

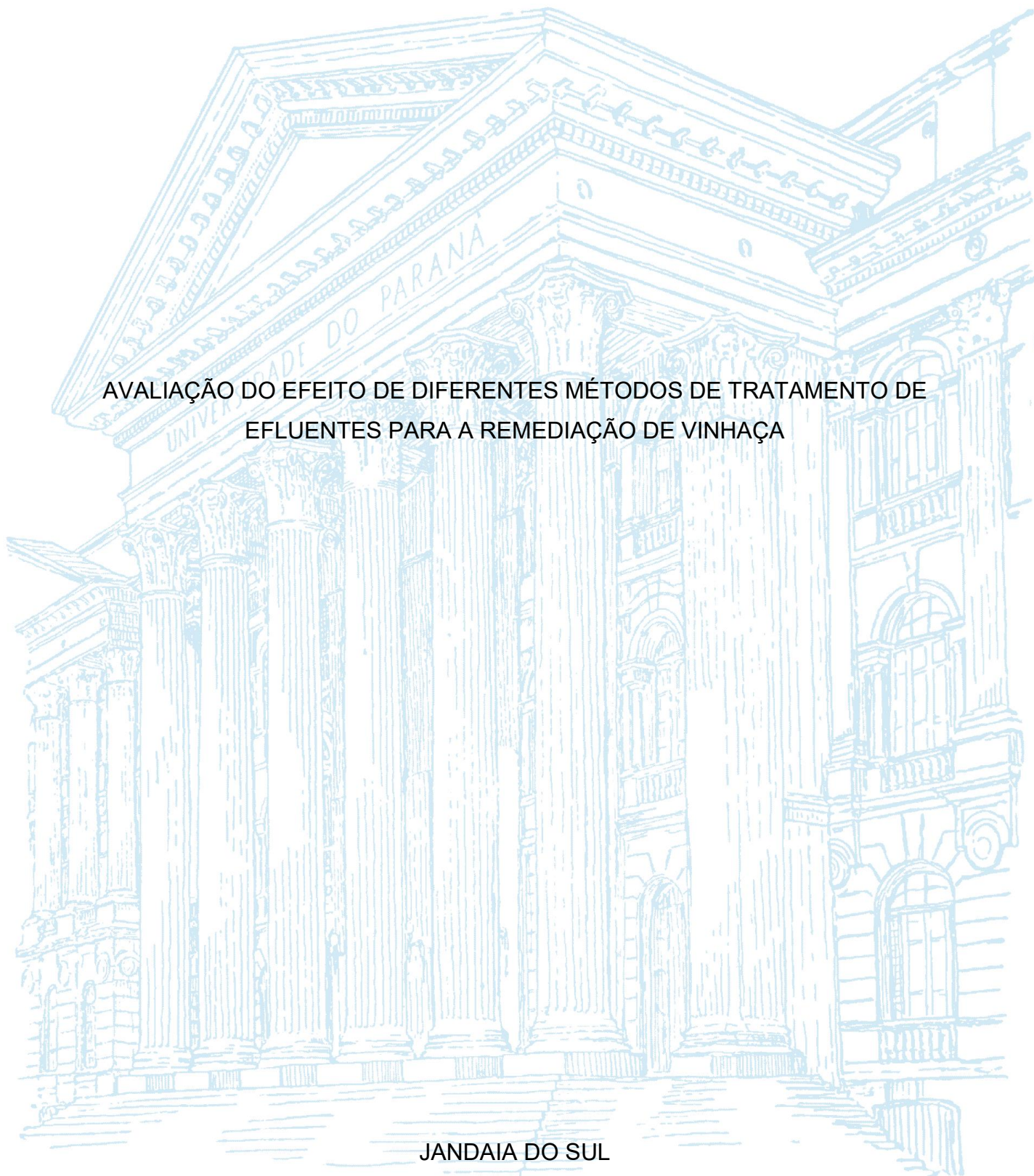
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO VICTOR FURLAN SANTOS

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES PARA A REMEDIAÇÃO DE VINHAÇA

JANDAIA DO SUL

2018



JOÃO VICTOR FURLAN SANTOS

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES MÉTODOS DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES PARA A REMEDIAÇÃO DE VINHAÇA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção, curso de Engenharia de Produção, Campus Avançado de Jandaia do Sul, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leda M. Saragiotto Colpini

JANDAIA DO SUL

2018



ATESTADO

Eu, Prof(a) Leda Maria Saragiotto Colpini, atesto que a(o) discente João Victor Furlan Santos GRR 20148417 fez as devidas correções solicitadas pela banca de defesa de Trabalho de Conclusão de Curso.

Jandaia do Sul, janeiro de 2019.

Orientador(a)

Prof. Dra. Leda Maria Saragiotto Colpini
Química Inorgânica/Química de Materiais
SIAD: 200784
Campus Avançado de Jandaia do Sul

Discente

Avaliação do efeito de diferentes métodos de tratamento de efluentes para a remediação de vinhaça

Resumo

A vinhaça é um subproduto obtido durante a produção de etanol em usinas sucroalcooleiras, para cada 1L de etanol produzido aproximadamente 11L de vinhaça são gerados, por ser obtida em elevadas quantidades, esse resíduo é utilizado como fertilizante nas lavouras de cana-de-açúcar, apesar de ser rico em nutrientes, a vinhaça é aproximadamente cem vezes mais poluente que o esgoto doméstico, tornando-a um problema ambiental. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar os parâmetros físico-químicos da vinhaça, propor uma sequência de tratamentos para o efluente e ainda avaliar a possibilidade de aproveitamento energético do lodo gerado na etapa de coagulação/floculação. Os parâmetros de pH, condutividade, turbidez e redução do espectro de absorção UV/Vis foram determinados para cada etapa do tratamento, além disso foram realizadas as análises de poder calorífico superior do lodo gerado e as caracterizações das cinzas (tratamento de adsorção) e do catalisador (fotocatálise heterogênea). Ao fim do tratamento, a turbidez inicial da vinhaça foi reduzida em 100% e os valores de pH e a condutividade foram estabilizados. O lodo apresentou um poder calorífico superior de aproximadamente 3.000 kcal/kg e as cinzas e o catalisador apresentaram características propícias para serem utilizados nas etapas do tratamento da vinhaça.

Palavras-chave: coagulação/floculação; adsorção; fotocatalise heterogênea.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente dentre os países produtores de cana-de-açúcar, o Brasil se destaca como o maior produtor mundial, segundo dados do IBGE no ano de 2017 foram produzidos aproximadamente 758 milhões de toneladas em todo território brasileiro (IBGE, 2018). Esse crescimento contínuo da produção está diretamente ligado ao crescimento das áreas de plantio e sistemas de produção cada vez mais eficientes além da identificação de regiões com grande potencial produtor garantindo um mercado sólido.

A produção nacional de cana-de-açúcar é direcionada para atender as necessidades ligadas a produção de etanol e açúcar do mercado interno e externo (BARBALHO e CAMPOS, 2010; SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016). Como resultado da produção de etanol são gerados uma enorme quantidade de dois resíduos agroindustriais, a torta de filtro e a vinhaça (GUERREIRO et al., 2016). A vinhaça é um resíduo líquido obtido na base das colunas de destilação, em média a uma temperatura entre 85 a 90 °C (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007), sendo um efluente com uma elevada carga orgânica e alta toxicidade, para cada um litro de etanol produzido é gerado em torno de 11 a 13 litros de vinhaça (WILKINS et al., 2006; BONASSA et al., 2015). Esse subproduto é caracterizado por ser um líquido

denso, com forte odor, de coloração marrom escura, formada por compostos fenólicos e de natureza ácida (pH de 4,3), além de possuir alto teor de potássio e alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), portanto, possui uma elevada carga de matéria orgânica tornando-se um material altamente poluente (FERREIRA et al., 2011; LAIME et al., 2011).

