

TRATAMENTO DA VINHAÇA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Fernanda L. Seixas^{a,b,*}, Marcelino L. Gimenes^a e Nádia R. C. Fernandes-Machado^a^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Bloco D90, 87020-900 Maringá – PR, Brasil^bCoordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Rua Marcílio Dias, 635, 86812-460 Apucarana – PR, Brasil

Recebido em 02/09/2015; aceito em 26/10/2015; publicado na web em 05/02/2016

TREATMENT OF VINASSE BY ADSORPTION ON CARBON FROM SUGAR CANE BAGASSE. The aim of this study was to develop an effective and economically viable technology for the treatment of vinasse, prior to its disposal in the soil for fertirrigation, aiming this way at reducing the environmental impacts generated by inadequately discarding this effluent. The primary treatment of vinasse by adsorption was evaluated. Adsorbents were prepared from sugar cane bagasse and their efficiency evaluated in relation to the treatment of vinasse. The process of preparation of activated carbon consisted of carbonizing bagasse at different temperatures followed by chemical activation with NaOH. The carbon samples obtained by solely carbonizing sugar cane bagasse were more efficient for removing turbidity of vinasse than samples activated with NaOH. The sample carbonized at 800 °C was the most efficient for removing turbidity of wastewater (83%). During a process of adsorption of vinasse in two stages, it was possible to obtain color removal, turbidity and COD of approximately 76, 85 and 69%, respectively. After the adsorption step of vinasse, the solid waste generated in the second stage of adsorption can be burned in the boilers of the power plant itself, affording an energy of 4606 cal g⁻¹.

Keywords: activated carbon; adsorption; vinasse treatment.

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta-se como líder mundial na produção de cana-de-açúcar e seus derivados.¹ Durante o processo de produção de etanol são geradas quantidades significativas de bagaço de cana-de-açúcar e também de um efluente com elevada carga tóxica, conhecido como vinhaça.²

A necessidade de desenvolver uma metodologia simples e eficiente de tratamento da vinhaça decorre da sua alta produção e dos problemas ambientais que causa. Atualmente, a disposição mais utilizada pelas usinas brasileiras é a aplicação da vinhaça na fertirrigação dos canaviais. Neste caso a vinhaça é despejada *in natura* no solo com o objetivo de irrigar e fertilizar a lavoura. Porém, esta prática ainda não foi adequadamente avaliada. De acordo com Christofoletti *et al.*,³ a aplicação direta da vinhaça no solo pode causar problemas tais como: lixiviação de metais presentes no solo para águas subterrâneas, salinização, desequilíbrio de nutrientes, redução da alcalinidade, perdas nas colheitas, aumento da fitotoxicidade e odor desagradável.⁴

O poder poluente da vinhaça, cerca de cem vezes maior do que o do esgoto doméstico,⁵ decorre da sua riqueza em matéria orgânica, pH ácido (pH= 4,3),² elevado efeito corrosivo, altos índices de demanda química de oxigênio (DQO = 23801 mg L⁻¹),² além de elevada temperatura na saída dos destiladores (90 °C).²

A vinhaça apresenta como composição básica: 93% de fase aquosa e 7% de sólidos em suspensão (orgânicos e minerais),^{3,6} possuindo alto teor de potássio e nitrogênio total, além de cálcio, magnésio, fósforo e enxofre em menores concentrações.⁷ A coloração marrom escura apresentada pela vinhaça é atribuída, principalmente, a um pigmento castanho escuro, denominado melanoidina, bem como pela presença de compostos fenólicos, açúcares e melanina.⁸ As melanoidinas são polímeros naturais, com distribuição de massa molecular entre 5000 e 40000 Da. São compostos altamente recalcitrantes,

que devido às suas propriedades antioxidantes causam toxicidade a muitos microrganismos envolvidos nos processos convencionais de tratamento biológico de efluentes.⁹

Diversos métodos de tratamento da vinhaça vêm sendo estudados, entre eles os tratamentos biológicos e os físico-químicos. Um dos métodos de tratamento da vinhaça é por biodigestão anaeróbica.^{10,11} Além do tratamento, este processo permite a obtenção de energia extra pela utilização do biogás gerado, rico em metano. Entretanto, a biodigestão anaeróbica da vinhaça produz um efluente com uma carga poluidora ainda bastante elevada.² Cabello *et al.*,¹¹ avaliando um reator anaeróbio de leito fluidificado alcançou uma remoção máxima de demanda química de oxigênio de 57,1%. Salienta-se que neste caso somente a matéria orgânica é biodegradada. Assim, o efluente biodigerido apresentará os mesmos poluentes potencias para as águas subterrâneas (sais),² necessitando, desta forma, de algum tipo de pós-tratamento.¹² Diversos métodos podem ser aplicados, dentre eles os processos de coagulação/floculação,¹³ processos oxidativos avançados¹⁴⁻¹⁶ e adsorção.¹⁷⁻¹⁹

Diversos estudos relatam o tratamento deste tipo de efluente (biodigerido) por processos de adsorção em carvão ativado comercial, bem como em carvões ativados preparados a partir de resíduos agroindustriais.²⁰⁻²² No entanto, são escassos os trabalhos que utilizam os processos de adsorção como tratamento primário da vinhaça. Caqueret *et al.*¹⁸ estudaram adsorção em CAs comerciais dos compostos que conferem coloração escura à vinhaça originada do melaço de beterraba. Os autores concluíram que o processo de adsorção em CAs é uma boa alternativa para remover compostos polifenólicos e orgânicos da vinhaça de beterraba. Daragon *et al.*¹⁹ investigaram a adsorção da vinhaça em diferentes amostras de lascas madeira sem tratamento. Concluíram que nas melhores condições avaliadas o material foi capaz de reter até 0,6 g de matéria orgânica seca da vinhaça por g de material adsorvente seco.

