



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA URBANA E
AMBIENTAL**

**TRATAMENTO FÍSICO - QUÍMICO DA VINHAÇA POR
COAGULAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO
DA CANA DE AÇÚCAR**

HEBERT HENRIQUE DE SOUZA LIMA

João Pessoa - Paraíba
Março - 2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA URBANA E
AMBIENTAL**

**TRATAMENTO FÍSICO - QUÍMICO DA VINHAÇA POR
COAGULAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO
DA CANA DE AÇÚCAR**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre.

Hebert Henrique de Souza Lima

Orientador: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

João Pessoa – Paraíba
Março – 2013

*L732t Lima, Hebert Henrique de Souza.
Tratamento físico-químico da vinhaça por coagulação e adsorção em
carvão ativado do bagaço da cana de açúcar / Hebert Henrique de Souza
Lima.- João Pessoa, 2013.
83f.
Orientador: Rennio Felix de Sena
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT
1. Engenharia Urbana e Ambiental. 2. Indústrias sucroalcooleiras. 3.
Vinhaça. 4. Coagulação. 5. Carvão ativado. 6. Adsorção.*

UFPB/BC

CDU: 62:711(043)

HEBERT HENRIQUE DE SOUZA LIMA

**TRATAMENTO FÍSICO - QUÍMICO DA VINHAÇA POR
COAGULAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO
DA CANA DE AÇÚCAR**

Dissertação aprovada em ____/____/____ como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Urbana e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena - (UEPB -Orientador)

Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior - (UEPB – Membro Interno)

Profª. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima - (UEPB – Membro externo)

João Pessoa – Paraíba
Março – 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, pelo carinho e discernimento, como também pelo bom senso e dedicação em que esteve sempre ao meu lado nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória, e como forma de reconhecimento e gratidão por tudo que ela fez e faz por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por toda coragem e força para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus familiares em particular a minha mãe, por nunca desistir de mim, pelo incentivo, por suas sábias lições de vida, amor incondicional e por sempre me dá o melhor para minha vida.

Aos meus amados avós Maria e Manoel (*in memoriam*) os mais profundos agradecimentos por sempre acreditarem em mim, e pelo amor incondicional depositado no decorrer da minha vida.

Aos meus tios em especial minha Amada Tia Socorro, que sempre esteve ao meu lado, me dando força e carinho para seguir minha vida, e o meu Tio Edmundo, por sempre acreditar em mim e por está presente em minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Carvão Ativado pelo valioso incentivo no desenvolvimento desse trabalho, em especial minha amiga Elisângela;

Ao meu Orientador, Dr. Rennio Felix de Senna, pela confiança, apoio, amizade e por sua orientação neste trabalho, sem a qual eu não teria realizado este sonho.

Ao prof. Dr. Emerson Jaguaribe e ao Mestre Alexandre Freire Bezerra pelo apoio na produção de carvão ativado.

Aos técnicos do laboratório de Saneamento (Romildo, Dorivaldo e o “professor”), pelas execuções das análises e pelo apoio e compreensão.

Aos colegas do Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental, pela troca de experiências.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadora e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para conclusão desta dissertação.

Ao CTDR (Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional), em especial ao diretor do Centro, prof. Dr José Marcelino Oliveira Cavalheiro, pelo apoio e incentivo.

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito obrigado.

RESUMO

Tratamento Físico-Químico da Vinhaça com uso de Carvão Ativado Obtido do Bagaço da Cana de Açúcar

Autor: Hebert Henrique de Souza Lima

Orientador: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

As indústrias sucroalcooleiras se caracterizam por grande demanda de água e geram volumes proporcionais de resíduos a serem descartados. No processo produtivo do etanol, a vinhaça surge como um efluente, ou seja, para cada litro de etanol produzido são gerados 15 litros de vinhaça, sendo caracterizada como um efluente de elevado poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico. Seu potencial poluidor decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Este trabalho teve como objetivo caracterizar a vinhaça *in natura* e avaliar a utilização de 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, foi realizado o tratamento com carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana, sendo determinada a estrutura porosa do carvão e adsorção de $\text{N}_2(\text{g})$. A eficiência do tratamento foi quantificado em termos de remoção de DQO, DBO_5 , sólidos totais, cor e turbidez. Os resultados experimentais mostraram que o processo de coagulação/ floculação com concentração de coagulante de 10 g.L^{-1} removeu uma quantidade significativa de carga orgânica, cor e turbidez. A etapa subsequente com o tratamento do carvão ativado completou satisfatoriamente a purificação da vinhaça, gerando eficiência de remoção superior a 90% para a DQO e 99% para cor e turbidez.

Palavras-chave: Vinhaça, Coagulação, Carvão Ativado, Adsorção.

ABSTRACT

Physicochemical treatment of stillage with the use of activated carbon from sugar cane bagasse

Author: Hebert Henrique de Souza Lima

Adviser: Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

Sugar-alcohol industries are characterized by high water demand, and generate proportional volumes of waste to be disposed. Within the ethanol production process, stillage emerges as an effluent, that is, 15 liters of stillage for every liter of ethanol produced, which is characterized as a high effluent polluting stream: about one hundred times higher than domestic sewage. Its potential pollution is due to the richness in organic content, low pH, high corrosivity and high values of chemical oxygen demand (COD). This work aims to characterizing stillage "in natura" and the use of various coagulants for its treatment, such as FeCl_3 , Al_2SO_4 and CaO , in order to treat stillage preliminarily. After the coagulation / flocculation processes, evaluated as a function of the coagulants' concentration, the treatment with activated carbon produced from sugar cane bagasse were carried out. The porous structure of carbons and the adsorption of N_2 (g). The efficiency of the treatments were quantified in terms of the removal of COD, BOD_5 , TOC, total solids, color and turbidity. The experimental results showed that the coagulation / flocculation processes, with the coagulant's concentration of 10 g/l, removes a significant amount of organic load, color and turbidity. The subsequent procedure with the activated carbon treatment completes the purification of stillage satisfactorily, that reached average removal rates above 90% for COD, and up to 99% for color and turbidity.