O descarte desse subproduto pode causar danos ambientais seríssimos, como lixiviação de metais presentes no solo para os lençóis freáticos, redução do pH do solo, acidificação do meio além de possuir alto potencial na emissão de CH₄ (FREIRE e CORTEZ, 2000; SILVA et al., 2007; GIACHINI e FERRAZ, 2009; CHRISTOFOLETTI et al., 2013). No entanto, ainda nos dias de hoje a destinação mais usual desse efluente pelas usinas sucroalcooleiras é a fertirrigação, pois possui investimento quase zero e diminui o custo de manutenção dos canaviais, onde a vinhaça é lançada in natura no solo por ser fonte de nutrientes, como potássio e nitrogênio (FERREIRA et al., 2011). Esse descarte deve ser proibido e medidas para a destinação correta da vinhaça devem ser adotadas, uma vez que a vinhaça pode ser até cem vezes mais poluente que o resíduo fluvial doméstico (FREIRE e CORTEZ, 2000). Uma dessas medidas pode ser a criação de legislações específicas para o tratamento da vinhaça e a determinação dos parâmetros para descarte no meio ambiente.

Os tratamentos como incineração e biodigestão anaeróbica têm sido estudados, porém o primeiro apresenta elevado custo operacional e resulta em uma poluição atmosférica muito grande, enquanto a biodigestão, embora interessante pela concomitante geração de energia (biogás), ainda assim não é capaz de degradar os compostos fenólicos presentes na vinhaça (SOUZA, 2010). Tais fatos evidenciam a urgência de desenvolvimento de novas tecnologias de utilização da vinhaça com maior segurança ambiental (POVEDA e COELHO, 2015).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar os parâmetros físico-químicos da vinhaça, propor uma sequência de tratamentos para o efluente usando métodos de remediação ambiental clássicos (coagulação/floculação) e métodos alternativos como adsorção e fotocatalise heterogênea e após o processo de coagulação/floculação, avaliou-se ainda a possibilidade de aproveitamento energético do lodo gerado.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. COLETA DA VINHAÇA

A amostra do resíduo em estudo foi coletada de uma usina Sucroalcooleira da Região do Vale do Ivaí, no estado do Paraná, Brasil. A vinhaça foi retirada direto do destilador e imediatamente conservada sob refrigeração a 4 °C até o seu uso.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

As caracterizações das amostras in natura da vinhaça e após os tratamentos foram determinadas por parâmetros de pH, condutividade e turbidez por um medidor de pH modelo LUCA-210 da Luca-tec, condutímetro modelo LUCA-150 da Luca-tec, turbidímetro modelo DLI-2500 da Del Lab, respectivamente. Já a redução do espectro de absorção no UV-Vis foi realizada em um espectrofotômetro UV/VIS, modelo EEQ9011I.UV-B da Drawell, onde as amostras foram diluídas 1:100 antes da realização da análise.

2.3. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em *bench-scale* com auxílio de 3 *jar tests* e capacidade de 1000 mL cada, foram utilizados dois coagulantes, o cloreto férrico (FeCl₃) e o poliacrilamida aniônica, ambos na concentração de 0,5 g.L⁻¹, os coagulantes foram adicionados à vinhaça na proporção de 1:4. Os ensaios foram realizados de acordo com a TABELA 1.

Tabela 1. Planejamento dos ensaios de coagulação/floculação.

Ensaio	Cloreto férrico	Poliacrilamida aniônica
1	Ausente	X
2	X	Ausente
3	X	X

As amostras foram inicialmente agitadas a 100 rpm por 1 minuto, a fim de se obter a perfeita dispersão dos coagulantes na amostra, em seguida foi realizado uma

agitação a 50 rpm por 30 minutos para promover a formação dos flocos, pôr fim as amostras foram deixadas em repouso por 2 horas para a decantação dos flocos e os sobrenadantes foram obtidos por filtração, de acordo com Souza e colaboradores (2013). Ao final os parâmetros de pH, condutividade e turbidez foram medidos. Já os sobrenadantes foram destinados a etapa seguinte de adsorção.

2.3.1. Poder calorífico superior do lodo

Foram recolhidas quatro amostras do lodo formado durante a filtração na etapa de coagulação/floculação, duas amostras do ensaio 2 e duas amostras do ensaio 3, dentre as amostras recolhidas de cada ensaio uma amostra foi seca previamente a 90 °C por 24 h e outra mantida *in natura*, totalizando duas amostras secas e duas *in natura*, ambas foram submetidas a análise de poder calorífico superior (PCS) a fim de avaliar a sua capacidade como combustível para caldeira. Para a determinação do PCS foi utilizada uma bomba calorimétrica, modelo C5000 da IKA.

2.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com auxílio de uma incubadora *shaker*, modelo TE-4200 da Tecnal. Foram utilizados cinzas provenientes da combustão de lodo com cavaco em abatedouro de aves como adsorvente, foram adicionados 50 mg do adsorvente e 50 mL do sobrenadante do processo de coagulação. Em seguida, foram agitados durante um período de 12 horas, a temperatura de 30 °C e os sobrenadantes foram obtidos por filtração, ao final os parâmetros de pH, condutividade, turbidez e redução do espectro de absorção foram medidos. Já os sobrenadantes foram encaminhados para a aplicação da técnica de fotocatalise heterogênea.

2.4.1. Caracterização das cinzas

As cinzas foram caracterizadas pelas técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS), Área Superficial Específica (S_o), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p) pelo método B.E.T e Ponto de carga zero (PCZ).

2.4.1.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS)*

Nesta análise foi utilizado um MEV modelo VEGA3 da TESCAN. A amostra foi espalhada no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, posteriormente seca e metalizada com uma fina camada de ouro na superfície ("sputtering"). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE com detector de elétrons secundários, modelo EDS Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS.

2.4.1.2. *Área Superficial Específica (S_o), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)*

As medidas de adsorção de N_2 : área superficial específica (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) das cinzas foram determinadas no equipamento, modelo NOVA 2000e da Quantachrome Instruments. O valor de S_o foram determinados pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), submetendo a amostra à ativação prévia a 150 °C a vácuo, por 3 h.

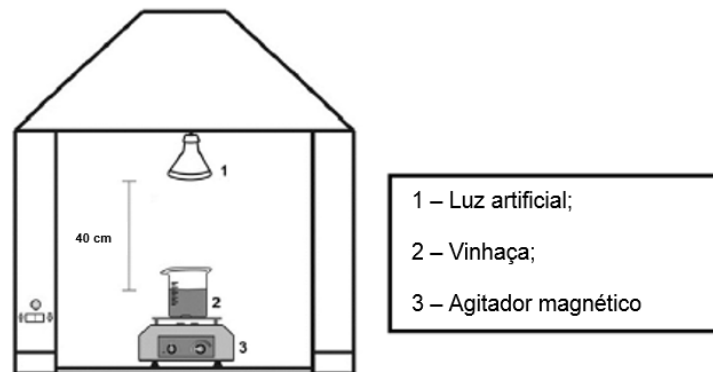
2.4.1.3. *Ponto de carga zero (PCZ)*

A determinação do ponto de carga zero, foi realizada por meio do método denominado como "experimento dos 11 pontos". O procedimento consiste na mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final em função do pH inicial, o PCZ corresponderá à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (GUILARDUCI et al., 2006).

