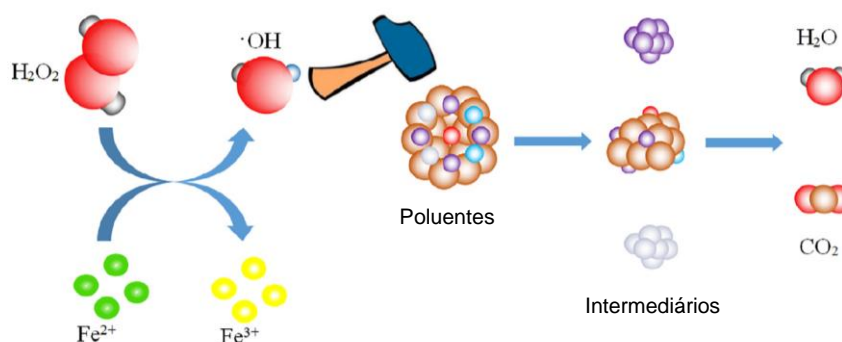
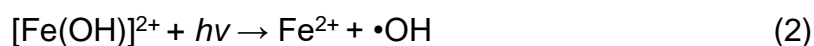


Figura 1 – Mecanismo de reação do processo de Fenton



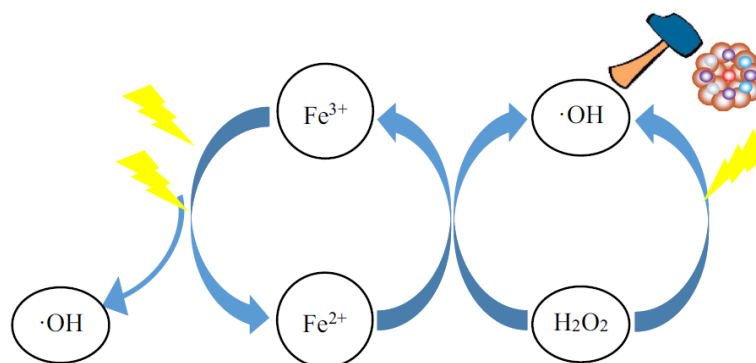
Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2019).

A aplicação de radiação ultravioleta ou visível ao processo de Fenton dá origem ao processo chamado foto-Fenton, onde íons ferro (III) em meio ácido, sob a forma $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, ao absorverem a radiação são reduzidos a íons ferro (II) e geram radicais hidroxila adicionais, conforme Equação 2 (AMETA, R. *et al.*, 2018).



Os íons ferro (II) formados reagem com peróxido de hidrogênio dando sequência à reação de Fenton (Equação 1), e estabelecendo um ciclo no qual os íons ferro (II) são regenerados, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo de reação do processo de foto-Fenton



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2019).

A absorvância dos íons ferro (III) pode se estender até a região visível, dependendo do pH, o que permite a utilização da radiação solar nos processos foto-Fenton, diminuindo os custos de operação. A aplicação de radiação ultravioleta melhora a atividade do catalisador, aumenta a eficiência da degradação dos poluentes e diminui a geração de lodo, além disso, também pode promover a fotólise do peróxido de hidrogênio, conforme Equação 3, gerando mais radicais hidroxila (ZHANG *et al.*, 2019).



Segundo Ameta R. *et al.* (2018), os processos de Fenton e de foto-Fenton são os POAs mais eficientes para o tratamento de compostos recalcitrantes, apesar de possuírem algumas desvantagens, como a dificuldade de otimizar os reagentes necessários, alto consumo dos reagentes para alcançar a mineralização completa, formação de reações indesejadas, controle do pH e posterior neutralização após o tratamento (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

3.2.1 Parâmetros operacionais

Em contrapartida, alguns parâmetros operacionais afetam a eficiência de degradação de poluentes pelo processo de Fenton, interferindo na geração do radical hidroxila, como a concentração e razão dos reagentes, pH e temperatura, além da concentração e matriz dos poluentes.

3.2.1.1 pH

O pH do efluente tem papel fundamental no desenvolvimento das reações, afetando a velocidade de degradação dos poluentes, pois os íons ferro podem formar hidróxidos pouco solúveis em certos valores. Em pH acima de 3,5, os íons ferro (III) precipitam como hidróxidos de ferro (III), diminuindo a sua interação com o peróxido de hidrogênio e, portanto, a produção do radical hidroxila. Em pH abaixo de 2,8 a velocidade de degradação também diminui, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar o radical hidroxila, conforme Equação 4 (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019;

ZHANG *et al.*, 2019). Assim, os processos de Fenton costumam ser conduzidos no intervalo de pH entre 2,8 e 3,0 para atingir a maior eficiência.



3.2.1.2 Concentração de peróxido de hidrogênio

A quantidade de peróxido de hidrogênio determina a quantidade de radicais hidroxila produzidos, de forma que quanto mais peróxido de hidrogênio houver no sistema, mais radicais hidroxila serão gerados, dependendo da concentração de íons ferro (II) e outras condições operacionais. Porém, se houver peróxido de hidrogênio em excesso, este pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, conforme Equação 5, e formando o radical hidroperoxila, que apresenta menor potencial de oxidação, igual a 1,65 volt, prejudicando a eficiência da degradação (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).



Todavia, radicais hidroxila em excesso também podem prejudicar a eficiência do processo, pela ocorrência da Equação 6 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



3.2.1.3 Concentração de íons ferro (II)

O aumento da quantidade de íons ferro (II) aumenta a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, porém, os íons ferro (II) em excesso também podem sequestrar radicais hidroxila, conforme Equação 7, diminuindo a eficiência do processo. Além disso, altas concentrações de íons ferro (II) podem levar a geração excessiva de lodo ao final do tratamento (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).



Assim, além de determinar as melhores concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferro (II), também é necessário ponderar a razão ideal entre esses dois reagentes.

3.2.1.4 Temperatura

Geralmente o processo de Fenton é realizado a temperatura ambiente, entretanto, o aumento da temperatura pode aumentar a velocidade da oxidação devido ao consumo mais eficiente de peróxido de hidrogênio para formação do radical hidroxila, porém, em temperaturas acima de 90°C ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

3.2.1.5 Matriz e concentração do efluente

Alguns componentes inorgânicos, como cloreto de sódio, carbonato de sódio e sulfito de sódio, comuns em muitos efluentes, também podem sequestrar radicais hidroxila (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). Já quanto à concentração dos poluentes orgânicos, verifica-se que para baixas concentrações ocorrem degradações mais altas e em menor tempo (ZHANG *et al.*, 2019).

3.3 Sonólise

Para aumentar a eficiência e diminuir o tempo de reações químicas, costuma-se variar a energia de um sistema por meio de processos físicos como a aplicação de calor, luz ou pressão, adicionalmente, e após realizações de estudos, descobriu-se que a aplicação de ondas de ultrassom também é capaz de alterar parâmetros das reações químicas, assim, conforme definido por Ameta, S. *et al.* (2018, p.2, tradução nossa), “a sonoquímica consiste no uso de ondas sonoras de alta frequência e intensidade para aumentar a energia de uma mistura líquida em reação” e recentemente tem sido empregada em diversas áreas e aplicações, como na produção de fármacos, polímeros, nanomateriais, processamento de alimentos e no tratamento de efluentes.

O ultrassom compreende as ondas sonoras acima de 20 kHz e até 10.000 kHz, imperceptíveis pela audição humana, e sendo uma onda mecânica, necessita de um

meio material para se propagar, realizando ciclos de compressão e expansão da matéria. Ao serem irradiadas no interior de um meio líquido, descobriu-se que as ondas de ultrassom produzem bolhas de cavitação acústica, efeito responsável por afetar os parâmetros de reações químicas. Além disso, descobriu-se também que no interior destas bolhas ocorria a decomposição da molécula de água, conforme Equação 8, gerando radicais hidroxila que por sua vez reagem com outros compostos presentes no meio, classificando assim a aplicação de ondas de ultrassom como um POA e definindo o termo sonólise como a degradação de substâncias por meio da aplicação de ondas de ultrassom (TORRES-PALMA; SERNA-GALVIS, 2018).



3.3.1 Cavitação acústica

As bolhas de cavitação acústica se originam quando a energia fornecida pela onda de ultrassom ultrapassa um valor mínimo durante a fase de expansão do meio material líquido, causando a separação das moléculas do líquido e formando uma cavidade preenchida com o vapor do líquido ou com gases dissolvidos. Após a ocorrência de sucessivos ciclos, a bolha aumenta seu tamanho até um valor máximo e então colapsa, gerando altas temperaturas (cerca de 5000 K) e altas pressões (cerca de 1000 bar), funcionando como microrreatores capazes de aumentar a taxa de reações químicas e podendo até mesmo propiciar novos mecanismos de reação (AMETA, S. *et al.*, 2018).

Devido ao seu tamanho, as ondas de ultrassom não são capazes de interagir diretamente com as moléculas, assim, ressalta-se que todo o estudo da sonoquímica se concentra na geração de bolhas de cavitação acústica em meios líquidos e os efeitos resultantes de seu colapso.

3.3.2 Sonólise de compostos

Segundo Ameta, S. *et al.* (2018), a sonólise de substâncias pode ocorrer de três formas, associadas com a região da bolha de cavitação e com a natureza da substância, conforme esquema apresentado na Figura 3.

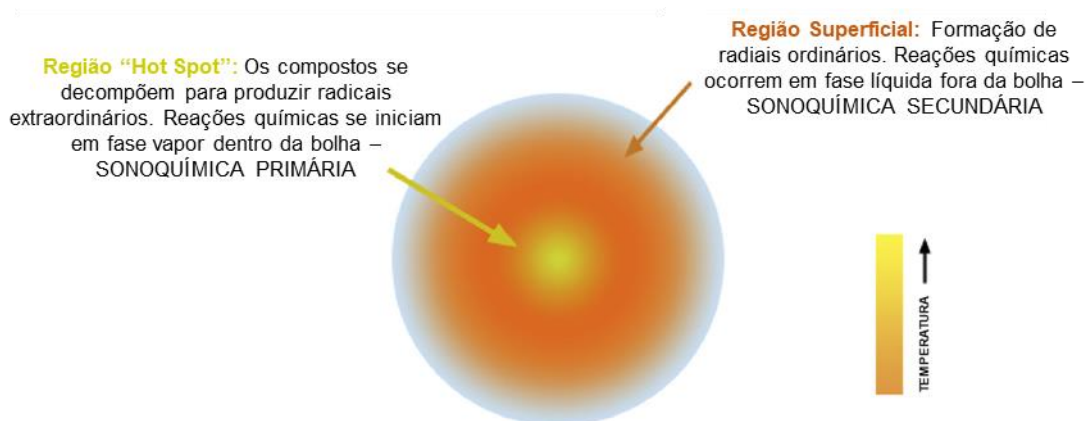
A primeira região consiste no núcleo da bolha, que possui as altas temperatura e pressão já apresentadas, e onde ocorre a sonólise de substâncias voláteis que entram na bolha, com a quebra de ligações químicas, incluindo a sonólise de moléculas de água, que geram o radical hidroxila na fase gasosa, e que também pode reagir com as substâncias voláteis presentes no interior da bolha, já os compostos de baixa volatidade não atingem o interior da bolha e, portanto, não se degradam por sonólise.

A segunda região é a interface entre a bolha de cavitação e o líquido, e ocorrem reações semelhantes à primeira região, porém, na fase líquida, e onde ocorre a degradação de compostos hidrofóbicos que tendem a ser mais concentrados nessa região, também pode ocorrer a dimerização de radicais hidroxila, formando uma molécula de peróxido de hidrogênio, como na Equação 6.

Por fim, a terceira região é formada por todo o meio líquido e onde ocorrem reações entre as substâncias hidrofílicas e os radicais hidroxila ou peróxido de hidrogênio, e como a cavitação é um processo quase adiabático, nesta região permanecem temperaturas similares à temperatura ambiente.

Desta forma, aplicada em processos de tratamento de efluentes, as ondas de ultrassom são capazes de mineralizar completamente os compostos orgânicos ou de transformá-los em moléculas menores, biodegradáveis e de menor toxicidade.

Figura 3 – Regiões da bolha de cavitação



Fonte: Adaptado de Pokhrel *et al.* (2016).

3.3.3 Efeito piezoelétrico e dispositivos para ultrassom

Apesar das ondas ultrassônicas estarem presentes na natureza como em morcegos e golfinhos, nos dispositivos eletrônicos geradores de ondas de ultrassom estas são geradas por materiais que apresentam o efeito piezoelétrico. Esse fenômeno foi verificado em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, que observaram que ao se aplicar uma tensão comprimindo uma amostra de quartzo, o cristal era capaz de gerar uma corrente elétrica. Tal fenômeno é explicado devido ao fato de que em materiais cristalinos com células unitárias sem centro de simetria, quando comprimidos promovem um movimento dos íons, gerando a corrente elétrica. Foi verificado que o inverso também é verdadeiro: quando uma oscilação elétrica é aplicada em um cristal com tais propriedades, eles produzem vibrações mecânicas, assim, com a oscilação elétrica em frequências apropriadas pode se gerar as ondas de ultrassom (AMETA, S. *et al.*, 2018).

Desta forma, os dispositivos ultrassônicos possuem transdutores que convertem a energia elétrica em energia mecânica na forma de ultrassom e que são constituídos por algum material piezoelétrico. Os equipamentos de laboratório mais comuns são o banho e a sonda de ultrassom.

O banho de ultrassom, muito utilizado em laboratórios para procedimentos de limpeza, possuiu vários transdutores acoplados e geralmente não oferece contato direto com as ondas de ultrassom, sendo necessária a imersão de um recipiente apropriado contendo o meio reacional dentro do banho. Já a sonda de ultrassom pode ser colocada em contato direto com o meio reacional. Também existem modelos de reatores ultrassônicos, de fluxo contínuo, na forma de tanques ou tubular (AMETA, S. *et al.*, 2018).

3.3.4 Parâmetros operacionais

3.3.4.1 Frequência ultrassônica

O aumento da frequência ultrassônica causa a diminuição do tempo de colapso e do tamanho das bolhas. Em frequências mais altas ocorrem mais cavitações por unidade de tempo e aumenta o fluxo dos gases e substâncias voláteis para o interior das bolhas. Além disso, em frequências entre 200 e 350 kHz ocorre a maior geração

de radicais, por outro lado, também por esse fato ocorre o maior acúmulo de peróxido de hidrogênio devido à combinação dos radicais. Na frequência de 20 kHz o acúmulo de peróxido de hidrogênio ocorre na ordem de 0,080 mmol L⁻¹, enquanto que em 200 kHz o acúmulo é de 0,600 mmol L⁻¹ em água (TORRES-PALMA; SERNA-GALVIS, 2018).

3.3.4.2 Potência ultrassônica

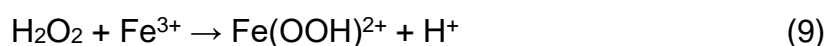
Também o aumento da potência ultrassônica causa o aumento da geração de radicais hidroxila e diminuição do tempo de degradação dos poluentes, devido ao aumento da quantidade de cavitações. Já o tamanho da bolha de cavitação aumenta até certo limite, que ultrapassado passa a ser constante (TORRES-PALMA; SERVA-GALVIS, 2018).

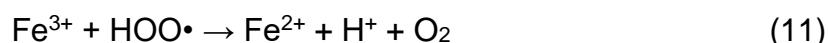
3.4 Processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton

A combinação entre os processos de Fenton e de foto-Fenton com a sonólise geram os processos híbridos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton, que apresentam uma série de efeitos físicos e químicos adicionais em relação aos processos individuais.

Okitsu *et al.* (2016) relataram que apenas a adição de íons ferro (II) já pode promover o aumento da taxa de degradação de compostos orgânicos pela ocorrência da reação de Fenton com o peróxido de hidrogênio formado pelo ultrassom.

Outras vantagens de combinar o processo de Fenton com ondas de ultrassom consistem na geração de mais radicais hidroxila, alguns compostos refratários ao processo de Fenton podem ser degradados pela sonólise que ocorre nas bolhas de cavitação e as condições turbulentas causadas pelo ultrassom aumentam a transferência de massa do sistema. Além disso, os íons ferro (III) gerados pela reação de Fenton (Equação 1) reagem com o peróxido de hidrogênio e podem ser regenerados a íons ferro (II) sob ultrassom, restabelecendo o ciclo das reações, conforme as Equações 9 a 11 (BAGAL; GOGATE, 2014).





Porém, um dos efeitos negativos da combinação entre os dois processos ocorre quando há peróxido de hidrogênio em excesso, que pode sequestrar os radicais hidroxila gerados pela cavitação, conforme Equação 5 já discutida anteriormente (CHAKMA; MOHOLKAR, 2013).

Desta forma, os processos apresentados podem ser aplicados no tratamento do efluente líquido gerado nas indústrias vinícolas, ricos em matéria orgânica e em compostos recalcitrantes naturais.

3.5 Processos da indústria vinícola

O vinho é classicamente definido como *“a bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica parcial ou completa, de uvas frescas, esmagadas ou não, ou do mosto de uva, com teor alcoólico de no mínimo 8,5% em volume”* (OIV, 2020, p. 42, tradução nossa), e para produzir tal bebida existem variadas formas de vinificação, que dependem da variedade de uva utilizada, do tipo de vinho desejado e da tecnologia disponível na vinícola, que podem ser artesanais ou industriais.

Porém, em qualquer forma de vinificação, a etapa principal sempre consistirá na fermentação alcoólica, na qual as leveduras transformarão os açúcares contidos no mosto de uvas em etanol e dióxido de carbono, conforme a Equação 12 (GUERRA, 2010), e também em uma série de compostos secundários que contribuirão para o aroma e sabor característico de cada vinho.



Existem também etapas que são fundamentais e obrigatórias em qualquer processo, mas que podem variar na ordem, na duração e na frequência com que são realizadas. Além disso, existem as vinificações clássicas, que são as sequências de etapas mais tradicionalmente empregadas e descritas para a produção do vinho.

Para descrever o processo de vinificação clássica, destacando a produção de vinhos tintos e brancos, é necessário o conhecimento prévio da composição

morfológica e as respectivas composições químicas de cada uma das partes do cacho de uva, a matéria-prima na forma como é entregue na vinícola, e assim compreender as transformações que ocorrem em cada etapa e a composição química do vinho e também a dos resíduos gerados durante o processo.

3.5.1 Composição morfológica e química da matéria-prima

De acordo com Guerra (2010), a composição química da uva e as proporções em massa de suas partes morfológicas variam conforme o potencial genético da variedade de uva cultivada e também conforme fatores como as características do solo e do clima do local do vinhedo.

O cacho de uva é formado por uma parte lenhosa, chamada engaço, e uma parte carnosa, chamada de baga ou grão, descritas a seguir conforme Butnariu e Butu (2019).

O engaço é a parte lenhosa que suporta os grãos, é rico em água, celulose, minerais e substâncias fenólicas e tânicas. Já a baga, é formada pela casca, semente e polpa. A casca é o envoltório que contém a polpa e as sementes, é formada por água, carboidratos, como celulose, pentoses e substâncias pécticas, substâncias nitrogenadas, ácidos orgânicos e compostos fenólicos, como os taninos, flavonoides, ácidos fenólicos e as antocianinas, substâncias responsáveis pela coloração das uvas tintas, e em sua camada exterior, possui uma camada de cera onde estão as leveduras e bactérias selvagens responsáveis pelas fermentações, trazidas do solo pelo vento e pelos insetos.

As sementes são compostas por água, celulose, substâncias nitrogenadas, substâncias tânicas, minerais e também por ácidos graxos e substâncias oleosas.

