

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

RAMIRO PICOLI NIPPES

**REMOÇÃO DE COR, TURBIDEZ E DQO DE VINHAÇA
UTILIZANDO ADSORVENTES**

MARINGÁ
2016

RAMIRO PICOLI NIPPES

REMOÇÃO DE COR, TURBIDEZ E DQO DE VINHAÇA UTILIZANDO ADSORVENTES

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. PhD Marcelino Luiz Gimenes.

Coorientadora: Prof^a Dra. Nádia R. C. Fernandes-Machado.

Maringá – PR – Brasil

2016

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

N719r Nippes, Ramiro Picoli
Remoção de cor, turbidez e DQO de vinhaça
utilizando adsorventes / Ramiro Picoli Nippes. --
Maringá, 2016.
110 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia R. C. Fernandes-
Machado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2016.

1. Vinhaça - Tratamento. 2. Adsorção - Carvão
ativado. 3. Adsorção física. 4. Adsorção - Argila
organofílica. 5. Carvão de bagaço de cana. I.
Gimenes, Marcelino Luiz, orient. II. Fernandes-
Machado, Nádia R. C., coorient. III. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia.
Departamento Engenharia Química. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

AMMA-003370

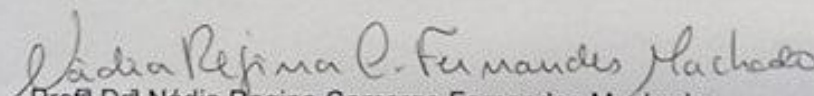
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Ramiro Picoli Nippes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de julho de 2016.

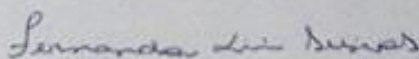
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Nádya Regina Camargo Fernandes Machado
Coorientadora / Presidente



Prof. Dr. Fernanda Lini Seixas
Membro



Prof. Dr. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro

AGRADECIMENTOS

Somos reféns da nossa existência, e o peso dela buscamos dividir com o próximo, assim como as nossas vitórias.

Após a realização deste trabalho gostaria de agradecer a Deus por ter me dado força e determinação para alcançar meus objetivos.

À minha mãe Fátima Almeida Picoli, meu pai Orlando Henrique Nippes (*in memoriam*), minha irmã Rátula Picoli Nippes e minha avó Joanna de Almeida Picoli (*in memoriam*) por toda dedicação, carinho e amor.

Aos orientadores Marcelino Luiz Gimenes e Nádia Regina C. F. Machado pelo apoio, amizade, orientação, dedicação e confiança depositada em todas as etapas deste projeto.

Aos amigos e colegas de laboratório Fernando Henrique da Silva, Fernando Alves e Liliane Dias Cremon por todo auxílio e colaboração na execução do trabalho.

Às amigas, que nem o tempo nem a distância foram capazes de afastar Thaísa Frossard Coslop e Reisa Chaves Picoli.

E todos que de alguma forma contribuíram para esta conquista.

“Segura essa marimba aí, monamu!”

Inês Brasil

RESUMO

O setor sucroalcooleiro é um dos setores mais importantes da atual indústria brasileira e para obtenção de seus produtos, as usinas de álcool e açúcar geram resíduos que merecem atenção, entre eles a vinhaça, que é o resíduo proveniente do processo de destilação alcoólica. Atualmente a principal destinação da vinhaça é na fertirrigação dos próprios canaviais, onde a vinhaça é dispersa diretamente no solo. Porém, esta técnica de disposição de resíduo tem gerado discussões e impulsionado o desenvolvimento de novos métodos de tratamento para este resíduo, entre eles o processo de adsorção. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi de avaliar o desempenho de adsorventes na remoção de cor, turbidez e DQO da vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação. Foram aplicados três adsorventes: Argila organofílica comercial (AO), carvão comercial de osso (CO) e carvão ativado produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar (CB) utilizando o processo de pirolise e ativado com NaOH. Os adsorventes foram caracterizados a partir da análise textural, DRX, MEV, EDX, FTIR e testados em regime batelada. Foram obtidas isotermas de adsorção e os dados ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Realizou-se o estudo da cinética de adsorção para o processo e calcularam-se os parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção. A partir dos resultados foi possível afirmar que os dados experimentais de equilíbrio se ajustaram melhor a isoterma de Langmuir, para os adsorventes testados. O modelo de pseudo-primeira ordem representou de forma satisfatória a cinética de adsorção. Quanto aos parâmetros termodinâmicos o processo se mostrou espontâneo ($\Delta G^\circ < 0$) para todos os adsorventes, apresentou caráter exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) para os carvões ativado e endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$) para a AO. No caso da entropia ela aumentou para a adsorção com CO e CB ($\Delta S^\circ > 0$) e diminuiu para a AO ($\Delta S^\circ < 0$). Em relação à eficiência dos adsorventes, é possível concluir, que eles foram eficazes na remoção dos parâmetros de cor, turbidez e DQO da vinhaça visto que os melhores percentuais de remoção alcançados foram 95,32 % para a cor, 99 % da turbidez e 88,55 % de DQO. A quantidade máxima adsorvida foi maior para a AO de 0,00038 kgO₂/kg na temperatura de 50°C.

Palavras-Chave: Vinhaça. Adsorção. Carvão ativado. Argila organofílica.

ABSTRACT

The sugarcane sector is one of the most important sectors of the current Brazilian industry and, in the process to obtain their products, sugar and alcohol mill produce some waste that deserve attention, including the vinasse, which is the residue from the alcoholic distillation process. Currently its main destination is in the own sugarcane fields' fertirrigation, where the vinasse is dispersed directly into the soil. However, this technique has generated discussions and driven the development of new methods of treatment for this residue, including adsorption process. In this context the objective of this study was to evaluate the performance of adsorbents in the removal of color, turbidity and COD of pretreated vinasse with coagulation / flocculation. Three adsorbents were used: commercial organophilic clay (AO), commercial bone charcoal (CO) and activated carbon produced from sugarcane bagasse (CB) using the process of pyrolysis and activated with NaOH. The adsorbents were characterized from the textural analysis, XRD, SEM, EDX, FTIR and tested under batch operation process. Adsorption isotherms were obtained and the data were adjusted to Langmuir and Freundlich models. The adsorption kinetics was studied for the process and the related thermodynamic parameters were calculated. The results indicated that the experimental equilibrium data of all tested adsorbents were better adjusted to the Langmuir isotherm, and the adsorption kinetics was satisfactorily represented by pseudo-first order model. The thermodynamic parameters for the process showed spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$) for all adsorbents, showed an exothermic character ($^\circ\Delta H < 0$) to the CO and CB and endothermic ($^\circ\Delta H > 0$) to organophilic clay. The entropy increased for adsorption with activated carbon and charcoal bone ($\Delta S^\circ > 0$) and decreased for the organophilic clay ($\Delta S^\circ < 0$). In relation to the adsorbents efficiency, it can be concluded that they were effective in the removal of the color parameters, turbidity and COD of vinasse, whereas the best achieved percentage of removal were 95.32% for color, 99% for turbidity and 88.55% for COD. The greater adsorbed amount was higher for AO of 0,00038 kgO₂/kg at 50°C.

Keywords: Vinasse. Adsorption. Activated carbon. Organic affinity clay.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de produção do etanol. Fonte: XAVIER (1970). | 20 |
| Figura 2 - Aspecto visual da (a) Vinhaça sem tratamento, (b) vinhaça após a coagulação/floculação. Fonte: Seixas (2014). | 33 |
| Figura 3 - Vinhaça: Antes (a) e após (b) tratamento físico-químico. Fonte: Rocha (2012). | 33 |
| Figura 4 - Classificação típica das isotermas de adsorção para um componente gasoso. Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987). | 38 |
| Figura 5 - Classificação da histerese para a adsorção de um componente gasoso. | 39 |
| Figura 6 - - Sistema de classificação das isotermas segundo McCABE (1993). Fonte: McCABE (1993). | 40 |
| Figura 7 - Sistema de classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960). Fonte: GILES et al. (1960). | 41 |
| Figura 8 - Aspecto visual da (a) vinhaça e (b) do bagaço de cana. | 55 |
| Figura 9- Equipamento utilizado para os testes de coagulação/floculação. | 57 |
| Figura 10 - Aspecto visual da (a) peletizador manual (b) prensa mecânica e (c) <i>pellets</i> produzidos. | 59 |
| Figura 11 - Módulo experimental usado para produção dos carvões ativados de bagaço de cana. | 60 |
| Figura 12 - Aspecto visual dos <i>pellets</i> produzidos a partir de bagaço de cana e aglomerado com (a) sacarose, (b) carboidrato, (c) boemita gel, (d) PAC e (e) PAC+carboidrato. | 67 |
| Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para a caracterização morfológica dos adsorventes (a) AO, (b) BB, (c) CB e (d) CO. | 76 |
| Figura 14 - Difratoograma das amostras analisadas. | 78 |
| Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura para a (a) AO; (b) CO e (c) CB. | 81 |
| Figura 16 – Espectro de infravermelho para as amostras de adsorventes CB, BB, CO, AO. | 82 |
| Figura 17 – Adsorção medida por meio de remoção de DQO em função do tempo para (a) AO; (b) CO e (c) CB. | 85 |
| Figura 18– Cinética de pseudo primeira ordem para a AO em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} | 86 |

| | |
|--|----|
| Figura 19- Cinética de pseudo primeira ordem para o CO em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} | 87 |
| Figura 20- Cinética de pseudo primeira ordem para o CB em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} | 88 |
| Figura 21 – Isotermas de adsorção para AO a (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C. | 90 |
| Figura 22 – Isotermas de adsorção para CO a (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C. | 91 |
| Figura 23 – Isotermas de adsorção para CB a (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C. | 93 |
| Figura 24 – Gráfico de $\ln b \times 1/T$ para cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com (a) AO; (b) CO e (c) CB. | 95 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Parâmetros físico-químicos da vinhaça com dados máximos, médios e mínimos de acordo com levantamento realizado em 28 usinas do estado de São Paulo. | 23 |
| Tabela 2 - Potencial poluidor da vinhaça e de outros efluentes industriais..... | 26 |
| Tabela 3 - Diferenças entre adsorção química e a física. | 36 |
| Tabela 4 - Especificações da Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C, da empresa SpectroChem. | 56 |
| Tabela 5 - Especificações do coagulante natural Tanino (Tanfloc SG) da empresa Tanac S. A. | 56 |
| Tabela 6 – Quantidades de Bagaço de cana e aglomerante utilizados na confecção dos <i>pellets</i> | 59 |
| Tabela 7 - Características físico-químicas da vinhaça <i>in natura</i> | 65 |
| Tabela 8 - Resultados do processo de coagulação/floculação da vinhaça <i>in natura</i> | 66 |
| Tabela 9 - Resultados dos testes de adsorção com carvão ativado de bagaço de cana da vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação..... | 69 |
| Tabela 10 - Resultados dos testes de adsorção da água deionizada com carvão ativado de bagaço. | 70 |
| Tabela 11 - Resultados dos testes de adsorção da vinhaça com carvão ativado aglomerado com boemita gel..... | 70 |
| Tabela 12 - Resultados dos testes de adsorção da vinhaça com o novo carvão ativado aglomerado com boemita gel..... | 71 |
| Tabela 13 - Resultados dos testes de adsorção com o novo carvão ativado de bagaço de cana aglomerado com boemita gel. | 72 |
| Tabela 14 - Resultados da adsorção da vinhaça com carvões comerciais a 30 °C..... | 73 |
| Tabela 15 - Resultados de remoção de cor dos testes de adsorção da vinhaça com carvão comercial de osso nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C..... | 74 |
| Tabela 16 – Resultados de cor residual na adsorção da vinhaça com argila organofílica. | 75 |
| Tabela 17 - Valores de área específica, volume e tamanho médio de poros para os adsorventes estudados. | 77 |
| Tabela 18 – Resultado do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para cada adsorvente..... | 83 |

| | |
|--|----|
| Tabela 19 - Parâmetros para o ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem de reação e valores para a E_{at} . | 88 |
| Tabela 20 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich – Adsorção em AO | 90 |
| Tabela 21 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich – Adsorção em CO | 92 |
| Tabela 22 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich. – Adsorção em CB | 93 |
| Tabela 23 – Parâmetros termodinâmicos para os três adsorventes estudados | 95 |
| Tabela 24 - Percentual de remoção de cor, turbidez e DQO para os três adsorventes testados. | 97 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2 OBJETIVOS..... | 17 |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 17 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA..... | 18 |
| 3.1 PRODUÇÃO DE ETANOL | 18 |
| 3.1.1 Cana-de-açúcar..... | 18 |
| 3.1.2 Processo de produção de etanol | 19 |
| 3.2 VINHAÇA | 22 |
| 3.2.1 Aspectos ambientais da disposição da vinhaça..... | 24 |
| 3.2.2 Métodos de tratamento da vinhaça..... | 26 |
| 3.3 ADSORÇÃO | 35 |
| 3.3.1 Modelos Cinéticos..... | 36 |
| 3.3.2 Equilíbrios e isothermas de adsorção | 37 |
| 3.3.3 Modelos de isothermas de adsorção..... | 40 |
| 3.3.4 Parâmetros Termodinâmicos..... | 43 |
| 3.3.5 Adsorventes..... | 44 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 55 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 55 |
| 4.2 MÉTODOS | 57 |
| 4.2.1 Testes de coagulação/floculação | 57 |
| 4.2.2 Produção de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar | 57 |
| 4.2.3 Confeção dos Pellets..... | 58 |
| 4.2.4 Modulo Experimental..... | 59 |
| 4.2.5 Tratamento térmico dos pellets produzidos | 60 |
| 4.2.6 Processo de ativação química..... | 61 |

| | |
|--|----|
| 4.2.7 Caracterização dos adsorventes..... | 61 |
| 4.2.8 Testes de clarificação da vinhaça..... | 63 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 65 |
| 5.1 Caracterização da vinhaça..... | 65 |
| 5.2 Teste de coagulação/floculação da vinhaça..... | 65 |
| 5.3 Produção e avaliação do carvão ativado a partir de bagaço de cana utilizando aglomerantes..... | 66 |
| 5.4 Avaliação dos carvões comerciais..... | 72 |
| 5.5 Avaliação da argila organofílica..... | 74 |
| 5.6 Caracterização dos adsorventes..... | 75 |
| 5.6.1 Análise textural..... | 76 |
| 5.6.2 Difração de raios X (DRX)..... | 78 |
| 5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X..... | 79 |
| 5.6.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 82 |
| 5.6.5 Ponto de carga zero (PCZ)..... | 83 |
| 5.7 Cinética de adsorção..... | 84 |
| 5.8 Isotermas de adsorção..... | 89 |
| 5.9 Parâmetros Termodinâmicos..... | 94 |
| 5.10 Eficiência do processo combinado de coagulação/floculação seguido da adsorção..... | 96 |
| 6 Conclusão..... | 98 |
| 7 Referências..... | 99 |

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e considerado o país mais competitivo do mundo no setor sucroalcooleiro. Neste contexto as usinas de álcool utilizam o melaço ou o caldo da cana-de-açúcar para produção de etanol. Este produto teve sua demanda potencializada nas últimas décadas devido ao seu uso como combustível alternativo, consequência da busca desenfreada por novas fontes energéticas, em contrapartida aos combustíveis fósseis, que além de ser uma fonte de energia não renovável e esgotável possuem também instabilidade em seus preços (RODRIGUES, 2010).

Esta instabilidade pode ser exemplificada, a partir de dados do Index Mundi (2015). Entre os meses de dezembro de 2015 e fevereiro de 2016, por exemplo, o preço do petróleo bruto em dólares por barril sofreu uma variação de -15,23% para o mês de dezembro, comparado ao mês anterior, para uma valorização de 3,78% para o último mês citado. O que reforça o cenário explanado, assim como a relevância mundial da produção de etanol, que em mesma proporção gera preocupação com os resíduos que são gerados durante o seu processo de produção. Entre os principais resíduos gerados podemos destacar a vinhaça.

A vinhaça é um líquido de coloração marrom escura, rico em matéria orgânica coloidal e elementos minerais. Apresenta elevada demanda bioquímica de oxigênio, potencial corrosivo, baixo pH, além de elevada temperatura na saída dos destiladores. É produzida na proporção média de 13 litros por litro de álcool destilado (LELIS NETO, 2008).

Atualmente, o principal destino dado, a este efluente, é sua aplicação nos canaviais como fertilizante, isso, devido à sua opulência de matéria orgânica e nutriente. Este processo de fertirrigação promove a dispersão *in natura* de um volume de vinhaça que varia entre 400 a 500 m³/ha para mostos de caldo de cana, aumentando as quantidades de cálcio, potássio, nitrogênio e fósforo no solo (GRANATO, 2003).

Porém, vários estudos têm apontado as consequências negativas da utilização desta técnica (Lyra et al., 2003; Silva et al., 2007; Brito et al., 2009; Barros et al., 2010). De acordo com Silva et al. (2007), quando aplicada em altas doses, a vinhaça pode acarretar efeitos indesejáveis como o comprometimento da qualidade da cana para produção de açúcar, salinização do solo e poluição do lençol freático. Frente a esta conjuntura diversos tipos de tratamento estão sendo avaliados e aplicados à vinhaça, dentre eles podemos destacar os processos de fotocatalise (SANTANA E

FERNANDES-MACHADO, 2008), tratamento biológico (CARROCCI, 2009), e os processos de adsorção utilizando carvão ativado (SEIXAS, 2014).

Desta forma, tem se tornado cada vez mais fundamental, o estudo de técnicas que possibilitem o tratamento eficiente e viável da vinhaça. Com o intuito de reduzir os impactos gerados pela disposição deste resíduo *in natura* no solo.

Neste cenário desolador destaca-se a aplicação do processo de adsorção, visto a sua eficiência comprovada por outros pesquisadores como Seixas (2014) e Lima et al. (2013), que utilizaram carvão ativado de bagaço de cana no tratamento da vinhaça e obtiveram percentuais de remoção de cor, turbidez e DQO superiores a 50%. Tais fatos demonstram eficiência nos resultados, além da vantagem da utilização do bagaço de cana, outro coproduto excedente gerado nas usinas.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de adsorventes na remoção de cor, turbidez e DQO da vinhaça pré-tratada por coagulação/floculação, como uma opção de tratamento da vinhaça, antes da fertirrigação.

A princípio a vinhaça passou, portanto, por um processo de coagulação/floculação para diminuir a quantidade de sólidos suspensos no efluente, que poderiam influenciar no processo de adsorção. Para o processo de adsorção em si foram avaliados três tipos de adsorventes: o carvão ativado de bagaço de cana produzido em laboratório baseado na metodologia de Seixas (2014); carvões ativados comerciais de diferentes fontes de matéria-prima; e, por último, e não menos importante, a argila organofílica comercial, que atualmente tem sido bastante explorada para o tratamento de efluentes orgânicos.

2 OBJETIVOS

Avaliar o desempenho dos adsorventes: carvão comercial de osso, argila organofílica e carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na remoção de cor, turbidez e DQO da vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os adsorventes utilizados;
- Testar os adsorventes em regime batelada;
- Avaliar a eficiência dos adsorventes na remoção de cor, turbidez e DQO;
- Obter as isotermas de adsorção e ajustar os dados a modelos da literatura;
- Realizar o estudo da cinética de adsorção do processo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PRODUÇÃO DE ETANOL

A produção e o uso do etanol combustível no Brasil, desde 1975, ano em que foi criado Programa Nacional do Alcool (Proálcool), constituem o mais importante programa de combustível comercial renovável implantado no mundo até hoje. A partir desta data foi possível perceber um desenvolvimento significativo neste ramo da indústria incentivado pelo surgimento do carro leve movido a álcool em fins da década de 1970 e o aumento do percentual de mistura de etanol na gasolina, além de grandes investimentos financeiros. Como consequência a área plantada de cana de açúcar cresceu e diversas usinas foram implantadas no território nacional. Esta perspectiva beneficiou o país criando uma alternativa energética, que se consolidou com o tempo (UNICA 2007).

Neste cenário o Brasil tem notórias vantagens comparativas, para a produção de etanol e pode contribuir com a redução da poluição mundial, fornecendo o melhor combustível para veículos leve já idealizado pelo homem e, ainda assim, obter um excelente lucro (HOFFMANN, 2006).

Atualmente o Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo e sua produção deve atingir, segundo a expectativa para safra de 2015/2016, o recorde de 29,11 bilhões de litros, volume 3,3% acima do produzido no ciclo 2014/2015. Outro produto proveniente da cana-de-açúcar é o açúcar, que para o mesmo período citado deve atingir a produção estável, segundo as estimativas da consultoria Datagro, de 35,5 milhões de toneladas (FERREIRA, 2015).

3.1.1 Cana-de-açúcar

A cana de açúcar é uma planta originária do Pacífico Sul e da Índia, e é conhecida cientificamente por *Saccharum officinarum*. Seu cultivo, como produto agrícola comercial para fins lucrativos se iniciou em meados do século XIV. Na época essa atividade era caracterizada pelo trabalho escravo e forçado em propriedades relativamente extensas, com um comércio de longo alcance e bem desenvolvido. Esse modelo influenciou a introdução e comercialização do açúcar em Portugal, que posteriormente transferiu seus métodos comerciais e técnicas tradicionais para o Brasil Colônia (SCHWARTZ, 1988).

O clima tropical e as boas condições do solo propiciaram o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil, que com o tempo se expandiu por todo litoral brasileiro e em seguida para outras regiões. No cenário atual a área cultivada no Brasil que deverá ser colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra de 2015/16 é de 8.954,8 mil hectares. São Paulo, maior produtor, possui 51,8% (4.648,2 mil hectares), seguido por Goiás com 10,1% (908 mil hectares), Minas Gerais com 8% (715,3 mil hectares), Mato Grosso do Sul com 8% (713,7 mil hectares), Paraná com 6,8% (613,4 mil hectares), Alagoas com 4,2% (380,3 mil hectares), Pernambuco com 3,1% (273,4 mil hectares) e Mato Grosso com 2,6% (230,3 mil hectares). Estes oito estados são responsáveis por 94,7% da produção nacional. Os outros 14 estados produtores possuem áreas menores, com representações abaixo de 1,4%, totalizando 5,3% da área total do país (CONAB, 2015)

Segundo estimativas, o Brasil deverá produzir 655,16 milhões de toneladas de cana-de-açúcar nesta safra (2015/2016) em cerca de 8,95 milhões de hectares. A estimativa é que a produção do país tenha um incremento de 3,2% em relação à safra passada (2014/2015) (CONAB, 2015).

3.1.2 Processo de produção de etanol

Para obter-se o etanol é necessário produzi-lo a partir de outras substâncias. A forma mais simples e comum é através das moléculas de açúcar, encontradas em vegetais como cana-de açúcar, milho, beterraba, batata, trigo e mandioca. O processo é dividido basicamente em três etapas principais: a preparação da matéria-prima, fermentação e destilação (CARDONA e SÁNCHEZ, 2007). A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado do processo.

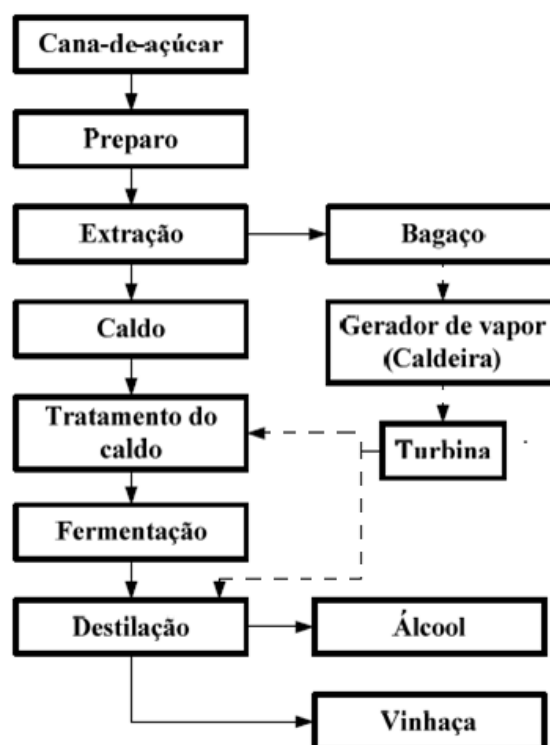


Figura 1 - Fluxograma simplificado do processo de produção do etanol. Fonte: XAVIER (1970).

3.1.2.1 Preparo da matéria-prima

Ao chegar à usina a cana em sua forma pura, é colocada em uma esteira rolante, onde é submetida a uma lavagem, com água ou a seco, que retira sua poeira, areia, terra e outros tipos de impurezas. Na sequência, a cana é picada e passa por um eletroímã, que retira materiais metálicos do produto. Em seguida é feita a extração do caldo a partir da moagem da cana realizada por rolos trituradores, produzindo um líquido chamado caldo. Cerca de 70% do produto original viram caldo, enquanto os 30% da parte sólida se transforma em bagaço (PAYNE, 1989).

Após a retirada no caldo primário, a massa é embebida com água para facilitar a lixiviação da sacarose, obtendo-se a partir do segundo terno da moenda o caldo misto. O caldo segue no processo de fabricação do etanol, enquanto o bagaço pode ser utilizado como combustível para o aquecimento das caldeiras da própria usina. Para eliminar os resíduos presentes no caldo (restos de bagaço, areia, etc.), o líquido passa por uma peneira. Em seguida, é direcionado para um tanque de repouso, fazendo com que as impurezas se depositem ao fundo – processo chamado decantação. Depois de

decantar, o mosto puro é extraído e recebe o nome de caldo clarificado. O último processo de extração de impurezas é a esterilização, em que o caldo é aquecido para eliminar os microrganismos presentes (PAYNE, 1989).

3.1.2.2 Fermentação

Após estar completamente puro, o caldo é levado às dornas, também chamadas de tanques ou biorreatores. Eles são reatores de aço do tipo agitado, normalmente fechados e mantidos a uma temperatura entre 33 e 35 °C até o final do processo. Nesta etapa adicionam-se um sal de amônio e ácido sulfúrico, o primeiro para fornecer um constituinte nutritivo deficiente no melaço e o outro para manter o pH do meio apropriado (de 4,0 a 5,0), de forma a facilitar a atividade da levedura escolhida e suprimir a multiplicação de castas selvagens ou de bactérias. Em seguida é adicionado um fermento com leveduras, sendo mais comum a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Esses microrganismos se alimentam do açúcar presente no caldo. Nesse processo, as leveduras quebram as moléculas de glicose, produzindo etanol e gás carbônico (DUARTE et al., 2006).

Durante o processo de fermentação alguns fatores influenciam no seu rendimento e na eficiência de conversão de açúcar em etanol, como fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes) e microbiológicos (espécie, linhagem, contaminação bacteriana, concentração da levedura) (LIMA et al., 2001).

3.1.2.3 Destilação

Ao final da fermentação é obtido o vinho fermentado, que contém entre 6,5% a 11% de álcool. As leveduras são separadas por um processo de centrifugação. E o álcool é separado por destilação. A destilação pode ser realizada em regime contínuo ou descontínuo dependendo das condições de cada processo. À medida que o vinho, depois de passar por trocadores de calor, desce pela coluna de destilação, vai perdendo seus constituintes mais voláteis. O líquido descarregado pelo fundo da coluna é a **vinhaça**. O produto de topo (cabeça), contendo álcool, água e aldeídos, passa por um condensador parcial, ou deflegmador, onde há suficiente condensação dos vapores (flegmas) para possibilitar um refluxo e também para concentrar os vapores restantes que passam pelo condensador, onde se recolhe o álcool a 50 %, contendo voláteis e aldeídos. Este condensado é lançado na coluna dos aldeídos, onde se separam as impurezas voláteis,

ou aldeídos, que saem no produto de topo. O licor efluente da parte inferior da coluna de aldeído passa à coluna de retificação (SHREVE e BRINK, 1997).