2.5. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os sobrenadantes provenientes da etapa de adsorção foram submetidos a experimentos de fotólise e fotocátalise, os ensaios foram realizados de acordo com o esquema apresentado na FIGURA 1.

Figura 1. Diagrama esquemático do reator fotocatalítico.



Fonte: Colpini e colaboradores (2014).

O sistema experimental consistiu de um reator do tipo tanque (sistema batelada), constituído de um vaso cilíndrico (Béquer) com capacidade de 1000 mL, um agitador magnético para garantir a homogeneização das amostras durante o período de realização do experimento (24 h) e uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Oroulux®, com potência de 250 W, sem o bulbo protetor.

Para o ensaio de fotólise foi colocado no reator, 1000 mL dos sobrenadantes provenientes da adsorção e deixado sob irradiação da luz artificial. Já para o ensaio de fotocatalise foram adicionados 1 g de catalisador TiO_2 da marca Synth, calcinado a 200 °C em 1000 mL do sobrenadante. Para ambos os ensaios, após tempos de reação, as amostras foram filtradas a vácuo sobre membranas de éster de celulose de 47 mm de diâmetro e 0,22 μm de porosidade e em seguida foram medidos os parâmetros de pH, condutividade, turbidez e redução do espectro de absorção.

2.5.1. Caracterização da TiO_2

A TiO_2 foi caracterizada pelas técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS), Área Superficial Específica (S_o), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p) pelo método B.E.T e Difração de raios X (DRX).

2.5.1.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva de raios X (MEV/EDS)*

A metodologia utilizada para essa análise encontra-se descrita no item 2.4.1.1.

2.5.1.2. Área Superficial Específica (S_o), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)

A metodologia utilizada para essa análise encontra-se descrita no item 2.4.1.2.

2.5.1.3. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma do material foi obtido utilizando um Difratorômetro modelo XRD-7000 X-ray da Shimadzu. Como fonte de radiação, utilizou-se da linha de emissão do cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA VINHAÇA

Os resultados das caracterizações da vinhaça *in natura* estão apresentados na TABELA 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos da vinhaça *in natura*.

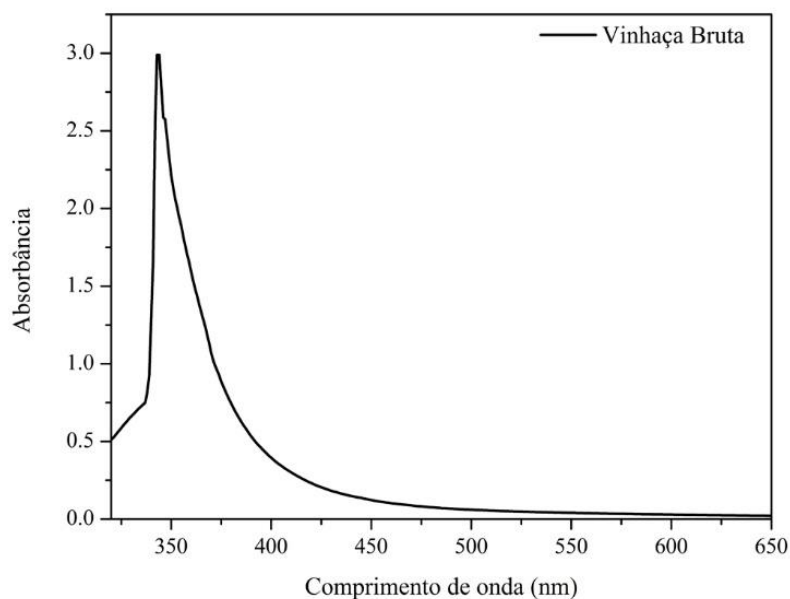
Parâmetro	Vinhaça <i>in natura</i>
pH	4,1
Turbidez (NTU)	850
Condutividade (mS/cm)	4,85

O baixo valor do pH da vinhaça pode ser explicado devido ao uso de ácido sulfúrico da etapa de hidrólise ácida do mosto obtido da cana-de-açúcar, essa etapa tem a função de auxiliar na obtenção dos açúcares fermentativos (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015; SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016), a acidez da vinhaça também pode ser advinda da presença de ácidos orgânicos, como ácido oxálico, láctico, acético e málico (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011).

A alta concentração de matéria orgânica e presença de sólidos suspensos na vinhaça (FERREIRA et al., 2011; GUERREIRO et al., 2016) acaba acarretando em um valor elevado de turbidez, uma vez que ela está diretamente relacionada com a presença de material em suspensão na amostra. Enquanto que o baixo valor da condutividade pode ser explicado pela falta de íons livres na solução.

Observa-se na FIGURA 2, o espectro de varredura UV/Vis da vinhaça *in natura*.

Figura 2. Varredura do espectro UV/Vis para vinhaça *in natura*.