Entretanto, a utilização de carvão ativado ainda é bastante dispendiosa.¹⁹ Diversos estudam avaliam a utilização de biomassa

*e-mail: fernandaseixas@utfpr.edu.br

para a preparação de adsorventes de baixo custo.^{19,23,24} O bagaço de cana-de-açúcar, uma biomassa fibrosa e subproduto das usinas sucroalcooleiras, tem despertado grande interesse para a produção de CA por apresentar-se como uma matéria-prima economicamente atrativa e disponível em abundância.²⁵

Atualmente as usinas brasileiras não conseguem utilizar, como combustível nas caldeiras, todo o bagaço gerado no seu processo produtivo.² Dessa forma, o excedente, sem utilização atual, é uma alternativa para minimizar os problemas decorrentes do lançamento *in natura* da vinhaça no solo. Assim, o objetivo do presente trabalho foi preparar materiais adsorventes a partir de bagaço de cana-de-açúcar e avaliar sua eficiência em relação ao tratamento primário da vinhaça de cana-de-açúcar. Após o processo de adsorção, avaliou-se ainda a possibilidade de aproveitamento energético dos resíduos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

O bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça foram cedidos pela usina de açúcar e álcool Santa Terezinha Ltda, localizada na cidade de Iguatemi, PR, Brasil. O efluente foi coletado em galões plásticos e mantido sobre refrigeração a 4 °C até o momento do uso. O bagaço de cana-de-açúcar 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. Para fins de comparação com as amostras de carvão ativado sintetizadas neste trabalho foi utilizado o carvão ativado granular da marca CARBOMAFRA 119. Todos os reagentes utilizados apresentavam grau analítico.

Métodos

Preparação do material adsorvente

Foram avaliados dois métodos distintos de preparação do adsorvente.

O primeiro consiste na simples carbonização das amostras de bagaço de cana-de-açúcar em forno mufla (JUNG, N1100), em atmosfera ambiente, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e patamar de 2 h. Avaliou-se a capacidade adsorptiva das amostras carbonizadas a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 e 800 °C).

O segundo método consistiu na preparação de carvão ativado. Inicialmente realizou-se a carbonização do bagaço de cana-de-açúcar em forno mufla (JUNG, N1100), em atmosfera ambiente, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e patamar de 2 h, seguido de uma ativação química com NaOH segundo metodologia proposta por Schettino Jr.,²⁶ com uma modificação: a pirólise em atmosfera inerte foi substituída pela carbonização em mufla.

As amostras de carvão obtidas pela carbonização do bagaço de cana-de-açúcar a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 e 800 °C) foram impregnadas com soluções de NaOH preparadas em uma razão mássica de 1:3 (g carvão: g NaOH). Em seguida a mistura do carvão e a solução de NaOH foram mantidas 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 onde permaneceu por mais 1 h, novamente com uma rampa de 5 °C min⁻¹.

Após ativação, o material foi lavado. Inicialmente o carvão ativado foi imerso em água destilada, sendo 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, deixando expostos os poros livres, que são a característica do carvão ativado.⁴ Após este procedimento, o CA foi seco em estufa a 110 °C por 18 h.

Caracterização do material adsorvente

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) das amostras de adsorventes foram realizadas segundo metodologia descrita por Regalbutto *et al.*²⁷

Foi realizada a análise textural dos adsorventes por meio de isoterms de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, usando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA-1200. 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. Inicialmente, aproximadamente 0,1 g das amostras foi degaseificada a 300 °C por um período de 12 horas.

Experimentos de adsorção da vinhaça

Os testes de adsorção da vinhaça foram realizados em erlenmeyers de 125 mL fechados com filme plástico, sob agitação lenta, a 30 °C, em banho termostático durante 48 h. 20 mL de vinhaça foram transferidos para erlenmeyers contendo 0,5 g de material adsorvente. O material adsorvente foi previamente separado por peneiramento, utilizando-se para os testes a amostra retida entre as aberturas de 0,3 a 0,42 mm. O pH natural da vinhaça foi mantido (pH = 4,7).

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

Avaliação da eficiência do tratamento de adsorção

A avaliação da eficiência do tratamento da vinhaça foi realizada por meio da análise dos seguintes parâmetros: cor, turbidez, pH, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). 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.

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.²⁸ 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 porcentagem de remoção de cor e turbidez foi determinada segundo as equações 1 e 2, respectivamente.

$$\text{Redução de Cor (\%)} = \left(\frac{Cor_{inicial} - Cor_{final}}{Cor_{inicial}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Redução de Turbidez (\%)} = \left(\frac{Turbidez_{inicial} - Turbidez_{final}}{Turbidez_{inicial}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

O pH das amostras foi determinado utilizando-se pHmetro digital Digimed, a 27 °C.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada segundo a American Public Health Association,²⁸ 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, foram realizadas em duplicata, utilizando-se o valor médio.

Carbono orgânico total (COT)

O conteúdo de carbono orgânico total (COT) presente nas amostras foi determinado com o auxílio de tubos de teste Hach HX0001-00846 de faixa alta (20 a 700 mg L⁻¹ C). As amostras foram previamente preparadas segundo o método direto 10128.²⁹

Calor de combustão

Os calores de combustão dos resíduos sólidos obtidos após a adsorção da vinhaça foram determinados de acordo com o procedimento descrito por DEQ.³⁰ As amostras inicialmente foram submetidas a uma secagem preliminar em estufa a 110 °C por 24 h. A amostra de bagaço de cana sem tratamento foi separada por peneiramento, usando-se para a análise a fração retida entre as peneiras com aberturas de 0,351 e 0,248 mm (42 e 60 mesh, Tyler), conforme realizado por Santana.³¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da vinhaça

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização da amostra de vinhaça *in natura*. A vinhaça apresentou um pH ácido de aproximadamente 4,7. A acidez do efluente se deve principalmente à presença do ácido sulfúrico que é adicionado ao mosto durante a etapa de fermentação,³² além da presença de matéria orgânica que se encontra basicamente sob a forma de ácidos orgânicos.⁷ Segundo Espanã-Gamboa *et al.*,³³ os ácidos orgânicos presentes na vinhaça são encontrados basicamente sob a forma de oxalato, lactato, acetato e malato.