Nesta etapa separa-se o álcool de suas impurezas que o acompanham no flegma. Esta etapa frequentemente é confundida com um processo de concentração. Na retificação, o álcool, além de ser concentrado, também tem suas impurezas eliminadas (SHREVE e BRINK, 1997).

3.2 VINHAÇA

A vinhaça (denominada também de vinhoto, vinhote, restilo, calda de destilaria, caxixi, garapão, tiborna, a depender da região) é um subproduto do etanol (álcool), butanol e aguardente. É um líquido de cor marrom escuro, de natureza ácida, que é retirado do processo de destilação à temperatura de aproximadamente 107 °C, com cheiro forte e desagradável (FREIRE e CORTEZ, 2000).

Segundo Alves da Silva e Silva (1986) a vinhaça apresenta-se como um líquido de cor parda clara, logo que coletado nas descargas da torre de destilação e escurece à medida que se oxida pela exposição do ar. O seu pH é usualmente baixo (3,7 a 4,5) e a presença de ácido sulfúrico livre, usado nas dornas de fermentação, torna-a corrosiva.

A vinhaça é o principal subproduto da indústria sucroalcooleira e devido ao seu alto poder poluente, cem vezes maior que o do esgoto doméstico, ela é uma preocupação constante das usinas no que se diz respeito ao seu descarte adequado. Sua carga poluidora decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevado poder corrosivo e altos índices de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (42.000–100.000 mg/L) e de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (10.000– 210.000 mg/L) além da já citada temperatura elevada na saída dos destiladores, é considerada altamente nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces, além de afugentar a fauna marinha que vem às costas brasileiras para procriação (FREIRE e CORTEZ, 2000).

Trata-se de um material com cerca de 2 a 6% de constituintes sólidos com a matéria orgânica, em maior quantidade. Em termos minerais apresenta quantidade apreciável de potássio e médios de cálcio e magnésio. A quantidade de vinhaça produzida pela destilaria é função do teor alcoólico obtido na fermentação, de modo, que a proporção pode variar de 10 a 18 litros de vinhaça por litro de álcool produzido (ROSSETTO, 1987).

Embora a vinhaça apresente na sua composição química matéria orgânica e teores consideráveis de elementos minerais, a maior porcentagem (aproximadamente 97%) é representada pela água (SILVA et al., 1983). A matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e contendo em menor quantidade cátions como o K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , é oriunda do mosto. O potássio representa cerca de 20% dos minerais presentes e constitui o elemento limitante para a definição da dose a ser aplicada nos solos (MARQUES, 2006). De acordo com a Norma Técnica P4.231 (CETESB, 2015) a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da Capacidade de Troca Catiônica – CTC.

A caracterização da vinhaça é uma tarefa muito difícil, pois se trata de um resíduo com características diversificáveis. Essa variação é dada principalmente pela composição do vinho submetido ao processo de destilação e por outros fatores como: A natureza e composição da matéria-prima, sistema utilizado no preparo do mosto, método de fermentação e sistema de condução da fermentação alcoólica, tipo de levedura utilizada, equipamento de destilação, processo de destilação e, finalmente, tipo de flegma separado (mistura hidroalcoólica impura, com um teor alcoólico variando de 45 a 50°GL, formado durante a etapa da destilação) (SILVA e SILVA, 1986)

A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros físico-químicos da vinhaça com dados máximos, médios e mínimos no levantamento realizado em 28 usinas do Estado de São Paulo, por Elia Neto e Nakahodo (1995).

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos da vinhaça com dados máximos, médios e mínimos de acordo com levantamento realizado em 28 usinas do estado de São Paulo.

| Características | Concentrações | | |
|---|---------------|----------|----------|
| | Mínima | Média | Máxima |
| pH | 3,50 | 4,15 | 4,90 |
| Temperatura (°C) | 65,00 | 89,16 | 110,50 |
| Demanda Bioquímica Oxigênio (DBO) (mg/l) | 6680,00 | 16949,76 | 75330,00 |
| Demanda Química Oxigênio (DQO) (mg/L) | 9200,00 | 28450,00 | 97400,00 |
| Sólidos Totais (ST) (mg/L) | 10780,00 | 25154,61 | 38680,00 |
| Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg/L) | 260,00 | 3966,84 | 9500,00 |
| Sólidos Suspensos Fixos (SSF) (mg/L) | 40,00 | 294,38 | 1500,00 |
| Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) (mg/L) | 40,00 | 3632,16 | 9070,00 |
| Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) (mg/L) | 1509,00 | 18420,06 | 33680,00 |
| Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDV) (mg/L) | 588,00 | 6579,58 | 15000,00 |
| Sólidos Dissolvidos Fixos (SDF) (mg/L) | 921,00 | 11872,36 | 24020,00 |
| Resíduos Sedimentáveis (RS) 1 hora (ml/L) | 0,20 | 2,29 | 20,00 |

| | | | |
|---|--------|---------|---------|
| Cálcio (mg/L CaO) | 71,00 | 515,25 | 1096,00 |
| Cloreto (mg/L Cl) | 480,00 | 1218,91 | 2300,00 |
| Cobre (mg/L CuO) | 0,50 | 1,20 | 3,00 |
| Ferro (mg/L Fe ₂ O ₃) | 2,00 | 25,17 | 200,00 |
| Fósforo Total (mg/L P ₂ O ₄) | 18,00 | 60,41 | 188,00 |
| Magnésio (mg/L MgO) | 97,00 | 225,64 | 456,00 |
| Manganês (mg/L MnO) | 1,00 | 4,82 | 12,00 |
| Nitrogênio (mg/L N) | 90,00 | 356,63 | 885,00 |
| Nitrogênio Amoniacal (mg/L N) | 1,00 | 10,94 | 65,00 |
| Potássio Total (mg/L K ₂ O) | 814,00 | 2034,89 | 3852,00 |
| Sódio (mg/L Na) | 8,00 | 51,55 | 220,00 |
| Sulfato (mg/L SO ₄) | 790,00 | 1537,66 | 2800,00 |
| Sulfito (mg/L SO ₄) | 5,00 | 35,90 | 153,00 |
| Zinco (mg/L ZnO) | 0,70 | 1,70 | 4,60 |
| Etanol-CG (ml/L) | 0,10 | 0,88 | 119,00 |
| Glicerol (ml/L) | 2,60 | 5,89 | 25,00 |
| Levedura (base seca) (mg/L) | 114,01 | 403,56 | 1500,15 |

Fonte: Elia Neto e Nakahodo (1995).

A partir dos valores apresentados na Tabela 1 pode-se observar, que a vinhaça apresenta pH ácido, DBO e DQO elevados, em todas as três concentrações analisadas, além de uma gama de substâncias que compõem deste efluente.

3.2.1 Aspectos ambientais da disposição da vinhaça

Durante muitos anos a vinhaça foi descartada em rios e riachos, próximos às destilarias, sem nenhum tipo de tratamento prévio, pois até então não se considerava nenhuma alternativa que pudesse agregar valor a este resíduo. Porém, com o advento da preocupação ambiental, o setor sucroalcooleiro, responsável pela geração deste efluente, precisou buscar alternativas no intuito de diminuir o impacto gerado pelo lançamento da vinhaça *in natura* em corpos hídricos. Segundo Almeida (1955) o lançamento da vinhaça em rios e riachos exige uma elevada carga de oxigênio, para realizar a decomposição de sua matéria orgânica, o que compromete o ecossistema, além de conferir à água gosto, turbidez e cor.

Atualmente a principal destinação deste resíduo é na sua utilização como fertilizante devido à sua abundância em matéria orgânica e em nutrientes, como o nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio (LUDOVICE, 1997).

Esta prática vem sendo utilizada pelas usinas durante décadas, pois, trata-se de uma técnica simples sem muitos custos. Todavia, os efeitos da fertirrigação, também estão sendo estudados, com a finalidade de gerar uma gama de informações

denominadas de “Dossiê Vinhaça”, que nos permite concluir se esta é a melhor forma de dar um destino final à vinhaça.

Já nos longínquos anos 80, pesquisadores se empenharam em avaliar esta prática. Glória e Orlando Filho (1984) enumeraram os seguintes efeitos da aplicação da vinhaça no solo:

- a) elevação do pH;
- b) aumento da disponibilidade de alguns íons;
- c) aumento da capacidade de troca catiônica (CTC);
- d) aumento da capacidade de retenção de água
- e) melhoria da estrutura física do solo.

Santana (1985) ainda cita o aumento da população microbiana, imobilização de certos nutrientes e aumento da produtividade agrícola. Segundo Neves et al. (1983) a adição de vinhaça, juntamente com a incorporação da matéria orgânica, promove maior mobilização de nutrientes, em função da maior solubilidade proporcionada pelo resíduo líquido e pode melhorar as condições físicas do solo. Outra preocupação é com a possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, como alertado por Cunha et al. (1986) que avaliou a aspersão de altas doses de vinhaça ($800 \text{ m}^3/\text{ha}$) no solo durante seis meses. Os autores concluíram que o risco de poluição do lençol freático era pequeno, mas que era necessária a realização de novos estudos para dimensionar este risco e ainda avaliá-lo durante um período maior de fertirrigação. Foi o que fez mais tarde Hassuda et al. (1991) que avaliaram terrenos localizados no aquífero Bauru, fertirrigadas com vinhaça durante o período de nove anos consecutivos. Resultados mostraram que a vinhaça infiltrada no solo era proveniente de mosto misto.

De acordo com Silva, Griebeler e Borges (2007), a vinhaça quando depositada no solo pode promover melhoria em sua fertilidade; todavia, as quantidades não devem ultrapassar sua capacidade de retenção de íons, pois pode ocorrer a lixiviação de vários desses íons, sobretudo do nitrato e do potássio e trazer reflexos negativos para o solo e para as culturas.

Em seu trabalho Brito et al. (2005) verificaram que doses crescentes de vinhaça aumentam a concentração de potássio trocável, em especial nas camadas mais superficiais do argissolo estudado. Com isso, a aplicação inadequada de vinhaça pode contribuir para o aumento dos elementos químicos no solo, principalmente de potássio (K) e sódio (Na) que influenciam o aumento da condutividade elétrica do extrato de saturação do solo.

Os pesquisadores Lyra et al. (2003) observaram em seus estudos uma elevação na concentração de sais no solo e um risco potencial de salinização com a aplicação de vinhaça ao longo dos anos.

Para se ter uma dimensão, a Tabela 2 faz um comparativo, baseado no nível de DBO, do potencial poluidor da vinhaça comparado a outros efluentes industriais.

Tabela 2 - Potencial poluidor da vinhaça e de outros efluentes industriais.

| Resíduo | DBO (média) (mg.L⁻¹) |
|------------------------------|--|
| Vinhaça | 30.000 |
| Curtumes | 4.000 |
| Enlatamento de ervilhas | 3.000 |
| Fábrica de manteiga | 1.400 |
| Indústria Têxtil | 1.200 |
| Fabrica de carne em conserva | 900 |
| Fábrica de leite condensado | 600 |
| Cervejaria | 600 |
| Fábrica de papel | 500 |
| Esgotos sanitários | 300 |

Fonte: KIRZNER (1981).

Como é possível observar, a vinhaça apresenta um potencial poluidor superior a todos os outros efluentes apresentados, sendo cem vezes maior, por exemplo, que o esgoto sanitário. Atualmente, com a crescente demanda por produtos oriundos da indústria sucroalcooleira, tem-se buscado alternativas que possam ser aplicadas de forma eficaz e viável, ao tratamento da vinhaça, com o objetivo de amenizar os impactos gerados por este efluente e de proporcionar uma destinação adequada ao mesmo.

3.2.2 Métodos de tratamento da vinhaça

O único tratamento prévio usado para a vinhaça nas usinas são as lagoas de estabilização térmica, que consistem em reservatórios de pequena profundidade, construídos em diques de terra e fundo compactados e impermeabilizados (VON SPERLING, 1996). Em seguida, a vinhaça é direcionada para os canais onde é realizada a fertirrigação.

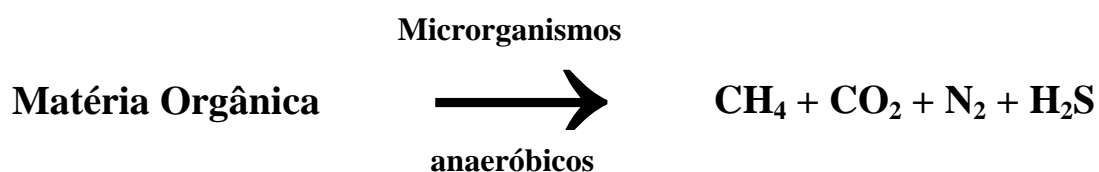
Como já descrito em tópicos anteriores esta prática tem gerado preocupação e motivado a realização de estudos direcionados ao tratamento da vinhaça. Neste empenho tem-se destacado os estudos com tratamento biológicos e físico-químicos.

3.2.2.1 Biodigestão

O processo de Biodigestão tem alcançado grande destaque e atualmente vem sendo aplicado ao tratamento de diversos efluentes.

Neste contexto a biodigestão também tem sido aplicada ao tratamento da vinhaça e uma das principais alternativas estudadas, é a biodigestão anaeróbica. Ela consiste em uma tecnologia que podemos chamar de tecnologia limpa. Pois tem como objetivo usar uma água residuária, no caso da vinhaça, de forma mais eficiente e ainda gerar rejeitos com potencial poluidor reduzido, podendo ainda gerar lucros dependendo da forma como o biogás (rejeito) for utilizado. A geração do biogás por sua vez promove a valorização do resíduo além de reduzir os gases de efeito estufa (OECD 1995).

Nesse processo é possível estabilizar a matéria orgânica com a desassimilação de uma mistura gasosa, tendo como componentes principais o metano e o dióxido de carbono. Com essa técnica são alcançadas elevadas taxas de remoção de carga poluidora gerando em contrapartida uma mistura gasosa de valor energético, conhecido como biogás. Este gás é composto basicamente por CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O e H_2S (SALERNO, 1991). A reação que ocorre neste processo pode ser escrita de forma simplificada:



Em seu trabalho Szymanski et al. (2010) avaliaram a aplicabilidade do sistema de digestão anaeróbia da vinhaça em Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e de Manta de Lodo (UASB), bem como o aproveitamento do biogás para geração de energia elétrica e obtenção de créditos de carbono. Os autores concluíram que o biogás

produzido pela biodigestão anaeróbia apresenta potencial energético competitivo com outras fontes energéticas, além disso, a vinhaça não perde seu valor de uso em adubação orgânica, mantendo os teores de potássio, podendo assim, após a biodigestão, ser utilizada normalmente na fertirrigação.

Granato (2003) avaliou em seu trabalho o potencial de geração de energia elétrica a partir da queima do biogás gerado no processo de biodigestão anaeróbica da vinhaça, de uma destilaria com capacidade produtiva de 600 metros cúbicos de álcool por dia. Segundo o autor, se o processo de biodigestão anaeróbica da vinhaça for adotado como fonte geradora de energia elétrica, o mesmo pode fornecer por safra 97 MWh, que representam 5,75% do total de energia consumida ou uma redução de 62,7% na aquisição de energia elétrica da concessionária.

Ueno (2012) utilizou o processo de biodigestão anaeróbia com vinhaças concentrada (com uso de moringa) e *in natura*, sendo ambas distintamente inoculadas e tratadas em reator de bancada, utilizando lodo anaeróbio para realizar a inoculação microbiológica. O autor avaliou a produção do biogás e a eficiência de remoção dos parâmetros de cor, turbidez, DQO e alteração do pH da vinhaça, além disso, as vinhaças biodigeridas foram aplicadas em solo para cultivo de alface. Como resultado o autor concluiu que o processo de biodigestão removeu cor, turbidez e DQO tanto da vinhaça *in natura* como da vinhaça concentrada, melhorando o resíduo a ser descartado. Também houve resposta satisfatória quanto ao pH, que após o processo de biodigestão anaeróbia se tornou mais neutro, tanto no tratamento com vinhaça como no caso da vinhaça concentrada. Em relação a produção de biogás, o resultado da cromatografia em fase gasosa não apresentou bons índices de metano, o que diminui o poder calorífico energética do biogás. O teor de metano foi menor no caso da vinhaça coagulada, possivelmente devido à própria concentração ocasionada pela moringa, e também influenciada pelo baixo teor de carbono presente na vinhaça. Quanto a utilização da vinhaça biodigerida em solo para cultivo, a técnica apresentou influência positiva na massa seca das plantas. Entretanto, tratamentos que receberam vinhaça coagulada não obtiveram resposta semelhante a tratamentos que receberam vinhaça *in natura*. Possivelmente, a concentração da matéria orgânica, ocasionada pela moringa, inibiu nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. Os materiais biodigeridos aplicados no solo influenciaram positivamente o pH do solo, sendo que ao final do cultivo, o nível de acidez não estava tão significativo quando comparado com valores iniciais. Portanto a vinhaça biodigerida, concentrada ou coagulada, tem a capacidade de

reduzir a necessidade de calagem após a fertirrigação. Isso demonstra o grande potencial desta tecnologia.

3.2.2.2 Concentração

Outro método de tratamento aplicado à vinhaça é a concentração. Ela tem por objetivo reduzir o volume de vinhaça, após o processo de destilação, extraíndo o excesso de água, sem a perda do material sólido dissolvido. Com isso, é possível viabilizar a fertirrigação reduzindo os custos de transporte, quando as áreas de plantio de cana ficam afastadas da usina. Uma das formas de concentração da vinhaça é através da sua evaporação realizada a partir do seu aquecimento proveniente de uma fonte de calor.

Carvalho (2010) avaliou em seu trabalho o potencial de redução da quantidade de vinhaça através da evaporação, e não descartou a utilização da vinhaça concentrada como fertilizante. Para isto, elaborou um balanço de massa e energia de uma planta de múltiplos efeitos de evaporação de vinhaça através do *software* comercial (Sugars TM). Os resultados obtidos foram comparados com os dados de uma planta real localizada na cidade de Potirendaba, São Paulo. A capacidade da unidade de evaporação era de cerca de 100 m³/h de vinhaça e recuperação de cerca de 80 m³/h de água para o processo da usina. A partir dos resultados o autor concluiu que é possível recuperar 78% da água presente na vinhaça, reduzindo o volume da mesma através do processo de evaporação. Isso representa uma economia direta na captação de água para o processo e diminui os custos de estocagem e de transporte para áreas de cana distantes da usina. Além disso, a vinhaça concentrada é obtida com temperatura de 60 °C, o que elimina a necessidade de resfriamento antes de encaminhá-la aos canaviais e pode ser transportada pela usina através de caminhões para ser utilizada como fertilizante das lavouras de cana, o que indica que a evaporação não prejudicou a fertirrigação.

Munido de outro método de concentração Gomes et al. (2011) concentraram a vinhaça utilizando microfiltração (MF) seguida de nanofiltração (NF). Os ensaios foram conduzidos em uma unidade laboratorial a 60 °C e 500 rpm e o desempenho das membranas foi avaliado pela retenção de sólidos totais. Os resultados da MF mostraram retenções de sólidos totais de 35 a 40% e as retenções de sólidos totais obtidas na NF foram de 47-75%. O concentrado final apresentou por volta de 4% de sólidos totais aumentando a sua concentração para aplicação em áreas mais distantes das usinas.

3.2.2.3 Processos oxidativos avançados

Outra técnica que vem se desenvolvendo consideravelmente é a utilização dos processos oxidativos avançados. Estes processos são caracterizados por possuírem a capacidade de transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos e possuem a mesma característica química: a geração de radicais oxidantes altamente reativos em solução aquosa, em particular o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da combinação de diferentes oxidantes químicos com uma fonte de irradiação. Os radicais hidroxila atacam a maioria das moléculas orgânicas, por apresentarem baixa seletividade. A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado por uma série de reações químicas (NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

Para a vinhaça, esta técnica também tem sido estudada proporcionando uma nova vertente em seu tratamento. Morimoto e Rizk (2014) utilizaram o processo oxidativo avançado e radiação UV solar na remoção de DQO da vinhaça. O tratamento estudado se baseou no processo oxidativo avançado (POA) utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) associado à radiação ultravioleta (UV). Os ensaios consistiram, inicialmente, na passagem da vinhaça por um reator exposto à radiação UV solar em pH 5,0 em seis diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. Posteriormente, foram escolhidas as três melhores concentrações para a realização dos ensaios em pH 3,0 e 7,0. As maiores taxas de remoção de DQO foram 21,0, 36,2 e 16,5% em pH 3,0; 5,0 e 7,0 e ocorreram nas concentrações de peróxido de 10,96; 5,51 e 10,96 g/L, respectivamente. A análise estatística indicou que as maiores remoções de DQO ocorreram nos valores de pH mais ácidos, 3,0 e 5,0. Com estes resultados as autoras concluíram que houve oxidação de uma pequena parcela da matéria orgânica presente na vinhaça, diminuindo sensivelmente a sua DQO, entretanto, o tratamento deve ser associado a outros processos para maior remoção da DQO da vinhaça.

Raphael et al. (2009) avaliaram o uso da fotocatalise na degradação da vinhaça com o objetivo de reduzir a carga tóxica antes de lançá-la no meio ambiente. Foram realizados testes com 1 L de vinhaça *in natura* com adição ou não de catalisador, com Fe_2O_3 ou não, em reator de vidro sobre banho com circulação/refrigeração e irradiação artificial UV por 5 dias (104 h). Os catalisadores foram preparados com $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 1:1 em massa, e 9,1 ou 10 % em massa de Fe_2O_3 quando utilizado. O processo alcançou

os percentuais de redução de até 30 % de cor, 27 % de carga tóxica através da curva de calibração e 24 % de redução de DQO.

Santana e Fernandes-Machado (2008) avaliaram a eficiência do processo fotocatalítico para o tratamento de vinhaça utilizando a radiação solar. Os testes de degradação foram realizados durante cinco dias consecutivos, com radiação solar das 08:00 as 17:00 horas. TiO_2 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ e TiO_2 imobilizado em grânulos de vidro foram utilizados como fotocatalisadores. A vinhaça foi avaliada, após o processo, através do parâmetro de toxicidade a partir de bioensaios com solução salina e *Artemia*. A maior redução de toxicidade da vinhaça foi de 55 % com o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

Também tem sido estudada a utilização de processos associados ao processo de fotocatalise. Como realizado por Souza (2013) que propôs a utilização de um processo de coagulação/floculação, que será tratado no próximo tópico, e posteriormente a aplicação do processo de fotocatalise. Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em aparelho de jar-test em temperatura ambiente, com amostras de 200 mL e com variação da concentração de coagulante. Em seguida, testes fotocatalíticos foram realizados com a vinhaça clarificada obtida por coagulação/floculação. Os testes fotocatalíticos foram realizados por cinco dias consecutivos com irradiação UV, usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$ como fotocatalisador. Os resultados encontrados com o processo de coagulação/floculação foram de 98% de redução da turbidez e 87% de redução da cor. Em combinação com o processo fotocatalítico, reduções significativas na absorvância, toxicidade e DQO (80%) também foram atingidas, o que demonstra grande potencial na utilização de processos combinados, principalmente na utilização da coagulação/floculação como pré-tratamento da vinhaça.

3.2.2.4 Coagulação/floculação

O processo de coagulação/floculação tem ampla aplicação no tratamento de efluentes, principalmente na obtenção de água potável para uso doméstico. O processo tem por objetivo final a eliminação ou redução da quantidade de partículas coloidais ou em suspensão (LIBÂNIO, 2010). O processo de coagulação é feito a partir da desestabilização por meio da redução das forças de repulsão. Com isso, passa a ocorrer a colisão entre essas partículas e conseqüentemente a formação de partículas maiores, chamadas de flocos. Esta etapa é conhecida como floculação e é caracterizada como uma operação unitária de clarificação. Os flocos mais robustos serão extraídos com

mais facilidade a partir de outros processos, como a filtração ou a sedimentação (LIBÂNIO, 2010).

Para a realização do processo de coagulação é necessária a adição de substâncias conhecidas como coagulantes. Essas substâncias são divididas em duas classes devido às suas características: os sintéticos (compostos químicos simples) e os naturais.

Segundo Borba (2001), os mais convencionais são os sintéticos, principalmente por serem de baixo custo. Dentre eles temos os sais de alumínio e ferro, como por exemplo, o sulfato de alumínio, cloreto férrico, cloreto ferroso, além de outros, devido à grande eletropositividade dos elementos químicos que se opõem. Apesar de sua ampla utilização os coagulantes químicos apresentam algumas desvantagens, tais como problemas de saúde causados pelo alumínio residual em águas tratadas, produção de grande volume de lodo, consumo da alcalinidade do meio, acarretando custos adicionais com produtos químicos utilizados na correção do pH, principalmente no tratamento de água.

Já os coagulantes naturais, além de serem utilizados como coagulantes também são utilizados como auxiliares de coagulação, são constituídos principalmente a base de polissacarídeos, proteínas e amidos. O mecanismo coagulante dessas espécies deve-se ao tamanho de suas moléculas e suas características eletromagnéticas, os coagulantes naturais são constituídos por grandes cadeias carbônicas dotadas de frações eletropositivas e eletronegativas. Desta forma, os coagulantes naturais podem ser considerados coagulante catiônico ou aniônico (BORBA, 2001).

Um exemplo deste tipo de coagulante é o agente coagulante Tanfloc SG. Ele é um polímero orgânico catiônico de baixo peso molecular, obtido por meio de um processo de lixiviação da casca da acácia negra (*Acácia mearnsii de wild*), constituído basicamente por tanato quaternário de amônio. Trata-se de um produto biodegradável que possui a vantagem de aglutinar uma maior quantidade de materiais suspensos na água em relação aos outros coagulantes (TANAC, 2013).

Seixas (2014) utilizou um processo combinado de coagulação/floculação e em seguida a adsorção com carvão ativado de bagaço de cana na clarificação da vinhaça. A coagulação/floculação foi utilizada como um pré-tratamento, tendo como agente coagulante o tanino (Tanfloc SG). Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em Jar-test à temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C). Com esta etapa inicial a autora conseguiu a redução de 89,00% da cor, 68,29% da turbidez e

59,00% da DQO do efluente. Na Figura 3 é possível visualizar a diferença entre a vinhaça *in natura* e a vinhaça tratada com coagulação/floculação.

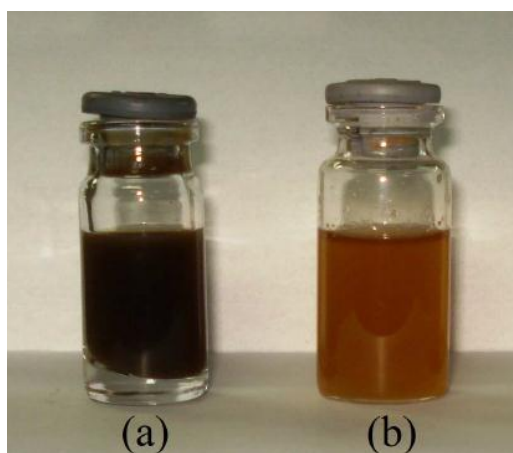


Figura 2 - Aspecto visual da (a) Vinhaça sem tratamento, (b) vinhaça após a coagulação/floculação. Fonte: Seixas (2014).