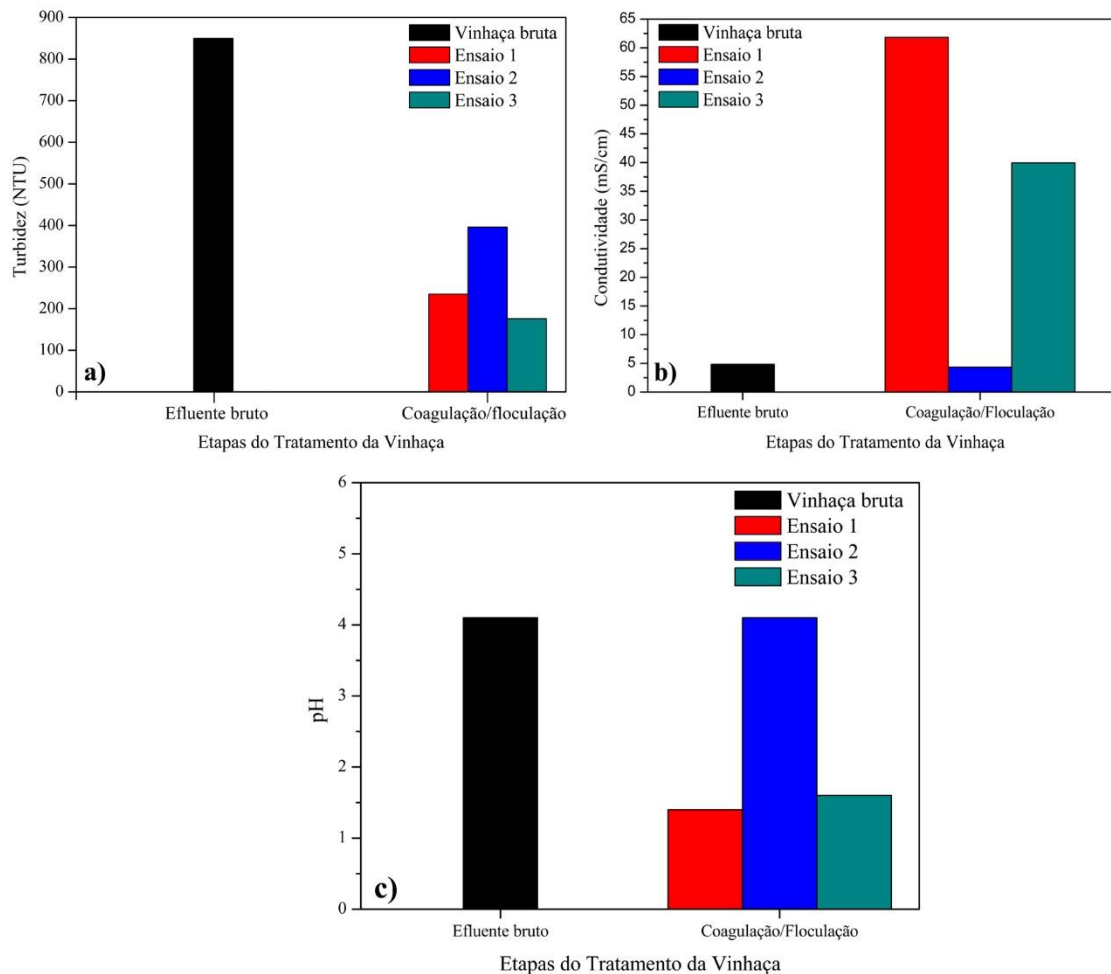


A absorção máxima da vinhaça acontece no comprimento de onda de 343 nm, a vinhaça apresenta uma intensa coloração marrom escura, devido a presença de melanoidinas (SOUZA et al., 2013; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Além de outros compostos fenólicos como o ácido tânico e o ácido húmico (FERRAZ JUNIOR; ETCHEBEHERE; ZAIAT, 2015), estes compostos são provenientes de caramelos de açúcar superaquecidos, compostos furfurais oriundos da hidrólise ácida e através de reações de Maillard, que ocorrem entre os açúcares e as proteínas presentes na vinhaça (SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016).

3.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Os resultados dos parâmetros de turbidez, condutividade e pH da etapa de coagulação/floculação para os três ensaios estão apresentados na FIGURA 3.

Figura 3. Parâmetros físico-químicos da etapa de coagulação/floculação no tratamento da vinhaça: a) Turbidez, b) Condutividade e c) pH.



Na FIGURA 3 a), foi possível observar que a etapa de coagulação/floculação foi responsável pela redução de aproximadamente 50% do valor total da turbidez, isso pode ser explicado pelo fato dos coagulantes agirem como uma espécie quelante que captam os sólidos da vinhaça e formam flocos que são separados posteriormente por filtração em forma de lodo. Diversos trabalhos da literatura utilizam o FeCl_3 como coagulante e encontraram valores semelhantes para a redução da turbidez, Zayas e colaboradores (2007), atingiram uma redução de aproximadamente 60% do valor original da turbidez, enquanto que para coagulantes poliméricos, Souza e colaboradores (2013), encontraram uma redução de 40%.

Já na FIGURA 3 b), o acréscimo significativo no valor da condutividade para os ensaios 2 e 3, é explicado pela presença de íons Fe^{3+} em elevada quantidade no meio reacional provenientes do uso de FeCl_3 como coagulante, sendo que para o ensaio 2

a quantidade de coagulante usado é superior do que o ensaio 3, o que explica o valor de condutividade elevado.

Enquanto que na FIGURA 3 c), o decréscimo no valor do pH dos ensaios 1 e 3 é decorrente do caráter ácido do FeCl_3 , que em solução tem $\text{pH} \approx 2$ o que acaba diminuindo o valor global do pH, fato que não ocorre com o ensaio 2 que utiliza exclusivamente o polímero como coagulante, que apresenta $\text{pH} \approx 6$.

3.2.1. Poder calorífico superior do lodo

O resultado da determinação de PCS para as amostras de lodo estão apresentados na TABELA 3.

Tabela 3. Resultado da análise do PCS para o lodo.

Amostra de lodo	PCS (kcal/kg)
FeCl_3 <i>in natura</i>	245
FeCl_3 seco	2255
FeCl_3 + Polímero <i>in natura</i>	563
FeCl_3 + Polímero seco	2975

Pela TABELA 3 foi possível observar que a presença de água na amostra interfere no PCS, para o lodo formado utilizando o FeCl_3 ocorreu um acréscimo de aproximadamente 900% no valor quando a amostra foi submetida a secagem, enquanto que para a combinação dos dois coagulantes esse aumento foi de aproximadamente 500%. Rosa e colaboradores (2016) encontraram valor de PCS de 2025 kcal/kg utilizando amostras de lodo proveniente de decantadores secundários de estações de tratamento de efluentes, já Ferreira e colaboradores (2018) encontram um valor de PCS de 3250 kcal/kg, esses valores são semelhantes aos encontrados nesse trabalho.

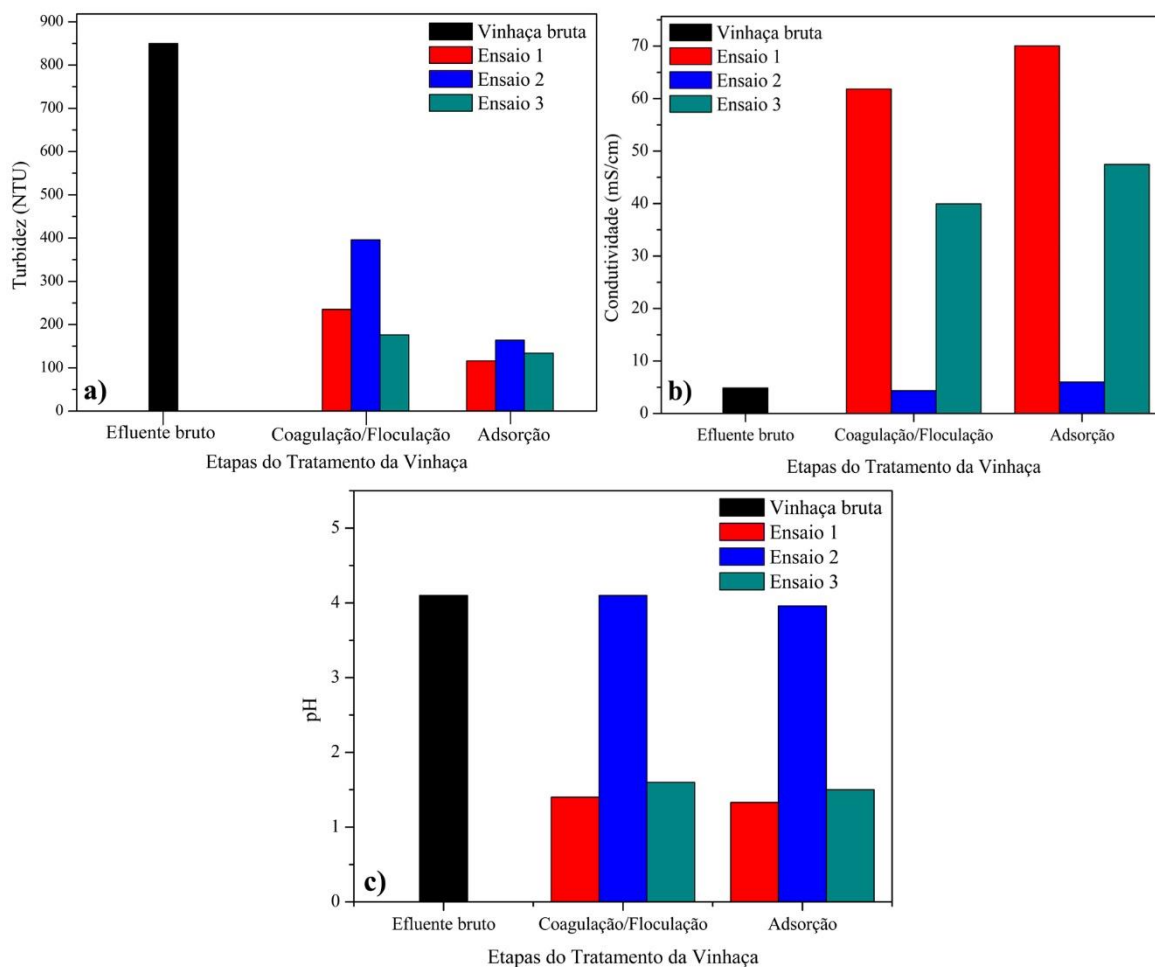
Os valores encontrados para o PCS mostram que o lodo residual pode ser usado como biomassa para alimentação da caldeira da usina, se comparado com outros combustíveis como a lenha de eucalipto que apresenta PCS de aproximadamente 4492 kcal/kg e o cavaco 4201 kcal/kg (SILVA et al., 2012). Além disso, é comum utilizar em usina sucroalcooleiras bagaço de cana-de-açúcar como biomassa, que possui um PCS de aproximadamente 3335 kcal/kg (CHEN et al., 2018a), valor semelhante ao do lodo.