Tabela 1. Características físico-químicas da vinhaça *in natura*

Parâmetro	Concentração
Cor (mg PtCo L ⁻¹)	32 900
Turbidez (FTU)	4 300
pH	4,77
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	53 360
COT (mg L ⁻¹)	20 600

A amostra de vinhaça apresentou elevada concentração de carbono orgânico total (COT) (20600 mg L⁻¹). Este resultado está de acordo com os valores médios reportados pela Cetesb³⁴ (11200 a 22900) para a vinhaça proveniente de melão de cana-de-açúcar. Segundo Thurman,³⁵ a concentração normal de matéria orgânica dissolvida na água nos interstícios do solo varia entre 2 e 30 mg L⁻¹. Como, no Brasil, em muitas situações a vinhaça é depositada no solo em elevadas proporções (30 a 600 m³ por ano),³⁶ a lixiviação de matéria orgânica pode contaminar os lençóis freáticos, fato que pode acarretar em crescimento microbiológico e consumo de oxigênio dissolvido.³⁵ Observa-se também um elevado valor de demanda química de oxigênio (DQO).

No entanto, um dos principais problemas mencionados na literatura em relação à vinhaça é sua intensa coloração marrom escura. A amostra de efluente analisada apresentou elevado valor de coloração (32900 mg PtCo L⁻¹). Segundo Espanã-Gamboa *et al.*,³³ esta coloração se deve principalmente à presença de compostos fenólicos, tais como: melanoidinas, ácido tânico e ácido húmico. Estes compostos são provenientes da reação de Maillard que ocorre entre açúcares (carboidratos) e grupamentos amino de proteínas, caramelos de açúcar superaquecidos e furfural oriundo de hidrólise ácida. Tais compostos

são altamente recalcitrantes e prejudicam os tratamentos biológicos aplicados à vinhaça.³³ Neste sentido, os processos de tratamento aos quais a vinhaça é submetida visam principalmente a remoção de cor do efluente.

Tratamento da vinhaça por adsorção

Os testes de adsorção da vinhaça foram realizados utilizando-se adsorventes com características físico-químicas distintas. Utilizaram-se as seguintes amostras: bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento; carvões preparados pela carbonização do bagaço de cana-de-açúcar a diferentes temperaturas (400 a 800 °C), sem ativação; amostras de carvões ativadas com NaOH; e uma amostra de carvão ativado comercial (Carbomafra 119).

A Tabela 2 apresenta os resultados de caracterização textural para as amostras de adsorventes utilizadas no presente trabalho.

Considerando primeiramente as amostras de bagaço carbonizadas a diferentes temperaturas observa-se, para o tratamento a 400 °C, que há inicialmente a decomposição dos materiais mais voláteis presentes no bagaço de cana, gerando com isto um aumento da área específica total do carvão (527 m² g⁻¹). Conforme a temperatura de carbonização é aumentada, os compostos orgânicos vão sendo degradados, consequentemente o valor de área específica vai se reduzindo. Por fim, quando se atinge a temperatura de 800 °C, praticamente todo o material orgânico já foi decomposto restando partículas de menor tamanho, resultando em um aumento da área específica total do carvão (663 m² g⁻¹).

É possível notar por meio destes resultados (Tabela 2) que o processo de ativação química proporcionou, de maneira geral, um significativo aumento da área específica dos materiais. O CA com NaOH obtido pela carbonização do bagaço de cana a 400 °C apresentou a maior área específica dentre as amostras analisadas (1505 m² g⁻¹), além de um elevado desenvolvimento da mesoporosidade do material (484 m² g⁻¹). A amostra carbonizada a 500 °C também se destaca por apresentar um elevado valor de área específica (1328 m² g⁻¹), observando-se, por outro lado, um alto desenvolvimento da microporosidade do CA (827 m² g⁻¹).

Kalderis *et al.*³⁷ também analisaram a preparação de CA a partir de bagaço de cana por meio de ativação química (ZnCl₂, NaOH e H₃PO₄) em um único estágio, durante curtos períodos de tempo (30 a 60 min). Os autores encontraram valores máximos de área específica de 674 m² g⁻¹. Embora as condições experimentais sejam diferentes daquelas avaliadas no presente trabalho percebe-se que o máximo valor encontrado para a área específica (1328 m² g⁻¹) é consideravelmente superior.

Observou-se também uma tendência à diminuição da área específica dos materiais conforme a temperatura de carbonização do bagaço de cana foi gradualmente aumentada. Nota-se que para o carvão carbonizado a 800 °C a ativação química com NaOH promoveu uma redução em sua área específica, de 663 m² g⁻¹ (carvão) para 210 m² g⁻¹ (carvão ativado). Indicando a ocorrência de um alargamento dos poros e colapso de sua estrutura resultando numa diminuição da área específica dos CAs.

Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas por Kalderis *et al.*²³ ao avaliarem o efeito da temperatura de pirólise do bagaço de cana sobre o desenvolvimento da porosidade dos materiais. Os autores também observaram a redução da área específica com o aumento da temperatura.

A Tabela 2 apresenta também os valores do PCZ para as amostras de adsorventes utilizadas nos testes de adsorção. Como pode ser observado, as amostras de bagaço carbonizadas são tipicamente ácidas quando a temperatura utilizada é inferior a 700 °C e alcalinas para temperaturas superiores a 700 °C. Os valores de PCZ variam de

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos adsorventes

Amostra	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{Meso}^b ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{Micro}^c ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	PCZ ^d
400	527	335	54	5,73
500	431	97	133	5,95
600	404	113	129	6,40
700	309	120	77	7,58
800	663	228	155	10,23
400 NaOH	1505	484	701	8,41
500 NaOH	1328	120	827	9,61
600 NaOH	767	128	448	9,65
700 NaOH	370	72	290	10,21
800 NaOH	210	54	176	10,51
CA comercial	763	39	529	7,28

^a S_{BET} – Área superficial específica; ^b S_{Meso} – Área de mesoporos; ^c S_{Micro} – Área de microporos; ^d PCZ – Ponto de carga zero.