Rocha (2012) utilizou em seu trabalho a coagulação como pré-tratamento para a vinhaça, antes de esta ser submetida a um processamento anaeróbico. O autor utilizou, como agente coagulante, um biopolímero a base de cálcio e conseguiu com esta etapa uma redução significativa de turbidez, aumento do pH de 4,6 para em torno de 12,3 e eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 27%. A Figura 4 mostra o antes e depois da aplicação do biopolímero.

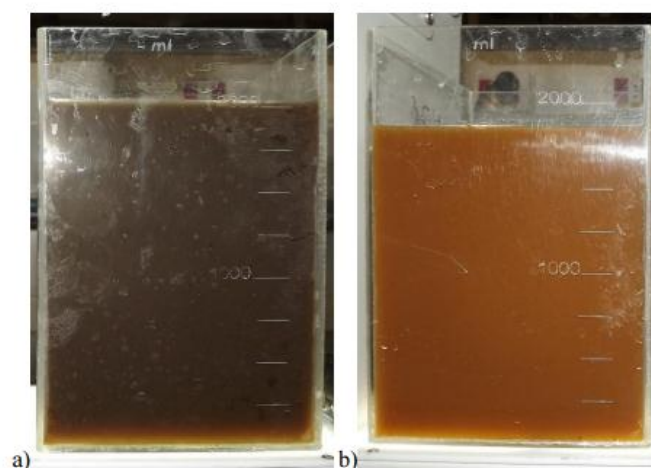


Figura 3 - Vinhaça: Antes (a) e após (b) tratamento físico-químico. Fonte: Rocha (2012).

Desta forma, quando se adota os processos de coagulação e floculação, procura-se com estas operações reduzir a DQO do sobrenadante, arrastando para o lodo as

partículas coloidais presentes na vinhaça, onde se concentra parte da matéria orgânica deste meio, para aproveitá-la como fertilizante.

Neste trabalho foi utilizado um processo combinado de coagulação/floculação, seguido por um processo de adsorção com diferentes adsorventes. Com o intuito de avaliar a capacidade desses processos para a remoção de cor, turbidez e DQO da vinhaça.

3.2.2.5 Tratamento da vinhaça por adsorção

O processo de adsorção tem se desenvolvido muito nas últimas décadas e com aplicações em vários segmentos. Atualmente seu principal destaque é na sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos, seja para a obtenção de água tratada ou no tratamento de efluentes industriais. A ascensão dos assuntos relacionados à preservação ambiental também contribuiu para a evolução dos processos de adsorção.

No caso da vinhaça, a necessidade de se buscar alternativas de tratamento antes de sua disposição final tem feito os olhares se voltarem para o processo de adsorção. Muitos pesquisadores já se dedicaram para contribuir no desenvolvimento desta tecnologia.

Lima (2013) utilizou em seu trabalho o processo de coagulação/floculação, com diversos coagulantes como FeCl_3 , Al_2SO_4 e CaO com o intuito de tratar preliminarmente a vinhaça. Após o processo de coagulação/floculação, analisado em função da concentração dos coagulantes, a vinhaça passou por um tratamento com carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana. A eficiência do tratamento foi quantificada em termos de remoção de DQO, DBO5, sólidos totais, cor e turbidez. Os resultados experimentais mostraram que o processo de coagulação/floculação com concentração de coagulante de 10 g/l remove uma quantidade significativa de carga orgânica, cor e turbidez. A etapa subsequente com o tratamento do carvão ativado completa satisfatoriamente a purificação da vinhaça, gerando eficiência de remoção superior a 90% para a DQO, e 99% para cor e turbidez. Estes resultados demonstram a eficiência que pode ser alcançada com a utilização desta técnica.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Seixas (2014) que preparou e caracterizou carvão ativado (CA) a partir de bagaço de cana-de-açúcar e aplicou na clarificação da vinhaça. O tratamento combinado de coagulação/floculação (Tanino) seguido de adsorção em CA (400 °C em ar, ativação com NaOH) resultou em

remoções significativas dos seguintes parâmetros: 96% da cor; 73% da turbidez e 90% da DQO da vinhaça. Estes resultados inspiraram a realização deste trabalho. Um dos adsorventes utilizados para a remoção de cor, turbidez e DQO foi carvão ativado preparado a partir de bagaço de cana.

3.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção é descrito como um processo de separação em que certos componentes de uma fase fluida, chamados de adsorvatos, são transferidos para a superfície de um sólido, conhecido como adsorvente. Assim, a eficiência dos processos de adsorção depende do equilíbrio sólido-fluido, bem como das velocidades de transferência de massa (McCABE et al., 1993).

A adsorção pode ocorrer de duas formas: física ou química. A adsorção física ou fisissorção ocorre principalmente devido a forças de van der Waals (interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido); nesta situação o equilíbrio é atingido rapidamente. É aplicado em sua maioria em processos de purificação e separação. É um fenômeno reversível, com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (McCABE et al., 1993).

No caso da adsorção química ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente (SCHNEIDER, 2008). A Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre a adsorção química e a física.

Quando são aplicados em escala industrial, os processos de adsorção são conduzidos em colunas de leito fixo (processo contínuo). O material adsorvente é empacotado na coluna, por onde irá passar o fluido que se deseja processar. Outra forma de condução do processo é a adição de carvão ativado em pó ou granulado em um reator com agitação e controle de temperatura (processo batelada). Nestes casos o adsorvente é retirado do processo a partir de outras técnicas, como flotação, decantação, centrifugação ou filtração. O processo também pode ser conduzido de forma contínua utilizando-se de uma técnica de circulação do sólido em contracorrente com o fluido. As partículas descem por gravidade e retornam à parte superior da coluna mediante um sistema de elevação mecânico ou com ar (McCABE et al., 1993).

Tabela 3 - Diferenças entre adsorção química e a física.

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|---|---|
| Causada por forças eletrostáticas, como de van der Waals | Causada por compartilhamento de elétrons |
| Não há transferência de elétrons | Há transferência de elétrons |
| Calor de adsorção = 2 - 6 kcal mol ⁻¹ | Calor de adsorção = 10 - 200 kcal mol ⁻¹ |
| Fenômeno geral para qualquer espécie | Fenômeno específico e seletivo |
| A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção | A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima a de adsorção |
| Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica | Somente há formação de monocamadas |
| Acontece somente abaixo da temperatura crítica | Acontece também a altas temperaturas |
| Adsorvente quase não é afetado | Adsorvente altamente modificado na superfície |

Fonte: (RUTHVEN, 1984)

Quanto aos fatores que influenciam o processo de adsorção podemos citar: a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH da solução e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do solvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta seu grau de adsorção. Além desses fatores, as moléculas com menores diâmetros moleculares têm maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a quantidade adsorvida é maior (VAGHETTI, 2009).

3.3.1 Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos são aplicados ao processo de adsorção com a finalidade de verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e também definir um modelo apropriado para representar o processo. As cinéticas de adsorção são

usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo segunda-ordem (Ho et al., 1996), e de difusão intrapartícula (Weber et al., 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 1:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

q_e e q são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente;

k_1 é a constante de velocidade de adsorção. A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log (q_e - q)$ versus t .

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela Equação 2:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem;

q_e e q são as quantidades de corante adsorvida no equilíbrio e no tempo.

A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados. A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h , para t_0 , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Equação 3}$$

3.3.2 Equilíbrios e isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são construídas com o objetivo de melhor compreender o que ocorre no processo de adsorção e apresentam a relação de equilíbrio

entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente a uma determinada temperatura (McCABE et al., 1993).

As isotermas são classificadas em seis tipos característicos mostrados na Figura 5 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

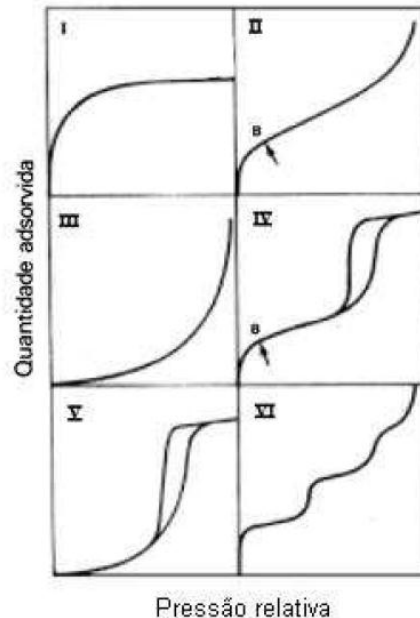


Figura 4 - Classificação típica das isotermas de adsorção para um componente gasoso.
Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

Com o resultado das isotermas de adsorção de N_2 gasoso é possível realizar a caracterização textural dos adsorventes. Segundo a IUPAC, os poros do adsorvente podem ser classificados em três grupos:

- microporos: $d < 20 \text{ \AA}$
- mesoporos: $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$
- macroporos: $d > 500 \text{ \AA}$

Essa classificação está relacionada a um comportamento característico na adsorção, que se manifesta na isoterma correspondente. A isoterma do tipo VI acontece quando há uma adsorção física, já para a quimissorção, ocorre a isoterma de tipo I e esse tipo de isoterma tem características de sólidos microporosos. A adsorção física de múltiplas camadas sobrepostas em sólidos não porosos ou macroporosos é representada pelas isotermas de tipo II e tipo III, cujas quantidades adsorvidas tendem ao infinito, quando $P/P_0 \rightarrow 1$.

No caso de sólidos com presença de macro e mesoporos e cuja quantidade adsorvida é limitada ao enchimento dos poros, as isotermas são dos tipos IV e V.

Finalmente para superfícies uniformes não porosas, a isoterma VI representa uma adsorção camada a camada. Nesse caso, a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida é vista como a altura do degrau (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Nas isotermas de adsorção pode ocorrer um fenômeno denominado histerese, que ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros. Segundo a classificação da IUPAC é possível identificar quatro tipos principais de histerese, às quais correspondem diferentes estruturas de poros (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987), conforme é apresentado na Figura 6.

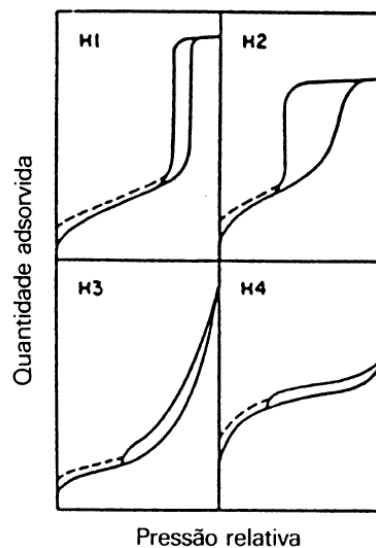


Figura 5 - Classificação da histerese para a adsorção de um componente gasoso.

Fonte: FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

Histerese H1 – Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

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

Histerese H3 – É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda;

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

3.3.3 Modelos de isothermas de adsorção

Para o estudo dos processos de adsorção é necessária a utilização de modelos teóricos ou empíricos com o objetivo de representar as isothermas de equilíbrio obtidas. As isothermas podem apresentar-se de diversas formas e fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma dada temperatura. Os modelos mais utilizados para os processos de adsorção em materiais carbonáceos, são os modelos de Langmuir e Freundlich. Isso, devido à sua capacidade de representar, de forma eficiente, a maioria dos dados de equilíbrio (RAJI e ANIRUDHAN, 1998).

Estes modelos, porém, são utilizados, em sua grande maioria, em processos que envolvem apenas um soluto. O que não se enquadra no caso da vinhaça, que como relatado anteriormente, apresenta em sua composição muitas substâncias distintas. Nestes casos é recomendado utilizar como referência um parâmetro que abranja o sistema que se deseja estudar, tal como o carbono orgânico total (COT) ou a demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez, entre outros parâmetros físico-químicos que representam o sistema. Assim, o processo é tratado como se fosse pseudo-mono componente. Sendo possível então, utilizar os modelos para apenas um soluto (COONEY, 1998). Esta aproximação foi utilizada na realização deste trabalho, tendo como parâmetro de construção das isothermas de adsorção a quantidade residual do parâmetro de DQO.

McCabe et al. (1993) realizaram uma classificação das isothermas conforme a Figura 7.

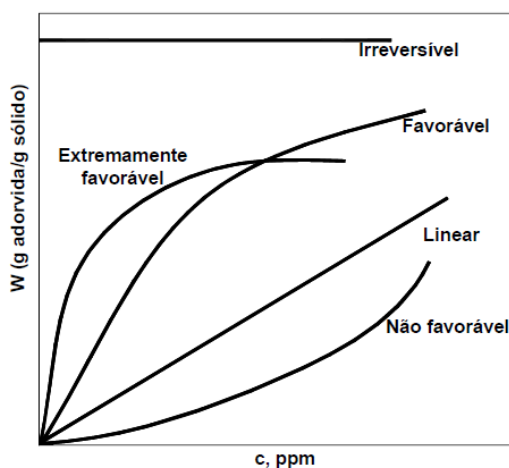


Figura 6 - - Sistema de classificação das isothermas segundo McCABE (1993). Fonte: McCABE (1993).

Na isoterma linear a reta passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto, já as isotermas côncavas são desfavoráveis à adsorção. Para uma isoterma extremamente favorável a adsorção é irreversível. Neste caso a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração até valores muito baixos (McCABE et al., 1993).

Outra classificação mais detalhada das isotermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles et al., (1960). As isotermas são divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são mostradas na Figura 8.

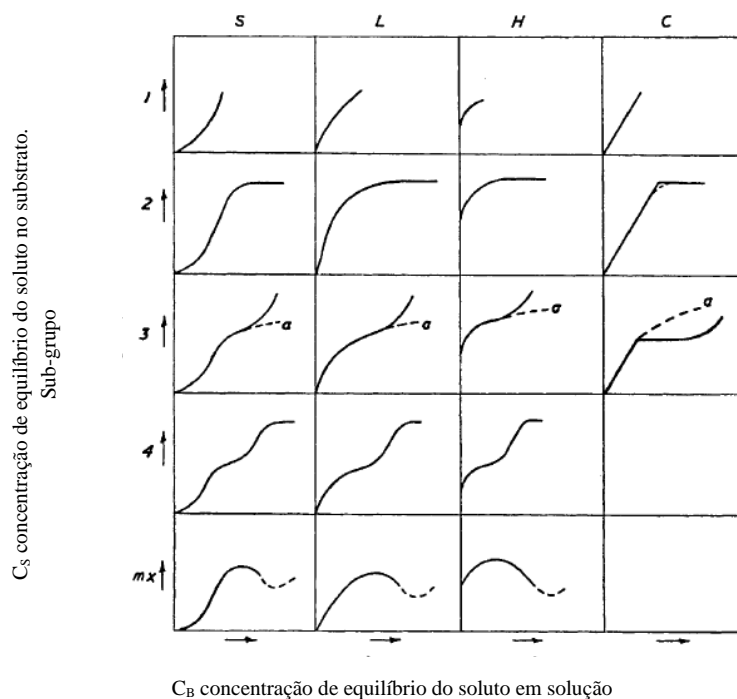


Figura 7 - Sistema de classificação das isotermas segundo Giles et al. (1960). Fonte: GILES et al. (1960).

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações entre adsorvente - adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato - adsorvato e solvente - adsorvente. As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isotermas do tipo H (“high affinity”) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

3.3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, proposto em 1918, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície. O modelo utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 4.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad \text{Equação 4}$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio, q_m é a quantidade máxima adsorvida, b é uma constante de equilíbrio e C_e é a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio (RUTHEVEN, 1984).

A partir da Equação 5 é possível obter a forma linearizada, Equação 5, para a equação de Langmuir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 5}$$

Quando $b \gg 1$ a isoterma é do tipo extremamente favorável e quando $b < 1$ a isoterma é praticamente linear (McCABE, 1993). O modelo de Langmuir fracassa ao tratar situações em que tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção. E quando, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, a energia da superfície das faces é distinta da energia dos cantos, acarretando calores de adsorção e capacidades de adsorção diferentes (CIOLA, 1981). Mesmo com estas limitações o modelo é amplamente empregado e se ajusta bem aos dados de equilíbrio de diversos materiais adsorventes.

3.3.3.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich foi elaborado admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas. O modelo é representado pela Equação 6:

$$q = KC_e^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Em que q_e é a massa de soluto adsorvido/massa de adsorvente; C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida; K e n - são constantes que dependem de vários fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção. Valores de n na faixa de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (FRITZ et al., 1981). A Equação 6 pode ser linearizada obtendo assim a Equação 7.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 7}$$

O gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$ é uma reta com interseção igual a $\log k$ e inclinação igual a $1/n$.

3.3.4 *Parâmetros Termodinâmicos*

Para avaliar o efeito da temperatura no processo de adsorção é necessário determinar os parâmetros termodinâmicos: entalpia de adsorção (ΔH°), energia livre de adsorção (ΔG°) e entropia de adsorção (ΔS°) com eles é possível conhecer algumas características sobre o estado final do sistema. Ademais, o cálculo destes parâmetros permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia.

O calor de adsorção (ΔH°) pode ser calculado pela equação linearizada de van't Hoff, Equação 8.

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação 8}$$

Na equação, b é a constante de Langmuir que está relacionada com a energia de adsorção em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados. Um gráfico ($\ln b$) versus ($1/T$) fornece uma relação linear, com coeficiente angular igual a $(-\Delta H^\circ/R)$ e coeficiente linear $(\Delta S^\circ/R)$. Um aumento no valor de b com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica.

Quando o valor da entalpia ou calor de adsorção (ΔH°) é conhecido, calcula-se a variação da entropia (ΔS°) e da energia livre (ΔG°) através das relações termodinâmicas demonstradas nas equações 9 e 10.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Equação 9}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln b \quad \text{Equação 10}$$

Valores negativos para (ΔH°) indicam um processo exotérmico que ocorre, portanto, com liberação de energia. Valores positivos para (ΔH°) denotam um processo endotérmico que ocorre com absorção de energia.

Valores negativos para (ΔG°) indicam claramente que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorbato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Por isso, valores negativos para (ΔG°) insinuam maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção.

3.3.5 Adsorventes

De modo geral o adsorvente pode ser descrito como uma superfície sólida insolúvel, geralmente porosa e com alta área de superfície, capaz de efetuar em sua superfície a adesão de moléculas insolúveis dispersas. Em um meio líquido, ou gasoso.

Entre os adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se os quatro adsorventes: carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais. Segundo Schneider e Rubio (2003), para aplicações tecnológicas, é desejável que os materiais adsorventes tenham área superficial maior ou igual a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Outro adsorvente que tem ganhado espaço nos estudos de adsorção é a argila organofílica, que são aplicadas na adsorção de contaminantes hidrofóbicos de difícil degradação, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos, corantes, etc. (OLIVEIRA, 2009). Neste trabalho, foram avaliados o uso de carvão ativado e argila organofílica e é sobre estes adsorventes que trataremos nos tópicos a seguir.

3.3.5.1 Argila Organofílica

As argilas organofílicas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920. As argilas mais usadas na obtenção de argilas organofílicas são as bentonitas, que possuem como principal argilomineral a montmorillonita. A inserção de moléculas orgânicas entre as lamelas das argilas faz com que ocorra uma expansão entre os planos da argila, deixando-a hidrofóbica ou organofílica (PAIVA et al., 2008).

Na sua forma estrutural as argilas bentoníticas são hidrofóbicas, sendo ineficientes para sorção de compostos orgânicos. Quando submetidas a tratamentos químicos a superfície das esmectitas pode ser alterada apresentando um caráter hidrofóbico e organofílico. O tratamento de organofilização consiste na adição de sais quaternários de amônio, que possuam ao menos uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono, a dispersões aquosas de bentonitas, ocorrendo troca dos cátions inorgânicos pelos cátions alquilamônio. Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial da argila bentonita quando dispersa em meios orgânicos. Este grupo de argilas é muito utilizado no preparo de argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, elevadas áreas superficiais e capacidade de troca catiônica, proporcionando rápidas reações de intercalação e com trocas completas (KONTA, 1995).

Araújo et al. (2006) prepararam argilas organofílicas a partir da síntese com quatro tipos de sais quaternários de amônio: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen), cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) e brometo de cetil trimetil amônio (Brometo). As argilas tratadas com os sais e a não tratada foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Em seguida, as argilas foram misturadas com matrizes poliméricas do tipo polietileno (PE) e nylon6 (PA6) por meio de técnicas convencionais de processamento. As misturas foram caracterizadas por DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades mecânicas. Os resultados obtidos por FTIR mostraram a presença dos grupos característicos dos sais na argila e o DRX confirmou a intercalação dos mesmos entre as

camadas da argila. As propriedades mecânicas das misturas mostraram um aumento na rigidez em relação aos polímeros puros.

Estudo semelhante foi realizado por Nascimento et al. (2013) que sintetizaram argila organofílica a partir da argila bentonítica sódica, comercializada como Fluidgel, utilizando o sal brometo de HDTMA. As argilas, comercial e organofílica, foram caracterizadas por medidas de adsorção-dessorção de N₂, difração de raios X e por meio de ensaios de hidratação e expansão em meio orgânico. Em seguida foram aplicadas na adsorção dos derivados de petróleo, através de ensaios realizados em sistema de banho finito, à temperatura 25 °C e agitação de 250 rpm, utilizando 60 mL de água deionizada, 9 mL do contaminante e 3 g de argila organofílica. A mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica e em tempos pré-determinados foram medidos os volumes finais das emulsões (água deionizada + contaminante) para verificar a capacidade de adsorção da argila. Os resultados obtidos mostraram maior capacidade de sorção da argila organofílica para a gasolina e óleo diesel. A quantidade adsorvida de gasolina e óleo diesel por grama de adsorvente, no tempo de equilíbrio, foi respectivamente de 1,32 g e 1,48 g.

Seguindo a mesma linha, Lopes et al. (2010) sintetizaram uma argila organofílica, a partir do surfactante catiônico brometo de hexadecil trimetilamônio (C16TAB), caracterizaram-na e aplicaram-na adsorção de azul de metileno de uma solução aquosa. A eficiência de remoção foi avaliada a partir da quantidade experimental de corante adsorvido, q , em mol/g. Os resultados alcançados para a argila natural (último ponto da isoterma) foi de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/g, que equivale a 48 mg/g, e para a organofílica foi de $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g, que equivale a 160 mg/g, o que significa que a argila organofílica adsorveu cerca de 3 vezes mais o corante do que a argila natural.

No caso da vinhaça, que contém vários componentes orgânicos, a argila organofílica, possui boa capacidade de adsorção destes elementos. Isso torna a sua aplicação no tratamento da vinhaça uma perspectiva de grande potencial. E foi isso que Vianna et al. (2001) estudaram em seu trabalho em nível de laboratório, a adsorção da vinhaça e de seus componentes orgânicos por uma argila esmectita organofílica. Os componentes orgânicos da vinhaça estudados foram: dextrana, fenol, glicose, frutose, glicerina e glicina. O estudo foi conduzido em batelada, usando uma argila organofílica comercial fabricada no Brasil, partindo-se de bentonita sódica importada e de sal quaternário de amônio nacional (cloreto de alquil-benzil-dimetilamônio, com radical graxo de óleo de babaçu e predomínio da fração C12 saturada). Os experimentos de

adsorção foram analisados empregando-se a isoterma de Freundlich, avaliando-se, também, a influência da temperatura na adsorção. A partir dos resultados os autores concluíram que o fenol foi o produto orgânico mais adsorvido, sendo que a dextrana foi também, bem adsorvida. Glicose, frutose e a glicerina tiveram uma adsorção menor, mas a glicina não mostrou tendência à adsorção. A partir desses resultados fica comprovado o grande potencial das argilas orgnofílicas na adsorção dos componentes da vinhaça.

3.3.5.2 Carvão Ativado

O carvão ativado (CA), de modo geral, é uma forma de carbono puro de grande porosidade que apresenta notáveis propriedades atribuídas à sua área superficial (que pode chegar a $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), entre elas, a remoção de impurezas dissolvidas em solução. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a utilização (CLAUDINO, 2003).

Os carvões ativados apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada, segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidades (CLAUDINO, 2003).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em CA, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssgo, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de CA. é de origem vegetal (CLAUDINO, 2003).

No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre $500 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de $800 \text{ a } 900 \text{ }^\circ\text{C}$ (DI BERNARDO, 2005).

Existem algumas técnicas para obtenção de carvões ativados. A principal delas é a carbonização, que, de modo simplificado, seria a retirada parcial dos compostos que forma o material em questão, com exceção do carbono, presente no mesmo. Em seu trabalho, Pereira et al. (2008) utilizaram a técnica de pirólise para obter carvão ativado a partir de rejeitos de café. Os autores conduziram o processo em um reator tubular, sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}), nas temperaturas de 200, 280, e 400 °C durante 3 h. As amostras obtidas foram ativadas quimicamente, utilizando como agente ativador, o $FeCl_3$. Após o processo, o carvão obtido teve uma área específica de $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, poros extremamente pequenos e uniformes.

Schettino Junior et al. (2007) prepararam e caracterizaram carvão ativado a partir da casca de arroz utilizando o método de carbonização. A casca de arroz pura foi carbonizada a 700 °C sob atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de 5 °C/min e tempo de residência de 4 h, para remoção de materiais voláteis e aumento no teor de carbono. O material carbonoso assim obtido (carvão de casca de arroz) foi ativado com NaOH na proporção de 1:3 em massa. O carvão resultante teve uma área específica de $1380 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma estrutura basicamente microporosa.

Quanto ao processo de ativação, ele pode ocorrer de duas formas distintas: Ativação química ou física e tem por objetivo submeter o material carbonizado a reações secundárias, com o intuito de promover o aumento da área superficial e, conseqüentemente, da porosidade do CA e a formação de microporos.

3.3.5.2.1 Carvão ativado de coco de dendê

O dendê é conhecido como fruto do dendezeiro cuja principal utilização é a obtenção do seu óleo, denominado azeite de dendê, empregado na culinária. Os resíduos provenientes da extração do óleo (cascas e sementes) apresentam potencial precursor para produção de carvão ativado, como fez Pereira (2010), que preparou carvão ativado a partir de materiais alternativos, entre eles cascas de dendê. O autor utilizou um processo de pirólise com fluxo de N_2 e ativação química com $FeCl_3$ e obteve um material com alta área superficial. O carvão ativado de coco de dendê apresenta grande aplicação na remoção de corantes (Moreira et al., 2015), remoção de zinco de águas (Bazana et al., 2014) e cianobactérias (Villar, 2012).

3.3.5.2.2 *Carvão ativado mineral*

O carvão mineral é um material natural extraído da terra por processo de mineração formado a partir de troncos, raízes, galhos e folhas de árvores. Tais partes vegetais, após morrerem se depositaram no fundo de pântanos e brejos, ficando encobertas. Com o passar do tempo e a pressão exercida sobre este material, ele se torna uma massa negra homogênea, formando assim, as jazidas de carvão. Os principais tipos de carvão mineral são: carvão betuminoso e sub-betuminoso (ambos designados como hulha), linhito e antracito. O carvão mineral pode ser utilizado como precursor para obtenção de carvão ativado, porém, no Brasil esta prática não é muito usual. O carvão ativado de origem mineral tem em sua composição, em geral, óxidos e hidróxidos de ferro e uma de suas aplicações é seu uso no processo de filtração para obtenção de água potável e tratamento de outros efluentes (DI BERNARDO, 2005).