3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os resultados dos parâmetros de turbidez, condutividade e pH da etapa de coagulação/floculação para os três ensaios estão apresentados na FIGURA 4.

Figura 4. Parâmetros físico-químicos da etapa de adsorção no tratamento da vinhaça:

a) Turbidez, b) Condutividade e c) pH.



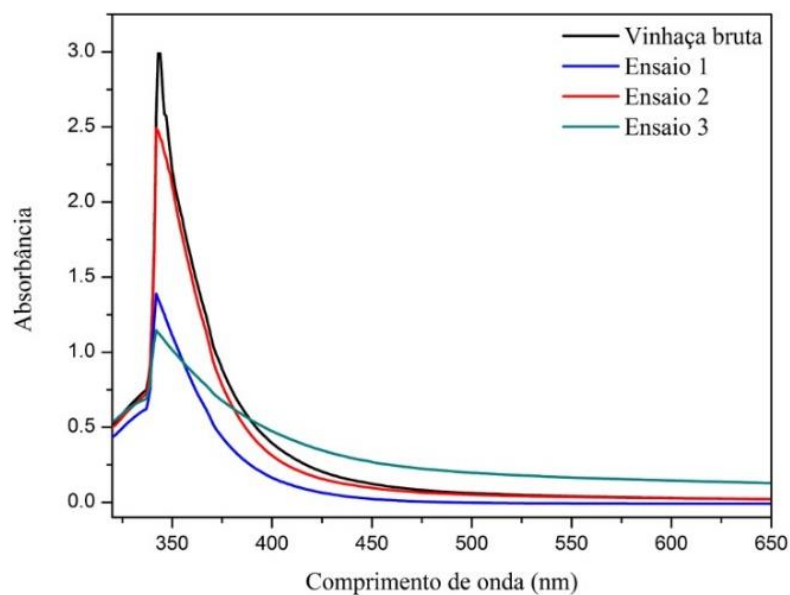
Na FIGURA 4 a) foi possível notar mais uma diminuição no valor da turbidez, combinando os dois tratamentos; a redução no valor foi de aproximadamente 75% do valor inicial, essa segunda diminuição ocorre devido às características estruturais das cinzas que permitem a captação dos sólidos presentes no meio reacional por adsorção, além disso na FIGURA 4 b) foi possível observar que ocorreu um aumento no valor da condutividade para todos os ensaios entre as etapas de coagulação e adsorção, o que indica a presença do coagulante no meio reacional e que também

explica essa segunda diminuição no valor da turbidez, uma vez que os coagulantes auxiliam na captação dos sólidos do efluente.

Trabalhos na literatura como o de Seixas e colaboradores (2016), usaram cinzas como adsorvente e conseguiram uma redução no valor da turbidez que variaram de 50 a 83%, já Lima (2013) alcançou uma redução de 100% no valor da turbidez, valores semelhantes aos encontrados nesse trabalho.

Na FIGURA 5, estão apresentados os espectros de varredura UV/Vis para os ensaios de adsorção utilizando as cinzas.

Figura 5. Varredura do espectro UV/Vis para os ensaios de adsorção.

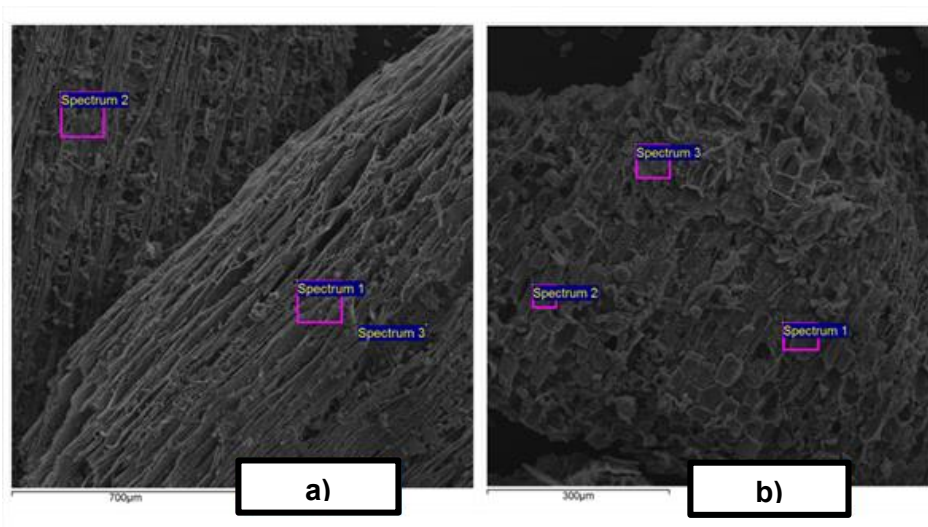


Na FIGURA 5, foi possível observar uma redução no espectro de absorvância UV/Vis com relação aos tratamentos utilizados, o que indica que os compostos iniciais na vinhaça bruta estão sendo degradados, bem como há uma redução na cor do efluente o que corrobora com os resultados da análise de turbidez.

3.3.1. Caracterização das cinzas

Observa-se na FIGURA 6 as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para as cinzas.

Figura 6. Micrografias eletrônicas de varredura para as cinzas: a) aumento 500 x; b) aumento 1.000 x.



Pela FIGURA 6 foi possível observar que as cinzas apresentam uma superfície lamelar, além de alta distribuição de poros em toda a superfície. Pela análise de EDS foi possível observar a composição elementar das cinzas, os resultados estão expressos na TABELA 4.

Tabela 4. Resultados da análise de EDS.

Elementos	%
C	76,98
O	15,58
Mg	0,16
Cl	0,14
K	6,01
Ca	0,93
Fe	0,20

De acordo com a TABELA 4, as cinzas apresentam elevados teores de carbono o que indica que elas são um material com capacidade adsorptiva, o que explica os resultados obtidos na FIGURA 4. Chen e colaboradores (2018b), mostram em seu trabalho que um aumento na proporção de carbono no material adsorvente proporcionou uma melhor capacidade de adsorção.

A TABELA 5, apresenta os dados de área superficial, volume específico e diâmetro médio de poros para as cinzas.

Tabela 5. Área superficial (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) das cinzas.