A polpa, a principal parte da baga, é composta por água, açúcares, ácidos orgânicos, substâncias minerais, compostos nitrogenados, vitaminas e substâncias pécticas, como pectinas, gomas e mucilagens, e outros componentes em menores quantidades e de pouca importância para o processo. O teor de açúcares na polpa pode variar entre 150 a 250 g L⁻¹, sendo a maior parte dos açúcares glicose e frutose, em proporções praticamente iguais no estágio de maturação ideal, existem também outros açúcares, como a sacarose, arabinose e xilose. Entre os ácidos orgânicos, estão presentes o ácido tartárico, que é o ácido específico da uva, e em menores quantidades os ácidos málico e cítrico. As substâncias nitrogenadas encontram-se

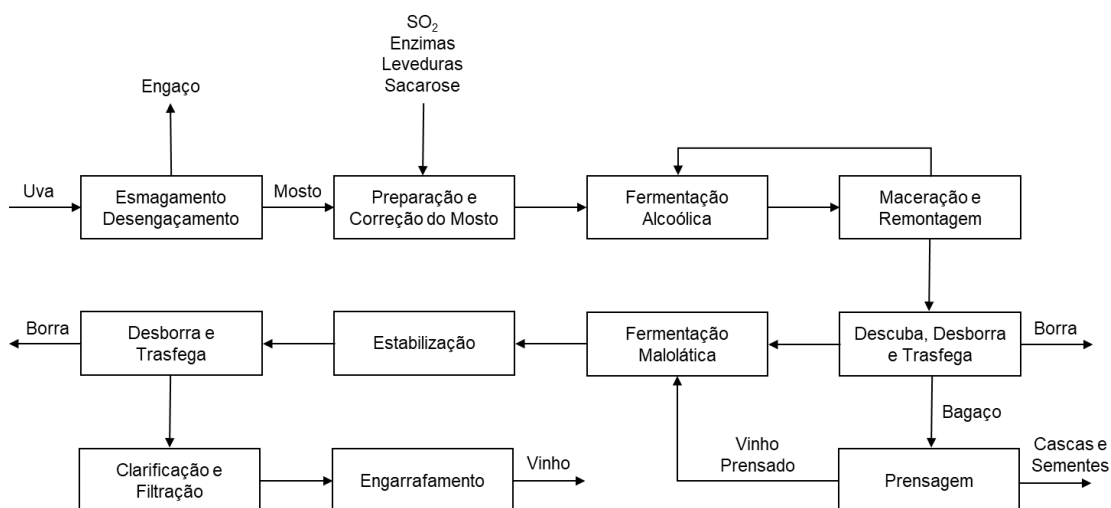
principalmente na forma de sais de amônio, aminoácidos, amidas, polipeptídios, peptonas e proteínas e as substâncias minerais em maiores quantidades são potássio, sódio, cálcio, magnésio, sulfatos, cloretos e fosfatos.

Entre estas substâncias contidas na uva, os compostos fenólicos possuem grande importância neste trabalho e serão descritos apropriadamente junto à composição do vinho, detalhando suas estruturas moleculares e propriedades químicas. Eles estão presentes em todas as partes da uva e englobam as antocianinas e os taninos, entre outros compostos.

3.5.2 Vinificação em tinto

De forma resumida, a vinificação em tinto clássica, conforme descrita por Guerra (2010) e apresentada no fluxograma da Figura 4, se inicia com a recepção das uvas na vinícola e o envio para um equipamento chamado esmagadeira-desengaçadeira, que promove a retirada do engaço e a ruptura das bagas, liberando o suco sem esmagar as sementes e assim gerando o mosto.

Figura 4 – Fluxograma da produção do vinho tinto



Fonte: Adaptado de Guerra (2010).

Ao mosto se adiciona um antioxidante, geralmente dióxido de enxofre, sob a forma gasosa ou sob a forma de metabissulfito de potássio, que protege o mosto da oxidação pelo oxigênio do ar e evita a proliferação de microrganismos indesejáveis, tal procedimento é chamado de sulfitação. Também são adicionadas algumas

enzimas, como a pectinase, que promove a quebra das pectinas; leveduras selecionadas, que são capazes de elevar o rendimento da fermentação em comparação às leveduras selvagens presentes naturalmente na superfície da uva, e, caso a quantidade de açúcares na matéria-prima não seja suficiente para atingir o teor alcoólico desejado, é permitido adicionar sacarose, até certa quantidade máxima permitida, no procedimento chamado chaptalização.

Após o preparo do mosto, o vinho é encubado, geralmente em grandes cubas de aço inoxidável, e o processo de fermentação alcoólica se inicia, onde as leveduras transformarão os açúcares contidos na uva em etanol, dióxido de carbono e em uma série de compostos secundários que contribuirão para a estrutura e aroma do vinho, sob temperatura controlada entre 25 °C e 30 °C por cerca de 15 dias. Concomitante à fermentação alcoólica, ocorre o processo de maceração, que consiste na extração de compostos de interesse presentes nas partes sólidas, como os taninos e as antocianinas presentes nas cascas e sementes. Uma forma de maceração amplamente empregada é a chamada remontagem, onde as fases sólidas e líquidas são misturadas com frequências determinadas, pelo simples bombeamento em circulação da fase líquida sob a fase sólida, que por ser menos densa, permanece na parte superior das cubas.

Concluídas a fermentação e a maceração, executa-se a descuba, sendo esta a separação das fases sólida e líquida. O bagaço resultante é prensado a fim de obter o máximo proveito de líquido e as cascas e sementes são descartadas. O vinho obtido se encontra turvo, e após 24 horas realiza-se a desborra e a trasfega, que consistem respectivamente na retirada dos sólidos suspensos que decantaram, chamados de borras, e na conseqüente transferência do vinho para outro recipiente.

Para garantir a estabilidade microbiana, promover a redução da acidez e melhorar os aromas, muitos vinhos tintos passam por uma segunda fermentação, chamada de fermentação malolática, onde bactérias lácticas transformarão o ácido málico em ácido láctico. Em seguida, o produto passa pela fase de estabilização, onde várias reações ocorrem e causam a evolução dos aromas, nesta fase também são executadas sucessivas desborras e trasfegas, pois ainda ocorrem a sedimentação de sólidos em suspensão e a precipitação de ácido tartárico. Também podem ocorrer operações de clarificação, com a adição de substâncias colantes, como a argila bentonite, que arrastam as impurezas e potencializam a sedimentação, ou de filtração, com o auxílio de terras de diatomáceas. Após estas etapas e a avaliação das

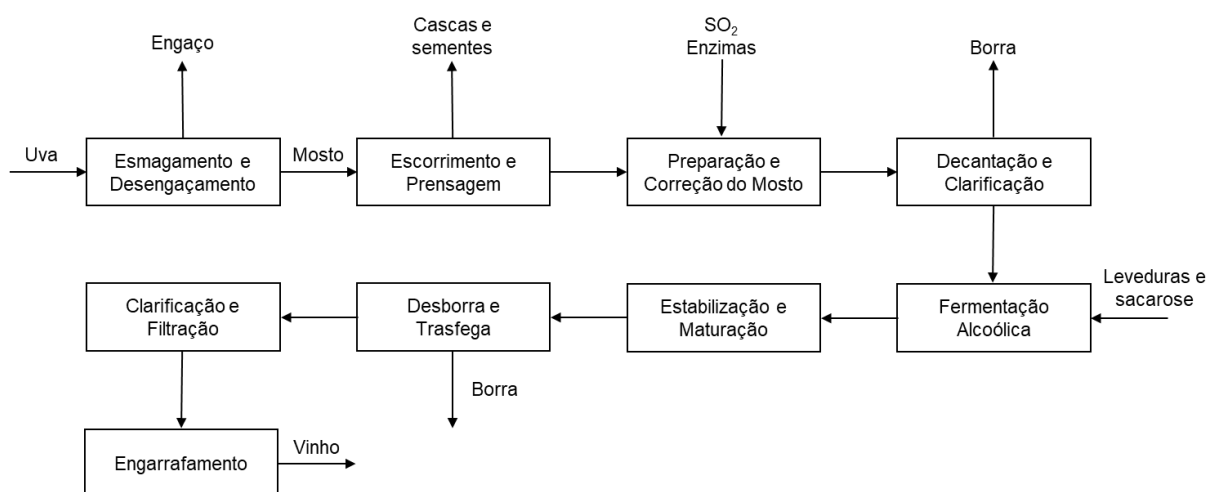
propriedades sensoriais, o vinho está pronto para ser engarrafado, e se for o caso, envelhecido.

3.5.3 Vinificação em branco

De acordo com Manfroi (2010), em termos de composição química, o vinho branco se diferencia do vinho tinto pela quantidade menor de compostos fenólicos, visto que as uvas brancas possuem menores quantidades destes compostos e ausência de pigmentos como as antocianinas. Além disso, em termos de processamento, a fermentação dos vinhos brancos é realizada sem a presença das cascas e sementes, pois estas são prensadas e separadas do mosto no início do processo, após o esmagamento das uvas. Desta forma também é possível produzir um vinho branco a partir de uvas tintas.

Na vinificação em branco clássica, segundo Manfroi (2010) e apresentada no fluxograma da Figura 5, o processo também se inicia com o desengace e esmagamento das uvas, seguido pelo escoamento do mosto e pela prensagem, na qual são separadas as cascas e sementes.

Figura 5 – Fluxograma da produção do vinho branco



Fonte: Adaptado de Manfroi (2010).

Após estas etapas, realiza-se a sulfitação e adição de enzimas, deixa-se ocorrer a sedimentação dos sólidos em suspensão e realiza-se a primeira trasega e desborra antes da fermentação, sendo a primeira etapa de clarificação do vinho, que

também pode ocorrer por filtração ou centrifugação. A fermentação alcoólica ocorre em temperaturas mais baixas em relação à vinificação em tinto, sendo abaixo de 20 °C, e a fermentação malolática é opcional para os vinhos brancos e não há a necessidade de realizar as macerações.

Durante a estabilização, ocorre a precipitação do ácido tartárico e são necessárias mais trasfegas e desborras para eliminar os sólidos que sedimentaram. Também se realiza uma nova clarificação e o vinho segue para o engarrafamento.

3.5.4 Composição química do vinho

Ao final do processo, os vinhos apresentam composição química muito variada e complexa e as substâncias presentes possuem origem na própria uva, outras se formam no decorrer da fermentação, da estabilização e do envelhecimento, ou então são adicionadas ao vinho com algum propósito específico, como o dióxido de enxofre adicionado para a preservação.

Além de água e etanol, são encontradas no vinho em concentrações muito variáveis, substâncias como glicerol e outros álcoois, açúcares residuais, ácidos orgânicos, ésteres, aldeídos, cetonas, vitaminas, sais minerais e compostos fenólicos, como ácidos fenólicos, taninos e antocianinas, entre outras substâncias, conforme apresentado por Butnariu e Butu (2019) e descrito com maiores detalhes a seguir, segundo as mesmas autoras.

Os açúcares glicose e frutose, são consumidos em sua maioria durante a fermentação, mas podem apresentar uma quantidade residual ao final do processo, a sacarose, após hidrolisar, também é fermentada, e restam também os açúcares não fermentescíveis, como as pentoses arabinose e xilose.

O etanol fornece ao vinho odor característico e sensação de ardência, durante a fermentação também ocorre a formação de outros álcoois, como o glicerol, que confere sensação de maciez e gosto adocicado, e em pequenas quantidades os álcoois superiores, que possuem três carbonos ou mais, como propanol, butanol e pentanol, que também contribuem para o conjunto de aromas do vinho. Também ocorre a formação do metanol, que não possui importância enológica, e que se forma devido à hidrólise das pectinas. Outras substâncias encontradas e que também contribuem com aromas agradáveis ao vinho são os aldeídos, cetonas e ésteres.

Os ácidos orgânicos possuem origem na própria uva, como os ácidos tartárico, málico e cítrico, ou podem ser formados durante o processo, como os ácidos succínico, lático e acético. O ácido tartárico é resistente às fermentações e precipita como cristais de tartarato de cálcio ou potássio, que se formam devido ao aumento do conteúdo alcoólico e da diminuição da temperatura. A concentração de ácido málico diminui se no vinho ocorrer a fermentação malolática, dando origem ao ácido lático, que possui maciez e acidez mais agradáveis. O ácido succínico é associado a sabores ácidos, salgados e amargos. Já o ácido acético possui sensação áspera e azeda e sua presença é indesejada e pode ser sinal de defeitos no vinho.

As substâncias nitrogenadas, além da origem nas uvas, também podem vir da autólise das leveduras ou de substâncias orgânicas que são adicionadas para a clarificação, mas geralmente se transformam em outros compostos durante a fermentação, restando assim poucas quantidades de proteínas e aminoácidos.

Finalmente, os compostos fenólicos, que por possuírem maior importância neste trabalho, estão descritos no tópico seguinte.

3.5.5 Compostos fenólicos na uva e no vinho

Nas uvas, os compostos fenólicos estão localizados principalmente nas cascas e nas sementes, e em menores quantidades na polpa. Passam para o vinho durante o processo de maceração, quando são extraídos dessas partes sólidas que os contém, e durante as etapas seguintes passam por muitas transformações que trazem benefícios à qualidade do vinho. Na degustação, estão associados ao sabor amargo e à sensação de adstringência, causada devido à propriedade de reagir com as proteínas presentes na saliva (CASASSA, 2017). Além disso, também são responsáveis pela coloração dos vinhos.

Além das uvas, os compostos fenólicos estão presentes em muitas frutas e vegetais e estão relacionados à várias atividades biológicas com benefícios à saúde humana, como anti-inflamatórios, antioxidantes, anticarcinogênicos, antimicrobióticos e antialérgicos (PERVEEN; AL-TAWHEEL, 2017), por essas razões, o consumo de uvas e de vinhos vem sendo recentemente estimulados.

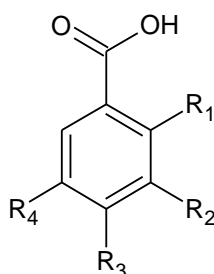
Os compostos fenólicos são definidos como compostos orgânicos que possuem em sua estrutura molecular pelo menos um grupo fenol, ou seja, um substituinte hidroxila (-OH) diretamente ligado a um anel aromático (C_6H_6), eles podem

ser classificados de acordo com a quantidade de unidades fenólicas presentes na molécula, como fenóis simples, bifenóis ou polifenóis, e também classificados de acordo com a estrutura em diversos grupos e famílias (ANKU; MAMO; GOVENDER, 2017).

Na enologia, ciência que estuda os vinhos, é comum utilizar o termo polifenóis totais para se referir a todos os compostos fenólicos presentes no vinho, que podem ser classificados em três grupos: os ácidos fenólicos, os estilbenos e os flavonoides, e que se diferenciam pela estrutura molecular.

Os ácidos fenólicos possuem apenas um anel aromático em sua estrutura, são classificados como fenóis simples, e por sua vez, se dividem em ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos. Os ácidos hidroxibenzoicos encontram-se, em sua maioria, em suas formas livres, sendo representados pelos ácidos p-hidroxibenzoico, gálico, protocatéquico, vanílico, siríngico, salicílico e gentísico, conforme apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura molecular dos ácidos hidroxibenzoicos



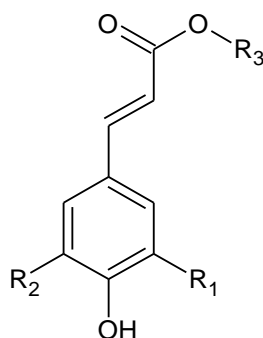
Ácido hidroxibenzoico	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ácido p-hidroxibenzoico	H	H	OH	H
Ácido gálico	H	OH	OH	OH
Ácido protocatéquico	H	OH	OH	H
Ácido vanílico	H	OCH ₃	OH	H
Ácido siríngico	H	OCH ₃	OH	OCH ₃
Ácido salicílico	OH	H	H	H
Ácido gentísico	OH	H	H	OH

Fonte: Adaptado de Rentzsch, Wilkens e Winterhalter (2009).

Já os ácidos hidroxicinâmicos, são representados pelos ácidos p-cumárico, cafeico e ferúlico, Figura 7, e encontram-se principalmente combinados com o ácido

tartárico, na forma de estéres, quando passam a serem chamados de ácidos cutárico, caftárico e ftárico (RENTZSCH; WILKENS; WINTERHALTER, 2009). Os ácidos fenólicos não possuem coloração, mas são capazes de potencializar e estabilizar a coloração dos vinhos tintos, pelo fenômeno de copigmentação.

Figura 7 – Estrutura molecular dos ácidos hidroxicinâmicos



Ácidos hidroxicinâmicos	R ₁	R ₂	R ₃
Ácido p-cumárico	H	H	H
Ácido cafeico	OH	H	H
Ácido ferúlico	OCH ₃	H	H
Ácido cutárico	H	H	Ácido tartárico
Ácido caftárico	OH	H	Ácido tartárico
Ácido ftárico	OCH ₃	H	Ácido tartárico

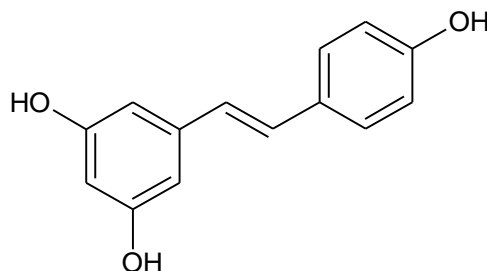
Fonte: Adaptado de Rentzsch, Wilkens e Winterhalter (2009).

Os estilbenos, que no vinho se apresentam em suas formas hidroxiladas, possuem vários representantes, mas destacam-se principalmente pelo *trans*-resveratrol, apresentado na Figura 8, que é um dos compostos fenólicos mais estudados do vinho, pelas suas propriedades antioxidativas, anticarcinogênicas e antimutagênicas no organismo humano. Também não possui coloração e não está relacionado a nenhum aroma ou sabor (RENTZSCH; WILKENS; WINTERHALTER, 2009).

O grupo dos flavonoides é formado por várias famílias, todas com estrutura semelhante, como os flavonóis, flavan-3-óis, flavonas, flavanonóis e antocianinas. Em sua estrutura básica, Figura 9, possuem um sistema de três anéis, sendo dois anéis aromáticos (A e B) unidos por um anel pirano (C) (estrutura cíclica composta por cinco átomos de carbono e um heteroátomo de oxigênio), todas as famílias possuem grupos

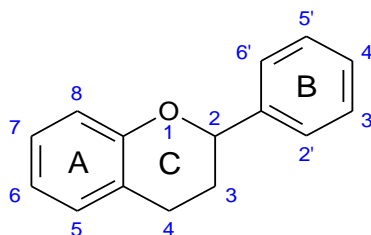
hidroxila ligados ao anel A nas posições 5 e 7, as diferentes famílias de flavonoides se diferenciam pelo estado de oxidação do anel C, e dentro de uma família os compostos se diferenciam pelos substituintes do anel B (CASASSA, 2017).

Figura 8 – Estrutura molecular do *trans*-resveratrol



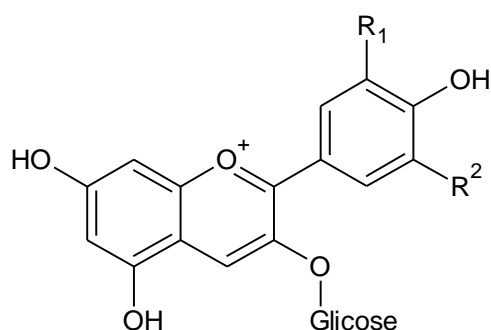
Fonte: Adaptado de Rentsch, Wilkens e Winterhalter (2009).

Figura 9 – Estrutura molecular básica dos flavonoides



Fonte: Adaptado de Casassa (2017).