3.3.5.2.3 *Carvão de Osso*

O carvão de osso é um material carbonoso com uma estrutura porosa formado por 70 a 75% de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ou HAP), a obtenção deste produto é realizada a partir de resíduos de abatedouros, disponíveis em grande escala em nosso país, reduzindo consideravelmente o custo deste carvão. O seu processo de produção pode ser realizado a partir de dois processos: calcinação e pirólise. Na calcinação, o osso é ativado em suprimento contínuo de oxigênio do ar atmosférico. Já durante a pirólise tem-se a ausência de oxigênio no sistema. A calcinação é conduzida em atmosfera limitada de ar atmosférico, em temperaturas de 500 a 800 °C, o produto é denominado carvão de osso com cerca de 10% de carbono e esta característica distingue dos demais tipos de carvão convencionais que são constituídos apenas de carbono orgânico (RIBEIRO, 2011).

O carvão de osso é estudado para remoção de corante (Ostroski et al., 2015), urânio (Fuller et al., 2003), íons de cromo hexavalente de águas residuais (Dahbi et al., 1999) e defluoretação de água para uso em abastecimento público (Ribeiro, 2011) e remoção de elementos radioativos como o urânio

3.3.5.2.4 *Ativação Física*

O processo de ativação física é dividido em duas etapas: A primeira consiste na carbonização do material, como por exemplo, a pirólise em atmosfera inerte, pela qual

são liberados compostos voláteis como CO₂, CO, CH₄ e H₂. A segunda etapa é a ativação em sua essência única, que basicamente, é realizada utilizando-se a passagem de gases pelo material com a intenção de que os poros do mesmo sejam uniformizados. Os gases mais utilizados para isto são o vapor de água, ar atmosférico e CO₂ (BANSAL et al., 1988).

3.3.5.2.5 Ativação Química

A ativação química é realizada a partir da impregnação de agentes químicos no material antes da carbonização, por exemplo, ácido fosfórico, cloreto zinco, ácido sulfúrico ou hidróxidos, entre outros. O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (MANOCHA 2003).

A ativação química tem certas vantagens e algumas desvantagens quando comparada à ativação física. Entre elas estão: baixas temperaturas para pirólise, maior rendimento do que a ativação física, obtenção de maior área superficial, possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros. As desvantagens da ativação química são o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (LILLO et al 2003).

Neste trabalho foi utilizado apenas a ativação química tendo o NaOH como agente ativante. A escolha foi baseada no melhor resultado obtido por Seixas (2014), que em seu trabalho relatou que o carvão mais eficiente na remoção de cor da vinhaça foi o carvão ativado quimicamente com NaOH na proporção de 1:3 em massa.

3.3.5.3 Carvão Ativado de Bagaço de Cana-de-açúcar

Como citado, qualquer matéria com alto teor de carbono pode vir a se tornar matéria-prima para produção de carvão ativado. Diante desta amplitude, surge o bagaço de cana-de-açúcar como uma alternativa, um tanto quanto interessante, que tem ganhado espaço no âmbito da adsorção. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar, uma biomassa fibrosa e subproduto das usinas Sucroalcooleiras, tem a seu favor o fato de ser uma matéria-prima economicamente atrativa e disponível em abundância (BERNARDO et al., 1997).

Alguns trabalhos foram realizados, nos últimos anos, justamente com a proposta de produzir carvão ativado com este resíduo vegetal, utilizando diversas técnicas de

ativação (JAGUARIBE et al., 2002; ALBUQUERQUE, 2006; BORBA et al., 2009; ABREU et al., 2015).

Jaguaribe et al. (2002), produziram carvão ativado, tendo como base, seis amostras de bagaço de cana-de-açúcar e utilizando o processo de carbonização em forno rotativo, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e com fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} . Posteriormente os materiais carbonizados foram ativados com um fluxo de vapor d'água de $13,3\text{ mL min}^{-1}$, com tempos de ativação de 30 a 80 min. Os valores de pH situaram-se entre 9,5 e 10,4, com teor de cinzas na faixa de 5 a 25%. O rendimento do material variou entre 20,0 e 5,0%. Depois de 70 min de ativação, houve um decréscimo na área superficial de microporos, levando a uma diminuição do número de iodo.

Albuquerque (2006) testou em seu trabalho, alguns materiais para a obtenção de carvões ativados, entre eles: casca de macadâmia, endocarpo do coco seco e mesocarpo do coco verde da baía, bagaço de cana-de-açúcar e resíduo de madeira de pinus. Esses materiais passaram por um processo de carbonização em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio e ativação utilizando como agente ativante vapor d'água. Dentre os carvões ativados obtidos, os da madeira de pinus e bagaço de cana-de-açúcar apresentaram melhores estruturas porosas com área específica e volume de mesoporos de 1586 e $1222\text{ m}^2/\text{g}$ e $0,39$ e $1,05\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

Borba et al. (2009) utilizaram bagaço de cana e endocarpo de coco na preparação de carvão ativado. As amostras foram submetidas a um processo de pirólise e uma ativação com vapor d'água. O melhor resultado obtido para o carvão de bagaço de cana apresentou área superficial, volume de microporo, área de microporo, de: $862\text{ m}^2/\text{g}^{-1}$, $0,256\text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$, $550\text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ respectivamente. Os autores concluíram que o aumento no tempo de residência do carvão de bagaço de cana-de-açúcar favoreceu ao aumento da área de BET, volume e área de microporos.

Lima (2013) também produziu e caracterizou carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os carvões foram preparados a partir de duas metodologias. O primeiro a partir de um forno elétrico rotativo da marca CHINO e o outro através de um forno micro-ondas doméstico de $1,7\text{ kW}$ de potência, volume 38 L e 10 A de corrente. No processo de ativação foi utilizado como agente ativador o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o vapor de água foi o gás oxidante utilizado no processo de ativação física. O autor concluiu, em relação aos carvões obtidos, que o carvão que passou pelo processo de ativação química e física apresentou maiores valores de área total tanto pela

metodologia de Langmuir, como do BET. Este carvão também apresentou maior volume de microporos, menor diâmetro médio de poros e é caracterizado por uma estrutura microporosa segundo classificação da IUPAC.

Abreu et al. (2015) produziram carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar. Inicialmente o bagaço de cana foi carbonizado em mufla a 500 °C, por 2 horas. Posteriormente, a amostra carbonizada foi ativada por impregnação com solução de $ZnCl_2$ (18,4 M) na razão mássica de 1:3. Após este procedimento a mistura foi submetida à ativação em um reator de inox. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , inicialmente até 400 °C, patamar em que a amostra permaneceu por 1 h para a desidratação da mistura, e posteriormente até 600 °C, onde permaneceu por mais 1 h. Finalmente, a amostra foi lavada com água destilada, filtrada e seca em estufa a 180 °C por 24 h. A partir da caracterização os autores concluíram que o carvão obtido apresentou características ácidas (pH=4,62), portanto, tem a capacidade de adsorver prótons, que era o objetivo do estudo.

Estes trabalhos evidenciam o potencial ascendente da produção de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Neste trabalho, uma das etapas constituiu a produção de carvão ativado de bagaço de cana com o objetivo de aplicá-lo como adsorvente no tratamento da vinhaça tendo como base, a metodologia utilizada por Seixas (2014). Porém, em seu trabalho, os carvões de bagaço de cana-de-açúcar obtidos apresentaram uma granulometria muito baixa. A autora relata que o rendimento para ambos os métodos de tratamento térmico são consideravelmente baixos, variando entre 2,72 e 16,9%. Segundo Santos et al. (2004) o emprego de carvão muito fino inviabiliza o seu uso em colunas de adsorção de leito fixo. Esta técnica é amplamente utilizada nos processos de adsorção e pode ser empregada em processos de separação em grande escala.

Para amenizar isso, algumas técnicas são utilizadas, como a confecção de *pellets* do material que se deseja trabalhar e também a adição de aglomerantes junto ao material. O processo de pelletização consiste na compactação da matéria prima em uma matriz de pelletização sob alta pressão, obtendo como resultado os *pellets*, com diâmetros finais variando de 6 mm a 12 mm e comprimento variável. Entre as respostas da aplicação desta técnica de pelletização tem-se: aumento do poder calorífico, aumento da densidade, maior energia por menor volume, menores custos de transporte e granulometria uniforme, facilitando o manuseio e a estocagem. Quanto à produção esta é influenciada por diferentes propriedades físicas tais como: teor de umidade,

distribuição dos tamanhos das partículas, densidade da massa e parâmetros de operação (STAHL e BERGHEL, 2011).

Quanto aos aglomerantes, estes são definidos como um material ativo, ligante, em geral pulverulento, que tem como principal função promover a união entre os grãos do agregado (ARAÚJO, RODRIGUES e FREITAS, 2000). Na situação em questão o aglomerante tem por missão auxiliar no processo de pelletização aglomerando as partículas de bagaço de cana-de-açúcar.

Diante disso, a proposta da pesquisa foi de utilizar, no processo de produção do carvão ativado, agentes aglomerantes, junto ao bagaço de cana-de-açúcar, e em seguida usar o processo de pelletização, tudo isso, antes do processo de carbonização. Assim como fez Gonçalves et al. (2006) que prepararam carvões ativados a partir de diferentes misturas de bagaço e melação de cana-de-açúcar. No trabalho destes autores, a relação mássica bagaço: melação variou de 1:0 a 1:2. Cada mistura foi prensada, formando *pellets*, os quais foram submetidos a uma pirólise sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂, a 850 °C, por uma hora. Os carvões pirolisados foram ativados com CO₂, sob fluxo de 75 mL min⁻¹, a 850 °C, durante 30 min. A caracterização dos carvões ativados foi realizada pela análise de isotermas de adsorção física de N₂ (77 K), pH e descoloração de soluções de melação de cana. O rendimento médio dos carvões ativados foi de 23% em relação aos *pellets* iniciais. A área superficial específica dos carvões obtidos pelos autores variou de 272 a 455 m² g⁻¹ com predominância de micro e mesoporos. Os carvões ativados preparados com pequena adição de melação apresentaram-se tão eficientes na descoloração quanto um carvão ativado comercial, utilizado como referência. Inspirado nestes resultados o primeiro aglomerante utilizado neste presente trabalho foi uma solução de água com sacarose.

Outro aglomerante amplamente utilizado na indústria é o amido de milho, que atualmente é aplicado na fabricação de sacos de lixo, filmes para proteger alimentos, preparação de cápsulas de remédios e na produção de briquetes de carvão vegetal. Neste mesmo contexto pode-se destacar também a alumina (Al₂O₃), que apresenta uma vasta aplicação na obtenção de vários produtos, como cerâmicas, isso devido a sua capacidade de proporcionar bom desempenho em termos de resistências de uso, à corrosão e a alta dureza e de oferecer uma boa combinação de propriedades mecânicas e elétricas, o que favorece a sua utilização em uma grande gama de aplicações. Devido a isso, os aglomerantes: amido de milho e alumina foram empregados neste presente trabalho.

Em busca de alternativas que pudessem contribuir com a obtenção de um adsorvente eficiente para o tratamento da vinhaça, também foi empregado como aglomerante o policloreto de alumínio (PAC), que tem por maior aplicação, o seu uso como floculante químico, em muitos casos, substituindo os tradicionais agentes coagulantes Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico. O policloreto de alumínio, essencialmente, é um complexo polinuclear de íons de alumínio polimerizados, um tipo de polímero inorgânico de alto peso molecular.

É importante destacar, que a utilização dos aglomerantes: solução de sacarose, amido de milho, alumina e PAC junto ao bagaço de cana para obtenção de carvão ativado é uma proposta que não apresenta relatos na literatura, exceto o trabalho de Gonçalves et al. (2006) que utilizou melaço com aglomerante, como já citado anteriormente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desse trabalho foi realizada nos Laboratórios de Gestão, Controle e Preservação Ambiental e nos Laboratórios de Catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá (UEM) durante o período de agosto de 2015 e abril de 2016.

4.1 MATERIAIS

O bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça foram cedidos pela Usina de açúcar e álcool Santa Terezinha Ltda., localizada no distrito de Iguatemi-PR, no período de agosto de 2015.

A coleta do bagaço de cana foi realizada logo após a etapa de moagem da cana-de-açúcar. O bagaço então foi seco em estufa com circulação de ar a 65 °C por 24 h e acondicionado em sacos de polietileno até o momento do uso. O bagaço seco foi utilizado sem nenhum tipo de pré-tratamento. Já a vinhaça foi coletada em galões de plástico e armazenados sob refrigeração a 4 °C até o momento do uso.

Na Figura 9 é mostrado o aspecto visual da vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar utilizados neste trabalho.



(a)



(b)

Figura 8 - Aspecto visual da (a) vinhaça e (b) do bagaço de cana.

Os carvões ativados comerciais utilizados foram o carvão de osso bovino produzido pela empresa Bonechar Carvão Ativado (Maringá-PR), carvão mineral

carbotrat ap da empresa Carbonífera Criciúma S. A. (Criciúma-SC) e Carvão ativado granular (CAG) de casca de coco de dendê, produzido pela Bahiacarbon (Valença-BA).

Os carvões comerciais utilizados foram lavados com água destilada, com o objetivo de retirar cinzas e fuligens, foram secos e em seguida passaram por um processo de peneiramento utilizando-se a fração retida entre as peneiras de 18 e 20 mesh (Tyler).

A argila utilizada foi a Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C cedida pela empresa SpectroChem, Joinville-SC, Brasil. A Tabela 5 apresenta as especificações do produto.

Tabela 4 - Especificações da Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C, da empresa SpectroChem.

| Características | Especificações |
|-----------------------------------|--|
| Aspecto | Pó fino, isento de grumos e partículas estranhas |
| Cor | Bege Claro |
| Umidade a 105 °C | Máximo 5,0% |
| Granulometria mesh#200 a seco (%) | Mínimo 95% |

Fonte: SpectroChem

A argila utilizada passou apenas por um processo de peneiramento e a faixa utilizada foi a fração retirada nas peneiras de 18 e 20 mesh (Tyler).

Para o processo de coagulação/floculação da vinhaça foi utilizado o coagulante natural Tanino (Tanfloc SG) na forma sólida, cedido pela empresa Tanac S.A. Na tabela 5 é descrito as especificações, do produto, fornecida pela própria empresa.

Tabela 5 - Especificações do coagulante natural Tanino (Tanfloc SG) da empresa Tanac S. A.

| Características | Especificações |
|------------------------|-----------------------|
| Aspecto físico | Pó fino higroscópico |
| Umidade ao embalar (%) | 4,5 – 6,5 |
| pH (sol. aq. 10% p/v) | 1,8 – 2,7 |

Fonte: Tanac S. A.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Testes de coagulação/floculação

Os testes de clarificação com coagulação/floculação foram realizados em um misturador com capacidade de 10 L e controle rotacional à temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C). A Figura 12 ilustra o sistema operacional utilizado.



Figura 9- Equipamento utilizado para os testes de coagulação/floculação.

Uma solução do coagulante tanfloc SG da empresa Tanac foi preparada na proporção de 115 g L⁻¹ de água e adicionada a vinhaça na proporção de 350 ml de solução de tanfloc SG para 1 L de vinhaça. A mistura foi agitada a 100 rpm por 1 min, de modo a se obter completa dispersão do coagulante na amostra. Posteriormente a amostra permaneceu a 40 rpm por 30 min para promover a formação dos flocos. A suspensão permaneceu em repouso, em uma proveta, até a máxima compactação do lodo e o sobrenadante foi separado com o auxílio de uma pipeta. Optou-se por realizar o pré-tratamento com coagulação/floculação em 5 L de vinhaça, suficiente para realizar todos os testes de coagulação, com o intuito de padronizar as amostras de vinhaça.

Neste trabalho todos os testes de clarificação com o uso de adsorventes foram realizados com a vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação.

4.2.2 Produção de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar

Neste trabalho a produção de carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar foi baseada na metodologia empregada por Seixas (2013) em seu trabalho, que produziu carvão ativado a partir do bagaço de cana-de-açúcar e aplicou no tratamento da vinhaça. O carvão obtido, porém, apresentou partículas muito finas, característica de pó. Essa característica restringe sua aplicação a processos em regime batelada. Devido a

isso, a proposta do trabalho foi de amenizar este fator e conseqüentemente aumentar o tamanho das partículas do carvão de bagaço de cana-de-açúcar. Para isto foi testada a utilização de aglomerantes junto ao bagaço de cana antes e depois do tratamento térmico.

Foram testados aglomerantes orgânicos e inorgânicos:

- Solução de sacarose: na concentração de 206,28 g de açúcar em 100g de água. Valor baseado no grau de solubilidade da sacarose em água à temperatura ambiente (25 °C) (QUEIROZ, 2008). A sacarose utilizada é o açúcar cristal comercial utilizado em produtos alimentares, marca Alto Alegre;
- Carboidrato: Sob pressão e temperatura o amido pode ser gelatinizado e sob efeito de cisalhamento pode se tornar um fundido, além de ser biodegradável (ALBANEZ, 2008). O carboidrato utilizado é o amido de milho comercial, utilizado em produtos alimentares, marca Yoki;
- Boemita gel: Principais características: Dureza e resistência, baixa retenção de calor, elevado ponto de fusão e quimicamente inerte. A boemita gel foi obtida a partir da precipitação de cloreto de alumínio por hidróxido de amônio;
- Policloreto de alumínio (PAC): O policloreto de alumínio é um complexo polinuclear de íons de alumínio polimerizados, um tipo de polímero inorgânico de alto peso molecular (DI BERNARDO, 2005).
- Também foi testada a mistura de PAC com carboidrato na proporção de 50% em massa e também um processo de aglutinação e pelletização após o tratamento térmico.

4.2.3 Confeção dos Pellets

Os aglomerantes foram adicionados ao bagaço de cana-de-açúcar e misturados manualmente até que a mistura atingisse um aspecto pastoso. A Tabela 6 apresenta as quantidades de bagaço de cana e aglomerante utilizados na confecção dos *pellets*.

Em seguida, foram confeccionados os *pellets*. A mistura foi colocada em um *pelletizador* manual e em sequência sofreu um processo de prensagem através de um prensa mecânica. A pressão aplicada foi de 3 ton durante cinco segundos, resultando em um *pellet* com as seguintes dimensões aproximadas: Diâmetro: 3 cm e Altura: 1cm.

Tabela 6 – Quantidades de Bagaço de cana e aglomerante utilizados na confecção dos *pellets*

| <i>pellet</i> | Quantidade de Bagaço de cana (g) | Quantidade de Aglomerante (g) | Quantidade de água (ml) |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Solução de sacarose | 25,00 | 30,00 | 0,00 |
| Carboidrato | 25,00 | 30,00 | 30,00 |
| Boemita gel | 30,00 | 35,00 | 0,00 |
| PAC | 30,00 | 45,00 | 0,00 |
| PAC + Carboidrato | 22,30 | 45,00 + 30,75 | 30,00 |

Na Figura 10 é apresentado o aspecto visual do peletizador manual (10.a), da prensa mecânica (10.b) e dos *pellets* produzidos (10.c).

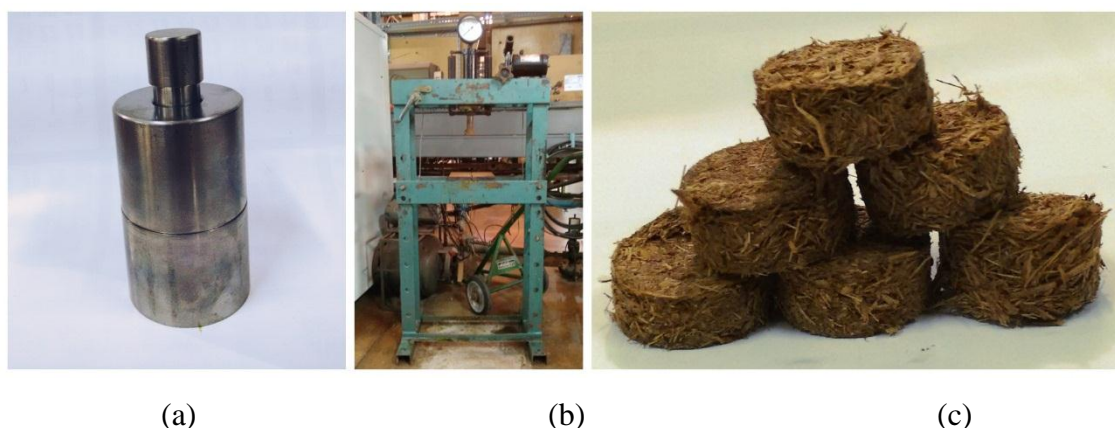


Figura 10 - Aspecto visual da (a) peletizador manual (b) prensa mecânica e (c) *pellets* produzidos.

4.2.4 Modulo Experimental

Para os testes de preparação do carvão ativado a partir do bagaço-de-cana foi utilizada uma unidade experimental, já existente no laboratório de catálise. A Figura 11 apresenta o aspecto visual desta unidade.

A unidade é composta de um forno tubular bipartido (Sanchis, potência 3 kW, 220 V, temperatura máxima de 1200 °C) acoplado a um controlador de temperatura N1100; cilindros de nitrogênio e dióxido de carbono; um fluxímetro de bolha para regulagem da vazão de gás; um condensador para coleta do líquido de pirólise; uma tubulação de exaustão de gases; um exaustor; e de válvulas reguladoras de pressão.



Figura 11 - Módulo experimental usado para produção dos carvões ativados de bagaço de cana.

4.2.5 Tratamento térmico dos pellets produzidos

Nesta etapa os *pellets* produzidos com bagaço-de-cana e aglomerantes foram submetidos a um processo de pirólise em atmosfera inerte utilizando o gás N_2 . A pirólise foi conduzida em um reator de aço inox, que foi inserido em um forno tubular com controlador de temperatura e entrada para fluxos de gases. O material foi submetido a uma pirólise sob um fluxo de nitrogênio (150 mL min^{-1} , conforme Gonçalves et al. 2006) com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e patamar de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h e 30 min. Após a pirólise as amostras permaneceram no próprio forno para um esfriamento, sob fluxo de N_2 , em seguida foram maceradas e peneiradas utilizando a faixa retida entre as peneiras de 18 e 20 mesh (Tyler) e na sequência seguiram para o processo de ativação química.

4.2.6 Processo de ativação química

Neste trabalho o processo de ativação química do carvão também foi baseado no trabalho de Seixas (2014), que avaliou a preparação do CA a partir de métodos químicos, utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH) ou cloreto de zinco (ZnCl₂) como agentes ativadores, e também o método físico, utilizando-se CO₂. O melhor método foi a ativação química utilizando o hidróxido de sódio (NaOH) na proporção mássica de 1:3.

Após a pirólise o carvão obtido foi submetido a uma ativação química segundo metodologia proposta por Schettino Junior et al. (2007), com algumas modificações. O agente químico utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 1 g de carvão: 3 g reagente.

A mistura carvão e solução de NaOH foi mantida em repouso por cerca de 1 h. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 18 h. Após este procedimento a mistura foi submetida à ativação em um reator de aço inox. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 400 °C, patamar em que a amostra permaneceu por 1 h para a desidratação da mistura, e posteriormente até 600 °C por mais 1 h, novamente com a mesma rampa.

Após ativação, o material foi lavado. Inicialmente o carvão ativado foi imerso em água destilada e agitado por 20 min. A suspensão foi filtrada em papel quantitativo faixa branca, de filtração média, com poros de 25 µm sendo lavado com água destilada. Nesta etapa de lavagem os subprodutos da ativação (carbonatos, silicatos, etc.), que são solúveis em água, foram retirados da matriz carbonosa (SCHETTINO JUNIOR et al., 2007). Em seguida, as amostras passaram por outro processo de peneiramento utilizando a faixa retirada nas peneiras de 18 e 20 mesh (Tyler).

4.2.7 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados a partir da análise textural, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (PCZ).

4.2.7.1 *Análise textural*

A análise textural, dos adsorventes utilizados no tratamento da vinhaça foi realizada por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, usando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200 (carvão comercial de osso) e o equipamento da marca Micromeritics, modelo: ASAP 2020 (carvão de bagaço de cana e boemita gel, novo carvão de bagaço de cana e boemita gel e argila organofílica). A análise foi realizada do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UEM.

A área específica dos materiais foi estimada pelo método BET. As áreas de meso e microporos foram determinadas pelos métodos BJH e t-plot, respectivamente, o diâmetro médio dos poros foi estimado pelo método BJH, a distribuição do tamanho dos microporos foi determinada segundo o método de Dubinin-Astakhov. Inicialmente, aproximadamente 0,1 g das amostras foi degaseificada a 300 °C por um período de 12 h.

4.2.7.2 *Difração de raios X (DRX)*

A análise de difração de raios-X foi realizada com o objetivo de identificar as espécies cristalinas presentes nas amostras. A análise foi realizada em difratômetro da marca Bruker, com fonte de íons cobre 40 kV e 30 mA.

4.2.7.3 *Microscopia eletrônica de varredura*

Para visualização da morfologia das amostras de adsorventes, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS – 550, Superscan, *software* Superscan SS-550. As amostras foram aderidas em um suporte com a utilização de uma fita dupla-face condutora de carbono e posteriormente metalizadas com ouro para garantir a condutividade elétrica de sua superfície de observação. Esta análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMic da Universidade Federal de Goiás - UFG.

4.2.7.4 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, “Fourier Transform Infrared”) foi utilizada para verificar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Os espectros foram obtidos utilizando-se um Interferômetro BRUKER, VERTEX- 70 V, na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, com 100 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostra foram preparadas misturando-se 2 mg de carvão,

previamente pulverizado e seco em estufa, com cerca de 198 mg de KBr anidro. A mistura passou por uma prensa hidráulica com 8 ton para a preparação dos *pellets*. Esta análise foi realizada no COMCAP na UEM.

4.2.7.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Para determinação do ponto de carga zero dos adsorventes foi utilizado a massa de 1 g de adsorvente e adicionada em 30 ml de água deionizada, com o pH previamente medido. A mistura de água deionizada e adsorvente foi colocada em banho termostático na temperatura de 25 °C e agitada durante o período de 24 horas. Após este tempo a solução foi filtrada com papel de filtro e teve seu pH medido. O teste foi realizado em duplicata e o valor de pH final é o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. A leitura do pH foi realizada em um pHmetro digital Digimed a 27 °C.

4.2.8 Testes de clarificação da vinhaça

4.2.8.1 Clarificação por Adsorção

Os testes de clarificação da vinhaça previamente tratada foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL fechados com filme plástico, com agitação lenta em banho termostático, 20 mL de vinhaça foram transferidos para os erlenmeyers contendo adsorvente. Os experimentos foram realizados variando-se a massa de adsorvente. As temperaturas foram variadas em 30, 40 e 50 °C, com duração de 72 h.

Para elaboração das isotermas de adsorção foi utilizado o método de diluição prévia da vinhaça. Fixou-se a massa de adsorvente em 3 g e diluiu-se a vinhaça em água na proporção de (4, 8, 12, 16 e 20 ml). Para o estudo cinético também foi usado 3 g de adsorvente e 20 ml de vinhaça com a retirada de amostras a cada hora.