Amostra	S_o (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (Å)
Cinzas	179,49	0,10	12,21

Pela TABELA 5 foi possível observar que a área superficial do material é alta e apresenta estrutura microporosa, essas características são comuns em materiais com capacidade adsortiva.

Seixas e colaboradores (2016) encontraram uma área superficial que variou de 55 a 155 m^2/g para cinzas e Haddad e colaboradores (2012) encontraram valor de 85 m^2/g , valores semelhantes aos desse trabalho.

A FIGURA 7 apresenta os resultados da análise de ponto de carga zero encontrados para as cinzas em estudo. Enquanto que, o valor encontrado para as cinzas está disposto na TABELA 6. A vinhaça apresenta um pH_{PCZ} em torno de 4,1.

Figura 7. Determinação do ponto de carga zero das cinzas.

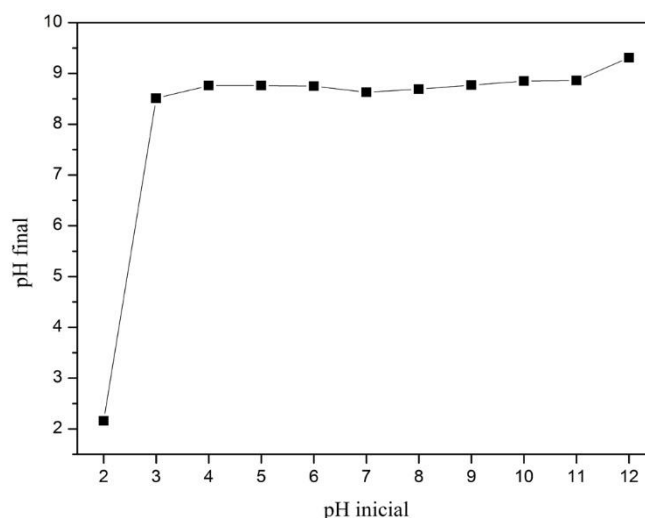


Tabela 6. Resultado dos ensaios da determinação do PCZ.

Amostra	pH_{PCZ}
Cinzas	8,47

O ponto de carga zero (PCZ) avalia o comportamento da superfície de um material em meio aquoso, pode inferir sobre um material a tendência da superfície do mesmo quanto a acidez ou basicidade, indicando que o material se encontra

carregado negativamente ou positivamente, quando em meio no qual o pH é maior ou menor ao seu pH_{PCZ} , respectivamente (MERG et al., 2010). Neste processo, o pH no qual se promove o ensaio de adsorção afeta na carga da superfície do adsorvente e conseqüentemente na adsorção de poluentes.

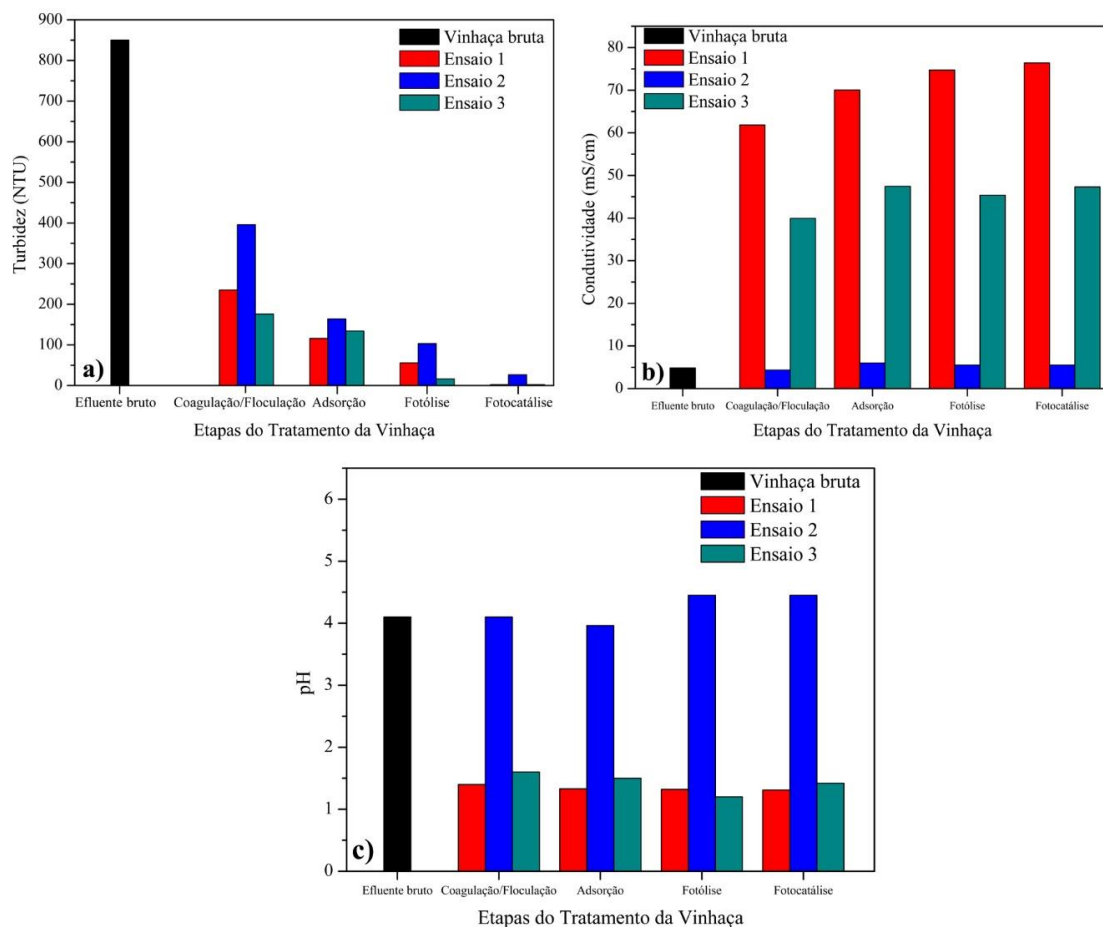
Foi possível observar pela TABELA 6 que para as cinzas, os valores de pH se encontram acima do pH_{PCZ} . Assim, a superfície das cinzas se encontra carregada negativamente e isso faz com que um grande número de cátions seja adsorvido na superfície do material para balancear as cargas negativas, auxiliando no processo de adsorção.

3.4. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os resultados dos parâmetros de turbidez, condutividade e pH da etapa de ensaios fotocatalíticos estão apresentados na FIGURA 8.

Figura 8. Parâmetros físico-químicos da etapa fotocatalítica no tratamento da vinhaça:

a) Turbidez, b) Condutividade e c) pH.