Keywords: Stillage, Activated Carbon, Adsorption, Coagulation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma da produção do etanol a partir da cana de açúcar.....	19
Figura 2.2 - Amostra da Vinhaça bruta.....	27
Figura 2.3 - Classificação dos diversos tipos de materiais em suspensão e seu diâmetro.....	29
Figura 2.4 - Esquema representativo do potencial Zeta.....	30
Figura 2.5 - Potencial Zeta da vinhaça.....	31
Figura 2.6 – Representação do potencial zeta com as zonas estáveis e instáveis.....	31
Figura 2.7 – Representação esquemática do carvão ativado.....	34
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de tratamento do efluente.....	38
Figura 3.2 – Fluxograma com as representações esquemáticas da produção de carvão ativado.....	39
Figura 3.3 – Forno elétrico rotativo marca CHINO acoplado à caldeira elétrica.....	40
Figura 3.4 – Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção de carvão ativado.....	42
Figura 3.5 – Tubulação de Escape.....	43
Figura 3.6 – Furos na Lateral.....	43
Figura 3.7 – Porosímetro marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2010	45
Figura 3.8 – Amostras dos carvões no banho – Maria com agitação Dubnoff.....	46
Figura 4.1 – Vinhaça – <i>In Natura</i>	50
Figura 4.2 – Relação da dosagem a turbidez nos ensaios de coagulação.....	52
Figura 4.3 – Relação da dosagem de Sulfato de Alumínio e redução na Turbidez (%) nos pH 6,0 , 7,0 e 8,0.....	53
Figura 4.4 – Relação da dosagem de cloreto Férrico e redução na Turbidez (%) nos pH 3,0 , 4,0 e 5,0.....	54

Figura 4.5 – Relação da dosagem do Oxido de Cálcio e redução na Turbidez (%) nos pH 10,0 ,11,0 e 12,0.....	55
Figura 4.6 – Porcentagem de remoção de cor em relação a concentração de coagulantes.....	56
Figura 4.7 – Porcentagem de remoção de DQO em relação a concentração de coagulantes.....	57
Figura 4.8 – Porcentagem de remoção de DBO ₅ em relação à concentração de coagulantes.....	58
Figura 4.9 – Porcentagem de remoção de COT em relação à concentração de coagulantes.....	60
Figura 4.10 – Clarificado da Vinhaça, em relação a concentração de coagulante (CaO, FeCl ₃ e Al ₂ SO ₄).....	62
Figura 4.11 – Isotermas de adsorção (condensação de líquido nos poros)/ dessorção (evaporação de líquido dos poros) de N ₂ (g) dos carvões ativados do bagaço.....	64
Figura 4.12 – Remoção de cor em função do tempo de adsorção em carvão ativado.....	68
Figura 4.13 – Remoção de TOC em função do tempo de adsorção em carvão ativado.....	69
Figura 4.14 – Remoção de DQO em função do tempo de adsorção em carvão ativado.....	69
Figura 4.15 – Clarificado da Vinhaça, após adsorção em carvão ativado em relação a concentração de coagulante (CaO, FeCl ₃ e Al ₂ SO ₄).....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Produção de Cana por região (em mil toneladas).....	22
Tabela 2.2 – Caracterização físico química da vinhaça.....	28
Tabela 3.1 – Precursores utilizados nos procedimentos experimentais.....	49
Tabela 4.1 – Caracterização da vinhaça In Natura.....	49
Tabela 4.2 – Maior porcentagem de remoção de cor e turbidez, DBO ₅ e DQO de cada agente coagulante.....	59
Tabela 4.3 – Parâmetros físico - químicos (condutividade e sólidos) das três coletas de vinhaça.....	61
Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros da caracterização física do carvão ativado.....	64
Tabela 4.5 – Remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante FeCl ₃	66
Tabela 4.6 – Remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante CaO.....	66
Tabela 4.7 – Remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante Al ₂ SO ₄	67
Tabela 4.8 – Parâmetros Físico - Químico – Coagulante CaO.....	72
Tabela 4.9 – Parâmetros Físico - Químico – Coagulante Al ₂ SO ₄	73
Tabela 4.10 – Parâmetros Físico - Químico – Coagulante FeCl ₃	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al₂SO₄ – Sulfato de Alumínio

C – Carbono

FeCl₃ – Cloreto Férrico (FeCl₃)

CaO – Oxido de Cálcio

CA – Carvão Ativado

CAB – Carvão Ativado Bagaço de Cana de Açúcar

CAQF – Carvão Ativado Quimicamente e Fisicamente

CO₂ - Dióxido de Carbono (Gás Carbônico)

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO₅/DQO – Razão adimensional para avaliação da biodegradabilidade

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FeCl₃ – Cloreto Férrico

HCl – Ácido Clorídrico

H₃PO₄ – Acido Fosfórico

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

LCA – Laboratório de Carvão Ativado

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais

N – Nitrogênio

NaOH – Hidróxido de Sódio

O – Oxigênio

pH – Potencial Hidrogeniônico

UNICA –União da Indústria da cana de Açúcar

TG –Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
2.1 CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E SOCIAL DA CANA- DE-AÇÚCAR.....	17
2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL	18
2.3 IMPORTÂNCIA DA ÁGUA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	20
2.4 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	22
2.4.1 Terra	23
2.4.2 Bagaço	23
2.4.3 Águas Residuárias	24
2.4.4 Fuligem e Cinzas	24
2.4.5 Torta de Filtro	24
2.4.6 Vinhaça.....	25
2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VINHAÇA.....	25
2.6 USO DA VINHAÇA E QUESTÕES AMBIENTAIS	32
2.7 – PROCESSOS DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO	34
3 METODOLOGIA.....	36
3.1 EFLUENTE UTILIZADO.....	36
3.2 COAGULANTES	37
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.3.1 Testes Preliminares do Efluente	37
3.3.2- Ensaios Experimentais – Jar Test	37
3.3.3 Pós-Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado	38
3.3.4 Produção dos Carvões Ativados.....	39
3.3.5 Processo de Ativação Química.....	39
3.3.6 Processo de Carbonização	40
3.3.7 Processo de Ativação Física.....	41
3.3.8 Lavagem das Amostras.....	41
3.3.9 Produção de Carvão Utilizando Micro-ondas	42
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	44
3.4.1 Equipamentos e Reagentes	44
3.4.2 Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros.....	45
3.4.3 Análise Termogravimétrica	45
3.4.4 Ensaios de Adsorção – Carvão Ativado	46
3.5 ENSAIOS ANALÍTICOS	47
3.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	47
3.5.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	47
3.5.3 Sólidos Totais (ST)	48
3.5.4 pH	48

3.5.5 Cor	48
3.5.6 Turbidez	48
3.5.7 Carbono Orgânico Total (COT)	48
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA	49
4.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO	52
4.2.1 Turbidez	52
4.2.2 Cor	56
4.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	57
4.2.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	58
4.2.5 Carbono Orgânico Total (COT)	60
4.2.6 Sólidos	61
4.3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO – BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR.....	63
4.4.1 Caracterização do Carvão Ativado	63
4.4.2 Ensaios de Adsorção da Vinhaça em Carvão Ativado	65
5. CONCLUSÕES.....	76
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, a indústria sucroalcooleira recebeu fortes investimentos em ciência e tecnologia, tanto do setor público quanto do privado. Hoje, a cana-de-açúcar é o insumo básico não apenas para o açúcar, mas para uma variedade de produtos com valor agregado, particularmente o etanol que abastece os automóveis e ajuda a romper o domínio dos combustíveis fósseis sobre nossa sociedade. De acordo com os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), relacionado à safra 2012/ 2013, o Brasil é o principal produtor de cana-de-açúcar do mundo.