Ao final do tempo de contato o material adsorvente foi separado por filtração, em papel quantitativo com poros de 25 µm.

4.2.8.2 Avaliação da eficiência da clarificação

A avaliação da eficiência de clarificação da vinhaça foi realizada por meio da análise dos seguintes parâmetros: cor, turbidez e DQO. Foi verificada a capacidade de remoção destes parâmetros a partir das medidas da vinhaça *in natura*, comparadas às medidas tomadas após os processos de tratamento.

4.2.8.2.1 Cor, Turbidez e pH

A cor e a turbidez das amostras foram determinadas de acordo com os procedimentos especificados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). As análises foram realizadas em espectrofotômetro Hach DR/2010, com os seguintes comprimentos de onda: Cor em 455 nm e turbidez em 860 nm. Os resultados das leituras de cor e turbidez foram expressos em mg PtCo L⁻¹ e FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), respectivamente. Antes das leituras, as amostras foram diluídas em água destilada na razão de 1:100. A diluição prévia é necessária para que a faixa de leitura do equipamento não seja extrapolada. O pH das amostras foi determinado utilizando-se pHmetro digital Digimed, a 27 °C.

4.2.8.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO é baseada no método que relaciona a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica oxidável presente na amostra. A determinação da DQO foi realizada segundo a American Public Health Association (APHA, 1995) por meio de digestão e quantificação fotométrica a 600 nm. Foram utilizados um reator HACH e um espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010. As determinações das concentrações de DQO nas amostras, previamente diluídas a uma razão de 1:100.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da vinhaça

A Tabela 7 apresenta as características físico-químicas da vinhaça *in natura* coletada em uma única amostra no mês de julho de 2015. Os parâmetros usados para esta caracterização foram: a cor, turbidez, pH e DQO.

Tabela 7 - Características físico-químicas da vinhaça *in natura*.

| Parâmetro | Valor |
|----------------------------|--------|
| Cor (mg PtCo/L) | 40 600 |
| Turbidez (FAU) | 10 756 |
| pH | 4,6 |
| DQO (mg O ₂ /L) | 74 650 |

As características físico-químicas da vinhaça são o resultado de uma série de fatores (item 2.2). Esses fatores podem gerar discrepância nos valores referentes à caracterização da vinhaça (PINTO, 1999).

A vinhaça estudada apresentou um valor muito alto de DQO. Porém, trata-se de uma característica recorrente deste resíduo, como apresentado na Tabela 1.

Os valores de cor e pH estão de acordo com os valores relatados por Souza et al. (2013) e Seixas (2014) que caracterizaram a vinhaça proveniente da mesma usina e obtiveram valores em torno de 40 000 mg PtCo/L para cor e pH ácido de 4,7.

Em relação ao alto valor de turbidez justifica-se a associação principalmente com elevada presença de sólidos suspensos na vinhaça (GONZÁLEZ et al., 2012). É típico a vinhaça conter sólidos suspensos. Todos os valores obtidos com a caracterização confirmam o potencial poluente do efluente vinhaça.

5.2 Teste de coagulação/floculação da vinhaça

Após o processo de coagulação/floculação com o agente coagulante Tanfloc SG na proporção de 35 ml de solução para cada 100 ml de vinhaça, a mesma passou a

apresentar os seguintes valores para seus parâmetros físico-químicos organizados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do processo de coagulação/floculação da vinhaça *in natura*.

| Vinhaça | Cor (mg PtCo.L⁻¹) | Turbidez (FAU) | DQO (mgO₂/L) | pH |
|------------------|---|---------------------------|------------------------------------|-----------|
| <i>In natura</i> | 40 600 | 10 756 | 74 650 | 4,6 |
| Tratada | 14 592 | 2 468 | 66 580 | 5,6 |

A partir dos resultados é possível verificar que o processo mostrou-se capaz de remover aproximadamente 64% da cor, 77% da turbidez e 10,81% da DQO. Esses valores são considerados bons e comparáveis aos alcançados por Seixas (2014), que obteve remoção de 89% da cor, 68,29% da turbidez e 59% da DQO, do efluente, utilizando um processo de coagulação/floculação com Tanfloc SG. A diferença maior está na remoção de DQO, que foi bem menor no presente trabalho. Essa diferença pode ser em decorrência da diferença entre as amostras de vinhaça, que neste trabalho apresentou valor de DQO superiores ao trabalho comparado. Isso também é perceptível em outros trabalhos (Santiago, 2009; Souza et al., 2013; Paula, 2010) cujo o percentual de remoção de DQO foi, em todos os casos, menor, comparado aos outros parâmetros. Tal fato evidencia a dificuldade na diminuição dos valores de DQO proveniente do alto teor de matéria orgânica do efluente estudado e a variação das características da vinhaça em função da amostragem. Todos os testes de adsorção seguintes foram realizados com a vinhaça tratada, tendo como parâmetros característicos iniciais os valores mostrados na Tabela 8.

5.3 Produção e avaliação do carvão ativado a partir de bagaço de cana utilizando aglomerantes

Os carvões obtidos foram avaliados a partir de uma análise visual dos *pellets*. A Figura 13 apresenta os aspectos visuais dos *pellets* após o processo de pirólise.

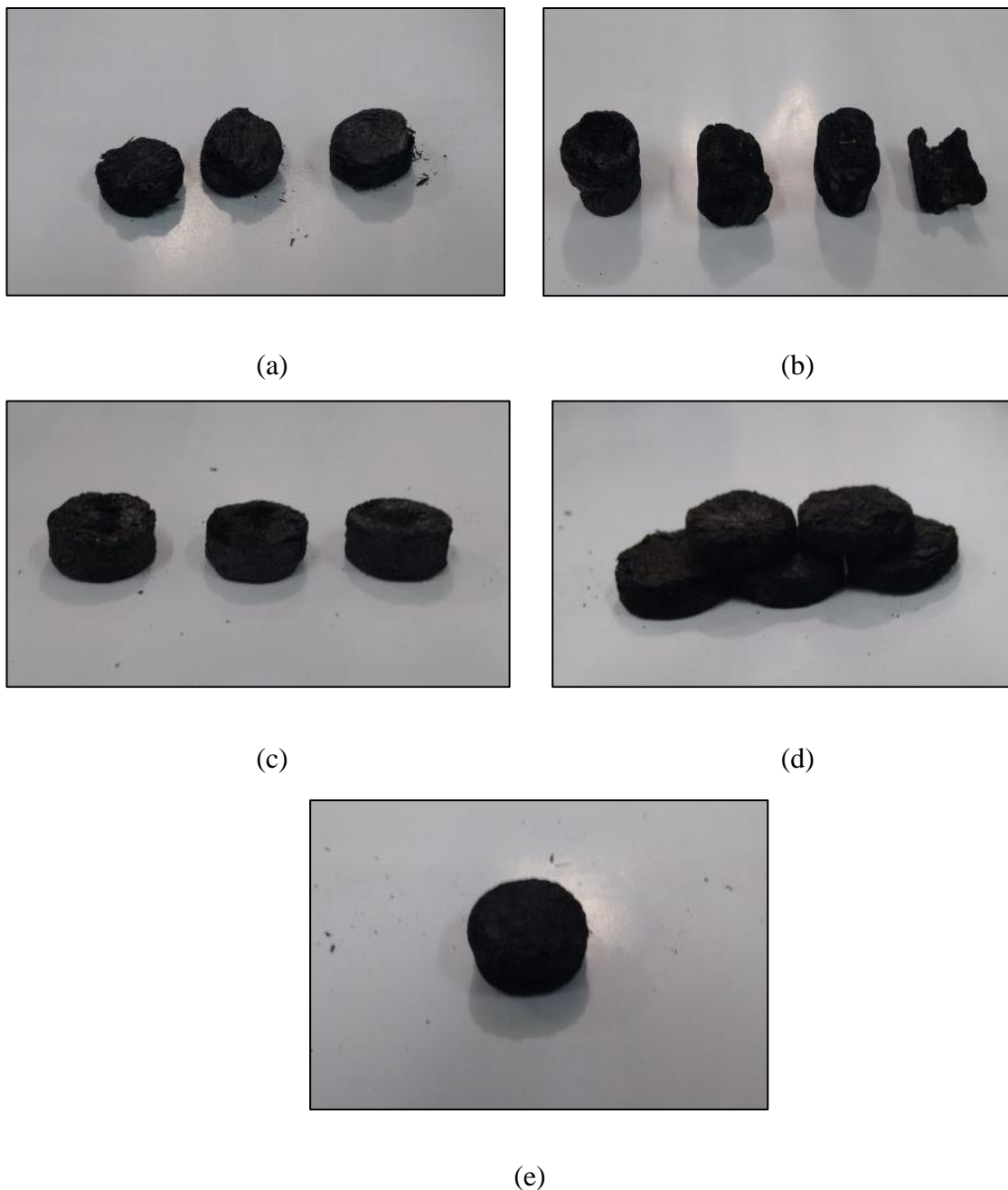


Figura 12 - Aspecto visual dos *pellets* produzidos a partir de bagaço de cana e aglomerado com (a) sacarose, (b) carboidrato, (c) boemita gel, (d) PAC e (e) PAC + carboidrato.

Os *pellets*, de modo geral, tiveram suas formas mantidas após o processo de pirólise em atmosfera inerte. Exceto os que foram aglutinados com o carboidrato (Figura 13.b). Isso é uma consequência das características do amido de milho perante um tratamento térmico. Em uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de “gelatinização”, os grânulos de amido, formam uma suspensão viscosa. Isso acarreta uma desordem granular e mudanças irreversíveis em suas propriedades, como o

intumescimento dos grânulos (BILIADERIS, MAURICE e VOSE, 1980). Esse processo foi observado e causou a deformação dos *pellets*.

Em relação à resistência dos carvões, em geral, todos apresentaram boa resistência com exceção do carvão aglomerado com sacarose (Figura 13.a), que se “esfarelou” com bastante facilidade quando amassado manualmente. Isso ocorreu em função da característica da sacarose que diferente do amido de milho não passa pelo processo de gelatinização. Basicamente as substâncias orgânicas empregadas como aglomerantes neste trabalho, quando submetidas a altas temperaturas sofreram degradação. Este fato está relacionado com as forças intermoleculares dos compostos orgânicos que são fracas em comparação às forças dos compostos inorgânicos.

Resultados com aglomerantes inorgânicos foram bem sucedidos, com destaque para a boemita gel (Figura 13.c), que conseguiu melhor aglomeração do bagaço, porém, como se trata de um produto que exige a execução da etapa de precipitação para obtê-la, optou-se por um produto comercial, no caso o PAC (Figura 13.d). A mistura de PAC e carboidrato (amido de milho) (Figura 13.e) também apresentou resistência mecânica boa e consequentemente foi testado como adsorvente. Assim, os carvões ativados selecionados foram: Carvão ativado de PAC e carvão ativado de PAC + carboidrato.

Em virtude do objetivo do trabalho em buscar adsorventes capazes de remover os parâmetros de cor, turbidez e DQO da vinhaça, os carvões ativados produzidos foram submetidos a testes preliminares de adsorção, utilizando os parâmetros de cor e turbidez visando uma seleção do melhor aglomerante. Os resultados alcançados estão apresentados na Tabela 9. A partir destes resultados foram estabelecidas as etapas subsequentes do trabalho. Os testes foram realizados em batelada com a vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação, nas temperaturas de 30 e 40°C.

Tabela 9 - Resultados dos testes de adsorção com carvão ativado de bagaço de cana da vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação

| Temperatura 30 °C | | | | |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Massa ads.(g) | Cor (mg PtCo/L) | | Turbidez (FAU) | |
| | PAC | PAC+Carboidrato | PAC | PAC+Carboidrato |
| 0,00 | 14592 | 14592 | 2468 | 2468 |
| 0,08 | 18400 | 12900 | 2000 | 1900 |
| 0,17 | 13400 | 11200 | 2000 | 1900 |
| 0,25 | 12900 | 8600 | 2000 | 1400 |
| 0,33 | 13400 | 13900 | 2400 | 2100 |
| 0,41 | 12200 | 18600 | 2100 | 2300 |
| 0,50 | 14900 | 23600 | 1800 | 1900 |

| Temperatura 40 °C | | | | |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| Massa ads. (g) | Cor (mg PtCo/L) | | Turbidez (FAU) | |
| | PAC | PAC+Carboidrato | PAC | PAC+Carboidrato |
| 0,00 | 14592 | 14592 | 2468 | 2468 |
| 0,08 | 19900 | 19400 | 2300 | 2200 |
| 0,17 | 10800 | 10300 | 1600 | 1800 |
| 0,25 | 16500 | 29300 | 2800 | 5100 |
| 0,33 | 9700 | 32100 | 1800 | 4200 |
| 0,41 | 12300 | 20700 | 1700 | 2300 |
| 0,50 | 13100 | 31400 | 1900 | 2700 |

Os valores com massa de adsorvente zero referem de fato aos valores iniciais da cor e da turbidez antes do teste de adsorção. Os resultados obtidos a partir da leitura residual de cor e turbidez demonstraram a ineficiência dos carvões ativados produzidos na redução destes parâmetros. Em alguns casos, os carvões ativados empregados provocaram um efeito contrário ao desejado, aumentando a cor e turbidez relação à vinhaça antes do tratamento, provavelmente pelo fato dos carvões ativados estarem adicionando substâncias à vinhaça durante o processo de adsorção. Para fins de comprovação, foi realizado um teste com água deionizada utilizando como adsorvente o carvão ativado com PAC + carboidrato. O resultado é apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados dos testes de adsorção da água deionizada com carvão ativado de bagaço.

| Água Deionizada a 30 °C – Carvão com PAC + Carboidrato | | |
|---|------------------------|-----------------------|
| Massa de Carvão (g) | Cor (mg PtCo/L) | Turbidez (FAU) |
| 0,00 | 0,0 | 0,0 |
| 0,05 | 254 | 53 |
| 0,17 | 672 | 120 |
| 0,33 | 548 | 86 |
| 0,50 | 438 | 72 |

Como observado, a leitura residual de cor e turbidez apresentou um comportamento semelhante ao observado no processo de adsorção da vinhaça, o que confirma a ineficiência dos carvões ativados produzidos a partir do bagaço de cana como adsorvente.

A partir disso, com o intuito de buscar resultados satisfatórios no tratamento da vinhaça utilizaram-se carvões de bagaço de cana aglomerado com a boemita gel, uma vez que este foi o aglomerante mais eficaz. O carvão aglomerado com boemita também passou pelo teste de adsorção e os resultados estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados dos testes de adsorção da vinhaça com carvão ativado aglomerado com boemita gel.

| Carvão Ativado Aglomerado com Boemita gel (T= 30 °C) | | |
|---|------------------------|-----------------------|
| Massa (g) | Cor (mg PtCo/L) | Turbidez (FAU) |
| 0,00 | 14592 | 2468 |
| 0,08 | 17500 | 2000 |
| 0,17 | 19100 | 2900 |
| 0,25 | 26600 | 2700 |
| 0,33 | 33300 | 2400 |
| 0,41 | 37200 | 2900 |
| 0,50 | 34900 | 2500 |

Como observado na Tabela 11, os resultados para o carvão de bagaço com boemita gel também não foram bons. Com isso, buscou-se uma nova alternativa tentando melhorar este adsorvente.

Uma nova carga desse carvão foi produzida variando-se alguns procedimentos em sua preparação. O bagaço de cana passou por um processo térmico (pirólise com N₂) antes de ser aglomerado com a boemita gel, a fim de eliminar os compostos nitrogenados e oxigenados presentes no bagaço de cana. Em seguida foi realizado um novo tratamento térmico, com a função de aglomerar a boemita gel. A temperatura de calcinação foi de 450 °C, necessários para que a alumina seja transformada na sua fase gama, que possui elevada área específica (100-200 m²/g) (GOODBOY e DOWNING, 1990). Os resultados do desempenho desse novo adsorvente para tratar vinhaça são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados dos testes de adsorção da vinhaça com o novo carvão ativado aglomerado com boemita gel.

| Novo Carvão Ativado Aglomerado com Boemita gel (T= 30 °C) | | |
|--|------------------------|-----------------------|
| Massa (g) | Cor (mg PtCo/L) | Turbidez (FAU) |
| 0,00 | 14592 | 2468 |
| 0,08 | 12800 | 2000 |
| 0,17 | 11800 | 1900 |
| 0,25 | 9600 | 1700 |
| 0,33 | 8300 | 1400 |
| 0,41 | 7300 | 900 |
| 0,50 | 6700 | 500 |

Os resultados mostraram eficiência do carvão na remoção de cor e turbidez da vinhaça, o que o credenciou para as outras etapas do trabalho. As discussões sobre a caracterização deste adsorvente foram importantes para justificar seu desempenho e será apresentado nos tópicos seguintes, já que o bom desempenho dos carvões ativados está diretamente associado as suas propriedades químicas e sua estrutura porosa. A Tabela 13 apresenta os resultados dos testes de adsorção com carvão ativado de bagaço de cana aglomerado com boemita gel nas temperaturas de 40 e 50 °C utilizando como parâmetro a leitura residual de cor.

Tabela 13 - Resultados dos testes de adsorção com o novo carvão ativado de bagaço de cana aglomerado com boemita gel.

| Novo Carvão Ativado Aglomerado com Boemita gel | | | | |
|---|------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Massa (g) | Cor (mg PtCo/L) | | Turbidez (FAU) | |
| | T= 40 °C | T= 50 °C | T= 40 °C | T= 50 °C |
| 0,00 | 14592 | 14592 | 2468 | 2468 |
| 0,08 | 13500 | 14300 | 2000 | 2000 |
| 0,17 | 12400 | 13000 | 1900 | 1900 |
| 0,25 | 10000 | 10500 | 1700 | 1700 |
| 0,33 | 8600 | 8800 | 500 | 1200 |
| 0,41 | 7500 | 7800 | 300 | 200 |
| 0,50 | 6900 | 7100 | 30 | 20 |

A partir dos resultados dos testes de adsorção com o novo carvão ativado de bagaço de cana aglomerado com boemita gel nas temperaturas de 40 e 50 °C é possível afirmar, que assim como na menor temperatura testada (30°C) o adsorvente empregado foi eficiente na remoção do parâmetro de cor e turbidez, apresentando uma leitura residual de cor e turbidez do efluente menor a medida que se aumentou a massa de adsorvente. Assim como realizado com os carvões ativados de bagaço de cana, os outros adsorventes empregados no trabalho (carvões comerciais e argila organofílica) também passaram por um teste de adsorção prévio, com o objetivo de avaliar sua eficiência.

5.4 Avaliação dos carvões comerciais

Os carvões comerciais tiveram seus desempenhos testados na adsorção da vinhaça e a partir destes resultados foi selecionado o carvão que obteve melhor resultado. A Tabela 14 apresenta os resultados de remoção de cor e turbidez de uma quantidade de 20 mL de vinhaça pre-tratada por coagulação/floculação.

Tabela 14 - Resultados da adsorção da vinhaça com carvões comerciais a 30 °C.

| Cor (mg PtCo/L) – Temperatura 30 °C | | | | |
|--|---------------------------|--------------|----------------|-------------------|
| Massa (g) | Carvões Comerciais | | | |
| | Osso | Dendê | Mineral | Coco Verde |
| 0,00 | 14592 | 14592 | 14592 | 14592 |
| 0,05 | 10300 | 10200 | 8900 | 8200 |
| 0,08 | 9600 | 10000 | 9000 | 8800 |
| 0,17 | 8300 | 10600 | 9100 | 6000 |
| 0,25 | 7300 | 9900 | 9100 | 7500 |
| 0,33 | 6700 | 10800 | 9100 | 7700 |
| 0,41 | 6000 | 10200 | 9400 | 8600 |

| Turbidez (FAU) – Temperatura 30 °C | | | | |
|---|---------------------------|--------------|----------------|-------------------|
| Massa (g) | Carvões Comerciais | | | |
| | Osso | Dendê | Mineral | Coco Verde |
| 0,00 | 2468 | 2468 | 2468 | 2468 |
| 0,05 | 400 | 400 | 300 | 100 |
| 0,08 | 400 | 700 | 300 | 100 |
| 0,17 | 400 | 500 | 300 | 300 |
| 0,25 | 400 | 700 | 400 | 100 |
| 0,33 | 400 | 400 | 200 | 200 |
| 0,41 | 400 | 300 | 200 | 200 |

Os resultados indicaram que o carvão de osso, dentre os carvões comerciais testados o que apresentou comportamento mais coerente quanto à remoção de cor. A leitura residual de cor diminuiu à medida que se aumentou a massa desse carvão, chegando a menor valor de cor residual quando comparado com os demais. Segundo Ribeiro (2011) o carvão de osso é tradicionalmente utilizado na remoção de cor na indústria do açúcar e também no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos e inorgânicos, como o caso da vinhaça. O carvão de osso apresenta uma composição diferente aos dos carvões ativados convencionais o que confere uma característica alcalina, tornando-o bastante interessante para a aplicação em tratamento

de efluentes ácidos como a vinhaça. Com isso, pode-se justificar o bom desempenho do carvão de osso frente aos outros carvões ativados testados.

Quanto à turbidez, não houve variação digna de nota para todas as massas desse carvão. A partir dos resultados alcançados o carvão de osso foi selecionado para os estudos complementares. A Tabela 15 apresenta os resultados dos testes de adsorção da vinhaça com carvão comercial de osso baseado na leitura residual de cor nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Tabela 15 - Resultados de remoção de cor dos testes de adsorção da vinhaça com carvão comercial de osso nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

| Massa (g) | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,00 | 14592 | 14592 | 14592 |
| 0,05 | 10300 | 12300 | 14400 |
| 0,08 | 9600 | 11600 | 13300 |
| 0,17 | 8300 | 9600 | 10600 |
| 0,25 | 7300 | 8400 | 9200 |
| 0,33 | 6700 | 7500 | 8300 |
| 0,41 | 6000 | 6700 | 7200 |

Como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 15, o carvão comercial de osso também apresentou bons resultados de remoção de cor nas temperaturas de 40 e 50 °C confirmando sua eficiência.

5.5 Avaliação da argila organofílica

A argila organofílica também passou por um teste inicial variando sua massa e a temperatura de condução do processo de adsorção. Os resultados baseado na leitura residual de cor de 20 mL de vinhaça pre-tratada são apresentados na Tabela 16.

A argila organofílica apresentou bons resultados para a remoção de cor, mostrando que a cor pode ser reduzida desde 14 592 até 1 900 com diferentes quantidades de argila. Em relação à turbidez, a eficiência de remoção chegou a 99%. Esses testes iniciais tiveram como objetivo, avaliar a capacidade dos adsorventes empregados na adsorção da vinhaça. Pois como foi observado, alguns deles não tiveram eficiência na remoção dos componentes poluentes do efluente. Com isso, foi possível selecionar os adsorventes.

Tabela 16 – Resultados de cor residual na adsorção da vinhaça com argila organofílica.

| Novo Carvão Ativado Aglomerado com Boemita gel | | | | | | |
|---|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Massa (g) | Cor (mg PtCo/L) | | | Turbidez (FAU) | | |
| | T= 30 °C | T= 40 °C | T= 50 °C | T= 30 °C | T= 40 °C | T= 50 °C |
| 0,00 | 14592 | 14592 | 14592 | 2468 | 2468 | 2468 |
| 0,25 | 8000 | 7600 | 6600 | 2200 | 200 | 2000 |
| 0,50 | 7700 | 6600 | 5900 | 1800 | 1500 | 1900 |
| 1,00 | 6300 | 5700 | 4500 | 1600 | 1000 | 1700 |
| 2,00 | 5000 | 2800 | 2800 | 300 | 500 | 1200 |
| 3,00 | 4300 | 2600 | 2300 | 100 | 100 | 200 |
| 4,00 | 4200 | 2600 | 1900 | 25 | 15 | 20 |

5.6 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes selecionados a partir dos testes de adsorção foram: argila organofílica (AO), carvão comercial de osso (CO) e dois tipos de carvão de bagaço aglomerados com boemita gel (abreviadas como BB, para bagaço+boemita sem carbonização prévia e CB, para o carvão+boemita com carbonização prévia). Estes adsorventes foram caracterizados com a finalidade de conhecimento a cerca da sua estrutura porosa e de suas propriedades físicas e químicas.

5.6.1 Análise textural

A Figura 14 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K dos adsorventes.

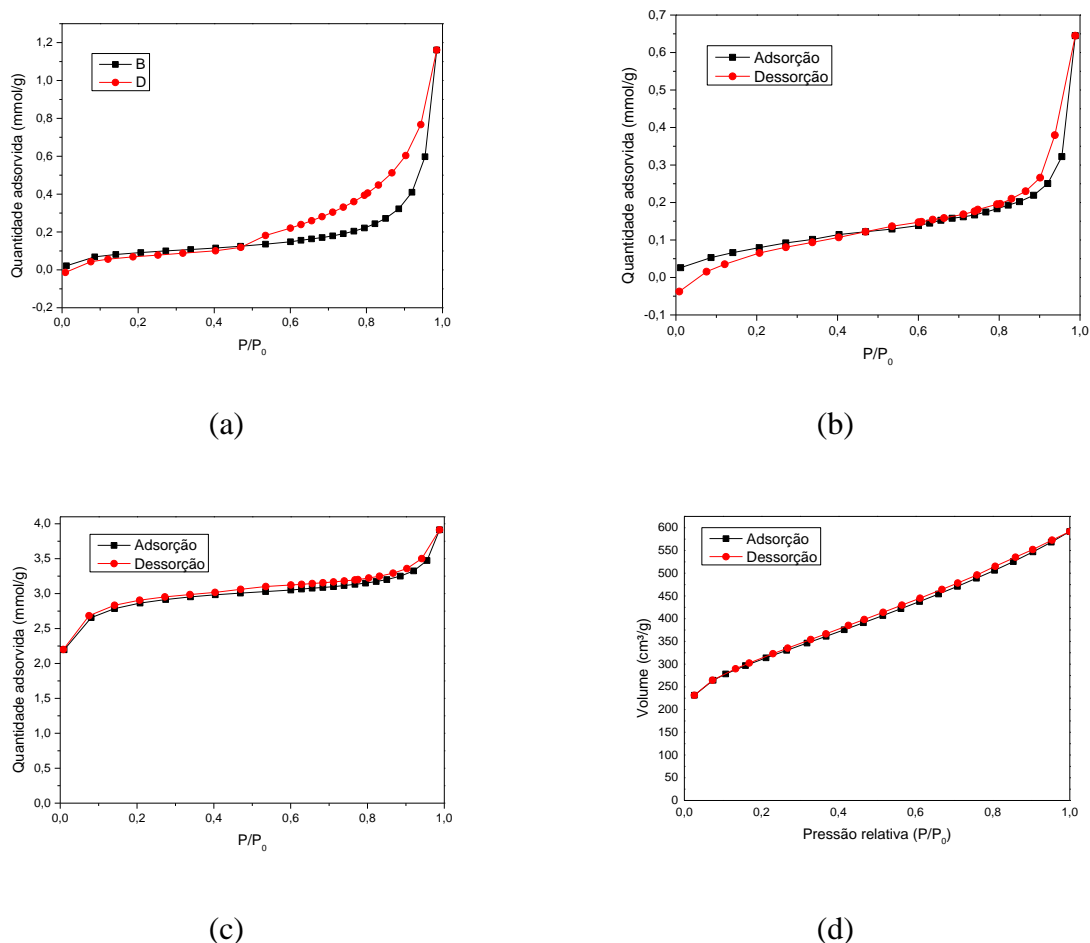


Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para a caracterização morfológica dos adsorventes (a) AO, (b) BB, (c) CB e (d) CO.