5,37 a 9,71, sendo que há um aumento progressivo deste valor com a temperatura de carbonização.

Segundo Suzuki³⁸ o caráter básico apresentado pelos carvões se deve principalmente à presença de moléculas de éter cíclico na superfície dos carvões, sendo que estes grupamentos são formados quando o processo é conduzido a altas temperaturas. Já os carvões ácidos apresentam complexos oxigenados presentes em sua superfície, sendo que esses óxidos provêm do material de origem ou da adsorção química do ar (oxidação) durante a carbonização.

As amostras de carvão ativadas com NaOH apresentam valores de PCZ superiores, indicando que o processo de ativação promove alterações nos grupamentos superficiais do material.

A Tabela 3 apresenta os valores de porcentagem de remoção de cor e turbidez bem como a variação dos valores de pH do efluente após o tratamento de adsorção em CA.

Tabela 3. Porcentagem de remoção de cor, turbidez e variação do pH para a vinhaça tratada com diferentes amostras de adsorventes

Amostra	Remoção de cor (%)	Remoção de turbidez (%)	pH
400	41,4 ± 1,6	50,8 ± 3,0	5,0 ± 0,3
500	48,6 ± 2,3	70,1 ± 2,2	5,1 ± 0,2
600	50,1 ± 1,1	78,1 ± 1,8	5,6 ± 0,4
700	50,3 ± 1,8	65,9 ± 2,7	5,7 ± 0,3
800	50,5 ± 2,1	83,0 ± 1,3	5,7 ± 0,2
400 NaOH	39,2 ± 1,4	46,4 ± 1,9	5,1 ± 0,2
500 NaOH	34,1 ± 2,6	32,0 ± 2,3	5,3 ± 0,5
600 NaOH	36,3 ± 1,9	46,8 ± 1,6	5,3 ± 0,3
700 NaOH	28,3 ± 2,2	50,9 ± 1,8	5,2 ± 0,4
800 NaOH	30,0 ± 1,9	56,3 ± 3,2	5,7 ± 0,2
CA comercial	28,9 ± 1,5	35,0 ± 1,5	5,1 ± 0,5

Média ± desvio padrão, três repetições.

Observou-se, em média, entre as amostras carbonizadas a diferentes temperaturas uma redução de cor de 48%. Em relação à turbidez, o carvão carbonizado a 800 °C se destaca por sua superior capacidade de remoção de 83%.

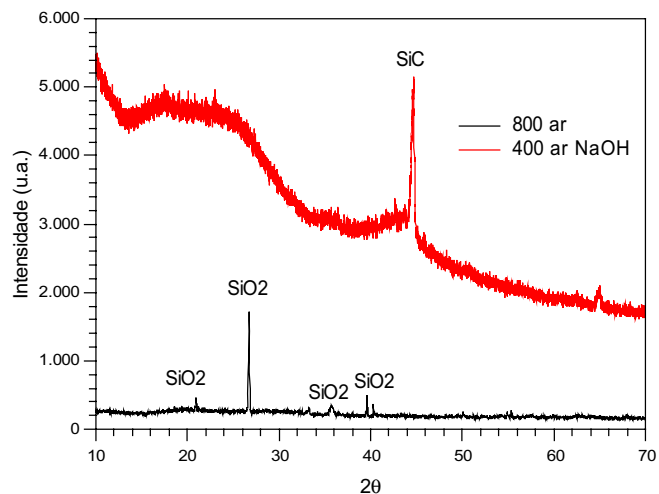
Nota-se também que as amostras de carvão ativado com NaOH e também a amostra de CA comercial apresentaram desempenho inferior se comparados aos resultados obtidos utilizando-se as amostras preparadas pela simples carbonização do bagaço de cana-de-açúcar. Tais materiais, como apresentado na Tabela 2, apresentam elevada área específica, com significativa microporosidade.

Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas por Pendyal *et al.*³⁹ Ao analisarem a capacidade de descoloração de soluções açucaradas utilizando amostras de CA granular, os autores concluíram que os CA com uma grande porcentagem de microporos mostravam-se menos eficientes na descoloração de soluções açucaradas. Segundo os autores, a presença de alta microporosidade dificultaria a adsorção de moléculas maiores, como as encontrados nestas soluções. Tais moléculas encontrariam dificuldade em entrar e se difundir por meio dos microporos, podendo até mesmo obstruir os microporos existentes, dificultando, desta forma, a possibilidade de adsorção por outras moléculas.

Em vista disto, percebe-se que as características superficiais dos adsorventes interferem mais fortemente no processo de adsorção da vinhaça do que o valor de área específica das amostras. Segundo Bansal *et al.*,⁴⁰ a dimensão dos poros do carvão determinam sim a sua capacidade de adsorção. Entretanto, é sua estrutura química quem influencia as interações existentes com adsorvatos polares ou apolares.

Segundo Cooney⁴¹ o fenômeno de adsorção depende das interações intermoleculares entre o soluto e o adsorvente. Existem três principais tipos de interação: a dispersão, interações eletrostáticas e ligações químicas. A polarizabilidade é uma das propriedades mais importantes do adsorvente, sendo capaz de determinar a intensidade destas interações (dispersão e eletrostática). Por exemplo, uma superfície sem cargas, tal como a do grafite, apresenta polarizabilidade nula. Geralmente o valor deste parâmetro aumenta com a massa molecular do elemento, uma vez que se tem mais elétrons disponíveis para a polarização.

Se considerarmos as características superficiais da amostra de carvão carbonizado a 800 °C percebe-se que a característica principal que a difere das demais é seu elevado conteúdo mineral (SiO_2). Isto é, a amostra contém menor quantidade de C, conforme apresentado na Figura 1, que mostra uma comparação entre os difratogramas de raios-X para a amostra carbonizada a 800 °C e para a amostra de carvão carbonizado a 400 °C e ativado com NaOH.