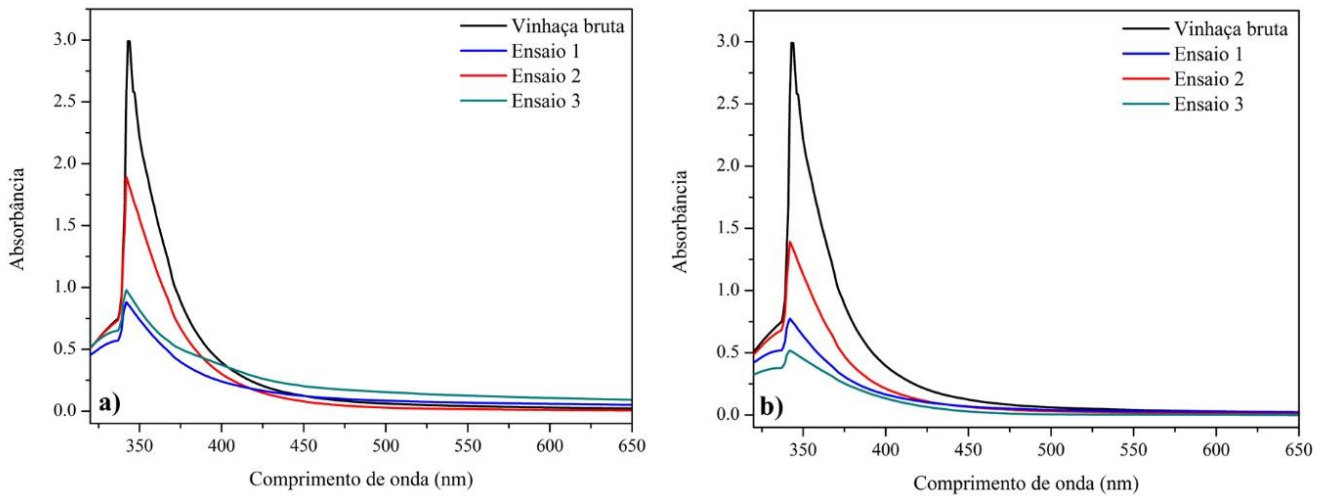


Pela FIGURA 8 a) foi possível notar que o valor da turbidez na fotólise para todos os ensaios foram reduzidos em 90%, enquanto que para os de fotocatalise essa redução foi de aproximadamente 100%. Vilar e colaboradores (2018), obtiveram uma redução de aproximadamente 100% no valor da turbidez submetendo a vinhaça a ensaios de fotocatalise, já Souza e colaboradores (2013), alcançaram um valor de 88% na redução da turbidez.

Na FIGURA 8 b) e c) foi possível observar uma estabilização nos valores de condutividade e pH, respectivamente, durante as reações fotocatalíticas.

Na FIGURA 9, estão apresentados os espectros de varredura UV/Vis para os ensaios fotocatalíticos.

Figura 9. Varredura do espectro UV/Vis para os ensaios fotocatalíticos: a) fotólise e b) fotocatalíse.

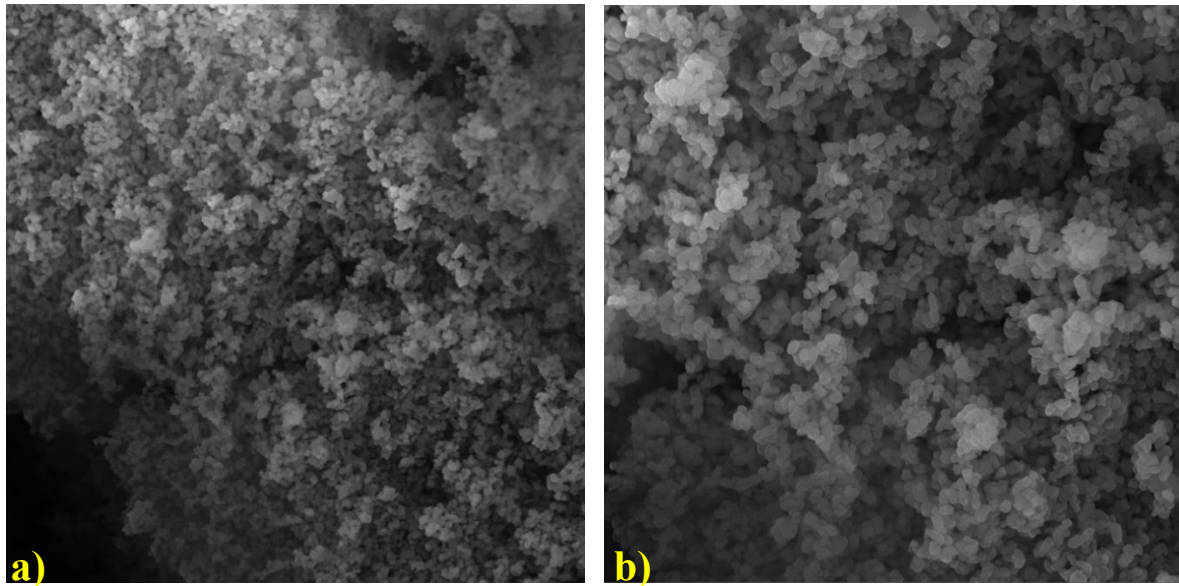


Na FIGURA 9, foi possível observar uma redução no espectro de absorbância UV/Vis, indicando que os compostos iniciais na vinhaça bruta estão sendo degradados, o que corrobora com os resultados da análise de turbidez, exercendo uma forte influência do processo fotocatalítico no tratamento da vinhaça.

3.4.1. Caracterização do TiO_2

Observa-se na FIGURA 10 as micrografias eletrônicas de varredura obtidas para o catalisador.

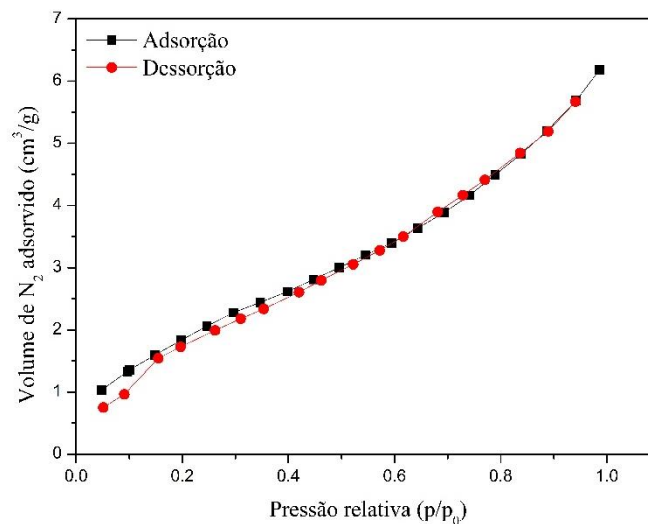
Figura 10. Micrografias eletrônicas de varredura de TiO₂: a) aumento 10.000 x; b) aumento 20.000 x.



Observa-se no material, uma distribuição homogênea quanto ao tamanho das partículas, que de maneira geral, apresentam-se no formato esférico.

A FIGURA 11, apresenta as isotermas obtidas através da técnica de fisissorção de N₂ para o TiO₂.

Figura 11. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o catalisador.



As isotermas observadas são classificadas como do tipo II, segundo a IUPAC, típicas de materiais mesoporosos e não porosos (20-500 Å) (Gao et al., 2016).

A TABELA 7, apresenta os dados de área superficial, volume específico e diâmetro médio de poros para o TiO₂.

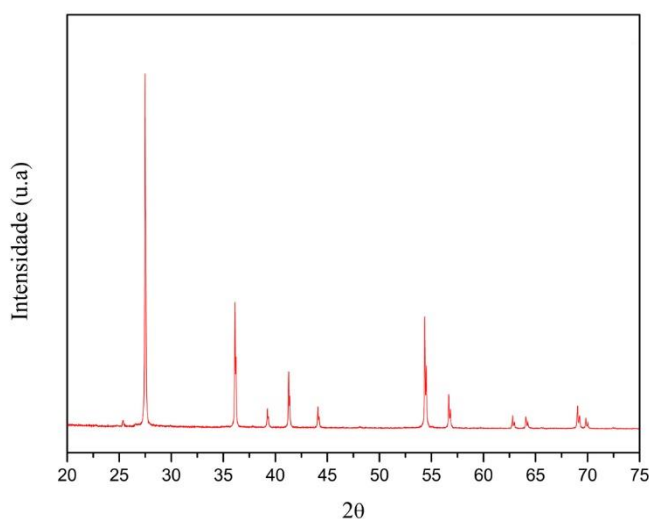
Tabela 7. Área superficial (S_o), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) para o catalisador.