A isoterma do carvão AO não apresentou um patamar de quantidade de N_2 adsorvida a baixos valores de pressão relativa. A isoterma aproxima-se do tipo II, com predominância de macroporos e presença de mesoporos, evidenciado pela histerese. Esse mesmo comportamento foi observado para a amostra de BB, porém com pequena quantidade de adsorção de N_2 para baixos valores de P/P_0 . A não coincidência dos pontos de adsorção para $P/P_0 < 0,2$ indica anomalia no processo de adsorção, pois esses pontos estão muito próximos de massa adsorvida igual a zero, isso pode ser consequência do processo de ativação no qual o material foi submetido ou um erro

associado ao equipamento utilizado. Para o CB a isoterma apresentou características de micro e mesoporos com pequena histerese. Para o CO a isoterma indica uma distribuição heterogênea de poros, com predominância de macroporos e adsorção em multicamadas.

Tabela 17 - Valores de área específica, volume e tamanho médio de poros para os adsorventes estudados.

| Amostra | Área ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | | | Volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | | Tamanho médio (Å) | Constante C |
|---------|---|-------|--------|--|--------|------------------------------|-------------|
| | BET | Meso | Micro | Meso | Micro | | |
| AO | 7 | 13,12 | 0,24 | 0,0403 | - | 122,82 | 53,12 |
| CO | 113 | 29,48 | 24,00 | 0,047 | 0,0139 | 17,73 | -126 |
| CB | 176 | 25,87 | 154,48 | 0,1114 | 0,0890 | 17,22 | -21,42 |
| BB | 7 | 11,97 | 1.50 | 0,0224 | 0,0003 | 74,76 | 17,38 |

O valor correspondente à área específica para a AO foi de 7, valor considerado baixo para adsorventes, porém, segundo Stofela (2014) isto está de acordo com o material e é atribuído à microestrutura da argila organofílica pois a intercalação do sal quaternário provoca uma expansão interlamelar, de tal modo que os cátions do sal podem bloquear este espaço e impedem a passagem de moléculas de N_2 e o sal irá ocupar os sítios ativos que poderiam estar disponíveis para o N_2 . Stofela (2014) também afirma que, na literatura, os valores de área superficial determinado por outros autores para argilas variam muito, em seu trabalho, o valor foi de aproximadamente $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ abaixo do valor encontrado neste presente trabalho, que se aproxima mais do valor relatado no trabalho de Santos e Silva (2012) que obtiveram uma área superficial de $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para uma argila modificada com HDTMA. Apesar do baixo valor obtido para a área específica, a argila organofílica apresentou bom desempenho na adsorção da vinhaça, isso se deve ao fato dessas argilas apresentarem grande afinidade por compostos orgânicos, muito presentes na vinhaça, como afirma Vianna et al., 2001, que utilizou um argila esmectita organofílica na adsorção de compostos da vinhaça e concluiu que a argila foi capaz de remover 87,10% à 33°C para o fenol e 67,10% à 33°C para a dextrana, que são os produtos orgânicos em maior quantidade na vinhaça.

Para o carvão de osso, o valor encontrado pode ser comparado com o trabalho de Ribeiro (2011) que caracterizou um carvão ativado de osso e obteve para o mesmo um

valor de área específica de $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesmo valor obtido por Souza (2010) que produziu um carvão ativado a partir de restos de ossos bovinos.

Quanto aos carvões produzidos a partir do bagaço de cana, o CB apresentou valor de área específica muito superior ao BB, fato que ocorreu, provavelmente, pela diferença de metodologia aplicada na produção de cada adsorvente e isso pode ter contribuído para o bom desempenho do CB. Comparando com a literatura, Seixas (2014) obteve valor de área específica de $1138 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o carvão produzido a partir de bagaço de cana, nas mesmas condições de temperatura e ativação, empregados neste presente trabalho, porém, o processo de incorporação, da boemita gel, junto ao bagaço de cana, pode ter acarretado esta grande diferença, nos valores referentes à área específica.

Esses resultados mostram que a produção de carvão ativo pelos métodos estudados não gerou materiais com alta área superficial, característica essencial para um bom adsorvente. No entanto os adsorventes comerciais utilizados têm características texturais semelhantes aos produzidos a partir do bagaço de cana, o que facilita as análises de desempenho.

5.6.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras analisadas encontram-se na Figura 15.

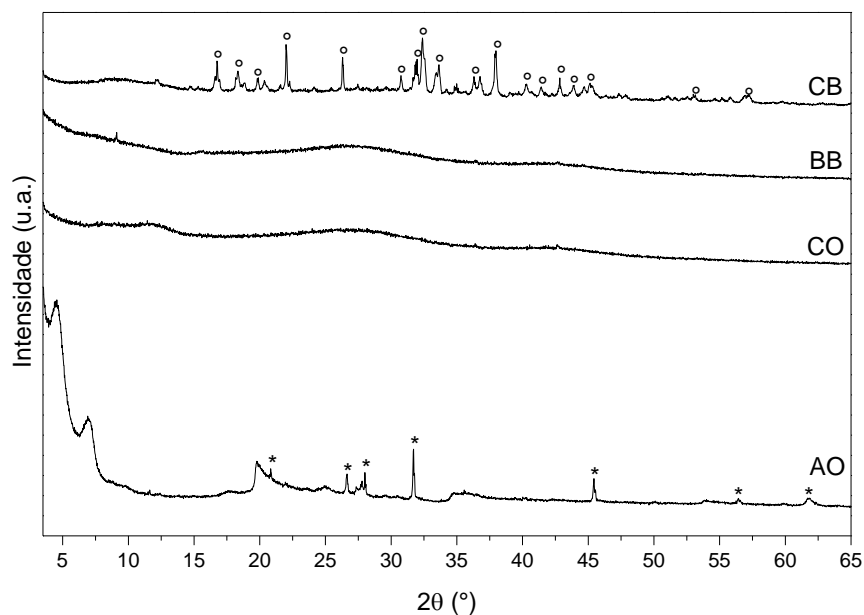


Figura 14 - Difratograma das amostras analisadas.

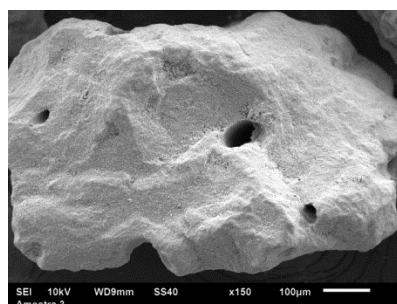
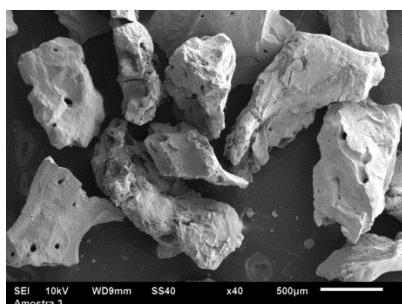
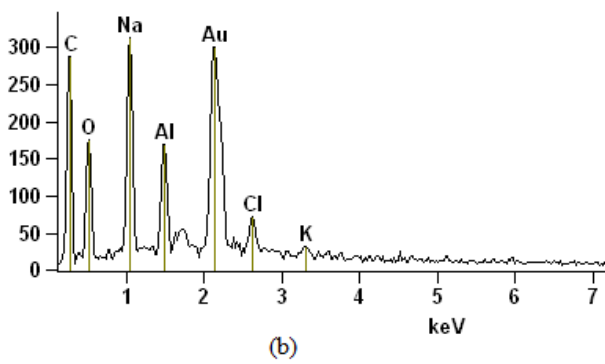
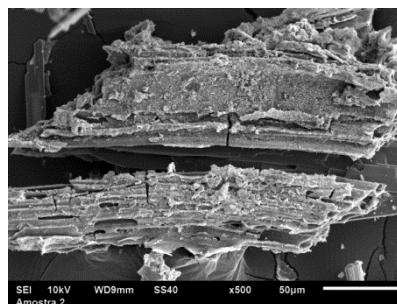
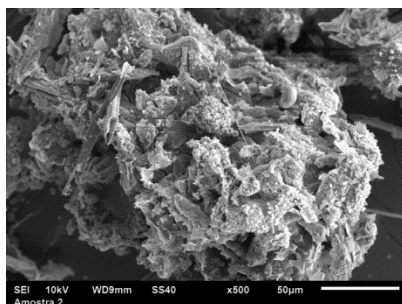
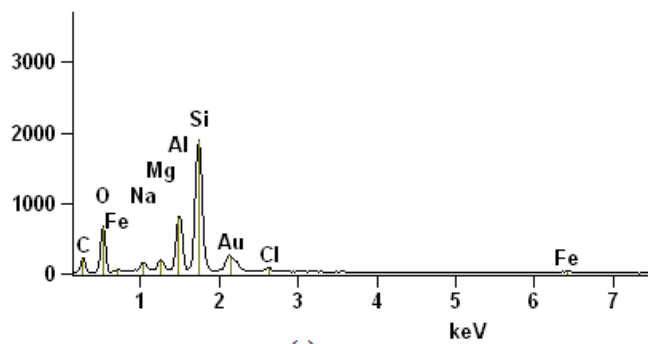
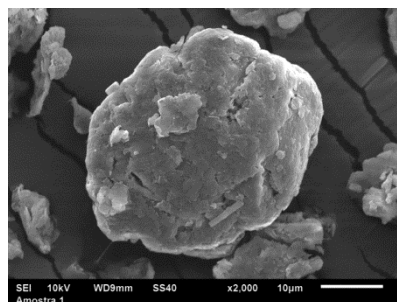
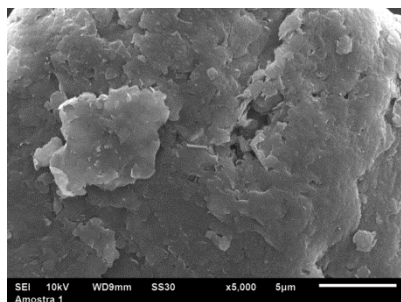
A partir do resultado para a argila organofílica observou-se que a mesma não apresentou alta cristalinidade. Isso é indicado pela presença de halos amorfos e picos de baixa intensidade, sendo esta uma característica típica de materiais argilominerais. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Stofela (2014), que caracterizou a mesma argila utilizada neste trabalho. Os picos identificados no difratograma para a argila organofílica são similares ao padrão de difração da argila AlCaMgOSi da ficha #03-0428 pertencente ao ICDD.

Em relação ao carvão comercial de osso é possível identificar um caráter completamente amorfo. Esta característica indica que o tratamento térmico aplicado ao material para a obtenção do carvão ativado pode não ter ocasionado a formação de uma ordenação dos planos, característica de materiais cristalinos. Isso interferiu também na ausência de picos de difração referentes a compostos como óxidos de cálcio e fósforo, característica da matéria-prima empregada, que outros autores (Wilson et al., 2003; San Miguel et al., 2006) identificaram em amostras de carvão comercial de osso.

Em relação ao carvão ativado produzido com bagaço de cana aglomerado com boemita gel, foi observada a presença de uma estrutura essencialmente amorfa, assim como observado para o carvão de osso, o que indica que a adição de boemita gel junto ao bagaço de cana não favoreceu a formação de uma estrutura cristalina, por isso os perfis semelhantes entre as amostras CO e BB. Porém, quando se alterou o procedimento de produção realizando um tratamento térmico prévio do bagaço de cana e em seguida a adição da boemita gel e, na sequência, uma nova calcinação, na temperatura de 450 °C houve uma mudança na estrutura do carvão obtido. Analisando o difratograma para o CB é possível constatar a existência de uma estrutura cristalina com picos bem definidos e de alta intensidade. Em $2\Theta = (36,3103)$, um pico de difração característico do plano cristalográfico (1 1 -1) com distância interplanar de 2,562 Å característico da alumina (#35-0121) foi identificado. Em $2\Theta = (42,8252)$; (45,0972); (53,0083) também são referentes a picos de alumina em arranjo monoclinico (#11-0517).

5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X

A Figura 16 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura com EDX para as amostras de AO, CB e CO.



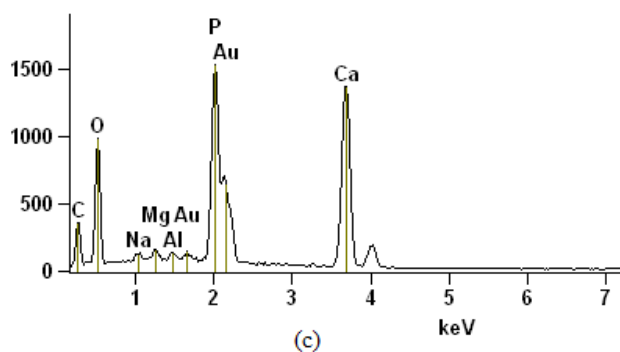


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura para a (a) AO; (b) CO e (c) CB.

A partir da Micrografia eletrônica de varredura para a AO não foi possível identificar a presença de poros de forma significativa. Observou-se uma irregularidade na superfície sem formato definido e a presença de ondulações que indicam o empilhamento das camadas. A não uniformidade das partículas pode ser atribuída ao processo de cominuição das mesmas como observado por Bedin (2014). Em relação ao resultado da EDX é notável a presença de picos expressivos de Si e Al, característicos da estrutura do argilomineral esmectítico e a presença de carbono confirma o caráter organofílico destas argilas.

Para o carvão de bagaço de cana aglomerado com boemita gel é possível observar, a partir das imagens, uma estrutura irregular com grande quantidade de poros de diferentes tamanhos. Também é notória a presença de fibras, característico do bagaço de cana. Em relação ao EDX observou-se que, o adsorvente em questão apresenta uma composição heterogênea e a presença de picos referentes aos elementos carbono e oxigênio é comum em carvões ativados produzidos de material vegetal. A presença de sódio é consequência da ativação química do carvão com NaOH e o alumínio é resultado da aglomeração com boemita gel.

Quanto à morfologia do CO os resultados indicaram alta porosidade e irregularidade da superfície, em relação à identificação das espécies químicas sobre a superfície do carvão por EDX constataram-se elevados teores de cálcio e fósforo, o que está de acordo com a matéria-prima (osso) do carvão. Os resultados observados estão de acordo com os dados apresentados na literatura (Wilson et al., 2003; San Miguel et al., 2006).

5.6.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 apresenta o resultado do espectro de infravermelho para as amostras de adsorventes analisadas.

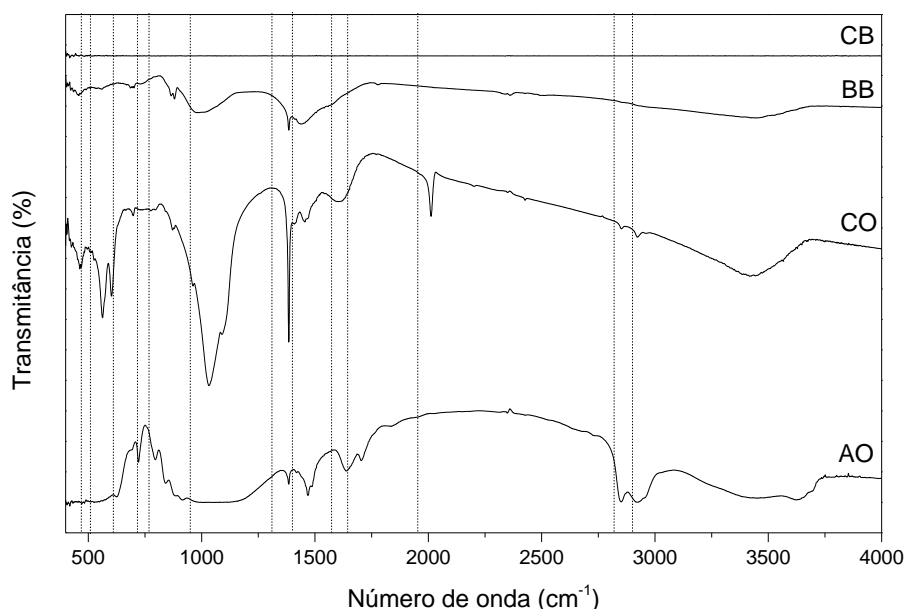


Figura 16 – Espectro de infravermelho para as amostras de adsorventes CB, BB, CO, AO.

A argila organofílica AO apresenta, principalmente, bandas na região de alta frequência do espectro, o que demonstra vibrações de maior energia. Entre os números de onda 500 e 1000 cm^{-1} foram observadas bandas vibracionais de grupos funcionais específicos a este adsorvente. Em relação ao carvão de osso foram observadas duas bandas peculiares ao adsorvente em 1000 e 1500 cm^{-1} . Segundo o trabalho de Ribeiro (2011) estas bandas representam a absorção pelo grupo fosfato, característico da estrutura do osso. Comportamento este, exclusivo a este adsorvente.

Em relação ao adsorvente BB observou-se uma menor intensidade nas bandas do espectro de infravermelho. Entre 1250 e 1500 cm^{-1} foi possível observar a existência de uma banda semelhante ao carvão de osso. A modificação de algumas bandas nos espectros de CO e BB se deve a mudança na composição química da matéria prima de cada adsorvente. Já o CB não apresentou bandas no espectro, sendo difícil realizar alguma análise conclusiva. Tal fato pode estar relacionado com um erro durante a análise, não identificado.

5.6.5 Ponto de carga zero (PCZ)

O resultado para o ponto de carga zero (pH_{pcz}) para cada um dos adsorventes é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultado do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para cada adsorvente.

| Adsorvente | pH_{PCZ} |
|------------|--------------------------|
| (AO) | 10,06 |
| (CO) | 8,37 |
| (BB) | 11,06 |
| (CB) | 11,07 |

A partir dos valores obtidos é possível afirmar que todos os adsorventes avaliados tiveram pH_{PCZ} maior do que o pH da vinhaça ($\text{pH}=5,6$) utilizada, o que indica que a superfície dos adsorventes irá conter excesso de prótons e as partículas terão uma capacidade de troca aniônica ou capacidade de adsorção de ânions. Para a argila organofílica o valor do pH_{PCZ} foi maior do que o encontrado por Stofela (2014), que caracterizou a mesma argila organofílica utilizada neste presente trabalho e obteve um valor de pH_{PCZ} entre 7 e 7,5. Para o carvão de osso o valor do pH_{PCZ} pode ser comparado com o trabalho de Monarim (2012), que obteve para o carvão ativado de osso um valor de $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,60$ e Moura (2016) que obteve para o carvão ativado de osso um valor de pH_{PCZ} de 8,03, valor semelhante ao encontrado neste presente trabalho. Em relação ao carvão ativado de bagaço de cana, Seixas (2014) afirma que o carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana na temperatura de 600 °C (N_2) ativado com NaOH apresentou um valor de PCZ de 9,68, já o adsorvente produzido por Gonçalves et al. (2006) com bagaço e melaço de cana-de-açúcar apresentou pH alcalino superior a 10,4. Os três adsorventes em questão (AO, CO e CB) apresentaram caráter alcalino. Segundo Roostaei e Tezel (2003) que estudaram a adsorção de compostos fenólicos sobre adsorventes com diferentes características superficiais, ácidas e básicas, os adsorventes com características básicas adsorvem melhor o adsorbato, no caso, compostos fenólicos, que segundo Caqueret et al., 2008 são estes compostos os responsáveis pela cor da vinhaça.

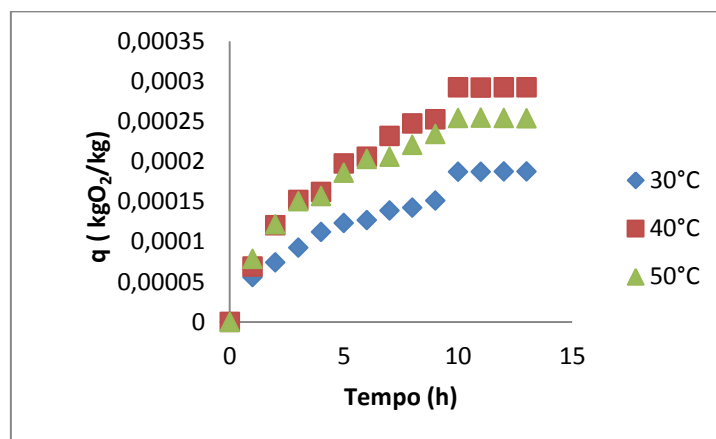
A vinhaça utilizada neste trabalho apresentou pH ácido, segundo Caqueret et al., 2008 o pH da vinhaça exerce grande influência na remoção de cor e DQO, o autor relata

que em pH mais elevados as interações eletrostáticas são maiores e envolvem forças de repulsão entre as moléculas dissolvidas e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Estas forças de repulsão podem impedir as interações entre as moléculas e as substâncias na superfície do adsorvente, portanto, quanto mais ácido for o pH da vinhaça mais eficiente será a adsorção. Esta condição confirma a afinidade destes adsorventes com o efluente e os bons resultados apresentados na remoção de cor e também da DQO.

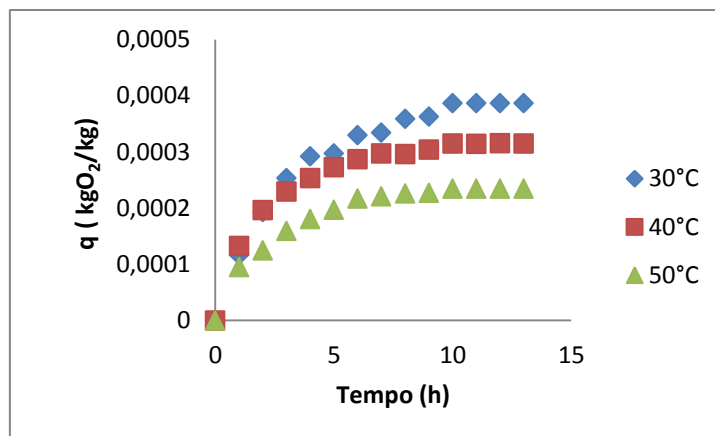
5.7 Cinética de adsorção

O acompanhamento da cinética de adsorção foi feita por meio da medida da demanda química de oxigênio (DQO) presente na vinhaça pré-tratada, como um parâmetro representativo englobando os compostos possíveis de serem adsorvidos.

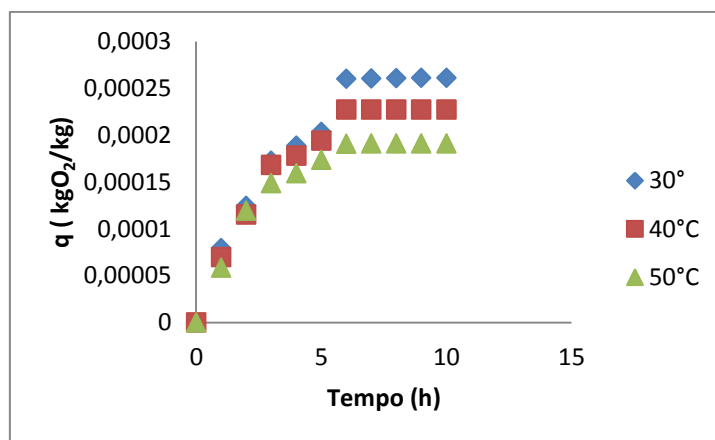
Os resultados dos testes de tempo de contato para remoção de DQO, para os três adsorventes em questão, são apresentados na Figura 18. Os resultados nesta figura foram obtidos utilizando uma relação de três gramas de adsorventes em 20 mL de vinhaça pré-tratada contendo uma DQO inicial de 74 650 mgO₂/L. A quantidade do O₂ adsorvida, conforme mostrado na figura, na verdade trata-se de um valor equivalente de compostos adsorvidos, contabilizados pela medida da DQO consumida na fase líquida.



(a)



(b)



(c)

Figura 17 – Adsorção medida por meio de remoção de DQO em função do tempo para (a) AO; (b) CO e (c) CB.

A partir dos gráficos apresentados é possível afirmar que a remoção de DQO da vinhaça apresentou um perfil que tende a saturação em todos os adsorventes utilizados. Para a AO e o CO o equilíbrio do sistema foi atingido após o período de dez horas, e para o CB este foi menor atingindo a saturação em seis horas. Estes valores são diferentes do encontrado por Seixas (2014), cujo adsorvente (carvão ativado de bagaço de cana) atingiu o equilíbrio após 44 horas de adsorção, utilizando como parâmetro a remoção de COT da vinhaça. Já Ozcan et al. (2004) afirmaram em seu trabalho que a argila bentonita organofílica utilizada como adsorvente na adsorção do corante ácido Azul 193 (A193) precisou de apenas 60 minutos para se atingir o equilíbrio. O resultado para o CO é semelhante com o encontrado no trabalho de Ostroski et al. (2015) que utilizaram carvão de osso para a remoção do corante reativo azul BF-5G e relataram que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 8 horas. A variação de temperatura não ocasionou grande influência sobre o processo de remoção da DQO da vinhaça, o que

pode ser considerado uma vantagem, pois não é necessário ceder energia ao sistema para favorecer o processo de adsorção.

Os dados cinéticos obtidos foram ajustados ao modelo de pseudo primeira ordem de acordo com a Equação 2. E com isso, pôde-se avaliar a dinâmica do processo de adsorção em termos da ordem da taxa de reação.

As Figuras 19, 20 e 21 ilustram as retas obtidas pelo ajuste dos dados experimentais e os gráficos de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação (E_{at}). Os valores da constante de equilíbrio, dos coeficientes de correlação e das capacidades de adsorção experimentais e calculadas para ambas as amostras estão apresentadas na Tabela 19.