**Figura 1.** Difratogramas de raios-X para a amostra carbonizada a 800 °C (800 ar) e para a amostra de carvão carbonizado a 400 °C e ativado com NaOH (400 ar NaOH)

Segundo Cooney⁴¹ sabe-se que a polarizabilidade do C é igual a 1,76, enquanto que para o elemento Si este valor é superior, equivalente a 5,38. Desta forma, podemos concluir que a amostra carbonizada a 800 °C, rica em Si, apresenta maior polarizabilidade. Conseqüentemente, as interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e os compostos presentes na vinhaça são mais intensas. De fato, na prática observou-se a formação de um lodo sedimentado

ao redor das partículas de carvão, indicando que as partículas estavam eletrostaticamente carregadas ao adsorvente.

Além disso, a amostra de carvão carbonizado a 800 °C possui um caráter básico apresentando um PCZ equivalente a 10,04 (Tabela 2). Segundo Cooney,⁴¹ a superfície do carvão fica positivamente carregada quando a solução encontra-se com um valor de pH abaixo do PCZ do adsorvente, como é o caso do sistema aqui analisado (pH vinhaça = 4,7). Assim, como a matéria orgânica da vinhaça encontra-se em maioria sob a forma de ácidos orgânicos, a adsorção destas moléculas foi acentuada por possuírem carga oposta à da superfície do carvão.

Observa-se também que os valores de pH do efluente tratado encontram-se entre 5,0 e 5,7 (Tabela 3), ou seja, o tratamento promove um leve incremento no valor de pH do efluente em relação ao valor do pH do efluente *in natura* (4,7). Tal aumento pode estar relacionado à adsorção de compostos ácidos presentes no efluente.

Estas conclusões estão de acordo com os resultados obtidos por Caqueret *et al.*⁴² Neste trabalho foi avaliado o processo de adsorção de compostos fenólicos presentes na vinhaça de beterraba em diferentes amostras de CA comercial. Os autores concluíram que a eficiência do processo é influenciada principalmente pelo tamanho de partículas (pó ou granular), posteriormente pela acidez superficial, e finalmente pelo volume de microporos.

Tratamento da vinhaça por adsorção em bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

Ensaios de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento também foram realizados. No entanto, para as condições avaliadas (30 °C; pH = 4,7 e 48 h), observou-se uma intensa proliferação de fungos sobre a superfície da amostra, indicando que o sistema forneceu, além de um meio rico em componentes nutricionais, condições favoráveis para o desenvolvimento de tais microrganismos (mesófilos, acidófilos, aeróbios ou facultativos).⁴³ Portanto, o bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento não apresentou eficácia para o tratamento da vinhaça.

Processo de adsorção em múltiplos estágios

Embora tenhamos alcançado elevada porcentagem de remoção da turbidez (83% para vinhaça tratada com bagaço carbonizado a 800 °C), pode-se concluir que a aplicação do processo de adsorção como tratamento primário não se mostrou eficiente do ponto de vista da remoção da cor da vinhaça, um dos principais objetivos dos processos de tratamento deste efluente. Desta forma, foi elaborado um processo de adsorção em múltiplos estágios visando à obtenção de um efluente com menor coloração.

O processo de adsorção em múltiplos estágios consiste em sistemas nos quais o efluente é misturado ao adsorvente em um primeiro estágio e, uma vez atingido o equilíbrio, o efluente é separado do sólido e conduzido a estágios subsequentes nos quais se adiciona uma nova quantidade de adsorvente.

Segundo Cooney,⁴¹ o método de fracionar o processo em diversos estágios garante que a quantidade de adsorvente necessária para se atingir um determinado valor de concentração final, seja menor do que quando todo o adsorvente é adicionado em uma única etapa.

Os estágios de adsorção utilizados neste trabalho estão esquematizados na Figura 2.

Foram elaborados dois sistemas distintos. No *processo I*, o efluente pré-clarificado pelo carvão carbonizado a 800 °C (25 g L⁻¹) foi submetido a um segundo estágio de adsorção utilizando-se uma mesma quantidade da amostra de bagaço carbonizado a 600 °C. Esta amostra foi escolhida por apresentar capacidade de descoloração em torno de 50%, capacidade superior à apresentada pelas amostras de CA.

No *processo II* o efluente pré-clarificado pelo carvão carbonizado a 800 °C (25 g L⁻¹) foi submetido a um segundo estágio de adsorção seguinte utilizando-se uma mesma quantidade da amostra CA 400 ar NaOH. Esta amostra foi utilizada por apresentar elevada área específica (Tabela 2) além de capacidade de remoção de cor de 39% (Tabela 3), superior às demais.