Amostra	S_o (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (Å)
TiO ₂	11,12	0,02	28,56

Pela TABELA 7, foi possível observar que o catalisador apresenta estrutura mesoporosa corroborando com a isoterma obtida na FIGURA 11.

A FIGURA 12 apresenta o difratograma de raios X obtido para TiO₂ calcinada a 200 °C.

Figura 12. Difratograma obtido para o catalisador.



O material apresentado na Figura 12, apresentam picos relacionados à presença de fase cristalina de TiO₂ na forma rutila, não evidenciando picos relacionados à presença de outras fases cristalinas como anatase e brookita (HWANG et al., 2012).

4. CONCLUSÃO

Fazendo uso das três técnicas de tratamento de efluentes para a vinhaça foi possível desenvolver uma metodologia eficaz para a remediação desse poluente, alcançando uma redução de turbidez de aproximadamente 100%. Além disso, o lodo gerado no tratamento primário apresenta um potencial energético que pode vir a ser

utilizado como combustível de caldeira dentro da usina, apresentando um poder calorífico superior de aproximadamente 3000 kcal/kg.

REFERÊNCIAS

BARBALHO, M.G.S.; CAMPOS, A.B. Vulnerabilidade natural dos solos e águas do estado de Goiás: a contaminação por vinhaça utilizada na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar. *Boletim Goiano de Geografia*, 30:155-170, 2010.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; FRIGO, K. D. A.; FREIDEN, A.; TELEKEN, J. G.; FRIGO, E. P. Subprodutos gerados na produção de bioetanol: bagaço, torta de filtro, água de lavagem e palhagem. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, 4: 144-166, 2015.

CHEN, W. S.; HSU, H. J.; KUMAR, G.; BUDZIANOWSKI, W. M.; ONG, H. C. Predictions of biochar production and torrefaction performance from sugarcane bagasse using interpolation and regression analysis. *Bioresource Technology*, 246:12-19, 2018a.

CHEN, L.; CHEN, N.; WU, H.; LI, W.; FANG, Z.; XU, Z.; QIAN, X. Flexible design of carbon nanotubes grown on carbon nanofibers by PECVD for enhanced Cr(VI) adsorption capacity. *Separation and Purification Technology*, 207:406-415, 2018b.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Management*, 33:2752-2761, 2013.

COLPINI, L.M.S.; LENZI, G.G.; URIO, M.B.; KOCHEPKA, D.M.; ALVES, H.A. Photodiscoloration of textile reactive dyes on Ni/TiO₂ prepared by the impregnation method: Effect of calcination temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 2365-2371, 2014.

ESPANÃ-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management Research*, 29:1235-1250, 2011.

FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M. High organic loading rate on thermophilic hydrogen production and metagenomic study at an anaerobic packed-bed reactor treating a residual liquid stream of a Brazilian biorefinery. *Bioresource Technology*, 186:81–88, 2015.

FERREIRA, L. F. R.; AGUIAR, M. M.; MESSIAS, T. G.; POMPEU, G.B.; LOPEZ, A.M.Q.; SILVA, D.P.; MONTEIRO, R.T. Evaluation of sugar-cane vinasse treated with *Pleurotus sajor-caju* utilizing aquatic organisms as toxicological indicators. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74:132-137, 2011.

FERREIRA, A.; FAGNANI, K.C.; ALVES, H.J.; COLPINI, L.M.S.; KUHN, S.S.; NASTRI, S.; CONSERVA, L.R.S.; MELCHIADES, F.G. Effect of incorporating sludge from poultry slaughterhouse wastewater treatment system in ceramic mass for tile production. *Environmental Technology and Innovation*, 9:294-302, 2018.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. Gualba: Agropecuária, 2000. 203p.

GAO, S.; WANG, D.; ZHANG, P.; GUO, X.; ZHANG, X. Effects of Process Conditions on the Structure and Optical Properties of Zn/Fe/Sn/Sb-TiO₂ Three Dimensional Particle-Electrodes. *Optik*, 127:6519–6524, 2016.

GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Benefícios da utilização de vinhaça em terras de plantio de cana-de-açúcar - revisão de literatura. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia*, 3:1-15, 2009.

GUERREIRO, L. F.; RODRIGUES, C. S. D.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; BOAVENTURA, R.A.R.; MADEIRA, L.M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. *Journal of Environmental Management*, 181: 237-248, 2016.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, 29:1226-1232, 2006.

HADDAD, M. E.; MAMOUNI, R.; SAFFAJ, N.; LAZAR, S. Removal of a cationic dye – Basic Red 12 – from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 12:48-54, 2012.

HWANG, K. J.; LEE, J. W.; SHIM, W. G.; JANG, H. D.; LEE, S.; YOO, S. J. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation. *Advanced Powder Technology*, 23:414–418. 2012.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br>>. Acesso: 01 de novembro de 2018.

LAIME, E. M. O.; FERNANDES, P. D.; OLIVEIRA, D. C. S.; FREIRE, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. *Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas*, 5:16-29, 2011.

LIMA, H. H. S. Tratamento físico-químico da vinhaça por coagulação e adsorção em carvão ativado do bagaço de cana de açúcar. Dissertação de mestrado. UFPB, 2013.

MERG, J. C.; ROSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, 33:1525-1528, 2010.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44:888–903, 2015.

POVEDA, M. M. R.; COELHO S. T. Impactos ambientais do processamento da vinhaça com aproveitamento energético, 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2015.

ROSA, A. P.; CONESA, J. A.; FULLANA, A.; MELO G. C. B.; BORGES, J. M.; CHERNICHARO, C. A. L. Energy potential and alternative usages of biogas and sludge from UASB reactors: case study of the Laboreaux wastewater treatment plant. *Water Science & Technology*, 73:1680-1690, 2016.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Treatment of vinasse by adsorption on carbon from sugar cane bagasse. *Química Nova*, 39: 172-179, 2016.

SILVA, D. A.; CARON, B. O.; BEHLING, A.; SOUZA, V. Q.; ELOY, E. Ponto de amostragem ao longo do fuste para estimativa do poder calorífico da madeira. *Ciência Rural*, 42:1588-1595, 2012.

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*, 11:108–114, 2007.

SOUZA, R. P. Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2010.

SOUZA, R. P.; GIRARDI, F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L. Photodegradation of sugarcane vinasse: evaluation of the effect of vinasse pre-treatment and the crystalline phase of TiO₂. *Acta Scientiarum Technology*, 35:89-95, 2013.

VILAR, D. S.; CARVALHO, G. O.; PUPO, M. M. S.; AGUIAR, M. M.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; LEITE, M.S.; FERREIRA, L. F.R. Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment. *Separation and Purification Technology*, 192:287-296, 2018.

WILKINS, M. R.; SINGH, V.; BELYEA, R. L.; BURIK, P.; WALLIG, M. A.; TUMBLESON, M. E.; RAUSCH, K. D. Effect of pH on fouling characteristics and deposit compositions in dry-grind thin stillage. *Cereal Chemistry Journal*, 83: 311-314, 2006.

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*, 57:270-276, 2007.