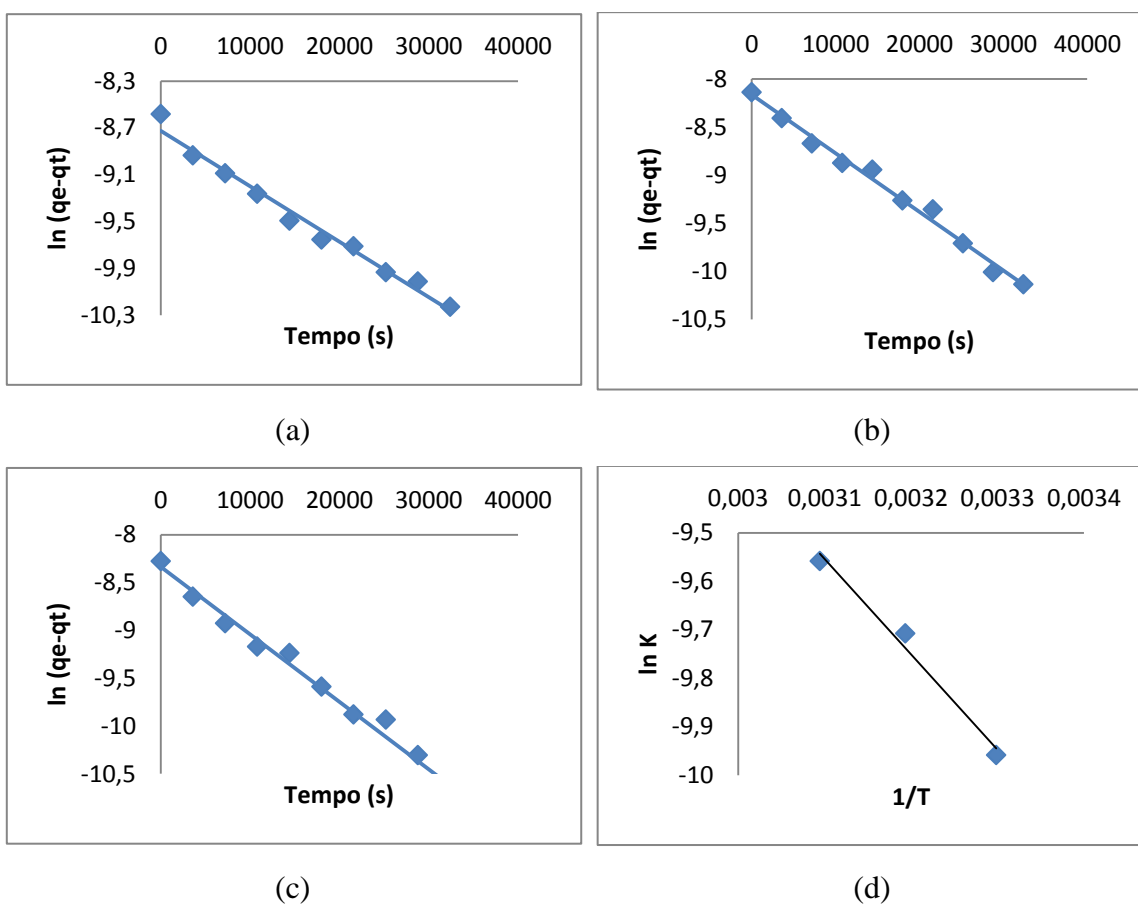
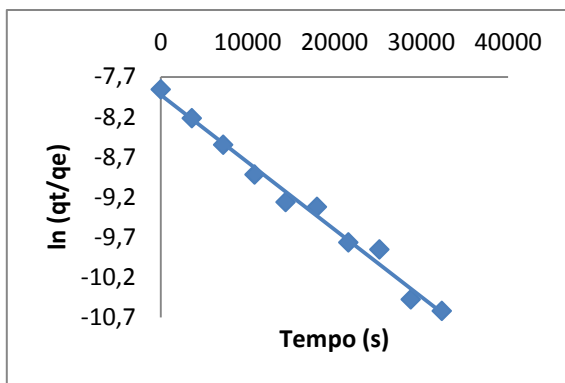
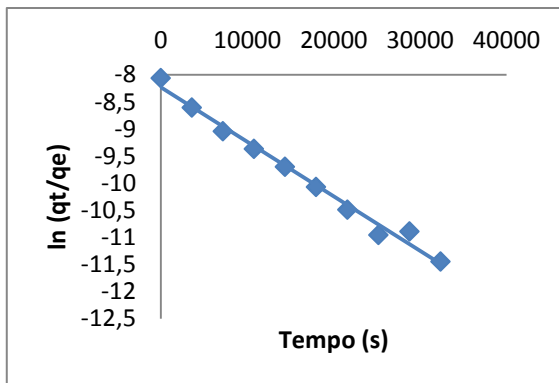


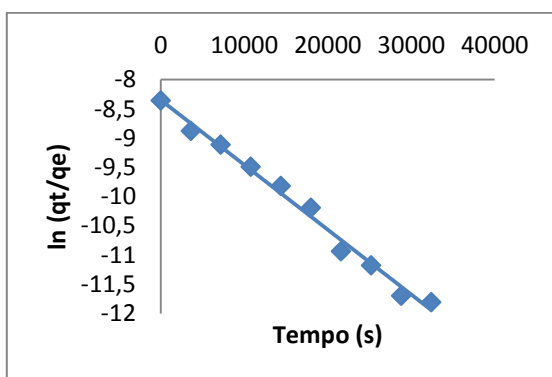
Figura 18– Cinética de pseudo primeira ordem para a AO em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} .



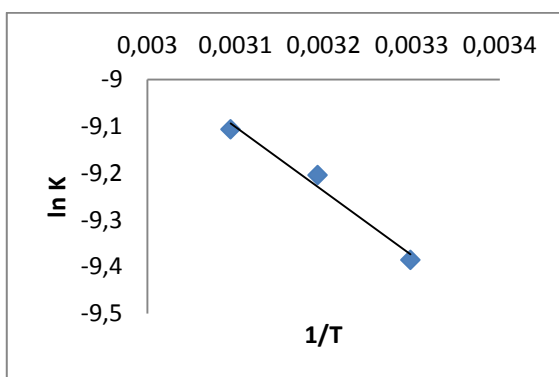
(a)



(b)

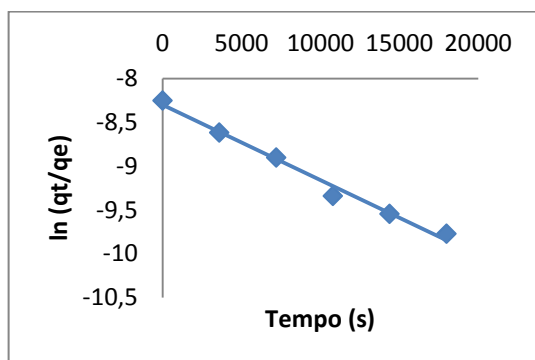


(c)

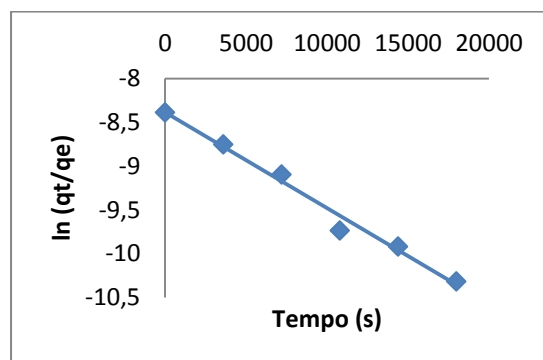


(d)

Figura 19- Cinética de pseudo primeira ordem para o CO em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} .



(a)



(b)

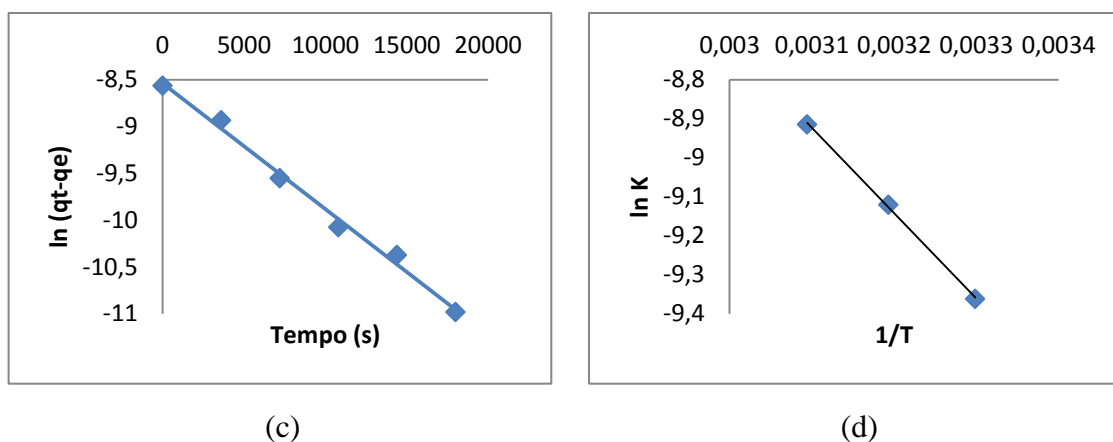


Figura 20- Cinética de pseudo primeira ordem para o CB em: (a) 30°C; (b) 40°C; (c) 50°C e (d) gráfico de $\ln k \times 1/T$ para cálculo da E_{at} .

Tabela 19 - Parâmetros para o ajuste cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem de reação e valores para a E_{at} .

| Adsorvente | T (°C) | q_e (exp.) (kgO ₂ /kg) | k (s ⁻¹) | q_e (calc.) (kgO ₂ /kg) | R ² | E_{at} (J/mol) |
|----------------------|-----------|--|----------------------|---|----------------|---------------------|
| Argila | 30 | 0,000187 | 0,0000473 | 0,000162 | 0,9816 | |
| Organofílica (AO) | 40 | 0,000292 | 0,0000608 | 0,000284 | 0,9896 | 16348,64 |
| | 50 | 0,000254 | 0,0000706 | 0,000240 | 0,9803 | |
| Carvão de | 30 | 0,000386 | 0,0000839 | 0,000361 | 0,9874 | |
| Oso | 40 | 0,000314 | 0,0001006 | 0,000265 | 0,9871 | 11394,33 |
| (CO) | 50 | 0,000234 | 0,0001109 | 0,000235 | 0,9894 | |
| Carvão de | 30 | 0,000260 | 0,0000859 | 0,000248 | 0,9876 | |
| bagaço e | 40 | 0,000227 | 0,0001094 | 0,000227 | 0,9861 | 18238,42 |
| Boemita (CB) | 50 | 0,000190 | 0,0001344 | 0,000195 | 0,9929 | |

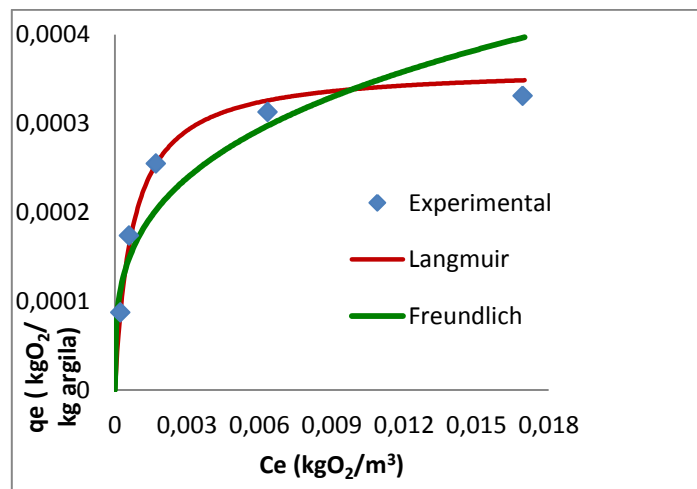
Os dados experimentais se ajustaram de forma adequada ao modelo de pseudo-primeira ordem, sendo este, portanto, o modelo que representa a cinética de adsorção dos sistemas estudados. Em relação aos valores de K eles aumentaram com o aumento da temperatura, o que está de acordo com a relação de Arrhenius. Quanto aos valores referentes à E_{at} , a AO apresentou valor intermediário comparado com os carvões

ativados, que entre eles, o CB apresentou maior valor para a E_{at} , o que significa que neste caso o processo de adsorção ocorre de forma mais lenta, como pode se observar a velocidade específica de adsorção, para uma mesma temperatura, entre os adsorventes, é maior para o caso do CB.

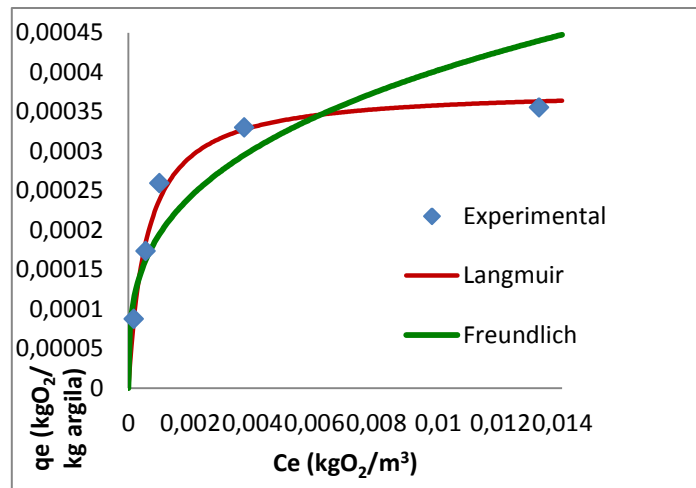
Em função dos excelentes resultados para a cinética de pseudo-primeira ordem com $R^2 > 0,98$ em todos os casos, não foi realizado o estudo com a cinética de pseudo-segunda ordem.

5.8 Isotermas de adsorção

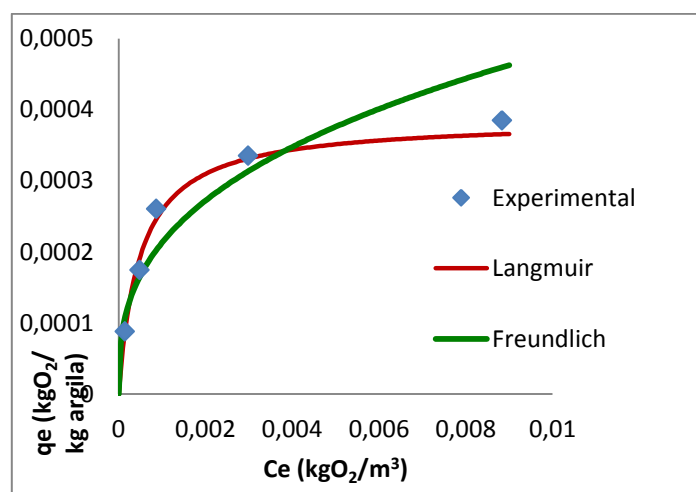
As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as isotermas de adsorção, construídas a partir da metodologia apresentada no item 4.2.8.1 e os ajustes dos modelos Langmuir e Freundlich (conforme as equações 6 e 9) para os adsorventes utilizados neste trabalho nas três temperaturas estudadas. Já as Tabelas 20, 21 e 22 apresentam os valores obtidos para as constantes e parâmetros destes modelos.



(a)



(b)

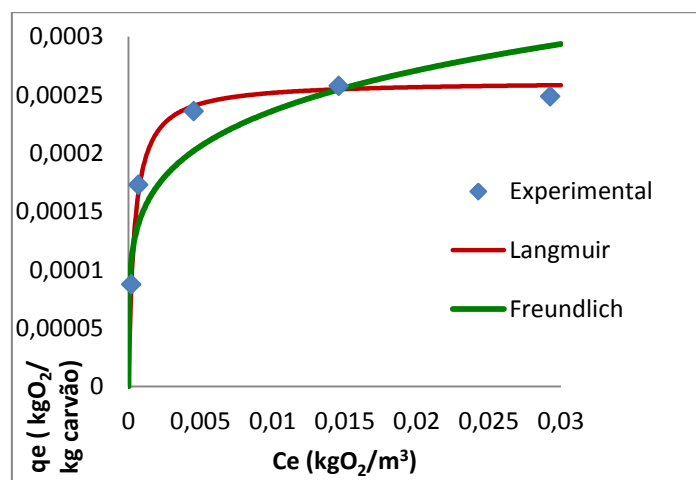


(c)

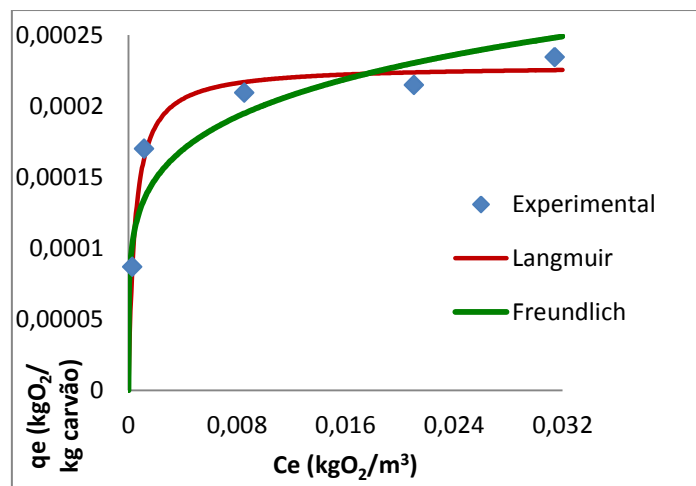
Figura 21 – Isothermas de adsorção para AO a (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C.

Tabela 20 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich – Adsorção em AO

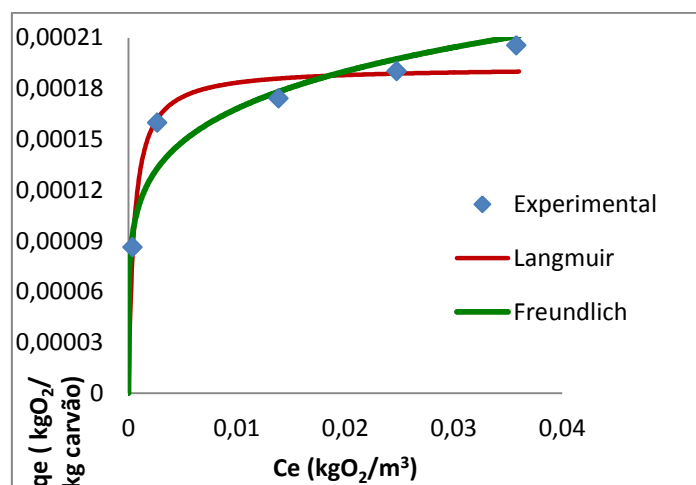
| Temp (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|---------------------------------|--|--------|------------|--------|--------|
| | q_m (kgO ₂ /kg) | b (m ³ /kgO ₂) | R^2 | K | n | R^2 |
| 30 | 0,00036 | 1359,5650 | 0,9947 | 0,0013 | 3,4094 | 0,8493 |
| 40 | 0,00037 | 1689,9314 | 0,9954 | 0,0017 | 3,1715 | 0,8438 |
| 50 | 0,00038 | 2028,0081 | 0,9932 | 0,0024 | 2,8312 | 0,8991 |



(a)



(b)

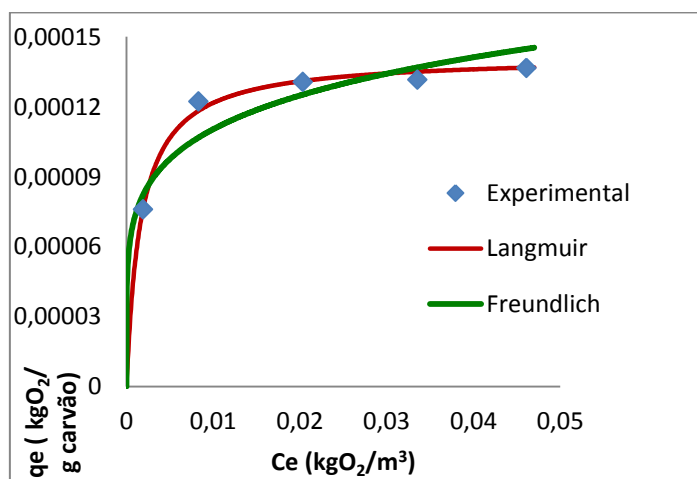


(c)

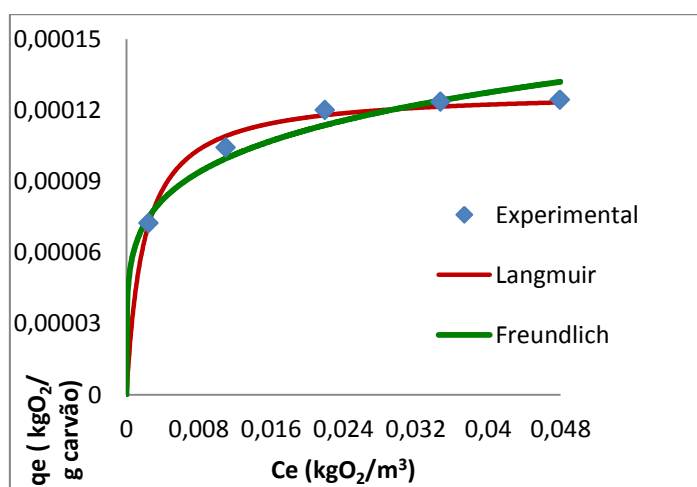
Figura 22 – Isothermas de adsorção para CO a (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C.

Tabela 21 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich – Adsorção em CO

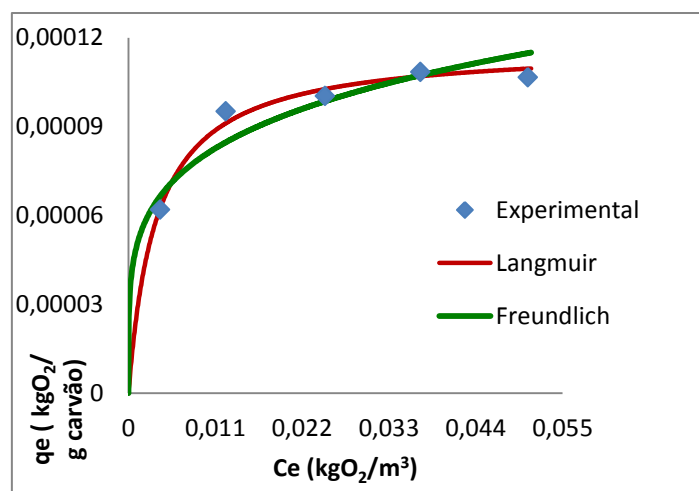
| Temp (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|---------------------------------|--|--------|------------|--------|--------|
| | q_m (kgO ₂ /kg) | b (m ³ /kgO ₂) | R^2 | K | n | R^2 |
| 30 | 0,00026 | 2508,24 | 0,9976 | 0,00058 | 5,0607 | 0,8214 |
| 40 | 0,00022 | 2166,24 | 0,9960 | 0,00047 | 5,3908 | 0,8479 |
| 50 | 0,00019 | 1997,26 | 0,9901 | 0,00038 | 5,6306 | 0,9037 |



(a)



(b)



(c)

Figura 23 – Isotermas de adsorção para CB a (a) 30°C, (b) 40°C e (c) 50°C.

Tabela 22 - Valores de constantes e parâmetros dos ajustes de Langmuir e Freundlich. – Adsorção em CB

| Temp (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|---------------------------------|--|--------|------------|--------|--------|
| | q_m (kgO ₂ /kg) | b (m ³ /kgO ₂) | R^2 | K | n | R^2 |
| 30 | 0,00014 | 608,92 | 0,9952 | 0,00025 | 5,6274 | 0,8685 |
| 40 | 0,00012 | 518,84 | 0,9903 | 0,00023 | 5,2493 | 0,9543 |
| 50 | 0,00011 | 283,48 | 0,9897 | 0,00021 | 4,6446 | 0,8868 |

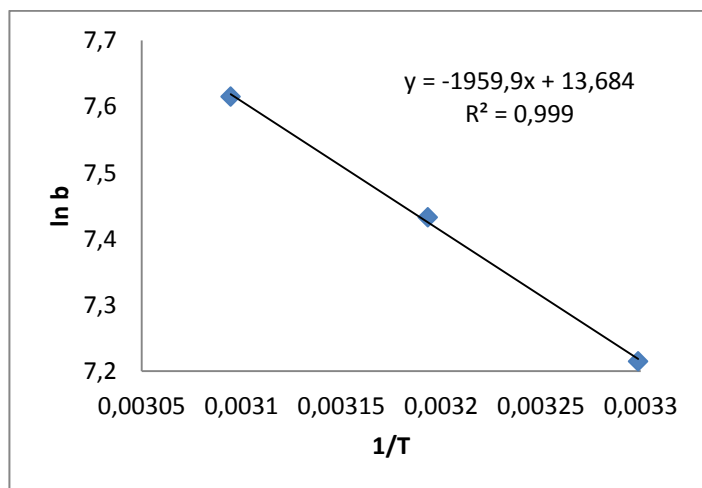
A partir das isotermas e dos valores para as constantes de Langmuir e Freundlich é possível afirmar que os dados experimentais obtidos para cada adsorvente nas três temperaturas se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir em todos os casos estudados. A quantidade máxima adsorvida foi maior na temperatura de 50 °C para a AO e 30 °C para o CO e CB, porém o valor de q_m não sofreu grande influência da temperatura, como pode ser observado nas tabelas 20, 21 e 22. Em relação aos valores de b encontrados eles foram muito maiores que 1 que é típico de isoterma extremamente favorável McCabe et al. (1993).

Segundo a classificação de McCabe et al. (1993) as isotermas apresentaram o formato característico de isotermas extremamente favoráveis, o que indica que a

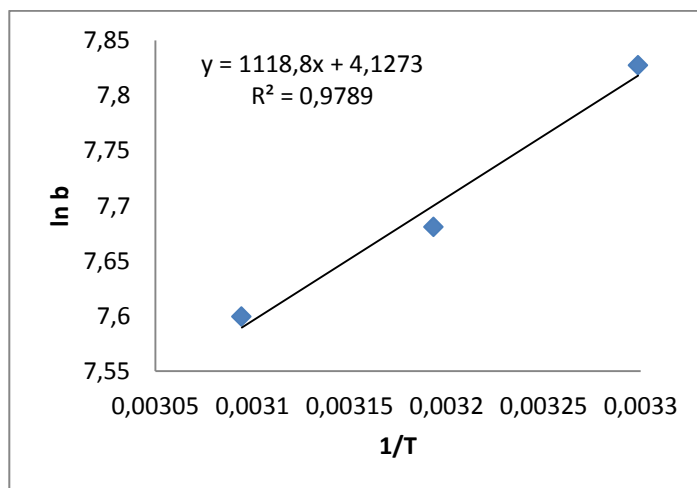
capacidade de adsorção tende a ser alta para uma baixa concentração de equilíbrio. Já segundo a classificação proposta por Giles et al. (1960), as isotermas podem ser classificadas como L2, que são típicas isotermas de Langmuir, caracterizadas por um decréscimo na inclinação da curva à medida que os sítios disponíveis para adsorção vão diminuindo, devido ao recobrimento da superfície do adsorvente, e indica que em baixas concentrações a superfície tem alta afinidade pelos componentes que geram a DQO na vinhaça, sendo que esta afinidade diminui em maiores concentrações.

5.9 Parâmetros Termodinâmicos

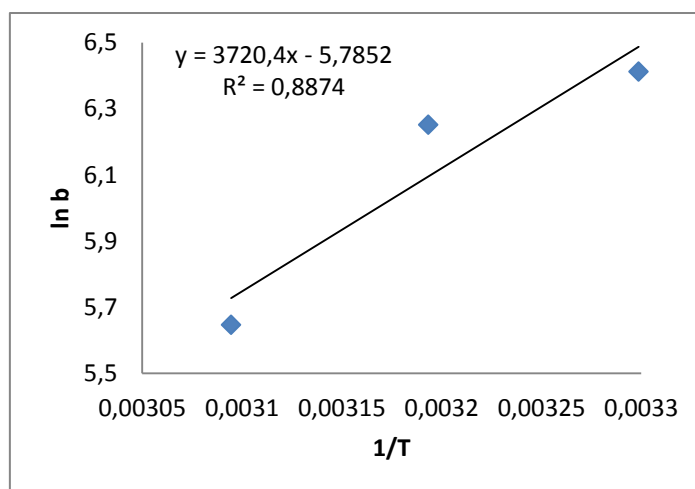
A partir dos valores da constante b do modelo de isotermas de Langmuir ajustado, foi possível elaborar gráficos de $\ln b$ x $1/T$ (Figura 25) e com as equações 15 e 16 encontrar os valores dos parâmetros termodinâmicos para cada um dos adsorventes utilizados. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 23.



(a)



(b)



(c)

Figura 24 – Gráfico de $\ln b \times 1/T$ para cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com (a) AO; (b) CO e (c) CB.