As antocianinas são o grupo de flavonoides mais importantes para as uvas e para os vinhos tintos, pois estes compostos são os pigmentos responsáveis pelas colorações vermelha, púrpura e azul das uvas e conseqüentemente da coloração característica dos vinhos tintos, uma vez que estão presentes nas cascas exclusivamente das uvas tintas, com exceções de variedades tintureiras, que também as possuem na polpa. As principais antocianinas encontradas nas uvas e vinhos tintos são a delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina, pelargonidina e malvidina, sendo esta última a mais abundante. Estas formas diferenciam-se pelos substituintes hidroxila e metoxila (-OCH₃) ligados nas posições 3' e 5' do anel B da molécula, conforme ilustrado na Figura 10, além disso, geralmente são encontradas na forma de monoglicosídeos, ou seja, ligadas a uma molécula de glicose na posição 3 do anel C, que por sua vez, também pode apresentar um substituinte no carbono de posição 6 da molécula de glicose, ligado por esterificação com os ácidos acético, p-cumárico ou cafeico (MARTÍN *et al.*, 2017).

Figura 10 – Estrutura molecular das antocianinas

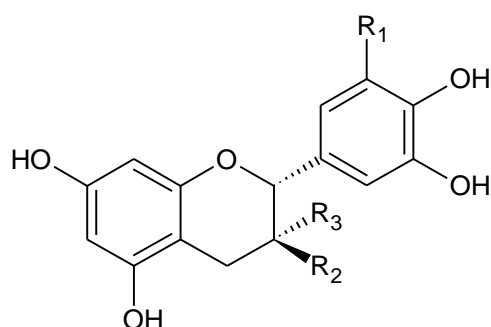
Antocianinas	R₁	R₂
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH
Pelargonidina	H	H
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃

FONTE: Adaptado de Martín *et al.* (2017).

Outro grupo de flavonoides de maior importância são os flavanóis, também chamados de flavan-3-óis, pois são hidroxilados na posição 3 do anel C, os principais representantes encontrados nas uvas são a (+)-catequina, a (+)-galocatequina e seus respectivos isômeros (-)-epicatequina e (-)-epigalocatequina, apresentados na Figura 11, e em menores quantidades encontram-se formas esterificadas com ácido gálico dos respectivos compostos. Os flavanóis não possuem coloração, mas contribuem ao paladar com os sabores amargos (TERRIER; PONCET-LEGRAND; CHEYNIER, 2009).

Finalmente, existem os taninos condensados, que são compostos formados pela polimerização de moléculas de flavanóis, e que podem alcançar alto grau de polimerização e alta massa molecular. A sua importância no vinho se dá à propriedade de interagir com proteínas, precipitando-as, e de conferir sabor amargo e sensação de adstringência. Também são chamados de proantocianidinas, pois quando aquecidos em meio ácido, liberam moléculas de antocianidinas, sendo a procianidina, formada por duas moléculas de catequina, Figura 12, o seu principal representante, onde os radicais indicados na figura correspondem aos mesmos radicais apresentados na Figura 11 para os flavanóis. (TERRIER; PONCET-LEGRAND; CHEYNIER, 2009).

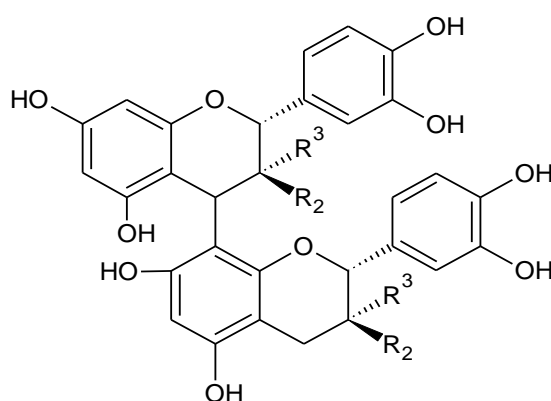
Figura 11 – Estrutura molecular dos flavanóis



Flavanóis	R ₁	R ₂	R ₃
(+)-catequina	H	OH	H
(-)-epicatequina	H	H	OH
(+)galocatequina	OH	OH	H
(-)epigalocatequina	OH	H	OH

Fonte: Adaptado de Terrier, Poncet-Legrand e Cheynier (2009).

Figura 12 – Estrutura molecular do tanino condensado procianidina



Fonte: Adaptado de Terrier, Poncet-Legrand e Cheynier (2009).

3.6 Resíduos da indústria vinícola

A produção do vinho não gera resíduos de forma contínua e uniforme, pois sendo uma atividade sazonal, onde em determinados períodos do ano são realizadas atividades distintas, os resíduos variam em relação ao volume e à composição conforme a etapa que estiver sendo executada na vinícola, que sempre se inicia com a colheita das uvas e que no Brasil geralmente ocorre no verão.

Basicamente, os resíduos podem ser divididos em uma parte sólida e em uma parte líquida. A parte sólida é formada pelos engaços, cascas e sementes. A parte líquida, também chamada de efluente vinícola, é formada pela perda e descarte de produto, assim como pela água resultante dos processos de limpeza dos equipamentos e recipientes. O efluente vinícola também costuma conter as borras, que conforme já mencionado, são constituídas pelos sólidos em suspensão e que foram removidos durante as desborras e trasfegas, por decantação, ou durante as clarificações, por filtração ou centrifugação.

Assim, o efluente vinícola é composto por água, produtos de limpeza e pelos próprios constituintes do vinho, como álcoois, açúcares, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, bactérias e leveduras (IOANNOU; Li PUMA; FATTA-KASSINOS, 2015, LOFRANO; MERIC, 2016), possuindo alta carga de matéria orgânica. Alguns parâmetros físico-químicos e valores mínimos e máximos comuns do efluente vinícola encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas do efluente vinícola

Parâmetro	Unidade	Mínimo	Máximo
Demanda Química de Oxigênio	mg L ⁻¹	320	49105
Demanda Bioquímica de Oxigênio	mg L ⁻¹	203	22418
Carbono Orgânico Total	mg L ⁻¹	41	7363
pH	-	2,5	12,9
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	1,1	5,6
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	748	18332
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	661	12385
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	66	8600
Fósforo Total	mg L ⁻¹	2,1	280
Nitrogênio Total	mg L ⁻¹	10	415
Compostos Fenólicos Totais	mg L ⁻¹	0,51	1450

FONTE: Adaptado de Ioannou, Li Puma e Fatta-Kassinou (2015).

Segundo Lofrano e Meric (2016), as variações nos parâmetros geralmente ocorrem devido as vinícolas possuírem alta atividade durante as etapas de recepção

das uvas e preparo do mosto, atividade moderada durante as trasfegas e filtrações e baixa atividade durante o resto do ano. Durante a recepção das uvas e preparo do mosto, ocorrem altas cargas de DBO, nutrientes, condutividade elétrica, toxicidade e baixo pH (entre 3 e 6), devido à presença de ácidos orgânicos. Já durante as outras etapas, o efluente vinícola costuma ser alcalino (pH 11) e salino.

3.6.1 Impactos ambientais do efluente vinícola

Segundo Ioannou, Li Puma e Fatta-Kassinos (2015), os impactos ambientais relacionados à disposição inadequada dos efluentes vinícolas no meio ambiente causam a poluição de corpos hídricos, degradação do solo e danos à vegetação. Se lançados sem tratamento em corpos hídricos, os efluentes vinícolas podem causar eutrofização, devido à alta carga de matéria orgânica. Se lançados no solo sem acompanhamento apropriado podem alterar as propriedades físico-químicas de águas subterrâneas como cor, pH e condutividade elétrica e afetar o desenvolvimento da vegetação. Além disso, os compostos fenólicos presentes no efluente são considerados potencialmente tóxicos à vários microrganismos e espécies de plantas e são considerados compostos não biodegradáveis ou recalcitrantes, como descrito no próximo tópico.

3.6.2 Compostos fenólicos no efluente vinícola

Os compostos fenólicos podem trazer vários benefícios à saúde humana, porém, a presença em ambientes naturais oriunda da disposição inadequada de resíduos de atividades agrícolas, como da produção de vinhos, pode trazer sérios riscos aos organismos e ao desenvolvimento da vegetação.

Radovanovic, A., Radovanovic, B. e Jovancicevic (2009) investigaram o potencial antibacteriano de vinhos tintos obtidos de diferentes uvas sob colônias das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* pelo método de difusão em disco e notaram a inibição do crescimento das colônias, relacionando tal efeito com a presença dos compostos fenólicos e antocianinas presentes no vinho.

Ghouila *et al.* (2017) avaliaram os efeitos antibacteriano e antifúngico dos polifenóis e flavonoides presentes no extrato das sementes de uva e verificaram que tais compostos foram eficientes na inibição do crescimento de bactérias como

Micrococcus luteus, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* e fungos como *Aspergillus niger* e *Fusarium oxysporum*, atribuindo tal efeito a interações relacionadas à membrana celular, ao transporte de proteínas e à inibição de enzimas, associadas à estrutura molecular dos compostos fenólicos e ao grau de polimerização das procianidinas presentes no extrato das sementes.

Quanto aos efeitos tóxicos do efluente vinícola em espécies vegetais, caso aplicado na irrigação do solo, Mosse *et al.* (2010) investigaram a germinação das sementes e o crescimento vegetal de cevada, painço, alfafa e alpiste irrigadas com um efluente vinícola sintético, e observaram demora na germinação das sementes e a redução do crescimento, e mesmo não investigando quais compostos seriam responsáveis por esses efeitos, associaram supostamente à presença de polifenóis no efluente.

Já Cavalcante *et al.* (2017) estudaram os efeitos toxicológicos do resveratrol e constataram que para certas concentrações, esse composto é tóxico para embriões e larvas do peixe *Danio rerio*.

Desta forma, a presença dos compostos fenólicos pode causar desequilíbrios em corpos hídricos que venham a receber efluentes vinícolas sem o devido tratamento, intoxicando os organismos aquáticos. Assim, para considerar um processo de tratamento eficiente e o efluente tratado apto a ser enviado para corpos hídricos, evitando prejuízos ambientais, há que se considerar se após os tratamentos realizados houve não apenas a diminuição da carga orgânica, mas também a redução dos compostos fenólicos ou a transformação em compostos sem efeitos tóxicos para os organismos aquáticos. Além disso, o fato de os compostos fenólicos apresentarem efeitos tóxicos a uma série de microrganismos, indica que os tratamentos de efluentes vinícolas por processos biológicos podem ter sua eficiência comprometida.

3.7 Processos de tratamento de efluentes vinícolas

As formas empregadas atualmente no tratamento de efluentes líquidos vinícolas consistem em processos físico-químicos, biológicos, filtração e separação por membranas, processos oxidativos avançados e a combinação entre processos biológicos e POAs, cada um apresentando vantagens e desvantagens e fatores que limitam suas eficiências (IOANNOU; LI PUMA; FATTA-KASSINOS, 2015).

3.7.1 Tratamento por processos biológicos

Nos tratamentos por sistemas aeróbios ou anaeróbios, com biomassa suspensa ou biofilmes, a eficiência na redução da DQO pode se encontrar entre 90 e 95%, sendo os outros 5 a 10% restantes correspondentes à fração solúvel não biodegradável (ANDREOTOLLA; FOLADORI; ZIGLIO, 2009). Desta forma, os processos biológicos não são capazes de tratar com eficiência os efluentes vinícolas que possuem alta concentração de matéria orgânica, cor elevada, caráter geralmente ácido e presença dos compostos fenólicos que podem inibir os sistemas biológicos, tais características também contribuem para dificultar o controle do processo, pois o crescimento biológico é resultado de um grande número de fatores (IOANNOU; LI PUMA; FATTA-KASSINOS, 2015).

Ainda assim, a forma mais empregada de tratamento são os processos por lodo ativado, onde muitas vezes o efluente vinícola é co-tratado com efluentes domésticos municipais, porém, devido à sazonalidade da geração do efluente a operação de plantas de tratamento por lodo ativado nas vinícolas pode resultar em problemas de diminuição de sedimentação do lodo, desintegração dos flocos e aumento dos sólidos no efluente (LOFRANO; MERIC, 2016).

Os processos biológicos também não são eficientes para a redução total da cor do efluente, permanecendo com cor amarela ao final dos tratamentos e indicando a presença de alguns compostos coloridos que são resistentes à biodegradação (IOANNOU; FATTA-KASSINOS, 2013).

Assim, tem sido indicados os processos oxidativos avançados como pré-tratamento para diminuir a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade com a oxidação parcial dos compostos ou como pós-tratamento, para mineralizar a matéria orgânica recalcitrante remanescente.

3.7.2 Tratamento por processos de Fenton e de foto-Fenton

Os processos de Fenton e de foto-Fenton já foram estudados no tratamento de efluentes vinícolas como etapa única ou combinados com processos biológicos como pré ou pós-tratamento. Alguns trabalhos e seus resultados obtidos encontram-se na Tabela 3, onde se destaca a redução de matéria orgânica em termos de DQO e COT para efluentes com baixa DQO inicial. Também nota-se que com a diminuição da DQO

do efluente utilizado ocorreu o aumento das reduções de matéria orgânica e que os resultados obtidos pelo processo de foto-Fenton foram superiores aos obtidos pelo processo de Fenton tradicional.

Quando aplicado como pré-tratamento, verificou-se que o processo de foto-Fenton heterogêneo utilizando luz solar foi capaz de reduzir 50% do COT inicial, melhorando o desempenho do posterior tratamento por lodo ativado devido à degradação parcial da matéria orgânica e diminuição da concentração de compostos fenólicos, alcançando a redução de 90% do COT inicial (MOSTEO *et al.*, 2008).

Tabela 3 – Resultados de tratamentos de efluentes vinícolas por processos de Fenton e de foto-Fenton

Efluente	Processo	Resultado	Referência
EV bruto (DQO 4047 mg L ⁻¹ , COT 1255 mg L ⁻¹ CFTs 28 mg L ⁻¹)	Fenton	30% DQO 30% COT 100% CFTs após 210 min	Martins <i>et al.</i> , 2009
EV bruto (DQO 1700 mg L ⁻¹)	Fenton	52,0% DQO após 60 min	Ferreira <i>et al.</i> , 2018
EV pré-tratado por processo biológico (DQO 385 mg L ⁻¹ , COT 1273 mg L ⁻¹ , CFTs 13,1 mgAG L ⁻¹)	Fenton	75,6% DQO 75,6% COT 42,0% CFTs após 120 min	Santos <i>et al.</i> , 2014
EV bruto (DQO 1200 mg L ⁻¹ , COT 435 mg L ⁻¹)	foto-Fenton solar	80% DQO 80% COT após 400 min	Velegraki e Mantazavinos, 2015
EV pré-tratado por biorreator de membrana (DQO 120 mg L ⁻¹ , COT 30 mg L ⁻¹)	foto-Fenton solar	70% DQO 53% COT após 120 min	Ioannou e Fatta- Kassinou, 2013

Fonte: Autoria Própria.

EV = Efluente Vinícola

Assim, as vantagens da utilização do processo de Fenton e de foto-Fenton para tratamento de efluente vinícola consistem na redução da cor do efluente, aumento da biodegradabilidade, redução da toxicidade, alta eficiência na degradação dos

compostos orgânicos e baixo custo quando se utiliza a radiação solar como fonte de radiação ultravioleta (LOFRANO; MERIC, 2016).

Além disso, os processos de Fenton e de foto-Fenton também foram aplicados na degradação de ácido gálico em solução aquosa, substância empregada em diversos trabalhos como um composto fenólico padrão, comprovando que tais processos são capazes de degradar a estrutura aromática dos compostos fenólicos (BENITEZ *et al.*, 2005, VLYSSIDES *et al.*, 2011).

3.7.3 Tratamento por processos de sono-Fenton e de sono-foto-Fenton

Até o momento não foram encontrados resultados de trabalhos de tratamento de efluente vinícola com a combinação entre os processos de Fenton e de foto-Fenton com a sonólise, mas existem resultados para o tratamento de efluentes de outras agroindústrias, como a indústria do tratamento de cortiça, com características semelhantes ao efluente da indústria vinícola como alta DQO e presença de compostos fenólicos.

O efluente líquido obtido da cozedura da cortiça e após diluição, com DQO igual a 1584 mg L⁻¹ e compostos fenólicos igual a 236 mg L⁻¹, após o tratamento pelo processo de sono-Fenton, com frequência ultrassônica de 25 kHz e 30 minutos de tratamento apresentou redução de 57% da DQO e 81% dos compostos fenólicos, contra a redução de 30% e 60% respectivamente, pelo processo de Fenton (WU *et al.*, 2018).

Também foi investigada a degradação de efluente da indústria de curtume, com 4291 mg L⁻¹ de DQO e 3861,9 mg L⁻¹ de COT combinando a aplicação de ultrassom com peróxido de hidrogênio, obtendo os resultados de 7,91% na redução do COT com apenas o ultrassom, 56,62% com apenas peróxido de hidrogênio e 72% combinando ultrassom com peróxido de hidrogênio, em 1 hora de tratamento e com frequência ultrassônica de 22 kHz (KORPE *et al.*, 2019).

Já no tratamento de efluente industrial contendo corantes têxteis com a avaliação da diminuição da cor e da DQO, ao aplicar ultrassom na frequência de 35 kHz, obteve-se maior descoloração do efluente e redução das quantidades de ferro e peróxido de hidrogênio necessárias e do tempo de reação em comparação com o processo de Fenton tradicional (CETINKAYA *et al.*, 2018).

Tal comparação também foi realizada na degradação de ibuprofeno (ácido 2-(4-(2-metilpropil)fenil)propanoico) adicionado em água destilada e em efluente municipal doméstico pré-tratado por tratamento biológico, onde o processo de sono-Fenton apresentou resultados superiores de redução do ibuprofeno e COT em ambas as matrizes (ADITYOSULINDRO *et al.*, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção e caracterização do efluente

O efluente utilizado foi obtido em uma vinícola da cidade de São Roque, Estado de São Paulo, conforme localização apresentada na Figura 13, durante o mês de janeiro, período em que são realizadas atividades relativas ao início da vinificação: recebimento das uvas, desengaçamento, esmagamento, preparo do mosto e limpeza dos tanques da vinificação anterior. Foram realizadas análises de DQO, COT, compostos fenólicos totais, pH, condutividade elétrica, cor real, turbidez e série de sólidos, em triplicata, com o objetivo de caracterizar o efluente bruto, segundo as metodologias apresentadas no próximo tópico.

Figura 13 – Localização da cidade de São Roque (destacada em vermelho) no Estado de São Paulo



Fonte: Adaptado de IGC, 2014.

Para a realização dos tratamentos, o efluente bruto foi filtrado por meio de sistema a vácuo e utilizando papel de filtro qualitativo com poros de 14 µm para remover os sólidos suspensos mais grosseiros e armazenado em refrigerador a 4 °C.

Na vinícola em questão, o efluente é coletado por uma empresa de saneamento terceirizada e o tratamento é realizado junto a efluentes domésticos, por processo biológico, em uma estação de tratamento de efluentes.

4.2 Análises Físico-Químicas

As análises de caracterização do efluente bruto foram realizadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2017). As análises de pH, condutividade elétrica e turbidez foram obtidas diretamente pelos equipamentos pHmetro (mPa-210, Instrutemp), condutivímetro (Luca-150, Lucadema) e turbidímetro (AP 2000, Policontrol), utilizando amostras do efluente bruto. As análises de cor real também foram medidas diretamente no equipamento colorímetro (Aqua Color, Policontrol) realizada após a filtração do efluente bruto em 14 μm , necessária para essa análise e comentada anteriormente. As análises de COT foram realizadas no laboratório multiusuário da UNESP – Campus Sorocaba, utilizando analisador de carbono (Multi N/C 3100, Analytik Jena), após filtração das amostras em 0,45 μm .