Nos processos industriais de fabricação de açúcar e etanol, a água é fundamental, pois é o fluido mais utilizado, participando como líquido de processo, como agente de produção de vapor que pode servir à geração de eletricidade, ou apenas como fonte de calor, ou mesmo como meio de limpeza. De acordo com a União da Indústria da Cana de Açúcar (UNICA) a produção do etanol de 2011/ 2012 foi de 20,38 bilhões de litros. A vinhaça é o produto obtido na destilação do vinho, obtido na fermentação do caldo de cana –de –açúcar, é líquido residual, também conhecido, regionalmente, por vinhoto (GEMTOS *et al.*, 1999). Em média, produz-se de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol, dependendo da configuração dos equipamentos da destilaria. Isto equivale aproximadamente a 285,32 bilhões de litros desta água residuária no Brasil em apenas uma safra (UNICA, 2012; VIANA, 2006).

A vinhaça é considerada por diversos autores como uma água residuária concentrada com alto poder poluente e alto valor fertilizante; o poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico, decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores; é considerada altamente nociva à fauna, flora, micro fauna e microflora das águas doces, além de afugentar a fauna marinha que vem às costas brasileiras para procriação (FREIRE e CORTEZ, 2000).

De acordo com Resende *et al.* (2002), têm gerado, nos últimos anos, grande preocupação, pois está ligado ao fator ambiental como também o econômico, o que implica na preocupação com a redução da captação de água e emissão de efluentes, devido à cobrança pelo uso e descarte da água.

Neste sentido, é necessário que as indústrias possam cooperar com a redução ou tratamento dos resíduos industriais. No Brasil, resoluções específicas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), definem os limites máximos de emissões (CONAMA, 2003). Devido ao alto grau poluidor dessas águas residuárias, surge uma preocupação em reduzir este potencial da vinhaça diretamente no solo, mesmo alguns estudos mostrando alguns efeitos benéficos (CAMBIUM, 1983), alerta-se sobre a aplicação demasiada da vinhaça sob o mesmo, causando vários impactos ao meio ambiente, como a contaminação do lençol freático, refletindo na diminuição da qualidade da matéria prima de produção do açúcar e etanol (cana de açúcar).

Então, faz-se necessário desenvolver estudos científicos, ou seja, tratamentos preliminares buscando eliminar, principalmente a elevada carga orgânica presente na vinhaça. A realização deste trabalho está baseada em um estudo metódico e respaldado por aparatos modernos de tecnologia, visando à realização de um estudo que caracterize o efluente bruto, bem como mostre alternativas que minimizem o potencial poluidor da vinhaça.

Com o intuito de remover e/ou diminuir as concentrações dos contaminantes presentes na vinhaça, principalmente a carga orgânica, surge à necessidade de se estudar alguns coagulantes e tratamentos que possibilitem a remoção de poluentes, a fim de proporcionar alternativas seguras e economicamente viáveis de reuso de água, sendo para tanto, o carvão ativado uma alternativa de baixo custo e eficaz de devolver na indústria uma vinhaça tratada.

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar a vinhaça sem tratamento prévio (vinhaça *in natura*) e aplicar tratamentos a esta, primeiramente um tratamento físico-químico por coagulação e, em seguida, a adsorção em carvão ativado produzido a partir do bagaço de cana de açúcar, no intuito de remover a carga orgânica e possibilitar o reuso de água.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para isso foram fixados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar, em termos de eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos, dos três coagulantes inorgânicos de uso comercial (Al_2SO_4 , FeCl_3 e CaO).
- Produzir e caracterizar os carvões ativados a partir do bagaço de cana de açúcar.
- Analisar a eficiência dos carvões ativados na remoção da carga orgânica presente na vinhaça.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo está fundamentado no detalhamento de informações, conceitos, equacionamentos, modelos, métodos e características de materiais, necessário a facilitar o entendimento de todo o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E SOCIAL DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é composta basicamente por três partes: caldo, a parte líquida da planta; bagaço, parte fibrosa do caule e palha, que são as folhas e, as influências que ficam na parte superior da planta (CANILHA, 2009), pertencente ao gênero *Saccharum*, vindas de regiões temperadas quentes e tropicais da Ásia (BNDS, 2008). A hipótese mais aceita sobre a origem e expansão da cana-de-açúcar é que ela tenha sido cultivada inicialmente na Ásia e se difundindo para vários lugares do Oceano Pacífico, Golfo de Bengala, aparecendo como planta produtora de açúcar na Índia tropical (RIPOLI *et al.*, 2007). No Brasil Colônia, o que se diz é que as primeiras canas foram introduzidas por volta de 1532 por Martim Afonso de Souza em uma de suas primeiras viagens ao Brasil. Nesta época, a cana-de-açúcar foi utilizada principalmente para a produção do açúcar colonial (LAVANHOLI, 2008)

Desta forma, teve início à agroindústria de cana-de-açúcar no Brasil depois de muitas tentativas de implantação frustradas em várias regiões do país, por diversos problemas como: invasões indígenas e, principalmente, as características climáticas das várias regiões, a região Nordeste demonstrou características bem favoráveis de clima e solos férteis que contribuíram para a expansão por estados da Bahia, Piauí, Alagoas e Paraíba (FIGUEIREDO, 2008).

Atualmente, o Brasil é um dos países que asseguram a produção mundial de cana-de-açúcar, sendo seguidos por países como México e Estados Unidos da América (EUA). Após a crise do petróleo (1970), a produção de etanol provinda da cana-de-açúcar teve um grande avanço modificando os antigos engenhos da época para a produção de açúcar como para o etanol (MOZAMBANI, 2006).

Hoje, a agroindústria canavieira se mostra bastante favorável devido ao preço do petróleo e a conscientização da sociedade em relação ao meio ambiente. Além disso, o crescimento do consumo de açúcar e do etanol vem sendo significativo apesar da oscilação do mercado (FIGUEIREDO, 2008).

Com a crescente preocupação das pessoas em relação ao meio ambiente (aquecimento global), os países denominados de primeiro mundo vêm sendo pressionados em relação ao uso dos combustíveis fósseis responsáveis pela emissão de gases poluentes na atmosfera. Neste aspecto, vários países estão procurando alternativas para a redução ao máximo no uso desses combustíveis e a substituição por outros menos poluentes como o etanol (MAULE *et al.*, 2001).