Tabela 23 – Parâmetros termodinâmicos para os três adsorventes estudados.

| Adsorvente | T (K) | ΔG° (J.mol ⁻¹) | ΔH (J.mol ⁻¹) | ΔS° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|--|----------|--|--------------------------------------|--|
| Argila Organofílica (AO) | 303,15 | -18194,39 | | |
| | 313,15 | -19332,08 | 16294,60 | 113,76 |
| | 323,15 | -20469,77 | | |
| Carvão de Osso (CO) | 303,15 | -19704,10 | | |
| | 313,15 | -20047,24 | -9301,70 | 34,31 |
| | 323,15 | -20390,39 | | |
| Carvão de bagaço de cana e boemita gel (CB) | 303,15 | -16350,45 | | |
| | 313,15 | -15869,46 | -30931,40 | -48,09 |
| | 323,15 | -15388,48 | | |

A partir dos resultados, pode-se afirmar que os valores de ΔH eles foram negativos para os adsorventes CO e CB e positivos para a AO. Valores negativos indicam a ocorrência de um processo de adsorção exotérmico favorecido por temperaturas menores, já valores positivos estão ligados a processos de adsorção endotérmicos, onde a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura. Processos de adsorção, em geral, são exotérmicos (VARSHNEY et al., 1995).

Em relação aos valores de ΔG° , para os três adsorventes e nas três temperaturas eles foram negativos o que indica a ocorrência de um processo de adsorção espontâneo.

Isso está de acordo com os conceitos referentes à adsorção, que afirmam que o processo de adsorção é por natureza um processo espontâneo. Quanto aos valores de entropia eles foram positivos para o CO e CB e negativo para a AO. Valores positivos de ΔS° apontam que a entropia do sistema aumenta, segundo relatos da literatura isso está associado à desorganização da estrutura do adsorvente modificada pela substituição das moléculas de água adsorvidas por moléculas de adsorvato (WANG et al., 2006). Isso também ocorre devido às características do efluente em estudo, que possui em sua composição diversas substâncias com potencial de se adsorverem, o que provoca uma competição que resulta em variações globais de entalpia e entropia diferentes dos padrões quando uma única substância simples é adsorvida.

Na ausência de trabalhos, com estudo termodinâmico da adsorção de vinhaça, na literatura, os valores obtidos neste presente trabalho foram comparados a estudos semelhantes, como o trabalho de Alves (2013), que estudou o processo de adsorção do corante verde malaquita utilizando argilas (caulinita, bentonita N₃, bentonita N₆) como adsorventes. Os valores para ΔG° foram negativos evidenciando a espontaneidade do processo. O processo mostrou-se endotérmico com valores positivos de ΔH° . E por fim, os valores de entropia foram positivos, que indicam um aumento na desordem do sistema na interface sólido/líquido.

Monarin (2012) utilizou carvão ativado de osso na remoção do corante reativo Crimson HEXL e obteve valores negativos de ΔG° e positivos de ΔH° que indicam que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico. O valor positivo para ΔS° sugere a afinidade do adsorvente pelo corante.

5.10 Eficiência do processo combinado de coagulação/floculação seguido da adsorção

A Tabela 24 apresenta os percentuais de remoção, dos parâmetros de cor, turbidez e DQO, baseado nos valores da vinhaça *in natura*, para os três adsorventes aplicados nas três temperaturas estudadas, após o processo combinado de coagulação/floculação seguido da adsorção.

Tabela 24 - Percentual de remoção de cor, turbidez e DQO para os três adsorventes testados.

| Adsorvente | T (°C) | Percentual de Remoção (%) | | |
|----------------|--------|---------------------------|----------|-------|
| | | Cor | Turbidez | DQO |
| Argila | 30 | 89,67 | 99,00 | 49,00 |
| Organofílica | 40 | 93,66 | 99,00 | 70,00 |
| (AO) | 50 | 95,32 | 99,00 | 61,86 |
| Carvão de | 30 | 85,22 | 99,00 | 88,55 |
| Osso | 40 | 83,57 | 99,00 | 74,08 |
| (CO) | 50 | 82,30 | 99,00 | 57,95 |
| Carvão ativado | 30 | 83,57 | 95,35 | 63,30 |
| de Bagaço | 40 | 83,00 | 99,00 | 56,50 |
| (CB) | 50 | 82,51 | 99,00 | 49,20 |

A partir dos valores apresentados é possível afirmar que em relação aos parâmetros de cor e turbidez todos os adsorventes apresentaram bons resultados de remoção mesmo se tratando de adsorventes com características e de matérias-primas diferentes, como foi possível verificar no item 5.6 referente a caracterização dos adsorventes. O melhor resultado de remoção de cor alcançado foi para a argila organofílica na temperatura de 50 °C de 95,32 %, já para a turbidez todos apresentaram percentuais de remoção de 99 % (exceto para o carvão ativado de bagaço, que na temperatura de 30 °C alcançou remoção de 95,35 %) estes valores estão de acordo com o encontrado por Seixas (2014) que obteve remoção de 96 % da cor e 73 % da turbidez, utilizando carvão ativado de bagaço de cana assim como fizeram Lima et al. (2013), que conseguiram a impressionante remoção de 99% de cor e turbidez, também com carvão ativado de bagaço de cana. Em relação ao percentual de remoção da DQO o maior valor obtido foi para o carvão de osso na menor temperatura estudada com 88,55 % de remoção. Esse valor é semelhante ao encontrado por Seixas (2014) que alcançou remoção de 90 % da DQO e Lima et al. (2013) que conseguiram remoção superior a 90 %, este valor também foi compatível com a aplicação de outros tratamentos à vinhaça, como o do trabalho de Carroci (2009), que utilizou um processo combinado de fotocatalise e tratamento biológico e conseguiu remoção de DQO de 71,06 %. Em se tratando de quantidade máxima adsorvida, o adsorvente AO foi que alcançou maior valor (0,00038 kgO₂/kg) na maior temperatura estudada, porém, a variação de temperatura não influenciou significativamente nos valores de q_m para cada adsorvente.

O bom percentual de remoção do parâmetro de turbidez pode ser consequência do bom desempenho do coagulante tanfloc SG na remoção da turbidez, que é proveniente basicamente da presença de sólidos tanto coloidais quanto em suspensão na vinhaça, que também podem estar associado aos parâmetros de cor e DQO da vinhaça. Estes, no entanto, são ocasionados, além dos já citados, por substâncias dissolvidas na vinhaça e são mais difíceis de serem removidas.

Os adsorventes utilizados na adsorção da vinhaça não apresentaram grandes valores de área específica, mas foram eficientes na remoção dos parâmetros de cor, turbidez e DQO da vinhaça, outra característica em comum entre os adsorventes foram o pH_{PCZ} alcalino, que em contrapartida ao pH ácido da vinhaça utilizada, apresentou afinidade com os componentes do efluente.

6 Conclusão

Após a realização das etapas deste trabalho pode-se afirmar que os objetivos foram alcançados. A partir das caracterizações dos adsorventes foi possível identificar as suas principais características e entender as diferenças entre eles e assim avaliar o seu desempenho na adsorção da vinhaça.

Em relação à eficiência dos adsorventes, é possível concluir, que a argila organofílica, o carvão de bagaço aglomerado com boemita gel e o carvão comercial de osso foram eficazes na remoção dos parâmetros de cor, turbidez e DQO da vinhaça. Os melhores percentuais de remoção alcançados foram 95,32 % para a cor (AO), 99 % da turbidez (todos) e 88,55 % de DQO (CO). Esses valores estão de acordo com valores encontrados na literatura para o mesmo efluente em questão. A utilização do carvão de bagaço aglomerado com boemita gel mostrou-se uma alternativa interessante para este. Porém, é necessário avaliar o custo desta técnica. Além disso, foi possível elaborar uma compilação de resultados a cerca da utilização de aglomerantes junto ao bagaço de cana-de-açúcar para preparação de carvões ativados.

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, para os três adsorventes testados, obtendo valores de correlação próximos a um. Em relação aos valores para os parâmetros termodinâmicos, eles foram consistentes com as leis termodinâmicas e importantes para compreensão da influência da temperatura no processo de adsorção. O processo foi espontâneo em todos os casos ($\Delta G^\circ < 0$), apresentou caráter exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$) para os carvões ativado e endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$)

para a AO. A entropia aumentou com a adsorção utilizando CO e CB ($\Delta S^\circ > 0$) e diminuiu para a AO ($\Delta S^\circ < 0$).

No caso dos estudos cinéticos para a adsorção foi possível concluir que o modelo de pseudo-primeira se ajustou bem aos dados experimentais. Os valores de E_{at} evidenciou-se que a adsorção ocorreu de forma lenta quando se utilizou o CB e mais rápida para o CO.

Por fim, pode se concluir que: os resultados alcançados neste trabalho são satisfatórios e importantes para o entendimento do comportamento, dos adsorventes, aplicados no tratamento da vinhaça. O trabalho de uma forma geral colabora com o desenvolvimento das pesquisas destinadas ao tratamento de efluentes industriais e por fim apresentaram-se como novas possibilidades para o tratamento da vinhaça.

7 Referências

- ABREU, M. B. et al. *Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de $cd(II)$ e $cu(II)$* . Congresso brasileiro de sistemas particulados. 18 a 21 de outubro de 2015. São Carlo-SP.
- ALBANEZ, N. E. F. K. *Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmecticas (Bentonita), amido e sacarose*. Tese. USP. Engenharia metalúrgica e de materiais. São Paulo, 2008.
- ALBUQUERQUE JUNIOR, Edeu Cavalcanti de. *Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas*. 2006. 227 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- ALMEIDA, J.R. O problema da vinhaça. *Brasil Açucareiro*, v. 46, n. 2, p. 72-77, 1955.
- ALVES da SILVA, M.; SILVA, G. L. Utilização agrícola da vinhaça e demais efluentes líquidos. *Álcool Açúcar*, n. 31, p. 12-25, 1986.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater*. 19th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C.; 1995.
- ARAÚJO, E. M. et al. Preparation of Organophilic Clays and Development of Nanocomposites with Polyethylene and Nylon6 Polymer Matrices. Part 1:

- Mechanical Properties. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 1, p. 38-45, 2006.
- ARAÚJO, R.C.L.; RODRIGUES, L.H.V.; FREITAS, E.G.A. *Materiais de construção*. Rio de Janeiro, 2000. (Apostila).
- BANSAL, R.C., DONNET, J.B., STOECKLI, F. In: *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- BARROS, R.P.; ALMEIDA, P.R.V.; SILVA, T.L.; SOUZA, R.M.L.B.; Viégas, R.A.; Melo A.S. Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiás, v.40 n.3, p. 341-346, 2010.
- BEDIN, Sidmara. Preparação e caracterização de Argila Organofílica para adsorção de BTX. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- BILIADERIS, C. G., MAURICE, T. J. & VOSE, J. R. Starch gelatinisation phenomena studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, v. 45, n. 6, p. 1669-1680, 1980.
- BORBA, L. L. S. et al. *Produção de carvão ativado a partir de bagaço de cana e endocarpo de coco para tratamento de efluentes no setor de petrolífero*. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 30 de maio a 02 de junho de 2009, Fortaleza – CE.
- BORBA, L. R. *Viabilidade do uso da moringa oleífera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades*. 2001. 76 f. Dissertação (Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Centro de Ciências exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2001.
- BRITO, F. L.; Rolim, M. M.; Pedrosa, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.9 (Suplemento), p.52-56, 2005.
- BRITO, F.M.; ROLIM, M.M.; PEDROSA, E.M.R. Efeito da aplicação de vinhaça nas características químicas de solos da zona da mata de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, Recife, v.4 n.4, p.456-462, 2009.

- BRUM, S. S. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, São Paulo. V. 31 n. 5, p. 1048-1052, 2008.
- CAQUERET, V. et al., 2008. Purification of sugar beet vinasse - adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons. *Bioresour. Technol.* 99, 5814e5821.
- CARDONA, C. A. e SÁNCHEZ, Ó. J. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, v.99, n.13, p.5270-5295. 2007.
- CARROCI, Juliana Sanches. *Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico*. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.
- CARVALHO, Túlio Camaçari de. *Redução do volume de vinhaça através do processo de evaporação*. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.
- CETESB. *Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. Norma Técnica P4. 231. 3ª Ed. 15 p. São Paulo. Fevereiro de 2015.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- CLAUDINO, Andréia. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.
- CONAB campanha nacional de abastecimento. v. 2 – Safra 2015/16 n. 2 – Segundo levantamento Agosto/2015.
- COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers. New York. 1998.
- CUNHA, A. R.C., et al. *Effect of irrigation with vinasse and the dynamic of its constituents in the soil. I: Physical and chemical aspects*. In use of soil treatment

and final disposal of effluent and sludge. 13-15 August 1986. Salvador, Bahia, Brasil. Ed. P.R.C. Oliveira & S.A.S. Almeida.

DAHBI, S., AZZI, M., De la GUARDIA, M. Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, 404– 407, 1999.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos: Rima, 2005.

DUARTE, J. C. et al. *Continuous culture of flocculent yeast for ethanol production*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Biotechnology Department, Portugal, 2006.

ELIAS NETO, A & NAKAHODO, T. *Caracterização físico-química da vinhaça projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar*, Piracicaba, 1995. 26p.

FERREIRA, P. C. *Estudo sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão*. 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FERREIRA, Venilson. *Revista Globo Rural*. Disponível em: <http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Cana/noticia/2015/01/pr-ducao-de-etanol-deve-atingir-recorde-em-20142015.html>. Acesso em: 14 de dezembro de 2015.

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

FREIRE, W.J.; CORTEZ, L.B. *Vinhaça de cana de açúcar*. Livraria e Editora Agropecuária, Guaíba - RS, 2000. v. 1, 203p.

FRITZ, W. et al. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – II – Adsorption kinetics in batch reactors. *Chemical Engineering Science*. v. 36, p. 731-741, 1981.

- FULLER, C.C., BARGAR, J.R., DAVIS, J.A., Molecular-scale characterization of uranium sorption by bone apatite materials for a permeable reactive barrier demonstration. *Environmental Science and Technology*, 37, 4642-4649, 2003.
- GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid. Interface Sci.* v. 47, 755–765, 1974.
- GLÓRIA, N. A.; Orlando Filho, J. *Aplicação de vinhaça como fertilizante*. São Paulo: Coopersucar, 1983. 38p.
- GOMES, M. T. de M. S.; EÇA, K. S.; VIOTTO, L. A. Vinasse concentration by microfiltration followed by nanofiltration with membrane. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 46, n.6, p.633-638, Jun. 2011.
- GONÇALVES, Gilberto da Cunha. et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melão de cana-de-açúcar. *Acta Scientiarum. Technology*. Maringá, v. 28, n. 1, p. 21-27, Jan./Jun., 2006.
- GOODBOY KP & DOWNING JC. 1990. *Production, Processes, Properties and Applications of Activated and Catalytic Aluminas*. In: HART LD & LENSE E., p. 93-108.
- GRANATO, E. F. *Geração de energia através da biodigestão anaeróbia de vinhaça*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2003.
- HASSUDA, S.; REBOUCAS, A. da C. CUNHA, R. C. de A. Aspectos qualitativos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero bauru. *Revista IG*, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 5-20, jul./dez. 1990.
- Ho, Y. S, et al. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. V. 17, p. 71-77, 1996.
- HOFFMANN Rodolfo. Segurança Alimentar e Produção de Etanol no Brasil. *Segurança Alimentar e Nutricional*, Campinas, v. 13, n. 2, p. 01-05, 2006.
- HULETT, D. Concentração do vinhoto. *Sugar y Azúcar do Brasil*, v.1, p.35-36, 1980.
- Index Mundi. Disponível em: <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=%C3%ADndice-de-pre%C3%A7os-do-petr%C3%B3leo-bruto&meses=60>. Acesso em: 15 de abril de 2016.

- JAGUARIBE, E. et al. *Carvão ativado obtido do bagaço de cana-de-açúcar por ativação com vapor d'água*. Congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais. Natal, 09 a 13 de novembro de 2002.
- KIRZNER, J. Algumas considerações sobre o Vinhoto. *Caderno Econômico*, Salvador, p. 2, 5 de junho de 1981.
- KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, v. 10, p. 275-335, 1995.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LEAL, G. I. et al. Characterization physicochemical of vinasse of Agave cocui and your possible use agroindustrial. *Multiciencias*, v. 3, p. 83-88, 2003.
- LELIS NETO, J. A. *Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo*. 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- LIBÂNIO, Marcelo. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 3. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.
- LILLO-RÓDENAS, M. A. et al. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, p. 267-275, 2003.
- LIMA, H. H. S. et al. *Tratamento Físico-Químico da Vinhaça com Uso de Carvão Ativado do Bagaço da Cana de Açúcar*. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia (ENECT). João Pessoa-PB, 2013.
- LIMA, U. A. et al. Produção de etanol. In: LIMA, U. A. et al (Coord.). *Biotecnologia Industrial*. São Paulo: Blucher, 2001. p. 1-39.
- LOPES, C. W. et al. Organophilic clay application into the removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Perspectiva, Erechim*. v.34, n.127, p. 85-90, setembro/2010.
- LUDOVICE, Maria Tereza Falsetti. *Estudo do Efeito Poluente da Vinhaça Infiltrada em Canal Condutor de Terra Sobre o Lençol Freático*. 1997. 110 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Cívil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Cívil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

LYRA, M.R.C.C. et al. Toposequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.7 n.3, p.525-532, 2003.

M. B. ABREU. et al. *Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de cd(II) e cu(II)*. Congresso brasileiro de sistemas particulados. 18 a 21 de outubro de 2015. São Carlo-SP.

MANOCHA, S. Porous Carbons. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.

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

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*: Cap.25, McGraw-Hill, 5a edição, 1993.

MONARIN, M. M. S. *Estudo da adsorção e dessorção do corante têxtil crimson hexl empregando diferentes carvões ativados*. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Oeste do Paraná, Toledo, 2012.

MOREIRA, B. L. et al. Estudo da vazão ótima da adsorção do corante reativo azul 5G em carvão ativado de casca de coco de dendê. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas. 19 a 22 de julho de 2015.

MORIMOTO, L. H.; RIZK, M. C. *Remoção de DQO da vinhaça utilizando processo oxidativo avançado e radiação UV solar*. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre. 19 a 21 de maio de 2014.

MOURA, R. A. *O estudo de adsorção dos corantes azul royal tiafix e preto tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente*. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

- NAGEL-HASSEMER, M. E., CORAL, L. A., LAPOLLI, R., Processo UV/H₂O₂ como pós tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis, *Química Nova*, v. 35, p. 900-904, 2012.
- NASCIMENTO, E.S. et al. *Síntese e caracterização de argila organofílica utilizada na remoção de óleos combustíveis*. X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Dezembro de 2014.
- NATARAJ, S.K.; HOSAMANI, K.M.; AMINABHAVI, T.M. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. *Water Research*, v.40, p.2349-2356, 2006.
- NAVARRO, A.R.; SEPÚLVEDA, M. Del C.; RUBIO, M.C. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. *Waste Management*, v.20, p.581-585, 2000.
- NEVES, M. C. P.; Lima, I. T.; Dobereiner, J. Efeito da vinhaça sobre a microflora do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.7, p.131-136, 1983.
- NICOLAIEWSKY, E. Tratamento físico-químico do vinhoto: floculação, sedimentação e filtração. *Brasil Açucareiro*, v.98, p.23-30, 1981.
- NORMA CETESB P4.231 - Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 2015.
- OECD, Organization for Economic and Cooperation and Development. Technologies for cleaner production and products. Towards technological transformation for sustainable development. p.13-36, Paris, 1995.
- OSTROSKI, I. et al. Adsorção do corante reativo azul BF-5G em carvão ativado de osso de boi. 55º Congresso Brasileiro de Química. 02 a 06 de novembro de 2015. Goiânia-GO.
- OZCAN, A. S.; ERDEM, B. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, n. 1, p. 44-54, 2004.
- PAIVA, L. B. et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

- PAULA, Nélia Alves de. *Avaliação da utilização de vinhaça como líquido em lavadores de gases*. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, SP, 2010.
- PAYNE, J. H. *Operações unitárias na produção de cana-de-açúcar*. São Paulo: Nobel / STAB, 1989.
- PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 6, 1296-1300, 2008.
- PEREIRA, Elaine Inácio. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl_3 como agente ativante. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- PINTO, Cláudio Plaza. Tecnologia da Digestão Anaeróbia da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável. 1999. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Campinas, 1999.
- QUEIROZ, M. B. et al. Solubilidade de equilíbrio de sacarose em misturas multicomponentes de açúcares. *Braz. J. Food Technol.*, v. 11, n. 1, p. 70-77, jan./mar. 2008.
- RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 116 - 124, 2006.
- RAJI, C., ANIRUDHAN, T.S. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. *Water Res.* v. 32, n. 12, p. 3772–3780, 1998.
- RAPHAEL, E. G. et al. *Degradação fotocatalítica de vinhaça: avaliação de catalisadores*. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 27 a 30 de julho de 2009. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
- RIBEIRO, Marcos Vinícius. *Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público*. 2011. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

- ROCHA, Vinícius Carvalho. *Processamento Anaeróbio de Vinhaça Pré-Tratada com Biopolímero à Base de Cálcio*. 2012. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de Concentração: Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 2012.
- RODRIGUES, Luciana Deotti. *A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis: impactos ambientais e o zoneamento agroecológico como ferramenta para mitigação*. 2010. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Especialização em Análise Ambiental)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.
- ROOSTEI, N.; TEZEL, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*; v.70, p.157–164, Novembro 2003.
- ROSSETTO, A. J. Utilização Agronômica dos Subprodutos e Resíduos da Indústria Açucareira e Alcooleira. In: PARANHOS, S. B. (Coord.) *Cana-de-açúcar: Cultivo e utilização*. Campinas: Fundação Cargill, 1987. v. 2, n. 4, p. 433-504.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.
- SALERNO, A. G. *Pré-estudo para Implantação da Biodigestão Anaeróbica da Vinhaça em Usina de Açúcar e Álcool*. – ZANINI S.A. – Sertãozinho, 1991.
- SAN MIGUEL, G. et al. A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 8, n. 10, p. 1685-1696, 2006.
- SANTANA, S.S. Economicidade da aplicação de vinhaça em comparação a adubação mineral. *Álcool e Açúcar*, São Paulo, v. 5, n. 23, p. 26-38, 1985.
- SANTANA, V. S., FERNANDES- MACHADO, N. R. C., Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 606–610, Abril/Junho 2008.
- SANTIAGO, R. M. et al. *Tratamento de vinhaça com os coagulantes naturais: quitosana, tanino e moringa*. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica 27 a 30 de julho de 2009, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

- SANTOS, A. D. A. et al. *Avaliação do tratamento do chorume gerado no lixão da cidade de maceió através da adsorção em leito fixo de carvão ativado*. Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável. Costão do Santinho – Florianópolis – SC, 2004.
- SANTOS, O. A. A.; SILVA, M. G. C. *Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis*. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, VI, Atibaia-SP, 2012.
- SANTOS, T.M.C.S.; SANTOS, M.A.L.; SANTOS, C.G.; SANTOS, V.R.; PACHECO, D.S. *Fertirrigação com vinhaça e seus efeitos sobre evolução e liberação de CO₂ no solo*. *Revista Caatinga*, v. 22, n. 1, p. 141-145, 2009.
- SCHETTINO JUNIOR, M. A. et al. *Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz*. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.
- SCHIRIM, O. *Metano – Aproveitamento em Usinas de Álcool – ASA Consultoria S/C LTDA – São Paulo*, 1991.
- SCHNEIDER, E. Rubio. *Plantas aquáticas: adsorventes naturais para melhoria da qualidade das águas*. Porto Alegre. 2003. Tese Doutorado. (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia – PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- SCHNEIDER, Eduardo Luiz. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- SCHWARTZ, S.B. *Segredos internos: engenhos e escravos na sociedade colonial*. Trad. L. T. Motta. São Paulo: Companhia das Letras, 1988.
- SEIXAS, Fernanda Lini. *Produção de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na clarificação da vinhaça*. 2014. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- SHREVE, R. N.; BRINK JR.; J. A. *Indústrias de processos químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. p. 469-477.

- SILVA, A. da; M.; SILVA, G. L. *Utilização da vinhaça e demais efluentes líquidos*. In.: seminário da agroindústria açucareira de Pernambuco, 3, 1986, Recife. Anais. Recife: seminário da agroindústria açucareira de Pernambuco, 1986. p. 96-110.
- SILVA, L.C.F. et al. Utilização da vinhaça seca e das cinzas de caldeira como fertilizantes na cultura de cana-de-açúcar. *STAB*, v. 1, n. 6, p. 35-41, 1983.
- SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, PB, v.11, n.1, p.108-114, 2007.
- SILVA, M.A.S.; GRIEBELER, N.P.G.C.; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.11, n.1, p.108-114, 2007.
- SMITH, J. M; VAN NESS, H. C. *Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química*. 7ª ed – Editora LTC, 2007.
- SOUZA R. P. et al. Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis. *Acta Scientiarum. Technology*. Maringá, v. 35, n. 1, p. 89-95, Jan./Mar. 2013.
- STAHL, M.; BERGHEL, J.; Energy efficient pilot-scale production of wood fuel pellets made from a raw material mix including sawdust and rapeseed cake. *Biomass and bioenergy*, v. 35, p. 4849-4854, 2011.
- STOFELA, S. K. F. Remoção de compostos btx em argila organofílica por adsorção em fase líquida. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. SP. 2014
- SZYMANSKI, M. S. E.; BALBINOT, R.; SCHIRMER, W. N. Biodigestão anaeróbia da vinhaça: aproveitamento energético do biogás e obtenção de créditos de carbono – estudo de caso. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 31, n. 4, p. 901-912, out./dez. 2010.
- TANAC. *Boletim Informativo*. Montenegro. Brasil, 2013. 8p.
- UENO, R. J. C. *Biodigestão de vinhaça para produção de biogás e reaproveitamento agrícola*. 2012. 64 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2012.
- ÚNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR). *Produção e uso do etanol combustível no Brasil*. São Paulo, Brasil, 2007. 68p.

- VARSHNEY, K. G.; GUPTA, A.; SINGHAL, K. C. The adsorption of carbofuran on the surface of antimony (V) arsenosilicate: a thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 104, n. 1, p. 7-10, 1995.
- VIANNA, M. M. G. R. et al. *Estudo da adsorção dos componentes orgânicos do vinhoto em esmectitas organofílicas*. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 16 a 21 de setembro de 2001. João Pessoa/PB.
- VILLAR, S. B. B. L. Avaliação da remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular. 2012. 57p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.
- VON SPERLING, M. *Lagoas de Estabilização*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais: 1996. v. 3.
- WANG, Y. et al. Isotherms, Kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology*, London, v. 50, n. 1, p. 1-7, Junho 2006.
- WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*. v. 89, p. 31 – 60, 1963.
- WILSON, J.A. et al. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, v. 25, p. 51-56, 2003.
- XAVIER, S. Álcool como Carburantes Razões da sua Utilização. *Brasil Açucareiro*, v. 76, n. 5, p. 16-20, novembro 1970.
- ZAYAS, T.; RÓMERO, V.; SALGADO, L.; MERAZ, M.; MORALES, U. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*, v.57, p.270-276, 2007.