As análises de sólidos totais foram realizadas com a evaporação de 25,0 mL do efluente bruto em estufa a 105°C até massa constante, onde o resíduo sólido final foi considerado como a quantidade de sólidos totais, esse resíduo, após a evaporação, foi enviado para mufla a 550° C por 5 horas e a massa final foi considerada como os sólidos totais fixos, os sólidos totais voláteis foram determinados pela subtração entre tais valores. Os sólidos suspensos e os sólidos dissolvidos foram determinados após a evaporação dos resíduos retidos em papel de filtro (0,45 μm), obtendo os sólidos suspensos, e do líquido filtrado, obtendo os sólidos dissolvidos, também em estufa a 105°C após obter massa constante.

As análises dos compostos fenólicos totais foram realizadas pelo método de Folin, amplamente empregada em análises enológicas e descrita no Standard Methods como análise de Taninos e Ligninas (APHA, 2017), com algumas modificações. O método é baseado na reação entre os ácidos tungstofosfórico e molibdofosfórico com os grupos hidroxila ligados em anéis aromáticos, adquirindo coloração azul. Em 1 mL do efluente filtrado foi adicionado 1 mL de água ultrapura, 2 mL do reagente de Folin (Alphatec) diluído a 10% e 4 mL de solução de carbonato de sódio (Dinâmica) 7,5%, após uma hora a absorbância foi medida em espectrofotômetro (DR 2800, Hach), em 760 nm, contra um branco preparado

adequadamente com os reagentes utilizados em cada tratamento e nas concentrações adequadas. A concentração dos compostos fenólicos totais foi obtida após a realização de uma curva de calibração, Figura 14, utilizando soluções padrão de ácido gálico (Vetec) nas concentrações de 20,0 a 100,0 mg L⁻¹, realizada em triplicata, sendo expressa em miligramas de ácido gálico por litro (mgAG L⁻¹), com os parâmetros relativos ao método apresentados na Tabela 4.

Figura 14 – Curva de calibração para determinação dos CFTs

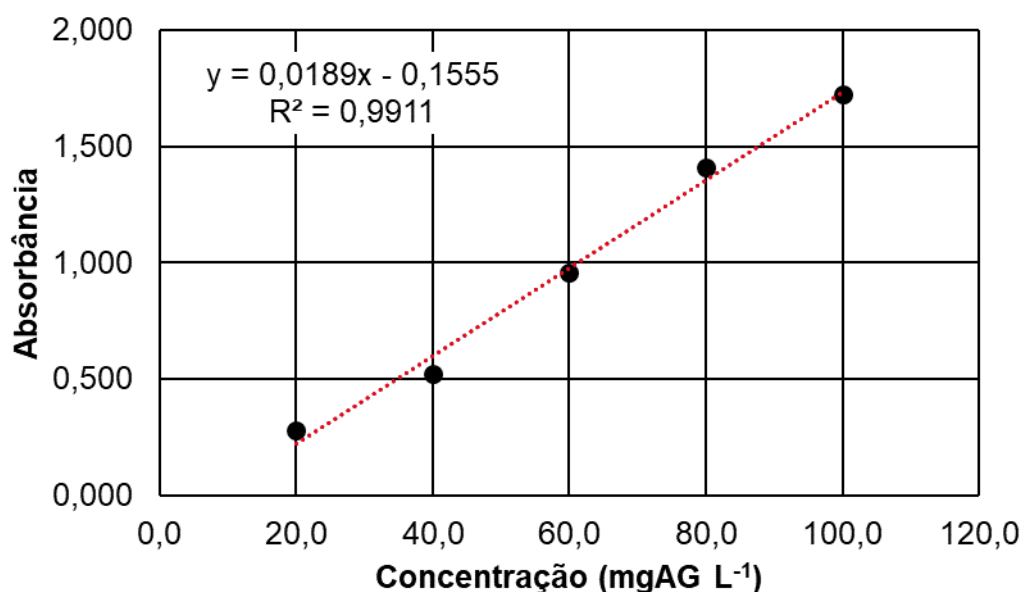


Tabela 4 – Parâmetros do método de determinação dos CFTs

Coefficiente linear	-0,155
Coefficiente angular	0,019
Coefficiente de correlação	0,9911
Desvio padrão (mgAG L⁻¹)	0,003
Limite de detecção (mgAG L⁻¹)	0,5
Limite de quantificação (mgAG L⁻¹)	1,6

A análise de DQO foi realizada nos laboratórios do IFSP – Câmpus São Roque, segundo a metodologia Standard Methods, método refluxo fechado, colorimétrico (APHA, 2017), baseada na reação de oxidação da matéria orgânica por íons dicromato. Em 5 mL do efluente bruto diluído a 1% foram adicionados 3 mL da solução

de dicromato de sódio (Vetec) e 7 mL de ácido sulfúrico (Vetec). Após 2 horas de digestão em um bloco digestor (SL-25/40, Solab) e posterior resfriamento, as absorbâncias das amostras foram lidas em espectrofotômetro (SP 2000, Bel Photonics) em 600 nm, contra um branco preparado adequadamente com os reagentes utilizados em cada tratamento e nas concentrações adequadas. A concentração em mg L^{-1} foi obtida após a realização de uma curva de calibração, Figura 15, utilizando soluções padrão de biftalato de potássio (Alphatec) nas concentrações de DQO de 100 a 900 mg L^{-1} , realizada em triplicata e com os parâmetros relativos ao método apresentados na Tabela 5.

Figura 15 – Curva de calibração para determinação da DQO

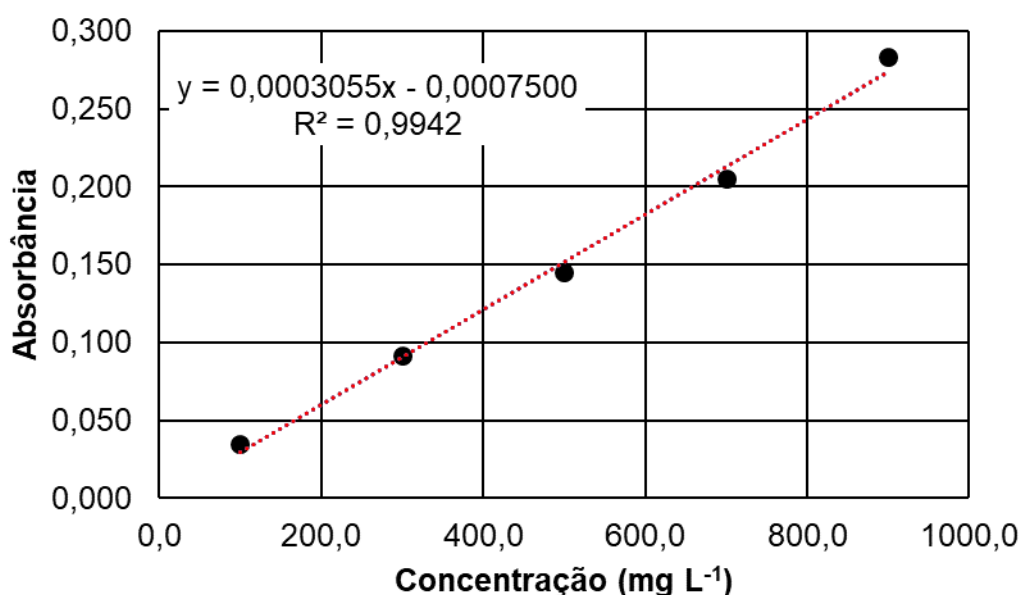


Tabela 5 – Parâmetros do método de determinação da DQO

Coefficiente linear	0,001
Coefficiente angular	0,0003
Coefficiente de correlação	0,9942
Desvio padrão (mg L^{-1})	0,001
Limite de detecção (mg L^{-1})	7,1
Limite de quantificação (mg L^{-1})	23,6

Também foram realizadas análises de peróxido de hidrogênio, pelo método iodométrico por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com Baccan *et al.* (2001). Tal análise ocorreu para determinar se as ondas de ultrassom estavam produzindo radicais hidroxila e se causavam interferências na concentração de peróxido de hidrogênio adicionada nos tratamentos. Assim, mediu-se a concentração de peróxido de hidrogênio em um volume de 150 mL de água destilada e em 150 mL de água destilada com adição de $300,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , em triplicata, antes e após a sonicação realizada da mesma forma que para os tratamentos, descrita no tópico 4.4.

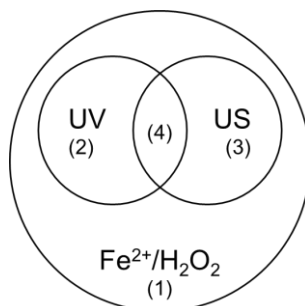
4.3 Planejamento dos Tratamentos

Com o objetivo de determinar as quantidades ideais dos reagentes sulfato de ferro (II) heptahidratado, contabilizada sob a forma de íons ferro (II), e de peróxido de hidrogênio 30% (m/v) a serem utilizadas nos tratamentos pelos processos de Fenton, planejou-se uma série de seis experimentos em duplicata utilizando as combinações possíveis entre as concentrações de íons ferro (II) iguais a 2,0, 4,0 e 6,0 mmol L^{-1} e de peróxido de hidrogênio iguais a 200,0 e 300,0 mmol L^{-1} , utilizando o processo de foto-Fenton e avaliando a variação da concentração dos compostos fenólicos totais e da DQO ao final de duas horas de tratamento, tais configurações foram baseadas nos valores utilizados por Ioannou e Fatta-Kassinos (2013), porém adequados para a quantidade de matéria orgânica determinada no efluente vinícola após a caracterização físico-química.

Também determinou-se a potência ultrassônica ideal para degradar os compostos, variando a potência do ultrassom em 100, 200, 300, 400 e 495 W. Para todos os experimentos foi usada a frequência constante de 20 kHz, a única frequência emitida pelo equipamento utilizado.

Após a determinação da potência ultrassônica ideal e das quantidades otimizadas dos reagentes de Fenton pelo processo de foto-Fenton, foram executados os tratamentos conforme esquema da Figura 16, de Fenton tradicional (região 1), sono-Fenton (região 3) e sono-foto-Fenton (região 4), em triplicata, e a eficiência comparada com o processo de foto-Fenton (região 2) pela avaliação da variação da concentração dos compostos fenólicos totais, da DQO, do COT e da cor ao final de duas horas de tratamento.

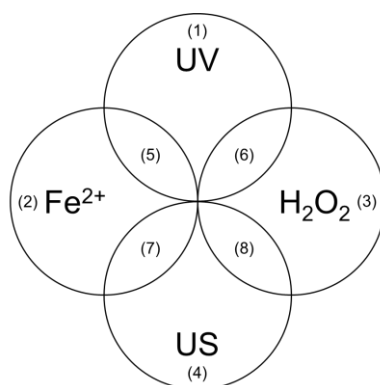
Figura 16 – Esquema dos tratamentos realizados pelo processo de Fenton e suas variações



Fonte: Autoria própria.

Também foram executados tratamentos conforme o esquema da Figura 17, apenas com os componentes isolados: fotólise (região 1), adição de íons ferro (II) (região 2), adição de peróxido de hidrogênio (região 3) e sonólise (região 4) e depois com as respectivas combinações (regiões 5 a 8), para avaliar o efeito causado por cada par de componentes nos tratamentos, seguindo as mesmas condições anteriores.

Figura 17 – Esquema dos tratamentos realizados com os componentes individuais e suas combinações



Fonte: Autoria Própria.

4.4 Execução dos tratamentos

Para a realização dos tratamentos foram utilizados 150 mL do efluente filtrado e em temperatura ambiente (25 ± 1 °C) em um béquer de 300 mL e com os melhores parâmetros definidos nos experimentos iniciais. Quando utilizado, primeiro se adicionou a quantidade de sulfato de ferro (II) heptahidratado (Dinâmica) e após a

dissolução, a quantidade de peróxido de hidrogênio 30% (m/v) (Dinâmica), em seguida o pH foi ajustado entre 2,80 e 3,00 com soluções de ácido sulfúrico (Vetec) ou hidróxido de sódio (Alphatec) 1,0 ou 0,1 mol L⁻¹ e o tratamento ocorreu por duas horas sob agitador magnético.

Para os tratamentos com aplicação de ultravioleta utilizou-se uma câmara escura construída em madeira e pintada com tinta preta, na qual foram acopladas cinco lâmpadas de luz negra comerciais com potência de 28 W e tensão de 220 V como fontes de radiação ultravioleta, como observa-se na Figura 18. Como verificado por Soga *et al.* (2020), tais lâmpadas de luz negra possuem picos de emissão em 380 nm (ultravioleta) e 410 nm (visível).

Figura 18 – Câmara escura construída para os tratamentos com ultravioleta



Fonte: Acervo pessoal.

Para os tratamentos com aplicação de ultrassom foi utilizado o aparelho sonicador ultrassônico marca Eco-sonics modelo QR500 com diâmetro de sonda de 13 mm (macropona de titânio), frequência de 20 kHz e potência máxima de 500 W, conforme apresentado na Figura 19. Os tratamentos foram realizados no modo pulsado, com ciclos de sonicação durante três minutos seguido de três minutos de repouso, para evitar o superaquecimento do aparelho e da amostra, além disso, o béquer com a amostra permaneceu envolto por um recipiente contendo banho de gelo, mantendo a temperatura média em 25 ± 1 °C. A agitação foi promovida pelo próprio ultrassom e a ponta da sonda permaneceu 2 cm abaixo da superfície do efluente e no centro do béquer.

Figura 19 – Aparelho Eco-sonics modelo QR500, 20 kHz de frequência, utilizado para os tratamentos com ultrassom



Fonte: Acervo pessoal.

Nos tratamentos com aplicação de ultrassom e de ultravioleta, as lâmpadas de luz negra foram instaladas no interior do gabinete do aparelho de ultrassom e as laterais foram cobertas com papel de cor preta.

Ao longo das duas horas de tratamento, foram realizadas análises de compostos fenólicos totais a cada 15 minutos, para observar o comportamento da diminuição desse parâmetro em relação ao tempo, e ao final dos tratamentos foram realizadas análises de DQO, COT, e cor, juntamente com amostras do efluente sem tratamento, para evitar variações que poderiam ocorrer no efluente durante o armazenamento. As amostras para DQO e COT foram adicionados sulfito de sódio (Dinâmica) para remover o peróxido de hidrogênio remanescente e os radicais hidroxila conforme Santos *et al.* (2014), para a análise de cor foi adicionado hidróxido de sódio para precipitar o ferro e em seguida o pH foi ajustado entre 7,0 e 8,0 com ácido sulfúrico e amostra foi filtrada com filtro tipo seringa de 0,45 μm . Para as amostras de COT o pH foi ajustado para 2,0 com ácido fosfórico 85% (Cromoline) e em seguida também filtrada com filtro tipo seringa de 0,45 μm , conforme recomendado pelo Standard Methods (APHA, 2017).

Para avaliar o efeito da adição das ondas de ultrassom na degradação dos compostos fenólicos, sem a presença de outros compostos que estão presentes no efluente vinícola, aplicou-se o tratamento pelos processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton no tratamento de uma solução de ácido gálico, na concentração de 100 mg L⁻¹, valor muito próximo ao da concentração de compostos fenólicos totais determinada para o efluente vinícola e a mesma concentração utilizada

por Benitez *et al.* (2005), cuja metodologia foi reproduzida e os resultados obtidos utilizados para comparação. Neste experimento, por se tratar de uma solução pura e com o objetivo de avaliar apenas a degradação dos compostos fenólicos, foi analisada apenas a concentração dos compostos fenólicos totais, por 1 hora, a cada 10 minutos.

Os resultados obtidos também foram avaliados por análise estatística de variância (ANOVA) e pelo teste de Tukey, para avaliar se as diferenças entre as médias dos tratamentos eram significativas no intervalo de confiança de 95%, com valor-p menor que 0,05, utilizando o *software BioEstat*, versão 5.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características do efluente vinícola

O efluente vinícola foi coletado durante o mês de janeiro, período em que ocorre maior atividade nas vinícolas da região de São Roque devido à colheita das uvas e ao início de uma nova safra, assim, o efluente obtido era resultante da limpeza dos tanques de armazenamento e vinificação e composto principalmente por resíduos de vinho já finalizado e resíduos do mosto em preparo, possuindo grande quantidade de água e matéria orgânica, como açúcares, álcoois, demais constituintes químicos do vinho, restos de leveduras e de matéria vegetal proveniente das uvas, e também bentonite, adicionada como clarificante ao processo.

Após a realização das análises o efluente vinícola apresentou as características físico-químicas apresentadas na Tabela 6. Os resultados confirmam que o efluente possui alta concentração de matéria orgânica, em virtude dos valores de DQO e de COT iguais a 45216 mg L⁻¹ e 8040 mg L⁻¹, e possui concentração de compostos fenólicos totais igual a 93,7 mgAG L⁻¹.

Tabela 6 – Características físico-químicas do efluente vinícola

Parâmetro	Unidade	Valor
Demanda Química de Oxigênio	mg L ⁻¹	45216 ± 2065
Carbono Orgânico Total	mg L ⁻¹	8040 ± 48
Compostos Fenólicos Totais	mgAG L ⁻¹ *	93,7 ± 0,6
pH	-	3,36 ± 0,01
Condutividade Elétrica	µS cm ⁻¹	1049 ± 4
Cor real	uC	441 ± 3
Turbidez	NTU	234 ± 7
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	10912 ± 918
Sólidos Totais Fixos	mg L ⁻¹	977 ± 41
Sólidos Totais Voláteis	mg L ⁻¹	9935 ± 925
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	3389 ± 38
Sólidos Dissolvidos	mg L ⁻¹	7064 ± 548

* mg de ácido gálico por litro.

Quanto à aparência, o efluente apresentou-se turvo, com a turbidez igual a 234 NTU, e com coloração vermelha púrpura intensa, com a cor real igual a 441 uC, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 – Efluente vinícola bruto, a esquerda, e após filtração, a direita, onde se observa a cor real do efluente



Fonte: acervo pessoal.

Comparando os resultados do efluente vinícola coletado com os resultados comuns a esse tipo de efluente, já apresentados na Tabela 2, observa-se que os valores de DQO e de COT do efluente obtido encontram-se próximos aos valores máximos observados para efluentes vinícolas. Além disso, na legislação nacional e na legislação do Estado de São Paulo não existem limites definidos de valores de DQO para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, mas outros estados com legislações mais recentes sobre o tema adotam valores máximos entre 100 e 400 mg L⁻¹ (MORAIS; SANTOS, 2019), e conforme apresentado na Tabela 7, todos os valores são inferiores ao obtido de 45216 mg L⁻¹.

Também não existem padrões para o lançamento de compostos fenólicos naturais, como os encontrados no efluente vinícola, mas existem para o fenol comum (C₆H₅OH) e seus derivados, segundo a Resolução CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2012), este limite é de 0,5 mg L⁻¹. Ainda segundo tal resolução, a faixa de pH aceitável para o lançamento em corpos receptores se encontra entre 5 a 9, enquanto o valor do pH do efluente era igual a 3,36.

Tabela 7 – Limite para lançamento de DQO em corpos hídricos para efluentes industriais segundo os estados brasileiros

Estado	Legislação	DQO máxima (mg L ⁻¹)
Amazonas	Resolução Comdema 34/2012	100
Alagoas	Decreto 6.200/1985	150
Ceará	Resolução Coema 02/2017	200
Pernambuco	NT 2001/2002/2007 da CPRH	360
Espírito Santo	Resolução Condema 02/1991	200
Minas Gerais	Deliberação Normativa Copam/CERH 01/2008	180
Paraná	Resolução Sema 21/2009 e Resolução Cema 70/2009	200
Rio Grande do Sul	Resolução Consema 128/2006	400
São Paulo	Decreto 8.468/1976	-
Brasil	Conama 430/2011	-

Fonte: Adaptado de Moraes e Santos (2019).