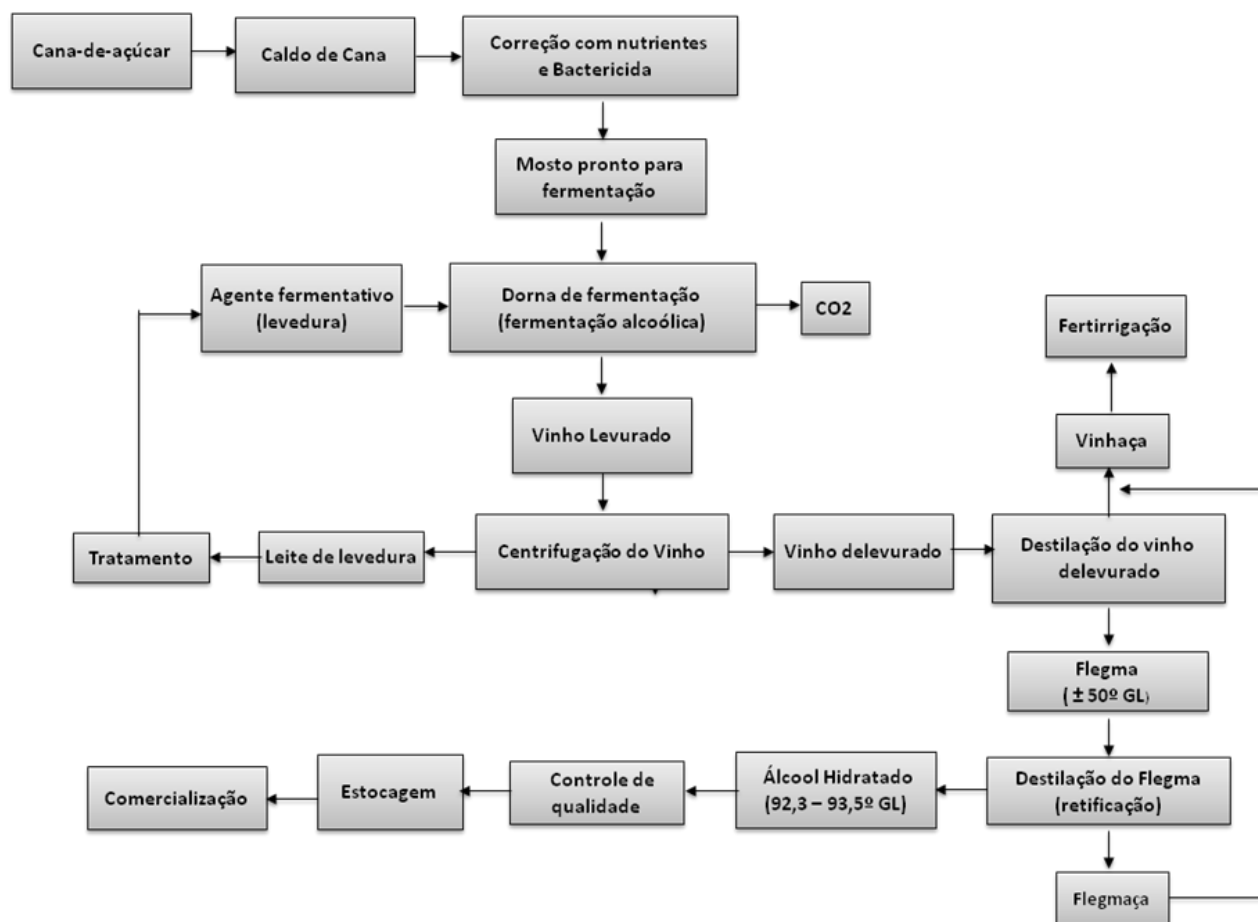
Além da preocupação ambiental, a cana-de-açúcar se mostra de grande importância para o país principalmente pelos seus dois produtos de grande peso comercial nacional: o açúcar e o etanol que se tornaram *commodities* nacionais. Neste ponto, o Brasil tem grandes possibilidades de produção devido as suas grandes áreas de terras que ainda podem ser exploradas comercialmente e suas condições climáticas propícias a cana-de-açúcar (ARGENTON, 2006).

2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL

A matéria prima fundamental da indústria alcooleira no Brasil é a cana-de-açúcar, embora o etanol possa ser produzido a partir de diferentes matérias primas, tais como: amiláceas (mandioca, batata-doce, milho e outros grãos) e celulósicas (madeira e resíduos agrícolas, dentre os quais se destaca o bagaço de cana-de-açúcar).

O processo de produção do etanol a partir da cana-de-açúcar (Figura 1) é constituído pela colheita, manuseio da matéria-prima, extração do caldo, tratamento do caldo, fermentação e destilação.

Figura 2.1 – Fluxograma da produção do etanol a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: PROPRIA (2012).

Inicialmente a matéria prima é analisada, com relação ao teor de sacarose e, em seguida, enviada para a recepção e limpeza da cana-de-açúcar, etapa fundamental para a remoção de impurezas minerais e vegetais, pois essas impurezas que podem ser carregadas com a cana-de-açúcar são muito grandes: terra, pedras, palha, tocos, pequenas peças metálicas como parafusos. Em seguida é necessário ocorrer um preparo da cana-de-açúcar, através de nivelador, picador e desfibrador, com o qual se fornece uma cana completamente desfibrada, pronta para iniciar a extração do caldo nas moendas. A moagem é uma operação unitária que visa a extração do caldo da cana, presente nos tecidos de reserva ou células parenquimatosas dos colmos, e é um fator marcante no rendimento do processo produtivo (VENTURINI FILHO, 2005). O caldo extraído segue para as peneiras rotativas com o intuito de eliminar as impurezas grosseiras presentes no caldo, as impurezas solúveis são removidas com a regulagem do pH com adição de cal, e o bagaço gerado na moenda é utilizado como combustível para a geração de vapor. O vapor necessário para atender o processo

(aquecimento, força motriz), normalmente entre 400-430 kg vapor/ ton. cana, é obtido através de caldeiras aquatubulares (VIOTTI, 2009).

Este caldo segue para fermentação e pode ser preparado com a adição de mel, proveniente da fabricação de açúcar. A partir deste momento é conhecido como mosto, independente de ser somente caldo ou a mistura de caldo-mel.

A fermentação alcoólica é um processo complexo que envolve diversas etapas de transformação dos açúcares do caldo de cana pela ação das leveduras para produzir o vinho que será destilado e formará o etanol.