A Tabela 4 apresenta os valores de remoção de cor, turbidez e pH

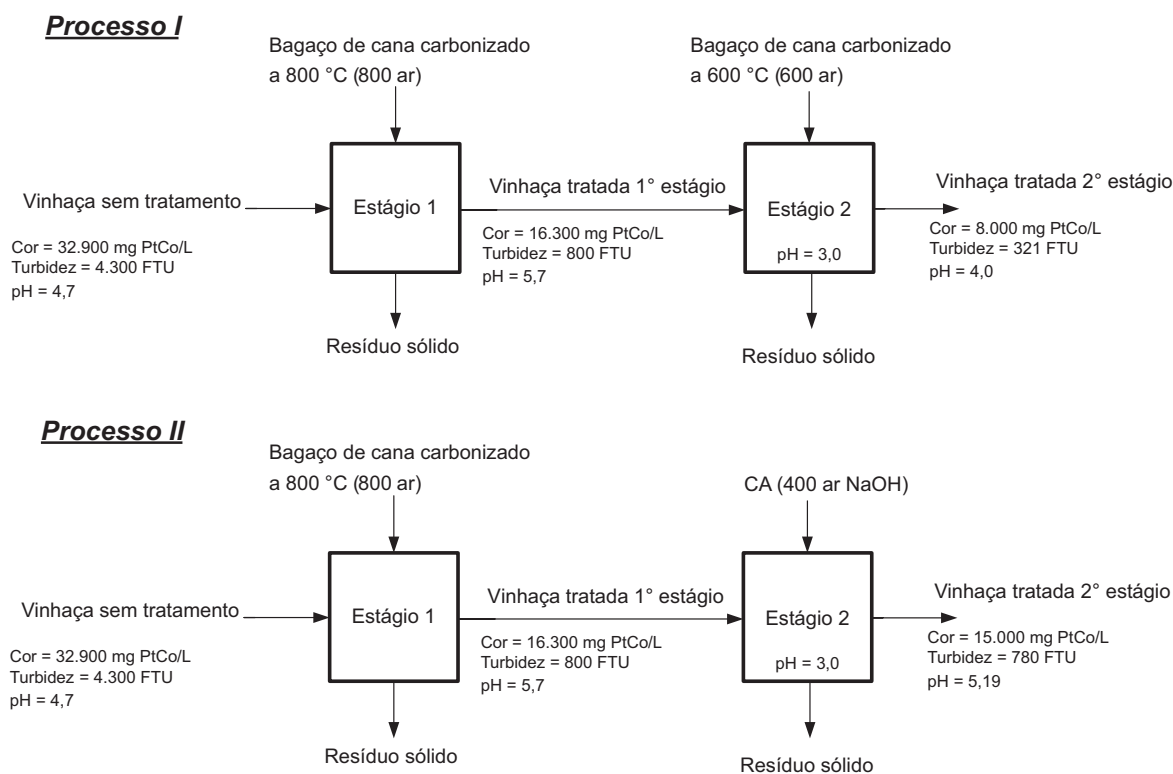


Figura 2. Processos de adsorção da vinhaça em múltiplos estágios

Tabela 4. Porcentagem de remoção de cor, turbidez e variação dos valores de pH para os processos de adsorção em múltiplos estágios

Amostra de adsorvente	Remoção de cor (%)	Remoção de turbidez (%)	pH
800 ar (1° estágio, pH=4,7)	50,2 ± 1,4	81,4 ± 2,1	5,74 ± 0,2
800 ar/600 ar (2° estágio, pH =7,0)	51,4 ± 2,8	88,4 ± 3,2	6,04 ± 0,5
800 ar/600 ar (2° estágio, pH =3,0)	75,7 ± 3,2	92,5 ± 2,9	4,04 ± 0,3
800 ar/400 ar NaOH (2° estágio, pH =7,0)	54,1 ± 1,6	81,9 ± 1,8	7,64 ± 0,1
800 ar/400 ar NaOH (2° estágio, pH =3,0)	54,4 ± 1,9	86,0 ± 2,7	5,14 ± 0,2

Média ± desvio padrão, duas repetições.

para o processo de adsorção em dois estágios. Percebe-se que após a primeira etapa há a remoção de aproximadamente 82% da turbidez e 50% de remoção de cor, além da elevação do valor de pH para 5,7.

Esta elevação do pH do efluente após o primeiro estágio pode interferir negativamente no processo de adsorção seguinte. Segundo Caqueret *et al.*,⁴² a adsorção de compostos orgânicos e principalmente de compostos polifenólicos são fortemente dependentes dos valores de pH da solução. Quanto mais ácida for a faixa de pH, mais eficiente será a adsorção.

Neste sentido, avaliou-se o efeito da variação do pH da solução sobre a capacidade de descoloração do segundo estágio de adsorção. Foram avaliados um valor de pH neutro (pH = 7) e um valor na faixa ácida (pH = 3). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

É possível notar que para a amostra carbonizada a 600 °C, a variação do pH afeta o resultado de remoção da cor e da turbidez do efluente. O pH ácido favorece a adsorção, neste caso, as porcentagens de remoção de cor e turbidez foram superiores, alcançando os valores de 75,7 e 92,5%, respectivamente.

De acordo com Qi *et al.*,⁴⁴ a redução na capacidade de adsorção em um intervalo básico de pH (7-10) pode estar relacionada à desprotonação tanto dos grupos funcionais ácidos da superfície do CA como das moléculas carboxiladas presentes na solução, tais como os compostos fenólicos. Em valores de pH mais elevados, as interações eletrostáticas são máximas e envolvem as forças de repulsão entre as moléculas dissociadas e os grupos funcionais da superfície do CA. Estas forças de repulsão podem impedir as interações específicas das moléculas com a superfície do CA, especialmente as ligações de hidrogênio.

No entanto, para a amostra 400 ar NaOH verifica-se que o valor de pH não afeta a capacidade de adsorção do sistema. Para este caso, observou-se apenas uma remoção adicional de 4% de cor e turbidez. Este fato está relacionado ao valor de PCZ das amostras utilizadas. A amostra 400 ar NaOH apresenta um valor de PCZ igual a 8,41 (Tabela 2). Como este valor ainda encontra-se acima do pH do efluente (5,7), a superfície do CA ainda encontra-se carregada positivamente e variações no valor de pH da solução não afetam a capacidade de adsorção. Já a amostra de bagaço carbonizada a 600 °C (600 ar) apresenta um PCZ correspondente a 6,4 (Tabela 2), valor que se encontra bem próximo ao pH do efluente tratado. Neste caso, a acidificação da solução auxilia as forças atrativas de adsorção.

Em relação à capacidade de remoção de DQO, os resultados mostraram que após o primeiro estágio houve uma remoção de 43% de DQO. Após o segundo estágio, para o processo I, o percentual de remoção de DQO alcançou o valor de 69%. A capacidade de remoção de DQO observada é superior se comparada ao resultado obtido por Beltran *et al.*,⁴⁵ que relataram remoção de DQO de 33,7% depois de 5 h tratamento com ozônio, evidenciando a eficiência do tratamento de adsorção em dois estágios para a diminuição do poder poluente da vinhaça. A adição de um terceiro estágio de adsorção também foi analisada, no entanto, não se observou alteração significativa na redução dos parâmetros analisados.