5.2 Otimização dos reagentes de Fenton e da potência ultrassônica

Para a determinação das quantidades ideais dos reagentes de Fenton necessárias para o tratamento, que promovessem as maiores reduções em termos de compostos fenólicos totais e de DQO, utilizou-se o processo de foto-Fenton como padrão, pois já é comprovado como mais eficiente que o processo de Fenton tradicional, devido à utilização da radiação ultravioleta que promove o aumento da geração dos radicais hidroxila (AMETA *et al.*, 2018). Na Tabela 8 são apresentados os resultados das médias da porcentagem de redução da concentração dos compostos fenólicos totais e da DQO, dos seis ensaios realizados em duplicata, com a variação das concentrações dos reagentes peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro (II) heptahidratado, este último quantificado como íons ferro (II), ambos na unidade de concentração de mmol L⁻¹.

Tabela 8 – Porcentagem de redução dos CFTs e da DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton

Ensaio	[Fe ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	CFTs (%)	DQO (%)
1	2,0	200,0	28,21	19,90
2	2,0	300,0	27,91	20,90
3	4,0	200,0	34,41	25,27
4	4,0	300,0	41,30	31,51
5	6,0	200,0	38,53	24,04
6	6,0	300,0	40,14	26,93

Figura 21 – Gráfico da diminuição dos CFTs em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton

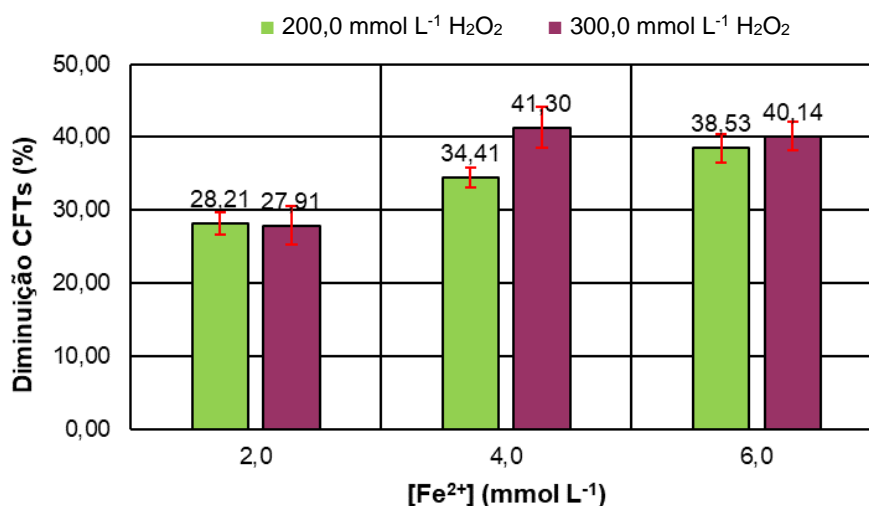
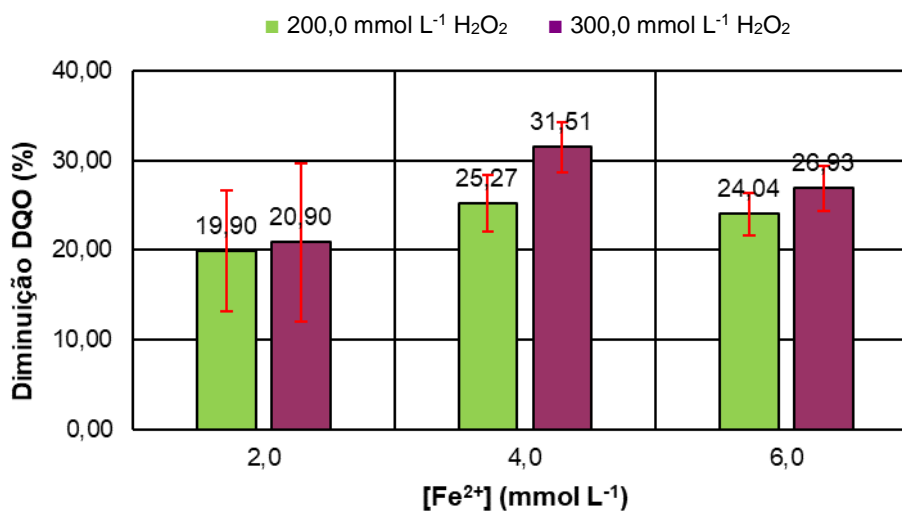


Figura 22 – Gráfico da diminuição da DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton, pelo processo de foto-Fenton



Com os dados da Tabela 8 e com gráfico apresentado na Figura 21 é possível observar que a maior porcentagem de redução dos compostos fenólicos totais foi obtida no ensaio 4, igual a 41,30%, utilizando 4,0 mmol L⁻¹ de íons ferro (II) e 300,0 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, além disso, ainda observando os dados da Tabela 4, mas desta vez o gráfico da Figura 22, nota-se que com o ensaio 4 também foi possível obter a maior porcentagem de redução de DQO, igual a 31,51%.

Assim, as quantidades de 4,0 mmol L⁻¹ de íons ferro (II) e 300,0 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio foram utilizadas nos demais experimentos e os resultados obtidos no ensaio 4 pelo processo de foto-Fenton foram utilizados na comparação com os outros tratamentos.

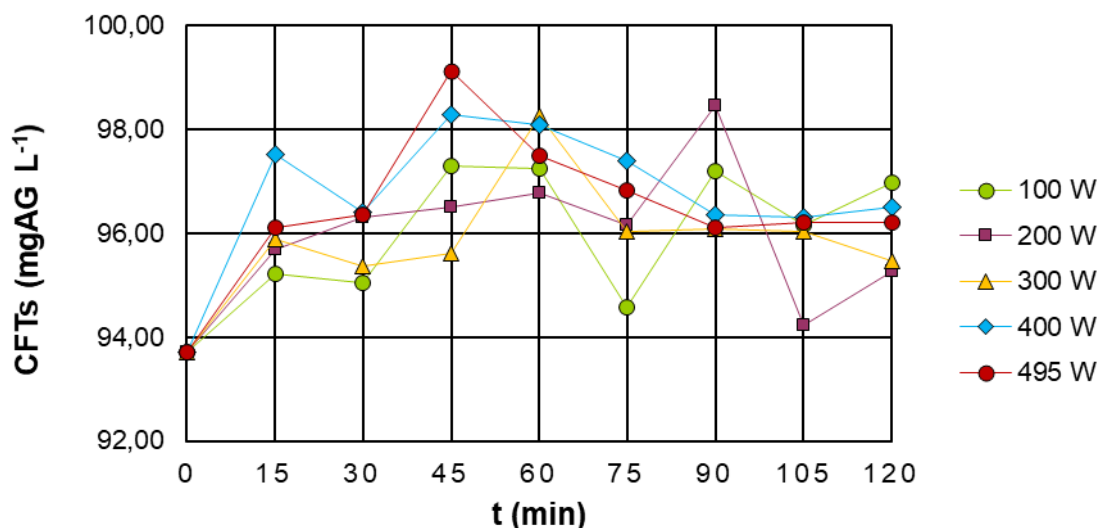
Também foi possível observar que com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio ocorreu o aumento da redução de DQO para todas as concentrações de íons ferro (II) utilizadas, e da redução dos compostos fenólicos totais para as concentrações acima de 4,0 mmol L⁻¹ de íons ferro (II). Já com o aumento da concentração de íons ferro (II), utilizando 6,0 mmol L⁻¹ houve uma diminuição da redução da DQO, nas duas concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas e diminuição da redução de compostos fenólicos totais para a concentração de 300 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Desta forma, existe um limite entre as proporções utilizadas dos reagentes de Fenton, pois se algum deles estiver em excesso outras reações podem ocorrer, diminuindo a produção dos radicais hidroxila e a eficiência dos processos, como já detalhado nos itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3.

Também foi observado visualmente que com o aumento da concentração de íons ferro (II) houve o aumento da produção de lodo férrico ao final do tratamento, que precipitou no fundo dos tubos de coleta das amostras, indicando mais um inconveniente ocasionado pelo aumento da concentração de íons ferro (II).

Já para a definição da potência ultrassônica, como observa-se no gráfico da Figura 23, não foi possível obter valores de CFTs abaixo da concentração inicial, igual a 93,7 mgAG L⁻¹ (tempo 0), para nenhuma das potências utilizadas. Também não foi possível observar nenhuma tendência nos resultados durante as duas horas de tratamento, apenas que os resultados flutuaram a cada análise em intervalos de 15 minutos, sempre acima do valor da concentração inicial. Tal fato estaria de acordo com Mosteo *et al.* (2008), que também relataram o aumento da concentração dos compostos fenólicos totais quando quantificados pelo método de Folin no tratamento de efluente vinícola pelo processo de foto-Fenton, devido ao fato de os radicais

hidroxila se ligarem aos anéis aromáticos antes de degradar as moléculas, aumentando as regiões que reagem com o reagente de Folin e portanto aumentando o sinal da análise.

Figura 23 – Concentração dos CFTs ao longo do tempo em função da potência ultrassônica aplicada



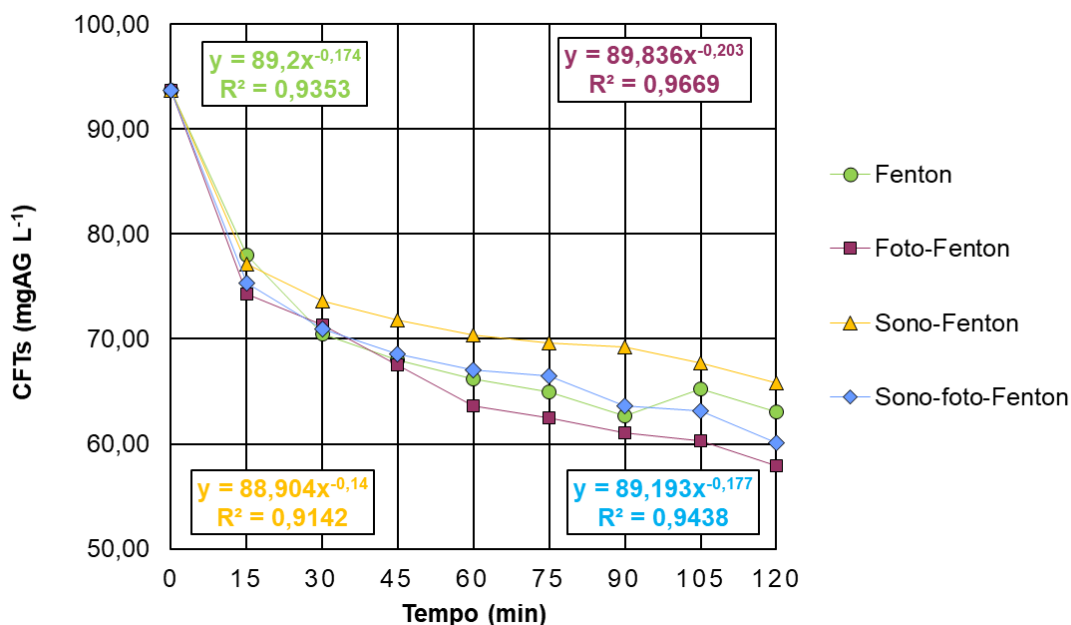
Tais resultados demonstraram que apenas a sonólise, com frequência ultrassônica de 20 kHz, não foi capaz de degradar os compostos fenólicos em nenhuma das potências estudadas para o efluente vinícola com as características apresentadas. Ainda assim, a potência ultrassônica selecionada para a execução dos tratamentos foi igual a 400 W, pois a potência máxima de 495 W causava superaquecimento do aparelho e da amostra sem trazer qualquer diferença para o tratamento.

5.3 Comparação entre os processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton

Durante as duas horas de tratamento pelos processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton, a concentração dos CFTs do efluente foi determinada a cada 15 minutos, resultando nos perfis apresentados no gráfico da Figura 24, onde nota-se que todos os processos foram capazes de reduzir a concentração desses compostos e que a taxa de degradação permanece mais alta durante os primeiros 15 minutos de tratamento. Cada tratamento pode ser

representado por uma função potência com os parâmetros também apresentados no gráfico.

Figura 24 – Concentração dos CFTs ao longo do tempo em função dos tratamentos aplicados



Na Tabela 9 são apresentados os resultados da média das quantidades de CFTs, DQO, COT e cor reduzidas em cada tratamento ao final das duas horas, e nos gráficos das Figuras 25, 26, 27 e 28 estão apresentados os respectivos resultados em termos de porcentagem de redução em relação ao efluente antes dos tratamentos. Também foram realizadas análises estatísticas comparando cada par de tratamento, para todos os parâmetros analisados, com o objetivo de avaliar se a aplicação ou ausência de luz ultravioleta ou ondas de ultrassom causam diferenças estatisticamente significativas nos processos. Os resultados do valor-p para cada comparação estão apresentados na Tabela 10.

Observando os valores da Tabela 9 e dos gráficos, nota-se que também foi possível reduzir as quantidades de DQO, COT e cor utilizando todos os processos. A análise estatística realizada por ANOVA e teste de Tukey comparando a média dos resultados do efluente antes e após os tratamentos demonstrou que as diferenças foram estatisticamente significativas, com valor-p menor que 0,01 para todos os tratamentos e para todos os parâmetros analisados.

Tabela 9 – Médias das quantidades de CFTs, DQO, COT e cor reduzidas por cada tratamento

Tratamento	CFT (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	Cor (uC)
Fenton	26,9 ± 3,3	12038 ± 201	753 ± 90	140 ± 7
Foto-Fenton	37,8 ± 0,8	13592 ± 401	1007 ± 206	151 ± 14
Sono-Fenton	26,2 ± 2,7	9937 ± 755	517 ± 58	129 ± 6
Sono-foto-Fenton	30,9 ± 2,3	12533 ± 447	537 ± 145	150 ± 8

Figura 25 – Porcentagem de diminuição dos CFTs do efluente vinícola após os tratamentos

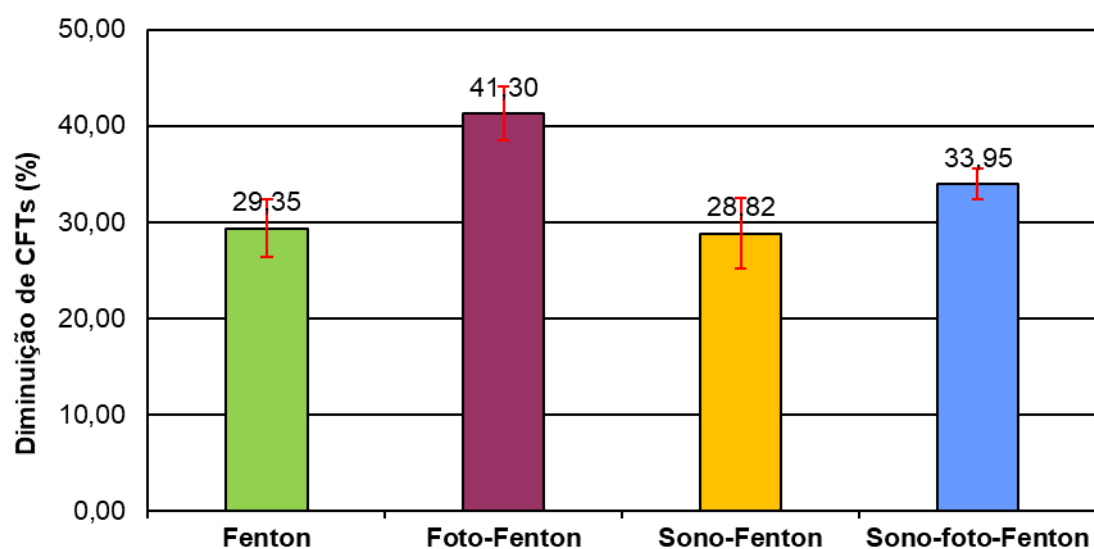


Figura 26 – Porcentagem de diminuição da DQO do efluente vinícola após os tratamentos

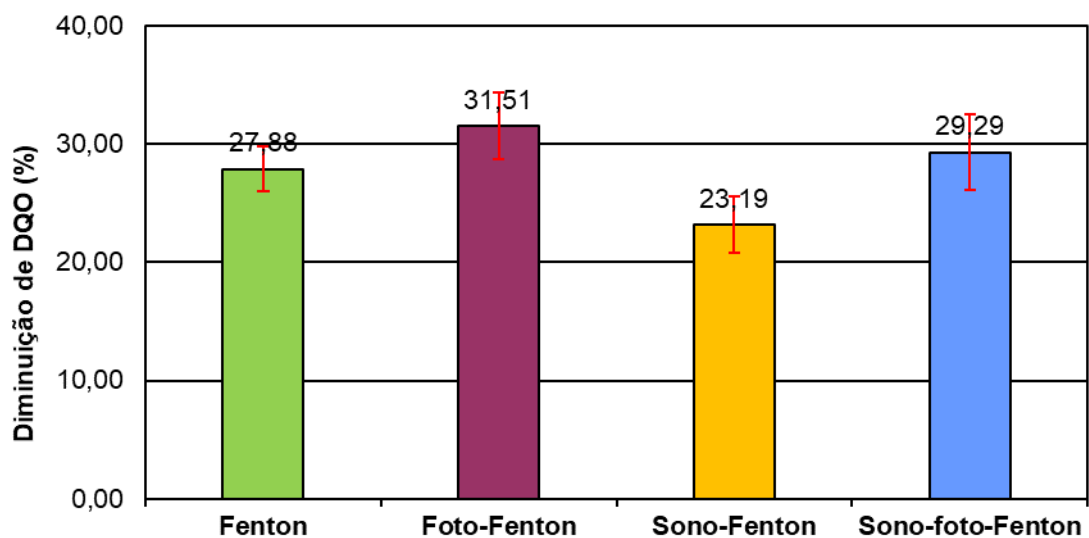
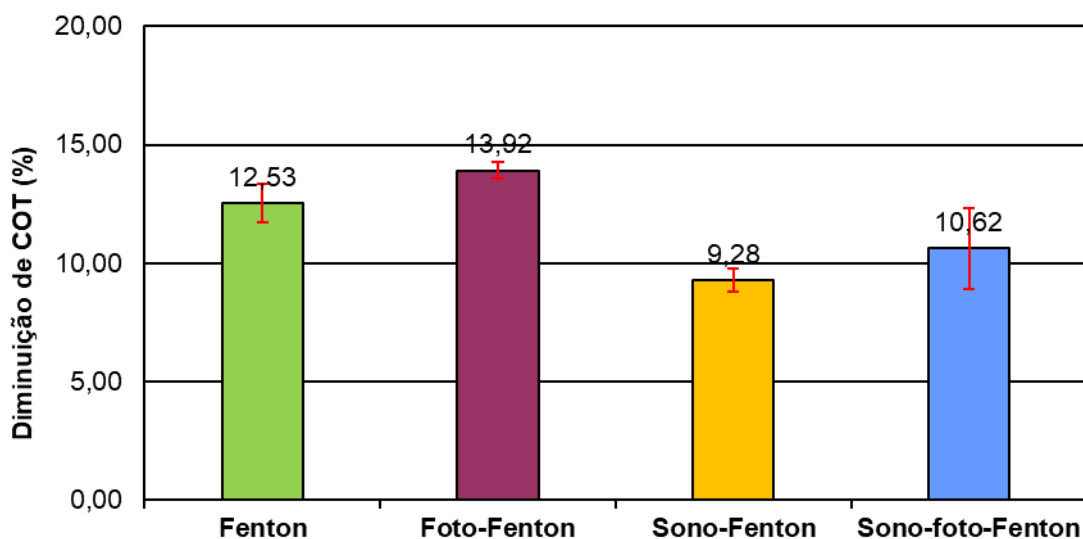
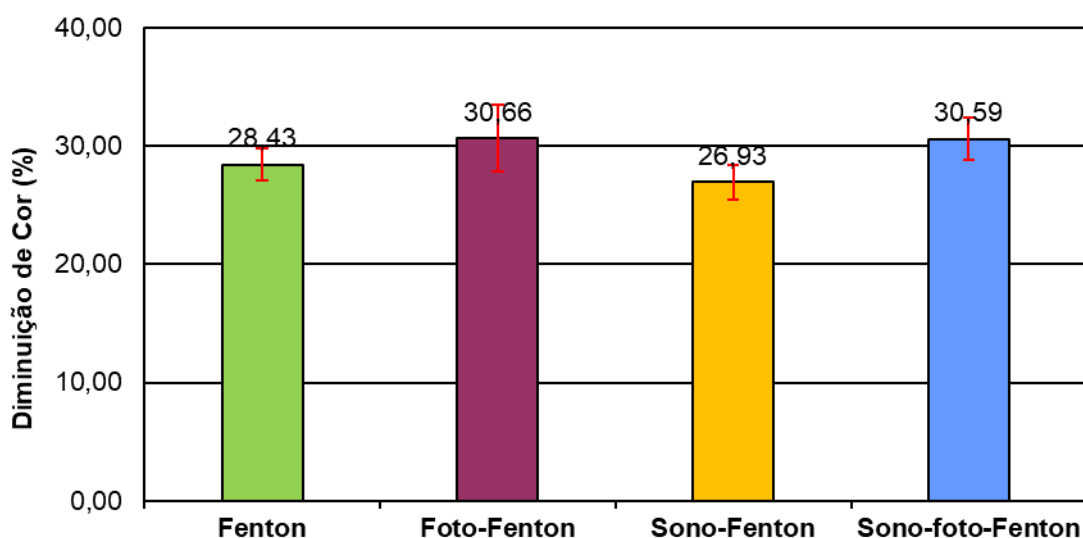


Figura 27 – Porcentagem de diminuição do COT do efluente vinícola após os tratamentos**Figura 28** – Porcentagem de diminuição da cor do efluente vinícola após os tratamentos

Também observa-se que os resultados das reduções de todos os parâmetros obtidos pelo processo de foto-Fenton foram superiores aos demais processos, seguido pelo processo de sono-foto-Fenton, Fenton e sono-Fenton, em ordem decrescente do percentual de redução dos parâmetros, com exceção do COT no qual o processo de Fenton foi superior ao processo de sono-foto-Fenton.