2.3 IMPORTÂNCIA DA ÁGUA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

A indústria sucroalcooleira é do tipo úmido necessitando de consideráveis quantidades de água em seus processos e operações, e por esse motivo suas instalações são próximas aos mananciais de água. Isso levanta uma grande preocupação com a disponibilidade hídrica para abastecimento das usinas em funcionamento no País.

As entidades ambientais relatam que a agroindústria sucroalcooleira é uma grande consumidora de água, o que realmente era procedente devido aos elevados volumes de captação de água que o setor utilizava no processo industrial. Entretanto, atualmente o setor vem adotando medidas que visa minimizar na conservação e no uso racional da água estabelecendo programas rigorosos de gestão ambiental e de recursos hídricos (ANA, 2009).

Em tempos anteriores as usinas de açúcar e etanol faziam o uso de sistemas abertos, ou seja, a maioria das plantas industriais era instalada nas proximidades de grandes cursos d'água sendo a água captada, utilizada no processo industrial e lançada no rio após tratamento em lagoas (decantação, anaeróbia, facultativa e polimento) ou ainda lançada diretamente quando a legislação permitia (águas de resfriamento). Elia Neto (1995), em seu estudo indica que a necessidade de água de uma usina seria de 21m³ água/ ton. cana, se os circuitos fossem totalmente abertos.

A cana-de-açúcar, geralmente, é lavada antes de ser processada. Esta operação destina-se a retirar os resíduos sólidos que são carregados durante a operação de corte, transporte e recepção na usina. No processo da lavagem de cana, dependendo do sistema empregado nessa etapa do processo, pode apresentar o maior consumo de água. O consumo antigamente era de 2 a 20m³ de água para cada tonelada de cana esmagada (UNICA, 2003), devido a fortes

investimentos e fiscalização nas indústrias este consumo tem diminuído gradativamente, nas safras entre 2007 e 2009 a captação média foi reduzida em 20% (UNICA, 2012).

Atualmente, as novas unidades estão implantando o sistema de limpeza de cana a seco para evitar as perdas de sacarose e o consumo de água consequente dessa lavagem. O sistema de limpeza de esteiras de cana continua utilizando água, porém em quantidade menor.

Na extração do caldo e geração de energia a água é utilizada com o intuito de resfriamento dos mancais da moenda e dos turbos geradores, esse circuito atualmente é fechado, pois hoje se faz o uso de torre de resfriamento, que necessitam apenas de água de reposição das perdas do sistema por evaporação e arraste.

No setor de concentração do caldo, são utilizadas colunas barométricas em substituição aos multijatos para a produção de vácuo, levando à redução de 30% da necessidade de água nesta operação. O fechamento do circuito é realizado há muito tempo através de sistemas de resfriamento por aspersão (*spray*) ou torres de resfriamento.

Na destilaria utiliza-se água para o resfriamento dos condensadores das colunas de destilação. Na fermentação, a água é indispensável para manter o mosto no interior da dorna de fermentação, resfriado a uma temperatura máxima de 34°C devido às condições da fermentação alcoólica. O circuito de águas de resfriamento de condensadores da destilaria e das dornas de fermentação passou a ser utilizado em conjunto através do efeito cascata, ou seja, utilizando a água primeiramente nas dornas e posteriormente nos condensadores. Além disso, tornou-se fechado através da utilização de sistemas evaporativos (torres de resfriamento), com a necessidade de água apenas para a reposição das perdas por evaporação e arraste (cerca de 2 a 3% da água em circulação).

Para a geração de vapor, é necessário água de alimentação de caldeira, com rígidos padrões de qualidade exigidos pelo fornecedor da caldeira.

Quanto maior for a pressão de operação do vapor, mais rigoroso será o tratamento da água. Normalmente, a água captada do rio ou poço artesiano passa por um processo de clarificação e floculação com polímeros, filtração, desmineralização (por resinas catiônicas, aniônicas e mistas ou por membranas através de osmose reversa) e é finalmente desaerada para remoção dos gases dissolvidos. Este circuito é fechado, pois há a recuperação de todo o condensado de vapor, havendo a necessidade somente de reposição das descargas da caldeira e perdas de vapor/condensado no processo.

Para o controle da poluição do ar gerado pela caldeira durante a produção de vapor é requerido aproximadamente 1,0 a 1,5m³ água/ ton. vapor nos lavadores de gases instalados.

De acordo com Carvalho Jr e Lacava (2003) normalmente são utilizados de 1 a 5 litros de água para limpar 4m³ de gás.

O circuito é fechado e conta com um equipamento de separação de fuligem, normalmente sedimentadores, peneiras rotativas ou *cush-cush*. A água necessária para reposição deste sistema é em torno de 7,5% do total de entrada no lavador de gases (VIOTTI, 2009; ENGEBOILER, 2009).

2.4 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Nos dias atuais, o Brasil figura como maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e a área de plantio continua em expansão. Segundo fontes da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2012), a previsão para a safra 2012/ 2013 da cana-de-açúcar é 2,1 % maior com relação à safra anterior e a área plantada corresponde a 8.5278 mil hectares.

A previsão do total de cana moída para a safra 2012/ 2013 é de 596,63 milhões de toneladas, com aumento de 6,5%, com relação à safra 2011/2012. A previsão de moagem da cana para a produção de açúcar é equivalente a 50,42% da previsão, correspondendo a 300,82 milhões de toneladas, que produzirá um total de 38,99 milhões de toneladas de açúcar, 8,41%, maior que a safra anterior, sendo que deste total 87,5%, concentra-se na região Centro-Sul. O restante 49,58% serão destinadas a produção de etanol, o equivalente 295,81 milhões de toneladas, produzindo 23,49 bilhões de litros de etanol, esta produção concentra-se principalmente na região Centro-Oeste e Sudeste com 91,0% do total produzido (CONAB, 2012).

Na Tabela 2.1 está representada a estimativa da produção de cana-de-açúcar na indústria sucroalcooleira para safra 2012/2013.

Tabela 2.1 – Produção de cana por região (em mil toneladas).

ESTIMATIVA PRODUÇÃO E DESTINAÇÃO – SAFRA 2012/2013			
REGIÃO	INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA		
	TOTAL	AÇÚCAR	ETANOL
NORTE	3.116,80	441,80	2.675,0
NORDESTE	62.978,10	38.031,20	24.946,90
CENTRO-OESTE	107.124,50	33.797,70	73.326,80
SUDESTE	382.386,40	204.497,70	177.888,70
SUL	41.024,00	24.049,00	16.975,00
TOTAL NO BRASIL	596.629,80	300.817,30	295.812,50

Fonte: CONAB – Safra Brasileira - cana-de-açúcar/ safra 2012/2013.