Caqueret *et al.*⁴⁶ avaliaram a capacidade de adsorção de compostos polifenólicos contidos na vinhaça de beterraba em carvão ativado comercial, por meio de um sistema de adsorção em contracorrente. Os autores concluíram que após quatro estágios de adsorções a 25 °C, utilizando uma proporção em peso de 47 solução/CA é possível alcançar uma redução da concentração de compostos polifenólicos de 5.33 para 0,007 eq g L⁻¹.

Bernal *et al.*⁴⁷ avaliaram um processo de remoção de cor da vinhaça de beterraba por adsorção/ultrafiltração em carvão ativado. Os autores obtiveram uma remoção de cor de 97% por meio da ultrafiltração em membrana cerâmica da suspensão de vinhaça mais CA, em uma concentração de 5g de CA (Norit) por litro de vinhaça, pH 3 e três horas de filtração. Neste caso, após três horas de filtração o fluxo da membrana foi reduzido a aproximadamente 20 kg m⁻² h⁻¹, sendo que a capacidade de descoloração da vinhaça foi atribuída unicamente ao processo de adsorção no CA.

Aproveitamento energético do resíduo da adsorção

O presente trabalho propõe que após o processo de tratamento da vinhaça por adsorção, o resíduo sólido gerado possa ser incinerado nas caldeiras da própria usina. Com isto, o potencial energético destes resíduos seriam aproveitados. Além disso, seriam evitados problemas com a disposição inadequada destes materiais.

Os calores de combustão obtidos para amostras de bagaço de cana sem tratamento e para os resíduos do primeiro e segundo estágios de adsorção são apresentados na Tabela 5. É possível observar que estes materiais ainda possuem elevado potencial energético.

O bagaço de cana sem tratamento (em base seca) apresentou um poder calorífico de 3999 cal g⁻¹. Segundo Zandersons *et al.*⁴⁸ o bagaço de cana só apresenta valor energético se a biomassa estiver seca. O bagaço deixa o processo de moagem com um teor de umidade em torno de 50%. Nesta condição, o calor de combustão do bagaço úmido é de apenas 1290 cal g⁻¹. Observa-se também que o bagaço apresenta baixa densidade, fator que dificulta o seu transporte. Desta forma, a transformação do bagaço de cana em um resíduo com maior densidade, tal como o carvão, resultaria em aumento da rentabilidade e também do rendimento energético das usinas.

O poder calorífico encontrado para o resíduo do primeiro estágio de adsorção foi de 2350 cal g⁻¹. Embora este valor seja significativo do ponto do aproveitamento energético contido no resíduo, observou-se a formação de partículas de caramelo no interior da bomba calorimétrica, fato que se deve à alta concentração de açúcares presente no resíduo, proveniente da vinhaça. Desta forma, não seria aconselhável utilizar este material para a queima direta nas fornalhas das caldeiras, uma vez que provavelmente seriam observados problemas com incrustação destes açúcares.

Entretanto, poderiam ser investigadas outras formas de disposição destes resíduos, tais como sua utilização como materiais pozolânicos em peças de concreto, ou até mesmo como agentes fertilizantes para a lavoura. A principal vantagem da aplicação destes resíduos sólidos

da adsorção em substituição a fertirrigação com a vinhaça seria a facilidade de transporte. Consequentemente sua aplicação no solo seria efetuada em menor dosagem, visto que podem ser estocados e transportados para regiões mais afastadas das plantações. No entanto, uma investigação a respeito do seu potencial nutriente deveria ser realizada.

Para os resíduos do segundo estágio de adsorção verificou-se que toda a amostra foi consumida pela reação de combustão, não havendo evidências de que a utilização de tais materiais pudessem acarretar problemas na fôrnia das caldeiras. O poder calorífico apresentado pelo resíduo do segundo estágio (*Processo I*) apresentou um valor de 3506 cal g⁻¹, um pouco inferior ao encontrado para o bagaço de cana sem tratamento, mas ainda com grande potencial energético.

Para a resíduo do segundo estágio (*Processo II*) o valor obtido foi de 4606 cal g⁻¹. Sua superioridade em relação às demais amostras analisadas se deve ao alto teor de carbono apresentado pela amostra 400 ar NaOH. Além disso, este resultado é bastante comparável ao conteúdo energético da madeira de cedro (4586 cal g⁻¹).⁴⁸

Tabela 5. Calor de combustão para o bagaço de cana sem tratamento e para os resíduos obtidos após o processo de adsorção em dois estágios

Amostra	Calor de combustão (cal g ⁻¹)*
Bagaço de cana sem tratamento	3999
Resíduo do 1º estágio	2350
Resíduo do 2º estágio (<i>Processo I</i>)	3506
Resíduo do 2º estágio (<i>Processo II</i>)	4606

*Valores obtidos em base seca de bagaço de cana.

CONCLUSÃO

Por meio da aplicação dos adsorventes sintetizados foi possível desenvolver um processo de tratamento da vinhaça com possibilidade de viabilidade econômica. Utilizando um processo de adsorção em dois estágios foi possível obter remoções de cor, turbidez e DQO de aproximadamente 76, 85 e 69%, respectivamente. Neste caso, fazendo uso simplesmente do bagaço de cana carbonizado a 800 °C (1º estágio) e 600 °C (2º estágio), em dosagens de 25 g de carvão por litro de vinhaça. Além disso, após a etapa de adsorção da vinhaça, o resíduo sólido gerado no segundo estágio de adsorção pode ser queimado nas caldeiras da própria usina, demonstrando que o resíduo ainda apresenta um potencial energético que pode ser aproveitado pela indústria.

O bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento bem como as amostras de carvão ativado com significativa microporosidade não se mostraram eficientes para o tratamento primário de clarificação da vinhaça.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php>, acessada em: 17/10/2014.
2. <http://www.fiesp.com.br/publicacoes/meio-ambiente.aspx>, acessada em 2015.
3. Christoforetti, C. A.; Escher, J. P.; Correia, J. E.; Marinho, J. F. U.; Fontanetti, C. S.; *Waste Manage.* **2013**, *33*, 2752.
4. Navarro, A. R.; Sepúlveda, M. del C.; Rubio, M. C.; *Waste Manage.* **2000**, *20*, 581.
5. Freire, W. J.; Cortez, L. A. B.; *Vinhaça de cana-de-açúcar*, Genesis, 2000.
6. Laime, E. M. O.; Fernandes, P. D.; Oliveira, D. C. S.; Freire, E. A.; *Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas* **2011**, *5*, 16.
7. Ludovice, M. T.; *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo, Campinas, Brasil, 1996.
8. Kalavathi, D. F.; Uma, L.; Subramanian, G.; *Enzyme Microb. Technol.* **2001**, *29*, 246.
9. Sirianuntapiboon, S.; Phothilangka, P.; Ohmomo, S.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 31.
10. Szymanski, M. S. E.; Balbinot, R.; Schirmer, W. N.; *Semina: Ciências Agrárias* **2010**, *31*, 901.
11. Cabello, P. E.; Scognamiglio, F. P.; Terán, F. J. C.; *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal* **2009**, *6*, 321.
12. Figaro, S.; Louisy-Louis, S.; Lambert, J.; Ehrhardt, J. J.; Ouensanga, A.; Gaspard, S.; *Water Res.* **2006**, *40*, 3456.
13. Girardi, F.; Souza, R. P. de; Santiago, R. M.; Fernandes-Machado, N. R. C.; Gimenes, M. L.; *6º Congresso Nacional de Meio Ambiente*, Poços de Caldas, Brasil, 2009.
14. Souza, R. P.; Girardi, F.; Santana, V. S.; Fernandes-Machado, N. R. C.; Gimenes, M. L.; *Technology* **2013**, *35*, 89.
15. de Freitas, A. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2009.
16. Santana, V. S.; Fernandes-Machado, N. R. C.; *Catal. Today* **2008**, *133*, 606.
17. Satyawali, Y.; Balakrishnan, M.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *98*, 2629.
18. Caqueret, V.; Bostyn, S.; Cagnon, B.; Fauduet, H.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5814.
19. Daragon, G.; Trouvé, G.; Schönnenbeck, C.; Leyssens, G.; *BioResources* **2014**, *9*, 7764.
20. Chandra, R.; Pandey, P. K.; *Indian J. Environ. Prot.* **2000**, *21*, 134.
21. Mane, J. D.; Modi, S.; Nagawade, S.; Phadnis, S. P.; Bhandari, V. M.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1752.
22. Ramteke, D. S.; Wate, S. R.; Moghe, C. A.; *Indian J. Environ. Prot.* **1989**, *31*, 17.
23. Kalderis, D.; Bethanis, S.; Paraskeva, P.; Diamadopoulos, E.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6809.
24. Demirbas, E.; Dizge, N.; Sulak, M. T.; Kobya, M.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *148*, 480.
25. Ahmedna, M.; Marshall, W. E.; Rao, R. M.; *Bioresour. Technol.* **2000**, *71*, 103.
26. Schettino Jr, M. A.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2004.
27. Regalbutto, J. R.; Robles, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.
28. APHA - American Public Health Association; *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater*. 19th ed., AWWA, WPCF, Washington, D.C., 1995.
29. http://www.hach.com/hc/view.file.invoker/PR_WAH_ORGANIC_CARBON_TOTAL_METHOD_1018, acessada em abril de 2014.
30. <ftp://ftp.deq.uem.br/eq>, acessada em setembro de 2012.
31. Santana, W. M. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2009.
32. Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústrias de processos químicos*, 5ª ed., Ed. Guanabara Koogan S.A.: Rio de Janeiro, 1997.
33. Espanã-Gamboa, E.; Mijangos-Cortes, J.; Barahona-Perez, L.; Dominguez-Maldonado, J.; Hernández-Zarate, G.; Alzate-Gaviria, L.; *Waste Manage. Res.* **2011**, *29*, 1235.
34. http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Adubacao_organica_producao_mais_limpaID-37HFh1RpEg.pdf acessada em fevereiro de 2009.
35. Thurman, E.M. Em *Organic geochemistry of natural waters*; Nijhoff, M., ed.; W. Junk Publ.: Dordrecht, 1985, v. 497.
36. Orlando Filho, J.; *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*, IAC-Planalsucar: Piracicaba, 1983.

37. Kalderis, D.; Bethanis, S.; Paraskeva, P.; Diamadopoulos, E.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6809.
38. Suzuki, M.; *Adsorption Engineering (Chemical engineering monographs)*, Japan: Kodansha, 1990.
39. Pendyal, B.; Johns, M. M.; Marshall, W. E.; Ahmedna, M.; Rao, R. M.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *69*, 45.
40. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F.; *Active Carbon*, Marcel Dekker: New York, 1988.
41. Cooney, D. O.; *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers: New York, 1998.
42. Caqueret, V.; Bostyn, S.; Cagnon, B.; Fauduet, H.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5814.
43. Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima, U.A., Aquarone, E.; Em *Biotechnology Industrial, vol. 1 – Fundamentos*, Blücher Ltda: São Paulo, 2001, Cap.1 e 2.
44. Qi, L. F.; Xu, Z. R.; Jiang, X.; Hu, C. H.; Zou, X. F.; *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 2693.
45. Beltran, F. J.; Encinar, J. M.; Garcia-Araya, J. F.; *Water Res.* **1993**, *27*, 1023.
46. Caqueret, V.; Cagnon, B.; Bostyn, S.; Fauduet, H.; *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90*, 403.
47. Bernal, M.; Ruiz, M. O.; Geanta, R. M.; Benito, J. M.; Escudero, I.; *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 313.
48. Zandersons, J.; Gravitis, J.; Kokorevics, A.; Zhurinsha, A.; Bikovens, O.; Tardenakaa, A.; Spince, B.; *Biomass Bioenergy* **1999**, *17*, 209.