Os resultados obtidos pelo processo de foto-Fenton foram superiores aos obtidos pelo processo de Fenton tradicional devido à aplicação da radiação ultravioleta, que gera radicais hidroxila adicionais pela reação com os íons ferro (III) e

regeneração dos íons ferro (II), e pela fotólise do peróxido de hidrogênio, como já explicado pelas Equações 2 e 3, respectivamente. Contudo, a análise do valor-p, apresentada na Tabela 10, demonstra que estatisticamente os resultados apenas são diferentes para redução dos CFTs, com valor-p menor que 0,01, ou seja, a aplicação de luz ultravioleta não causou diferenças estatisticamente significativas na redução dos outros parâmetros.

Tabela 10 – Valor-p avaliado para cada par de tratamento

Tratamentos	CFTs	DQO	COT	Cor
Fenton / Foto-Fenton	< 0,01	ns	ns	ns
Fenton / Sono-Fenton	ns	ns	< 0,05	ns
Foto-Fenton / Sono-Fenton	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ns
Fenton / Sono-foto-Fenton	ns	ns	ns	ns
Foto-Fenton / Sono-foto-Fenton	< 0,05	ns	< 0,05	ns
Sono-Fenton / Sono-foto-Fenton	ns	ns	ns	ns
Fenton / Sonólise	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Foto-Fenton / Sonólise	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sono-Fenton / Sonólise	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sono-foto-Fenton / Sonólise	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

ns = não significativo

Porém, a substituição da radiação ultravioleta pelo ultrassom não promoveu aumento na redução dos parâmetros analisados, os resultados obtidos pelo processo de sono-Fenton ficaram abaixo dos resultados obtidos pelo processo de foto-Fenton e até mesmo pelo processo de Fenton tradicional.

Uma razão para a obtenção de resultados mais baixos com a aplicação do ultrassom é a concentração de peróxido de hidrogênio utilizada, como a concentração desse reagente foi otimizada para o processo de foto-Fenton, a quantidade selecionada de 300 mmol L⁻¹ corresponde ao limite entre as degradações máximas dos CFTs e da DQO alcançadas e a ocorrência de reações indesejadas, causadas

pelo excesso de peróxido de hidrogênio, como demonstrado na Equação 5. Assim, os radicais hidroxila gerados pela sonólise da molécula de água nas bolhas de cavitação podem ter sido sequestrados pelo peróxido de hidrogênio adicionado, produzindo outros radicais, como o radical hidroperoxila, com potencial de redução inferior, e diminuindo a disponibilidade do peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a eficiência das reduções. Tais resultados estão em concordância com os obtidos e discutidos por Chakma e Moholkar (2013) no estudo da degradação de corantes têxteis como poluentes modelo.

Além disso, os compostos fenólicos possuem ponto de ebulição elevado, assim, não se degradam por sonólise pois também não vaporizam para dentro da bolha, e por alguns deles serem considerados hidrofóbicos, como os ácidos benzoicos, também não estariam todos disponíveis no meio reacional, pois com a aplicação do ultrassom estes se acumulam na interface entre a bolha de cavitação e o meio líquido (TORRES-PALMA; SERNA-GALVIS, 2018), região com menor concentração de radicais hidroxila.

Contudo, a análise estatística demonstrou que na comparação entre o processo de Fenton e de sono-Fenton, as diferenças entre os tratamentos apenas ocorreram na redução do COT, com valor-p menor que 0,05, portanto a aplicação de ultrassom não causou diferenças significativas na redução dos outros parâmetros. Entre os processos de foto-Fenton e de sono-Fenton o valor-p foi menor que 0,01 para os resultados das remoções de CFTs, DQO e COT, neste caso, entre a aplicação de luz ultravioleta e de ondas de ultrassom ocorrem diferenças estatisticamente significativas.

Já o processo de sono-foto-Fenton, com a aplicação da radiação ultravioleta e de ultrassom, promoveu resultados de redução de CFTs, DQO e cor superiores aos processos de Fenton tradicional e de sono-Fenton, porém não melhores que o processo de foto-Fenton, devido aos efeitos já discutidos da aplicação de luz ultravioleta. Em relação aos outros três processos, apenas apresentou diferenças significativas na redução dos CFTs e do COT comparado com o processo de foto-Fenton.

Comparando as porcentagens de redução da DQO com a redução do COT, em todos os processos nota-se que a redução foi mais alta para a DQO, comprovando que os processos foram mais eficientes para transformar os compostos iniciais em

compostos mais fáceis de serem oxidados do que em mineralizar os compostos, conforme também apontado por Ioannou e Fatta-Kassinos (2013).

Também notou-se que entre os tratamentos não houve grandes diferenças na redução dos parâmetros, avaliando o processo mais eficiente (foto-Fenton) e o menos eficiente (sono-Fenton), a diferença máxima entre esses processos, em unidades de porcentagem, foram iguais a 12,48 para os CFTs, 8,32 para a DQO, 4,64 para o COT e 3,73 para a cor.

Comparados com a sonólise, todos os tratamentos também apresentaram diferenças significativas, com valor-p < 0,01 para a redução de todos os parâmetros, sem exceções, demonstrando que apesar da sonólise ser considerada um POA, ela sozinha, nas condições utilizadas neste trabalho, não tem potencial para degradação dos componentes estudados e que por isso a adição dos reagentes de Fenton é fundamental para a redução dos parâmetros.

Também destaca-se que para a redução da cor não foram verificadas diferenças significativas entre os tratamentos, a redução de tal parâmetro será discutida com detalhes no próximo tópico.

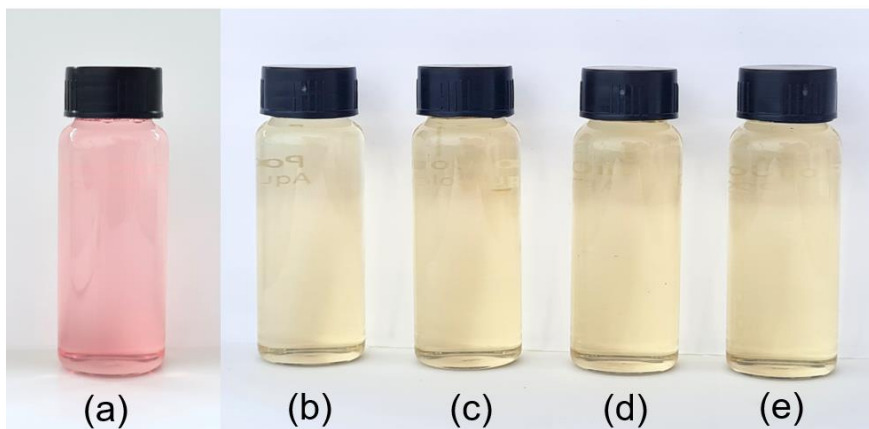
5.3.1 Avaliação do espectro de absorbância

Quanto à diminuição da cor, conforme pode ser observado na Figura 29, a cor do efluente que antes do tratamento era vermelha, ao final dos tratamentos apresentou coloração amarela, devido à presença dos íons ferro (III), que se apresentam sob a forma da base conjugada $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3+}$ e que possui a coloração amarela característica, além disso, os íons ferro (III) não puderam ser removidos pela adição de hidróxido de sódio, que os precipitariam na forma de hidróxido de ferro (III) pouco solúvel, pois os íons ferro (III) também possuem a propriedade de formar complexos estáveis com a matéria orgânica, como também relatado por Bagal e Gogate (2014) e assim representando mais uma dificuldade do processo de Fenton homogêneo e suas combinações.

Desta forma, os resultados obtidos nas análises de cor, já apresentados e quantificados em termos de porcentagem de redução em uC (unidade de cor) no gráfico da Figura 28, não estão relacionados totalmente com a degradação dos compostos responsáveis pela cor do efluente, como as antocianinas, pois também são quantificados com a interferência dos complexos de ferro (III) com a matéria orgânica,

assim, também foram quantificadas as medidas de absorbância do efluente antes e após os tratamentos na faixa de comprimentos de onda de 380 até 720 nm para avaliar a ocorrência de alterações nos espectros de absorção, que estão apresentados nos gráficos das Figuras 30 e 31.

Figura 29 – Cor do efluente vinícola antes (a) e após os tratamentos pelos processos de Fenton (b), foto-Fenton (c), sono-Fenton (d) e sono-foto-Fenton (e)



Fonte: acervo pessoal.

Figura 30 – Espectro de absorção do efluente vinícola antes e após os tratamentos, entre os comprimentos de onda de 380 e 720 nm

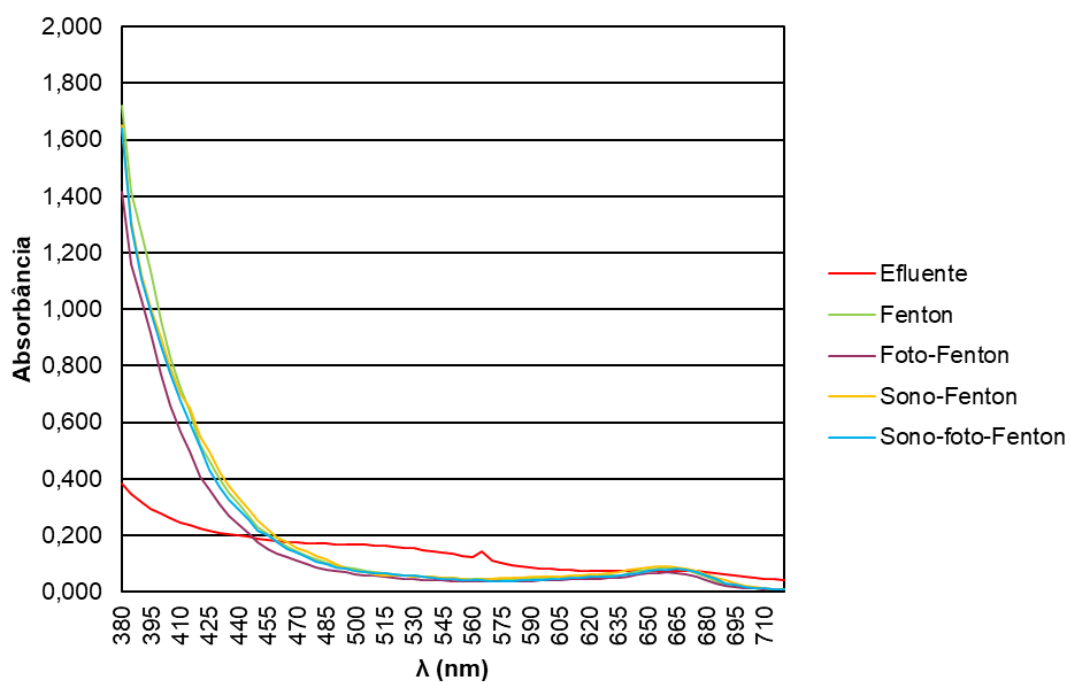
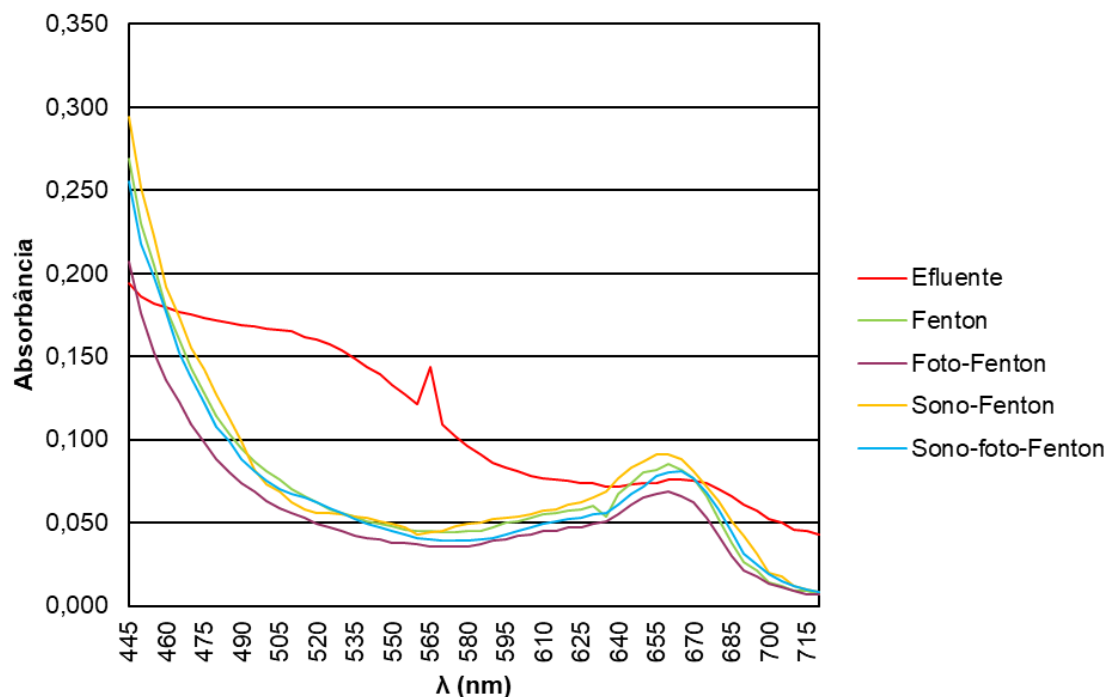


Figura 31 – Espectro de absorção do efluente vinícola antes e após os tratamentos, entre os comprimentos de onda de 445 e 720 nm



A cor transmitida por uma amostra está relacionada com a faixa de comprimentos de onda onde ocorrem maiores absorções de luz pela amostra, assim, para cada faixa de comprimentos de onda do espectro visível existe uma coloração associada, conforme descritas por Skoog *et al.* (2014) e apresentadas na Tabela 11, sendo utilizadas para avaliar estes resultados.

Tabela 11 – Cores da luz absorvida e transmitida por uma amostra em relação ao comprimento de onda (λ)

λ (nm)	Cor da luz absorvida	Cor transmitida
400 – 435	Violeta	Amarela-esverdeada
435 – 480	Azul	Amarela
480 – 490	Azul-esverdeada	Laranja
490 – 500	Verde-azulada	Vermelha
500 - 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Amarela-esverdeada	Violeta
580 – 595	Amarela	Azul
595 - 650	Laranja	Azul-esverdeada
650 - 750	Vermelha	Verde-azulada

Fonte: Adaptado de Skoog *et al.* (2014).

No gráfico da Figura 30 nota-se que o espectro de absorção do efluente vinícola antes dos tratamentos (linha vermelha), apresenta valores decrescentes de absorção a partir de 380 nm durante toda a faixa de comprimentos de onda analisada, com o surgimento de um pico de absorção entre 550 e 565 nm, que corresponde a compostos que absorvem a cor amarela e transmitem a cor violeta, esta distribuição das absorbâncias ainda estaria de acordo com a coloração vermelha observada e apresentada na Figura 29, devido à ausência de picos de absorção em comprimentos de onda relacionados à outras cores.

Após os tratamentos, ocorreu aumento na absorbância entre os comprimentos de onda de 380 e 440 nm em relação ao efluente sem tratamento, para todos os tratamentos aplicados, significando aumento da concentração de compostos que absorvem luz nestes comprimentos de onda e que transmitem as colorações amarela esverdeada e amarela, conforme a coloração observada do efluente após os tratamentos, apresentada na Figura 29.

No gráfico da Figura 31, observa-se com mais detalhes a absorbância entre os comprimentos de onda de 445 a 720 nm, onde nota-se que a partir de cerca de 465 nm houve a diminuição da absorbância para todos os tratamentos, em relação ao efluente sem tratamento, significando a diminuição da concentração de compostos que transmitem as colorações laranja, vermelha, púrpura e violeta. Segundo Martín et al. (2017), os comprimentos de onda associados às antocianinas ocorrem entre 516 e 546 nm, podendo atingir até 560 nm.

Todos os tratamentos apresentaram a mesma tendência nos espectros de absorção, visualizada por meio dos gráficos, porém o processo de foto-Fenton resultou em valores de absorção um pouco menores que os demais tratamentos, representando maior degradação dos compostos absorvedores de luz visível.

Assim, o processo de Fenton e suas variações com ultravioleta e ultrassom são capazes de degradar os compostos relacionados à cor vermelha do efluente vinícola, como as antocianinas, porém, também produzem outros compostos que contribuem para a formação de cor em outros comprimentos de onda, relacionados com a propriedade dos íons ferro (III) em formar complexos estáveis com a matéria orgânica.

5.3.2 Comparação com outros resultados

Comparando os resultados obtidos com outros trabalhos já realizados de tratamento de efluente vinícola pelos processos de Fenton e suas variações, apresentados na Tabela 9, observa-se que embora em termos de porcentagem de redução dos parâmetros avaliados os outros trabalhos tenham alcançado valores mais altos, neste trabalho houve mais redução em termos de concentração, mesmo com a alta concentração de matéria orgânica presente no efluente vinícola tratado.

Com a aplicação do processo de foto-Fenton, o mais eficiente, foi possível reduzir em média 13592 mg L⁻¹ da DQO, 1007 mg L⁻¹ de COT e 37,75 mg L⁻¹ dos compostos fenólicos totais, valores mais altos que os alcançados por todos os outros trabalhos apresentados na Tabela 12, que trataram efluentes vinícolas com concentrações de DQO, COT e compostos fenólicos totais mais baixas.