Neste contexto, a indústria sucroalcooleira é responsável por gerar um volume significativo de resíduos devido a sua alta produção. Esses resíduos, quando dispostos incorretamente no meio ambiente, podem contaminar o solo, as águas superficiais e subterrâneas. Para evitar esses impactos negativos foi realizado um diagnóstico do atual gerenciamento dos resíduos sólidos e a sua classificação de acordo com a NBR 10.004/ 2004 em resíduos classe I, IIA ou IIB, ou seja, perigosos, não perigosos e não inertes ou não perigosos e inertes, respectivamente.

A usina sucroalcooleira é responsável por gerar diferentes tipos de resíduos, dentre estes, os mais significantes são: terra, bagaço, fuligem e cinzas, torta de filtro e vinhaça. A seguir, estão descritos os detalhes da origem, taxa de geração e disposição final dos resíduos citados, segundo Elia Neto (2012).

2.4.1 Terra

É proveniente da lavoura, ou seja, é a terra que fica aderida à cana, é retirada no processo de lavagem. As águas residuárias desse processo são dispostas em lagoas de decantação, assim, o destino final da terra é o retorno a lavoura, para utilização em aterros, uma forma de eliminação deste tipo de resíduo é a mecanização total da colheita. A quantidade média gerada em condições normais é de 14,2 kg/ ton. de cana.

2.4.2 Bagaço

Resultado do processo de moagem da cana, o bagaço atualmente é considerado um subproduto, devido a sua utilização como fonte de energia na queima da caldeira, o que gera vapor, impulsiona os geradores e resulta na geração de eletricidade, que é comercializada com as concessionárias de energia para abastecer as cidades. O investimento da co-geração de energia é praticado principalmente pelas usinas mais novas, que já montam sua estrutura visando esse nicho do mercado. A quantidade gerada dentro do processo produtivo é em média 292,43 kg/ ton. de cana, considerando o grau de umidade de 50%. As usinas que não consomem todo o bagaço produzido vendem para outras usinas ou para empresas especializadas no seu processamento.

2.4.3 Águas Residuárias

Os efluentes líquidos gerados no processo são basicamente de limpeza de equipamentos e pisos, purga de água do sistema de lavagem de gases da caldeira, descarga das torres de resfriamento e esgoto sanitário. A água residuária pode ser enviada para a lavoura ou é tratada para ser lançada em um rio. O esgoto gerado é tratado separadamente em uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), geralmente composta por fossa séptica e filtro biológico.

2.4.4 Fuligem e Cinzas

A cinza é oriunda da queima do bagaço nas caldeiras, são dispostas em áreas de aterro ou aplicadas no solo, são gerados em média 2,06 kg/ ton. de cana. A fuligem é proveniente do sistema de lavagem de gases instalados na chaminé, é direcionada para lagoas de decantação e sua produção média é de 11,76 kg/ ton. de cana, seu destino final é a aplicação no solo.

2.4.5 Torta de Filtro

É resultante do processo do filtro a vácuo ou do filtro prensa do lodo recebido do decantador de caldo, a quantidade gerada deste produto é em média 40 kg/ ton. de cana e sua disposição final é a lavoura e/ ou compostagem.

2.4.6 Vinhaça

Conhecida como vinhoto ou restilo, é o líquido derivado da destilação do vinho, que é resultante da fermentação do caldo da cana de açúcar ou melaço. O volume varia basicamente entre 10 a 15 litro/ litro de álcool, dependendo do teor alcoólico do vinho e o vapor direto utilizado. É um resíduo com alto potencial poluidor, pois tem as seguintes características: alto teor de matéria orgânica, altas concentrações de sais que podem ser lixiviados e contaminar as águas subterrâneas e odor desagradável. Atualmente é utilizado na fertirrigação da lavoura de cana, em substituição de parte da adubação química.

Dos resíduos de fabricação de álcool, a vinhaça é sem dúvida um dos mais relevantes, não só em termos do enorme volume gerado, mas pelo elevado poder poluidor agregado.

Outros resíduos como a torta de filtro, as cinzas da caldeira e a terra proveniente da limpeza de cana por via seca ou úmida são aplicados diretamente na lavoura como fertilizantes.

2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VINHAÇA

A vinhaça é um subproduto da indústria sucroalcooleira resultante da produção de álcool (etanol). Inicialmente, têm-se os mostos que são os líquidos susceptíveis à fermentação, uma vez fermentados passam a constituir os vinhos. Destilando-se os vinhos, recupera-se o álcool produzido pela fermentação alcoólica na forma de um líquido alcoólico denominado flegma, de concentração variável, restando um resíduo que é a vinhaça (LONGO, 1994).

Diversos autores como Camargo *et al.* (1990), Lyra *et al.* (2003), Granato (2003), Rafaldini *et al.* (2006) e Rocha (2007) definem a vinhaça como principal resíduo líquido altamente poluidor resultante do processamento do etanol, produzido em grande quantidade, cujos principais componentes são nutrientes provenientes da cana-de-açúcar da qual se originou (potássio, nitrogênio) e grande quantidade de matéria orgânica, variando de 30.000 a 40.000 mg.L⁻¹.

Segundo Rocha (2007) a vinhaça é um resíduo sólido classe II obtido na destilação alcoólica à 105°C com coloração marrom escura, natureza ácida e com cheiro bastante peculiar. Ela representa, em média, 52% em peso de todos os resíduos sólidos produzidos na destilaria.

De acordo com Glória (1984) apud Lelis Neto (2008), a composição da vinhaça varia muito de acordo com a composição da matéria-prima, do preparo do mosto, da fermentação adotada e da condução da fermentação alcoólica, do tipo de levedura utilizada, do tipo de aparelho usado para destilar, como ocorre a destilação e do tipo de flegma separado.

A vinhaça é conhecida pelos nomes vinhoto, calda, tiborna, restilo, garapão, vinhote, caxixi e mosto, a vinhaça é o principal efluente das destilarias de álcool, resultando na proporção entre 10 a 15 litros por litro de álcool produzido. A composição varia em função da natureza da matéria-prima e operação dos aparelhos de destilação (STUPIELLO, 1987; BUZOLIN, 1997; CORTEZ, MAGALHÃES e HAPP, 1992)

Segundo Diniz (2010) sua variação depende de vários fatores como: natureza e composição da matéria-prima (se é fermentação de mosto, mosto de melaço ou misto), composição dos vinhos, sistema de fermentação, raça da levedura utilizada, tratamento da levedura, tipos de aparelhos usados na destilação, qualidade da água usada, componentes usados para desinfecção, sistema de trabalho e influência dos operadores.

Outras características que podem influenciar na característica da vinhaça são a fabricação da levedura seca, que é a retirada da mesma do mosto e tipo de etanol produzido, se é anidro ou hidratado. Praticamente, 60% da vinhaça produzida, provêm de mosto de caldo e 40% de mosto misto (LELIS NETO, 2008). Silva e Orlando Filho (1981) apud Lelis Neto (2008) concluíram que a vinhaça proveniente de mosto de melaço é mais rica em matéria orgânica e de elementos minerais que a de mosto misto e a de caldo.

A vinhaça possui uma coloração escura, devido a degradação térmica de açúcares redutores e compostos amino é a principal responsável pela coloração marrom escura da vinhaça, de acordo com Kannana *et al.* (2006). Este fato se deve a formação de melanoidinas e compostos polifenólicos. A presença destas substâncias, análogas às ácidas húmicas do solo, também foi relatada no estudo realizado nas destilarias da Índia, por Mohana *et al.* (2007).

Por se tratar de uma suspensão com teor de sólidos em torno de 7%, dos quais 75% são orgânicos e biodegradáveis, a vinhaça apresenta elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), origem de seu potencial altamente poluidor. É uma solução tamponada com pH em torno de 4,3; fato que, aliado à alta temperatura na qual é obtida, lhe oferece caráter corrosivo (CAMARGO *et al.*, 1990).

Segundo Lyra *et al.* (2003) a DBO é da ordem de 12.000 a 20.000 mg.L⁻¹, cujo impacto ambiental de um litro de vinhaça se compara ao esgoto doméstico não tratado gerado por 1,43 pessoas. Portanto para se produzir dez litros de álcool, a poluição gerada pela vinhaça é equivalente àquela produzida por aproximadamente 172 pessoas em um dia.

Então a obtenção da vinhaça depende de diversos fatores, dentre os quais se destacam a natureza e a composição da matéria-prima, o tipo de preparo do mosto, o método e a condução da fermentação, a levedura, os equipamentos utilizados e a condução da destilação.

Segundo Solomon *et al.* (2007) a vinhaça possui graduação alcoólica não superior a 0,03 °GL. De acordo com Hidalgo (2009) a vinhaça possui altas concentrações de potássio, cálcio, magnésio, enxofre e nitrogênio. Na Figura 2.2 está ilustrado uma amostra da vinhaça bruta.

Figura 2.2 – Amostra da vinhaça bruta.



Fonte: PROPRIA (2012).

Na Tabela 2.2 estão destacadas a composição da vinhaça e a concentração dos elementos presentes, apartir de diversos mostos.

Tabela 2.2 – Caracterização físico-química da vinhaça.

Referência	Mosto de Vinhaça	ph	DBO ₅ (g/l)	DQO (g/l)	N _{total} (g/l)	SO ₄ (g/l)	P _{total} (g/l)	K(k ₂ O ₅) (g/l)
Van Handel e Catunda (1994)	Caldo	3,5	12,00	25,00	0,40	0,20	0,80	-
Driessenet al.,(1986)	Caldo	3,5	15,00	22,00	0,40	0,06	-	0,40
Costa et al., (1986)	Caldo	4,2	16,50	33,00	0,70	0,09	1,74	0,76
Callander e Badford,(1983)	Caldo	3,9	-	26,00	1,19	0,32	2,10	1,47
Lampoglia e Rossel,(1997)	Caldo	4,1	11,00	24,00	0,45	0,65	0,11	1,65
Lampoglia e Rossel,(1997)	Misto	4,5	19,80	45,00	0,60	3,70	0,10	4,00
Costa et al.,(1986)	Misto	4,5	19,80	45,00	0,71	0,09	3,82	3,73
Souza et al.,(1992)	Melaço	3,9	-	31,50	0,37	0,03	1,30	0,42
Costa et al.,(1986)	Melaço	4,6	25,00	65,00	1,61	0,13	6,50	6,40
Menezes (1984)	Melaço	4,1	25,80	48,00	0,82	0,16	-	-
Harada et al.,(1996)	Melaço	4,1	30,00	120,00	1,60	0,06	1,92	4,60
Sheehan Greenfield (1986)	Melaço	4,2	35,70	77,77	1,78	0,17	8,9	4,36
Driessenet al.,(1994)	Melaço	3,9	39,00	100,00	1,03	0,03	7,0	9,50
Goyaletal., (1996)	Melaço	4,1	60,00	98,00	1,20	1,50	1,20	5,00
Sanchez Riera (1986)	Melaço	4,8	-	100,00	2,50	0,30	1,75	0,70
Casariniet al,(1987)	Melaço	4,2	-	24,60	0,81	0,03	1,98	0,61
Lampoglie Rossel,(1997)	Melaço	4,6	25,00	65,00	1,03	6,40	0,20	5,60
Bazue et al.,(1991)	Melaço	5,0	27,50	64,00	1,30	-	-	2,80
Paula al.,(2010)	Melaço	4,9	75,33	97,4	0,88	2,8	1,8	3,8

Fonte: WILKIEET AL., (2000) APUD Viana (2006).

A presença de sólidos suspensos, na vinhaça, diminui a velocidade de sedimentação que são partículas insolúveis na água, dificultando a separação natural ao longo do tempo. Aliado a isso, a maioria dessas partículas apresenta sua superfície carregada eletricamente, partículas coloidais, as quais apresentam carga negativa, impedindo que as mesmas aproximem-se uma das outras. Os colóides apresentam diâmetro médio de 100 nm, conforme apresentado na Figura 2.3.

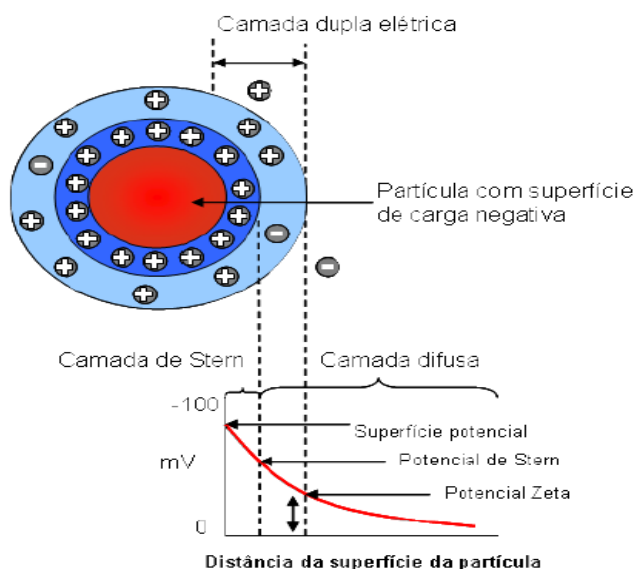
Figura 2.3 - Classificação dos diversos tipos de materiais em suspensão e seu diâmetro.