Tabela 12 – Resultados de tratamentos de efluentes vinícolas em quantidades de redução de concentração

Efluente	Processo	Resultado (Em porcentagem)	Resultado (Em concentração)	Referência
EV bruto (DQO 45220 mg L ⁻¹ , COT 8040 mg L ⁻¹ , CFTs 93,7 mg L ⁻¹)	Foto- Fenton	31,51% DQO 13,92% COT 41,30% CFTs	13592 mg L ⁻¹ DQO 1007 mg L ⁻¹ COT 37,8 mg L ⁻¹ CFTs	Este trabalho
EV bruto (DQO 4047 mg L ⁻¹ , COT 1255 mg L ⁻¹ CFTs 28 mg L ⁻¹)	Fenton	30% DQO 30% COT 100% CFTs	1214 mg L ⁻¹ DQO 376 mg L ⁻¹ COT 28 mg L ⁻¹ CFTs	Martins <i>et al.</i> , 2009
EV bruto (DQO 1700 mg L ⁻¹)	Fenton	52,0 % DQO	884 mg L ⁻¹ DQO	Ferreira <i>et al.</i> , 2018
EV pré-tratado por processo biológico (DQO 385 mg L ⁻¹ , COT 1273 mg L ⁻¹ , CFTs 13,1 mgAG L ⁻¹)	Fenton	75,6 % DQO 75,6 % COT 42,0 % CFTs	291 mg L ⁻¹ DQO 962 mg L ⁻¹ COT 5,50 mg L ⁻¹ CFTs	Santos <i>et al.</i> , 2014
EV bruto (DQO 1200 mg L ⁻¹ , COT 435 mg L ⁻¹)	foto-Fenton solar	80% DQO 80% COT	960 mg L ⁻¹ DQO 348 mg L ⁻¹ COT	Velegraki e Mantazavinos, 2015
EV pré-tratado por biorreator de membrana (DQO 120 mg L ⁻¹ , COT 30 mg L ⁻¹)	foto-Fenton solar	70% DQO 53% COT	84 mg L ⁻¹ DQO 15,9 mg L ⁻¹ COT	Ioannou e Fatta- Kassinou, 2013

Quanto a trabalhos que realizaram os tratamentos com a aplicação de ultrassom, mesmo com a utilização de efluentes de outras agroindústrias, embora Wu *et al.* (2018) e Korpe *et al.* (2019) tenham alcançado resultados superiores com a aplicação do ultrassom no tratamento de efluentes da indústria de cortiça e de cortume, a quantidade de matéria orgânica do efluente vinícola utilizado neste trabalho também era superior à utilizada por esses autores, limitando a eficiência dos processos aplicados, porém fornecendo resultados para o tratamento de um efluente real.

Além disso, segundo Torres-Palma e Serna-Galvis (2018), as maiores gerações de radicais hidroxila ocorrem na faixa de 200 a 350 kHz, pois com o aumento da frequência ocorre a diminuição do tempo de colapso e a redução do tamanho das bolhas, aumentando o fluxo de compostos voláteis para o interior das bolhas, enquanto a frequência ultrassônica fornecida pelo equipamento utilizado era de 20 kHz, assim, a aplicação de frequências mais altas poderia resultar em reduções mais altas.

Para estimar a quantidade de radicais hidroxila produzida pelo ultrassom, determinou-se a concentração de peróxido de hidrogênio acumulada, devido à ocorrência da reação apresentada na Equação 6, na qual dois radicais hidroxila se combinam formando uma molécula de peróxido de hidrogênio

Para tal foram realizados dois experimentos, no primeiro um volume de 150 mL de água destilada foi submetido a sonicação por 2 horas, nas mesmas condições que os tratamentos do efluente. Ao final do experimento, obteve-se a concentração de apenas 0,74 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, ainda assim, este valor foi superior ao apresentado por Torres-Palma e Serna-Galvis (2018), igual a 0,080 mmol L⁻¹ utilizando também a frequência de 20 kHz.

O segundo experimento consistiu na sonicação de 150 mL de uma solução de 300 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, mesma concentração utilizada nos tratamentos do efluente, a qual após a realização do mesmo experimento apresentou uma redução de 0,39% na concentração de peróxido de hidrogênio. Outra solução com a mesma concentração foi deixada sob agitação e sem sonicação, e após 2 horas apresentou a redução de 0,20% na concentração.

Estes resultados demonstram que a aplicação do ultrassom nas condições empregadas gera pouca quantidade de radicais hidroxila, além de reduzir a concentração de peróxido de hidrogênio quando adicionado nos tratamentos. Desta

forma, destaca-se que os resultados obtidos neste trabalho correspondem à aplicação dos parâmetros discutidos nas condições apresentadas, mas que ainda podem ser melhorados utilizando outras condições de frequência ultrassônica.

Apesar de ter reduzido mais DQO em termos de concentração do que outros trabalhos, ao final dos tratamentos não foi possível alcançar os valores máximos aceitáveis para lançamento em corpos hídricos, em nenhuma nas legislações estaduais brasileiras que definem limites para a DQO, já apresentadas na Tabela 7. O processo de foto-Fenton, considerado o mais eficiente pela porcentagem de redução da DQO, apresentou o valor médio de 29733 mg L^{-1} ao final do tratamento.

Porém, os processos apresentados podem aumentar a biodegradabilidade do efluente com a oxidação parcial dos compostos presentes, representadas pela queda da concentração dos compostos fenólicos totais e da DQO, podendo ser utilizados como pré-tratamento para um posterior tratamento biológico, ou serem mais eficientes como pós-tratamento, visto que a concentração de matéria orgânica após o tratamento biológico seria menor, nesse caso, as quantidades de reagentes de Fenton utilizadas também seriam menores, representando economia ao processo.

5.4 Avaliação dos componentes individuais

Também foi possível observar o efeito que cada componente exerce sobre os processos e compreender os resultados obtidos com os tratamentos. Nos gráficos das Figuras 32, 33, 34 e 35 são apresentados os resultados das médias das reduções de CFTs, DQO, COT e cor do efluente após a realização dos experimentos utilizando apenas ultravioleta (fotólise), ultrassom (sonólise), peróxido de hidrogênio e íons ferro (II) e as combinações entre eles (UV/ Fe^{2+} , UV/ H_2O_2 , US/ Fe^{2+} e US/ H_2O_2), conforme mostrado no esquema da Figura 17, junto aos resultados já apresentados para os processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton, para comparação. Observa-se que os componentes individuais e combinados entre si causam efeitos diversos na redução dos CFTs, DQO, COT e cor.

Figura 32 – Porcentagem de redução dos CFTs após tratamento com os componentes individuais e combinados

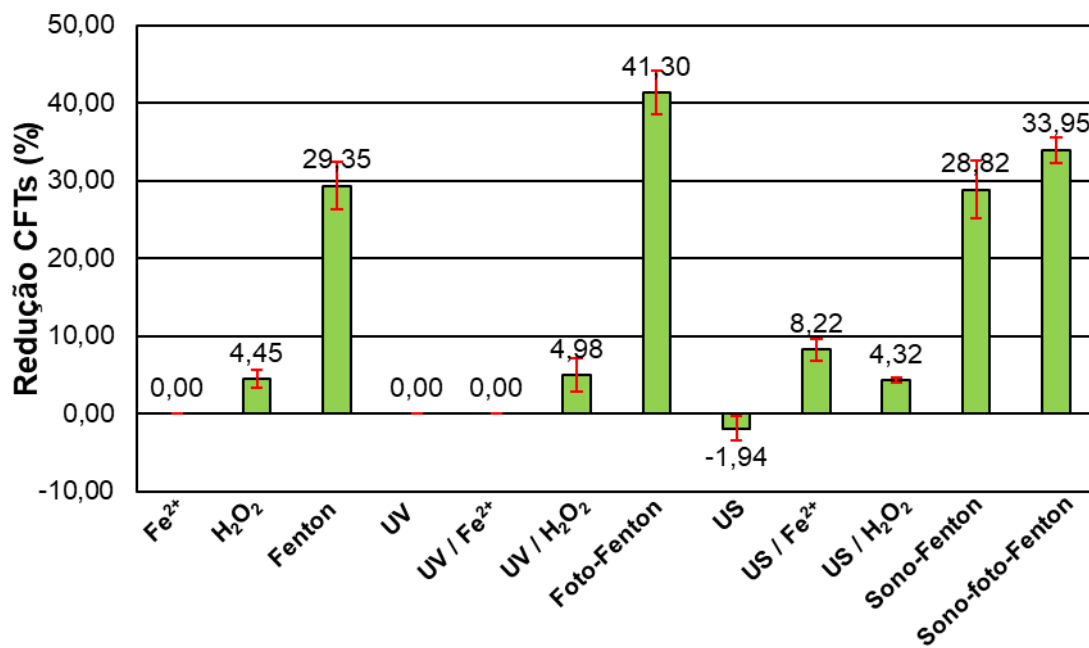


Figura 33 – Porcentagem de redução da DQO após tratamento com os componentes individuais e combinados

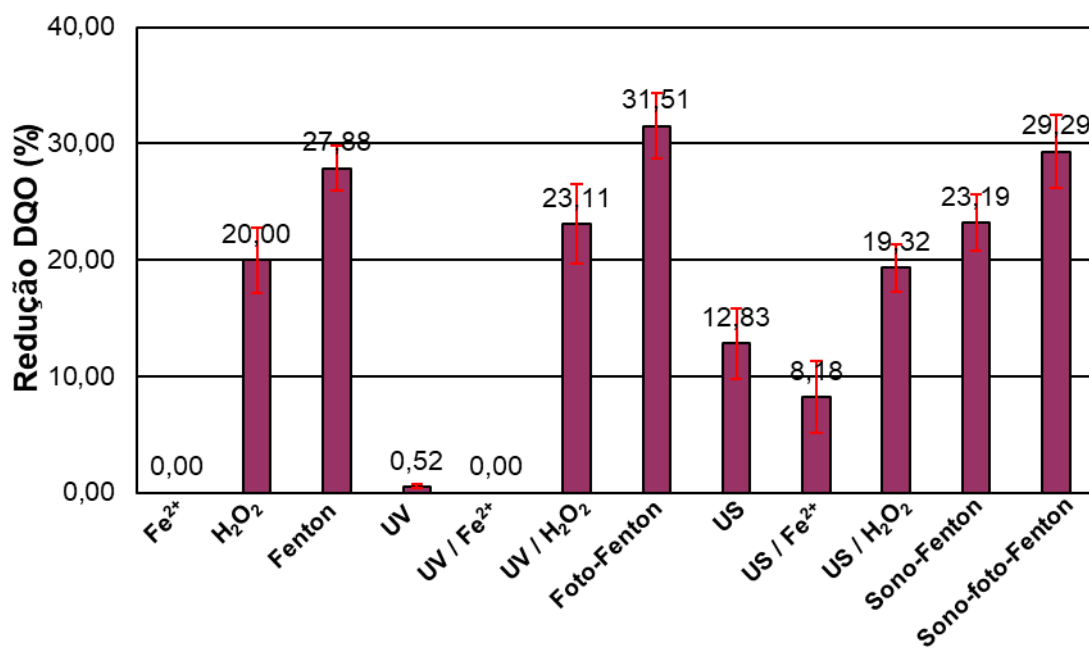


Figura 34 – Porcentagem de redução do COT após tratamento com os componentes individuais e combinados

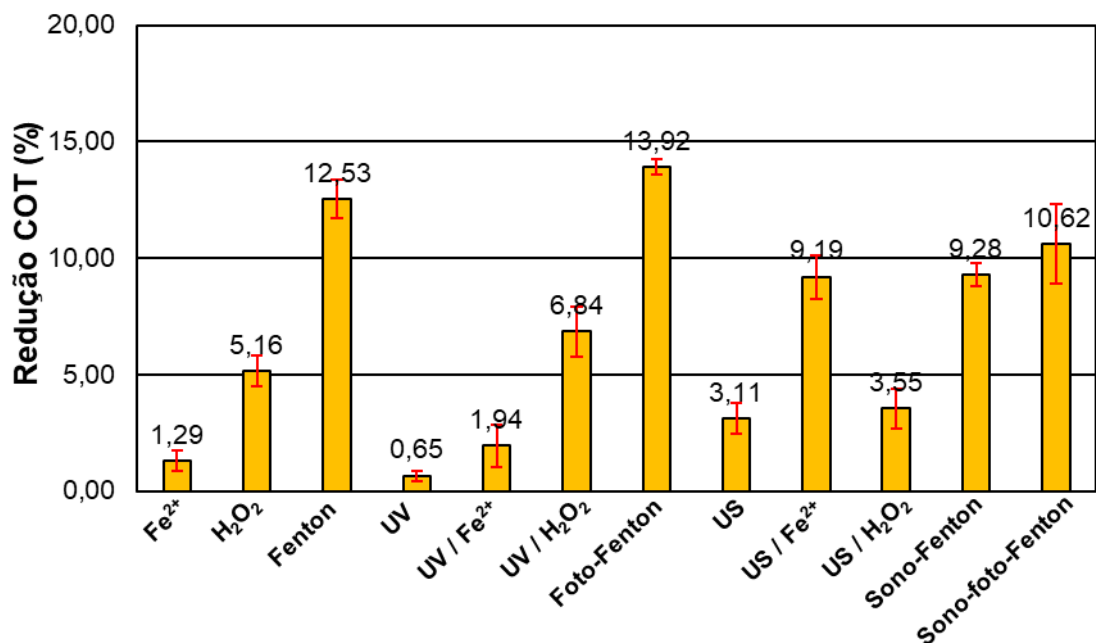
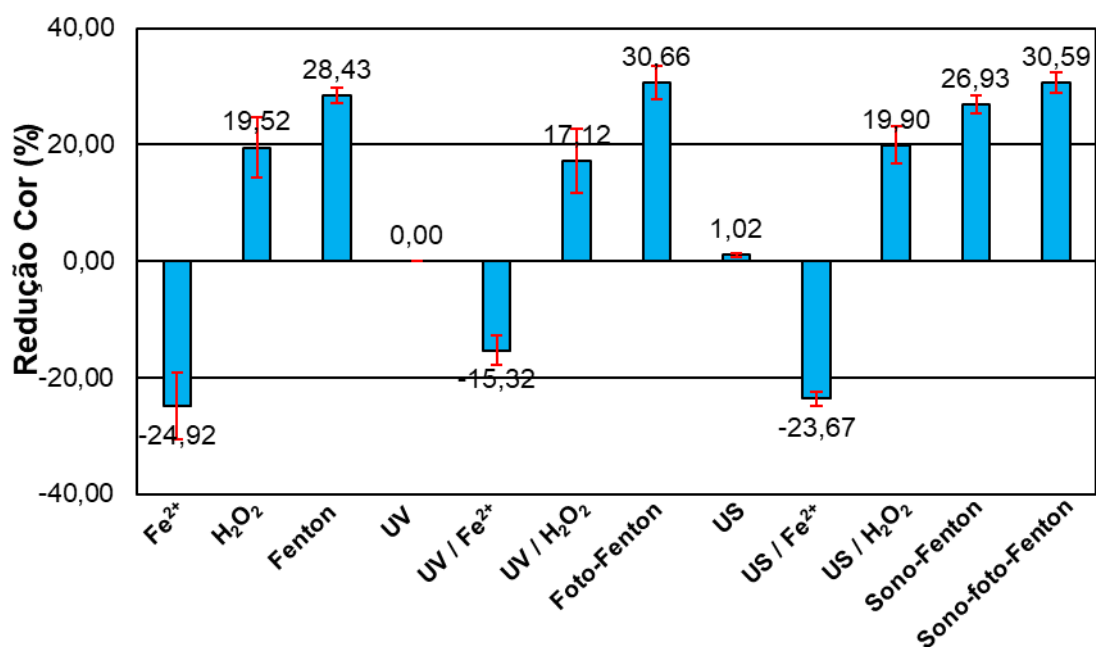


Figura 35 – Porcentagem de redução da cor após tratamento com os componentes individuais e combinados



Com esses experimentos observa-se o efeito da combinação dos reagentes no processo de Fenton, onde apenas a adição de íons ferro (II) não foi capaz de causar reduções significativas, reduzindo apenas 1,29% do COT, já com apenas a adição de

peróxido de hidrogênio, que possui atividade oxidante, os resultados, que foram iguais a 4,45% dos CFTs, 20,00% da DQO e 5,16% do COT, ainda são baixos quando comparados com os obtidos pelo processo de Fenton, com a combinação entre esses dois reagentes, e se tornam mais altos com a aplicação da radiação ultravioleta, tanto no processo de foto-Fenton, como comparado com a adição apenas de peróxido de hidrogênio, reduzindo 4,98% dos CFTs, 23,11% da DQO e 6,84% do COT, demonstrando que a adição de íons ferro (II) é fundamental para a ocorrência da geração dos radicais hidroxila e consequente aumento da degradação dos poluentes.

Também destaca-se o efeito da combinação entre íons ferro (II) e o ultrassom, que foi capaz de reduzir 8,22% dos CFTs, 8,18% da DQO e 9,19% do COT. Segundo Okitsu (2016) a adição de íons ferro (II) é capaz de aumentar a taxa de degradação sonoquímica de compostos devido ao fato de que com a formação de peróxido de hidrogênio pela combinação entre os radicais hidroxila gerados pelo ultrassom, conforme Equação 6, estes logo reagem com os íons ferro (II) adicionados, dando sequência à reação de Fenton.

Tais resultados foram superiores aos da combinação entre peróxido de hidrogênio e ultrassom, que reduziu apenas 4,32% dos CFTs e 3,55% do COT, valores também abaixo da adição de apenas peróxido de hidrogênio e peróxido de hidrogênio combinado com ultravioleta, pois nesse caso os radicais hidroxila formados pelo ultrassom foram sequestrados pelo peróxido de hidrogênio, conforme efeito já discutido. Porém, em comparação com a adição de íons ferro (II) combinado com ultrassom, nessa combinação foi possível reduzir 19,32% da DQO, demonstrando que a combinação é capaz de transformar outros tipos de compostos em substâncias mais fáceis de serem oxidadas, do que em mineralizá-las.

Também observa-se o efeito da adição de íons ferro (II) no aumento da cor, no gráfico da redução de cor, Figura 35, onde apenas a adição de íons ferro (II), causou um aumento de 28,92% na cor do efluente (valor negativo no gráfico), devido à cor destes íons que se soma à cor do efluente, já apenas a adição do peróxido de hidrogênio é capaz de reduzir 19,52% da cor, devido à oxidação das antocianinas, e esta porcentagem aumenta para 28,43% quando adicionado os íons ferro (II) no processo de Fenton.

5.5 Tratamento da solução de ácido gálico

O tratamento de uma solução de ácido gálico, de concentração semelhante à concentração dos compostos fenólicos totais determinada no efluente vinícola, foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da adição do ultrassom nos processos de Fenton e de foto-Fenton, resultando na degradação dos compostos fenólicos sem a interferência dos outros compostos presentes no efluente vinícola.

O ácido gálico, de estrutura molecular já apresentada na Figura 6, foi utilizado como composto fenólico modelo pois é encontrado em abundância nos efluentes vinícolas e facilmente quantificado por métodos analíticos, assim, também foi empregado em outros trabalhos de tratamento de efluentes vinícolas e os resultados foram utilizados para comparação.

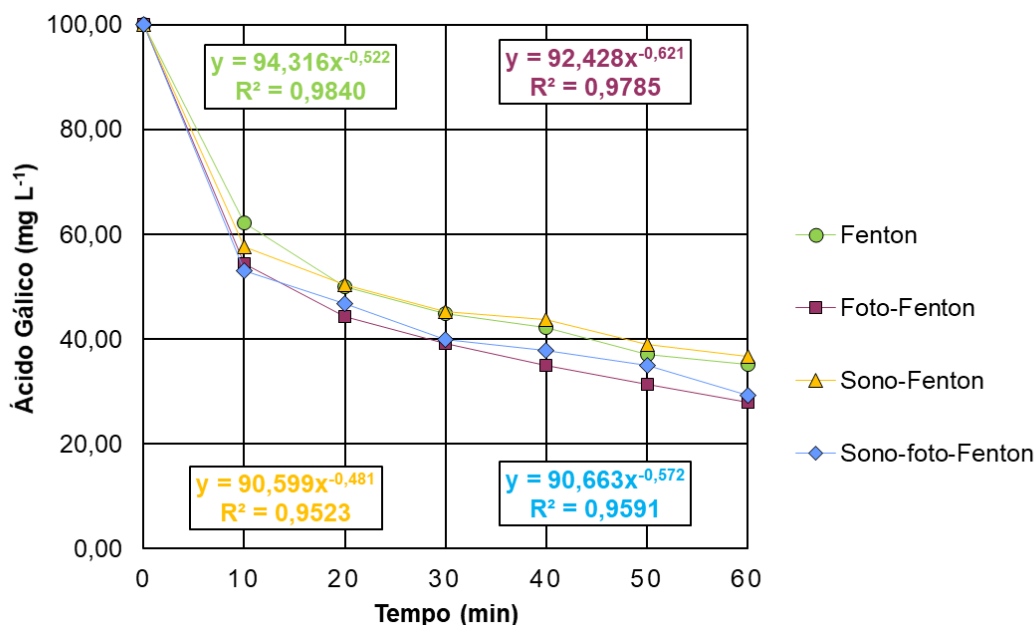
A concentração inicial de 100,00 mg L⁻¹ de ácido gálico foi selecionada para os tratamentos por estar muito próxima à concentração dos compostos fenólicos totais determinada no efluente utilizado (93,7 mg L⁻¹) e também por haver outros trabalhos que utilizaram a mesma concentração, como Benitez *et al.* (2005).

Durante 1 hora de tratamento pelos processos de Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton a concentração de ácido gálico atingiu os valores apresentados na Tabela 13, diminuindo de acordo com o gráfico da Figura 36, onde observa-se que os tratamentos foram capazes de diminuir a concentração inicial, e, portanto, de degradar o composto. Também nota-se que assim como no tratamento do efluente vinícola, durante o primeiro intervalo, neste tratamento igual a 10 minutos, ocorreu a maior taxa de degradação, a qual diminui lentamente até o final do experimento, e que também podem ser representadas por funções potência para todos os tratamentos, com os parâmetros também apresentados na Figura 36.

Tabela 13 – Médias da concentração de ácido gálico (AG) atingidas ao final de cada tratamento

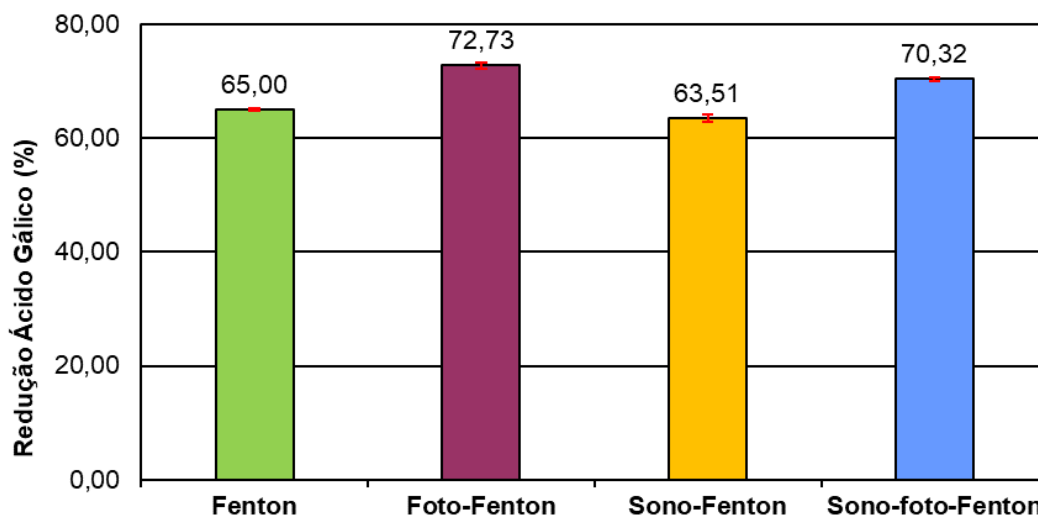
Tratamento	Concentração AG (mg L⁻¹)
Fenton	35,00 ± 0,16
Foto-Fenton	27,27 ± 0,57
Sono-Fenton	36,49 ± 0,59
Sono-foto-Fenton	29,68 ± 0,37

Figura 36 – Concentração do ácido gálico ao longo do tempo em função dos tratamentos aplicados



No gráfico da Figura 37, são apresentados os resultados da porcentagem de redução da concentração de ácido gálico, onde novamente nota-se a mesma tendência observada no tratamento do efluente vinícola, onde o processo de foto-Fenton foi o tratamento que atingiu a maior porcentagem de redução em relação à concentração inicial, e a aplicação de ultrassom promoveu a queda das reduções quando os processos de sono-Fenton e sono-foto-Fenton são comparados com os processos de Fenton e de foto-Fenton, respectivamente.

Figura 37 – Porcentagem de redução da concentração de ácido gálico após os tratamentos



Além disso, a comparação estatística entre os tratamentos, realizada da mesma forma que para os tratamentos com o efluente vinícola, resultou que comparando com a concentração inicial de ácido gálico todos os tratamentos apresentaram resultados significativamente diferentes, com valor-p menor que 0,01 para todos os tratamentos aplicados, ou seja, os tratamentos aplicados causam mudanças significativas no valor inicial da concentração.

Ao comparar os tratamentos em pares, os resultados do valor-p também foram menores que 0,01, com exceção entre os processos de Fenton e de sono-Fenton, porém sendo menor que 0,05, comprovando que existem diferenças significativas entre todos os tratamentos, significando que a presença ou ausência de cada componente, neste caso luz ultravioleta e/ou ultrassom, são capazes de promover diferenças entre os processos.

As concentrações dos reagentes de Fenton utilizadas nestes tratamentos foram selecionadas segundo as utilizadas por Benitez *et al.* (2005), iguais a 0,025 mmol L⁻¹ de íons ferro (II) e 2,5 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, com as quais diminuíram 79% da concentração inicial de ácido gálico igual a 100 mg L⁻¹, em 40 minutos pelo processo de Fenton tradicional. Porém, o valor obtido em 40 minutos neste trabalho foi de 58,23% e em 60 minutos, no final do tratamento, foi de 65,00%. Os resultados foram menores pois tais autores quantificaram as concentrações de ácido gálico ao longo do tempo por cromatografia líquida de alta eficiência, enquanto neste trabalho foi quantificada pelo método espectrofotométrico de Folin, que pode reagir com compostos intermediários que possuam duplas ligações do anel aromático ligadas a hidroxilas, fornecendo um resultado maior de concentração, e, portanto, menor porcentagem de diminuição, enquanto a cromatografia não quantifica tais compostos.

Já Lucas *et al.* (2008), utilizando uma solução de ácido gálico com concentração de 90 mg L⁻¹, alcançaram a diminuição de 90,8% pelo processo de Fenton tradicional e de 95,6% pelo processo de foto-Fenton, em 7,5 minutos de tratamento. A concentração de íons ferro (II) adicionada foi o dobro da utilizada por Benitez *et al.* (2005) e a lâmpada utilizada emitia radiação ultravioleta em 253,7 nm, por conta desses dois parâmetros, as diminuições foram mais altas, mas o tempo de 7,5 minutos foi considerado muito rápido para avaliar os efeitos com a aplicação do ultrassom.

Nestes experimentos, as porcentagens da diminuição dos compostos fenólicos totais foram maiores do que as obtidas no tratamento do efluente vinícola, atingindo

valores mais altos e em menor tempo, mesmo com a utilização de concentrações mais baixas dos reagentes de Fenton, pois no tratamento do efluente vinícola os outros compostos que o constituí também são degradados e competem pelo consumo dos radicais hidroxila gerados nos processos, dessa forma a presença de matéria orgânica influencia na eficiência dos tratamentos em relação ao consumo de reagentes.

Contudo, a presença de outros compostos no efluente vinícola não é responsável pelos resultados mais baixos dos processos de sono-Fenton e sono-foto-Fenton, em comparação com os processos de Fenton e foto-Fenton, respectivamente, pois os resultados da porcentagem de diminuição da concentração de ácido gálico, na solução pura, apresentaram a mesma tendência notada para o efluente vinícola quando se realiza os processos combinados com a sonólise, comprovando que o ultrassom interfere na concentração dos radicais hidroxila.

6 CONCLUSÃO

Os tratamentos propostos foram capazes de reduzir as quantidades de compostos fenólicos totais, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total e cor do efluente vinícola com alta concentração de matéria orgânica. O tratamento mais eficiente foi o processo de foto-Fenton, reduzindo 41,30% dos CFTs, 31,51% da DQO, 13,92% do COT e 30,66% da cor, seguido pelos processos de sono-foto-Fenton, Fenton e sono-Fenton.

A aplicação de ondas de ultrassom não foi capaz de promover aumento na redução dos parâmetros analisados, pois os compostos fenólicos não são oxidados no interior das bolhas de cavitação e a quantidade de peróxido de hidrogênio produzida pela sonólise das moléculas de água é relativamente baixa comparada à quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada como reagente de Fenton, utilizando a frequência ultrassônica de 20 kHz, além disso, por meio de outras reações ocorre o sequestro dos radicais hidroxila diminuindo a concentração e a eficiência dos processos.

Ao final dos tratamentos, o efluente obtido ainda apresentou valores altos dos parâmetros analisados para o lançamento em corpos hídricos, em virtude da alta carga orgânica inicial, necessitando de uma etapa de pós-tratamento, mas as reduções alcançadas podem melhorar a eficiência de um posterior tratamento biológico, pela diminuição das concentrações de compostos fenólicos totais e de matéria orgânica e possível aumento da biodegradabilidade.

Ainda assim, os processos investigados são considerados promissores no tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes, mas necessitando de ajustes para se adequarem às características do efluente a ser tratado, melhorando a eficiência dos processos de tratamentos e colaborando com a preservação ambiental dos corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADITYOSULINDRO, S.; BARTHE, L.; GONZÁLEZ-LABRADA, K.; HAZA, U. J. J.; DELMAS, H.; JULCOUR, C. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste) water. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 39, p 889-896, Nov. 2017.

AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. Fenton and photo-Fenton processes. *In*: AMETA, S. C.; AMETA, R (eds.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology**. [s.l.]: Academic Press, 2018. cap. 3, p. 49-87.

AMETA, S. C. Introduction. *In*: AMETA, S. C.; AMETA, R (eds.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology**. [s.l.]: Academic Press, 2018. cap. 1, p. 1-12.

AMETA, S. C.; AMETA, R. AMETA, G. **Sonochemistry: An emerging green technology**. Toronto: Apple Academic Press, 2018. 403 p.

ANDREOTOLLA, G; FOLADORI, P.; ZIGLIO, G. Biological treatment of winery wastewater: an overview. **Water Science and Technology**. v. 60, n. 5, p. 1117-1125, May. 2009.

ANKU, W. W.; MAMO, M. A.; GOVENDER, P. P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *In*: SOTO-HERNÁNDEZ, M. (edit.). **Phenolic compounds: natural sources, importance and applications**. IntechOpen, 2017. cap. 17, p. 419-443.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2017.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Campinas: Editora Blucher, 3^a ed, 2001. 329 p.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 21, n. 1, p. 1-14, Jan. 2014.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 126, p. 119-140, Jun. 2019.

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; LEAL, A. I.; GARCIA, C. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H₂O₂ treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Journal of Hazardous Materials**. v. 126, p. 31-39, Nov, 2005.

BUTNARIU, M; BUTU, A. Qualitative and quantitative chemical composition of wine. *In*: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (edits.). **Quality control in the beverage industry**. Elsevier, 2019. cap. 11, p. 385-417.

CASASSA, L. F. Flavonoid phenolics in red winemaking. *In*: SOTO-HERNÁNDEZ, M. (edit.). **Phenolic compounds**: natural sources, importance and applications. IntechOpen, 2017. cap. 6, p. 153-196.

CAVALCANTE, A. K.; LOPES-FERREIRA, M.; ROGERO, S. O.; ROGERO, J. R. Evaluation of resveratrol toxicity in the embryolarval stage of *Danio rerio* fish. **Ecotoxicology and Environmental contamination**. v. 12, n. 1, p 133-139, Apr. 2017.

CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Physical Mechanism of sono-Fenton process. **AIChE Journal**. v. 59, n. 11, p. 4303-4313, Nov. 2013.

CETINKAYA, S. G.; MORCALI, M. H.; AKARSU, S.; ZIBA, C. A.; DOLAZ, M. Comparision of classic Fenton with ultrassound Fenton processes on industrial textile wastewater. **Sustainable environment research**. v. 28, n. 4, p 165-170, jul, 2018.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções do CONAMA**: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2012. 1126 p.

FERREIRA, R.; GOMES, J.; MARTINS, R. C.; COSTA, R.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Winery wastewater treatment by integrating Fenton's process with biofiltration by *Corbicula fluminea*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 93, n. 2, p. 333-339, Feb. 2018.

GHOUILA, Z.; LAURENT, S.; BOUTRY, S.; VANDER ELST, L.; NATECHE, F.; MULLER, R. N.; BAALIOUAMER, A. Antioxidant, antibacterial and cell toxicity effects of polyphenols from Ahmeur Bouamer grape seed extracts. **Journal of Fundamental and Applied Sciences**. v. 9, n. 1, p. 392-410, Mar. 2017.

GUERRA, C. C. Vinho tinto. *In*: VENTURINI FILHO, W. G. (coord.). **Bebidas alcoólicas**: ciência e tecnologia. São Paulo: Blucher, 2010. vol. 1, cap. 11, p. 209-233.

IGC – INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO. **Divisão municipal do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2014. Disponível em: http://www.igc.sp.gov.br/produtos/divisao_municipal.html. Acesso em: 25 ov. 2021.

IOANNOU, L. A.; FATTA-KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistan fractions of winery wastewater. **Journal of Environmental Chemistry Engineering**. v. 1, n. 4, p. 703-712, Dec. 2013.

IOANNOU, L. A.; LI PUMA, G.; FATTA-KASSINOS, D. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: a review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 286, p. 343-368, Apr. 2015.

KORPE, S.; BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; JAYAKUMAR, K. V. Tannery wastewater treatment by cavitation combined with advanced oxidation process (AOP). **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 59, p. 3-8, Dec. 2019.

LOFRANO, G.; MERIC, S. A comprehensive approach to winery wastewater treatment: a review of the state-of-art. **Desalination and Water Treatment**. v. 57, n. 7, p. 3011-3028, Feb. 2016.

LUCAS, M. S.; MOUTA, M.; PIRRA, A.; PERES, J. A. Winery wastewater treatment by a combined process: long term aerated storage and Fenton's reagent. **Water Science and Technology**. v. 60, n. 4, p. 1089-1095, 2009.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; BEZERRA, R. M.; PERES, J. A. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**. v. 43, n. 11, p 1288-1295, 2008.

MANFROI, V. Vinho branco. *In*: VENTURINI FILHO, W. G. (coord.). **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2010. vol. 1, cap. 7, p. 143-163.

MARTÍN, J.; NAVAS, M. J.; JIMÉNEZ-MORENO, A. M.; ASUERO, A. G. Anthocyanin pigments: importance, sample, preparation and extraction. *In*: SOTO-HERNÁNDEZ, M. (edit.). **Phenolic compounds: natural sources, importance and applications**. IntechOpen, 2017. cap. 5, p. 117-152.

MARTINS, R. C.; ABEGÃO, F. J. R.; SILVA, A. M. T.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Integrated strategy for treatment of winery wastewater using flucculation, ozonation and Fenton's oxidation. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. v. 12, n. 2, p. 255-264, Jul. 2009.

METCALF & EDDY. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2003 p.

MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reuso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. **Revista DAE**. v. 67, n. 215, p. 40-55, Jan. 2019.

MOSSE, K. P. M.; PATTI, A. F.; CHRISTEN, E. W.; CAVAGNARO, T. R. Winery wastewater inhibits seed germination and vegetative growth os common crop species. **Journal of Hazardous Materials**. v. 180, p. 63-70, Aug. 2010.

MOSTEO, R.J.; SARASA, J.; ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L. Sequential solar photo-Fenton-biological system for the treatment of winery wastewaters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 56, n. 16, p. 7333-7338, Aug. 2008.

NASCIMENTO, R. F.; ABDALA NETO, E. F.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 280 p.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OIV – Organisation Internationale De La Vigne Et Du Vin. **International code of oenological practices**. Paris: [s.n], 2020. 427 p.

OKITSU, K.; NANZAI, B.; THANGAVADIVEL, K. Sonochemical degradation of aromatic compounds, surfactants and dyes in aqueous solutions. *In*: ASHOKKUMAR, M. (edit.). **Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry**. Springer, 2016. cap. 25, p. 785-812.

PERVEEN, S.; AL-TAWEEL, A. M. Phenolic compounds from the natural sources and their cytotoxicity. *In*: SOTO-HERNÁNDEZ, M. (edit.). **Phenolic compounds: natural sources, importance and applications**. IntechOpen, 2017. cap. 2, p. 29-60.

POKHREL, N.; VABBINA, P. K.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 29, p. 104-128, Mar, 2016.

RADOVANOVIC, A.; RADOVANOVIC, B.; JOVANCICEVIC, B. Free radical scavenging and antibacterial activities of Southern Serbian red wines. **Food Chemistry**. v. 117, n. 2, p. 326-331, Nov. 2009.

RENTZSCH, M.; WILKENS, A.; WINTERHALTER, P. Non-flavonoid phenolic compounds. *In*: MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. (edits.) **Wine chemistry and biochemistry**. Springer, 2009. cap. 9C, p. 508-527.

SANTOS, C.; LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; BEZERRA, R. M. F.; PERES, J. A.; SAMPAIO, A. Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton's reaction. **Chemosphere**. v. 117, p. 53-58, Dec. 2014.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 9ª ed, 2014. 1088 p.

SOGA, D.; UENO-GUIMARÃES, M.; MURAMATSU, M. Um estudo experimental sobre a luz negra com smartphone. **Revista Brasileira do Ensino de Física**. v. 42, Jan. 2020.

TERRIER, N.; PONCET-LEGRAND, C.; CHEYNIER, V. Flavanols, flavonols and dihydroflavanols. *In*: MORENO-ARRIBAS, M. V.; POLO, M. C. (edits.) **Wine chemistry and biochemistry**. Springer, 2009. cap. 9B, p. 463-507.

TORRES-PALMA, R. A.; SERNA-GALVIS, E. A. Sonolysis. *In*: AMETA, S. C.; AMETA, R. (eds.) **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology**. [s.l.]: Academic Press, 2018. cap. 7, p. 177-213.

VELEGRAKI, T.; MANTZAVINOS, D. Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. **Catalysis today**. v. 240, p. 153-159, Feb. 2015.

VLYSSIDES, A.; BARAMPOUTI, E. M.; MAI, S.; SOTIRIA, M.; ELENI, N. Degradation and mineralization of gallic acid using Fenton's reagents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 28, n. 7. p. 515-520, Jun, 2011.

WU, Z.; YUSTE-CÓRDOBA, F. J.; CINTAS, P.; WU, Z.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G. Effects of ultrasonic and hydrodynamic cavitation on the treatment of cork wastewater by flocculation and Fenton processes. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 40, p. 3-8, Jan. 2018.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**. v. 670, p. 110-121, Jun. 2019.