1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7} (cm)	Diâmetro da
10 mm	1 mm	100 μ m	10 μ m	1 μ m	100 nm	10 nm	1 nm	Partícula
Partículas Grosseiras		Sólidos Suspensos		Colóides		Moléculas		Contaminantes
Resíduo Plástico		Fibras e Areia	Pigmento	Bactéria e Bentonita	Proteínas		Corantes	

Fonte: KURITA.(2007)

A presença de cargas elétricas aumenta a repulsão entre as partículas, dificultando a aglomeração e formação de agregados maiores e de mais fácil sedimentação. O fenômeno de neutralização consiste exatamente na eliminação dessas cargas eletrostáticas superficiais ou, em outras palavras, na diminuição do chamado potencial zeta. O esquema representativo do potencial zeta está ilustrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Esquema representativo do potencial zeta.



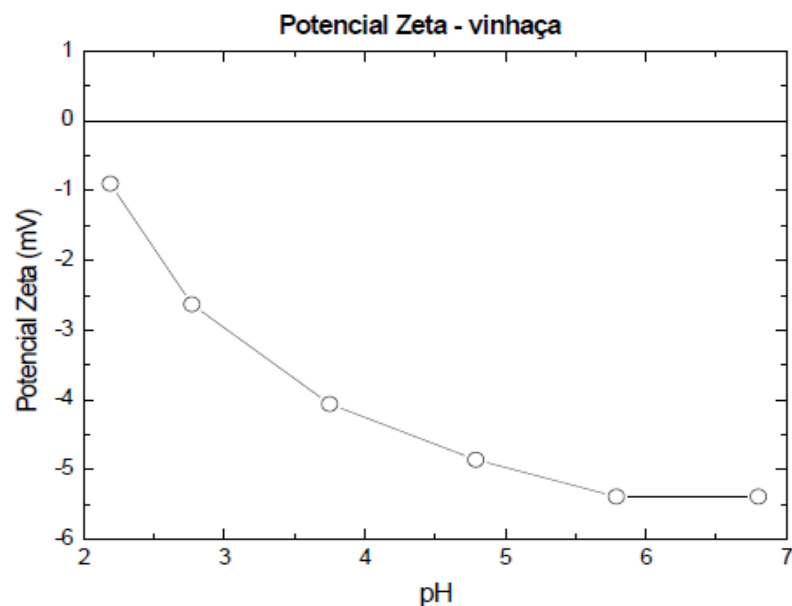
Fonte: KURITA.(2007)

O potencial zeta é uma grandeza muito importante no estudo da estabilidade de suspensões coloidais, principalmente no que diz respeito ao mecanismo eletrostático de estabilização. A estabilidade do colóide é o resultado da adsorção de íons, e o potencial zeta é a medida dessa adsorção.

O potencial zeta é um indicador útil da carga efetiva nas partículas e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão esteja estável, pois as partículas carregadas se repelem, uma as outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

O esquema representativo do potencial zeta da vinhaça está ilustrado na Figura 2.5.

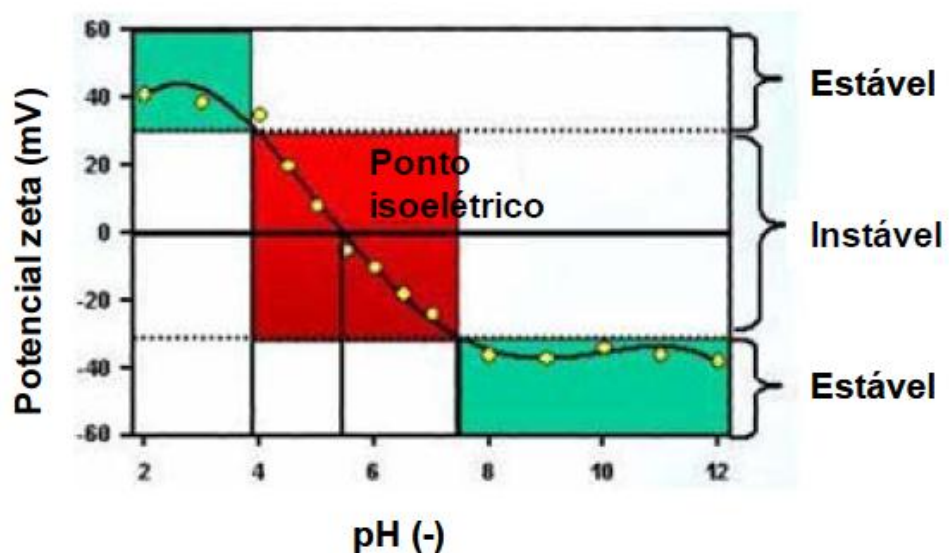
Figura 2.5 – Potencial zeta da vinhaça.



Fonte: PAULA (2010).

Segundo Paula (2010) comparando-se a Figura 2.5 com a Figura 2.6, que representa o gráfico do potencial zeta, nota-se que a vinhaça encontra-se na zona de instabilidade, entre 20 mV e 20 mV, o que lhe confere um alto potencial para coagulação.

Figura 2.6 – Representação do gráfico do potencial zeta com as zonas estáveis e instáveis.



Fonte: PAULA (2010).

2.6 USO DA VINHAÇA E QUESTÕES AMBIENTAIS

A vinhaça é, como se sabe, um subproduto do processo de fabricação de etanol a partir da destilação do caldo fermentado da cana-de-açúcar. Durante décadas, mesmo quando ainda não era gerada nos grandes volumes atuais, a vinhaça já provocava nos órgãos de controle ambiental e, particularmente na comunidade científica, alguma preocupação quanto a seus impactos sobre a qualidade dos recursos naturais. Naquele momento o resíduo era despejado nos mananciais de superfície. Com a implementação do Proálcool, contudo, os danos ambientais causados à flora e à fauna desses mananciais, principalmente devido à carga orgânica da vinhaça, adquiriram uma dimensão preocupante.

A dimensão do problema ambiental da destinação da vinhaça se associa a importância econômica para a própria indústria sucroalcooleira em nosso país. Pois os números do setor impressionam pela grande extensão da área cultivada, mobilização significativa de contingente humano, produtores rurais e trabalhadores braçais de baixa qualificação. Então, notadamente a partir da década de 1980, em substituição ao lançamento do resíduo em cursos d'água, a qual consiste na infiltração da vinhaça *in natura* (ou não tratada) no solo, com objetivo de fertilizá-lo e, ao mesmo tempo, de irrigar a cultura da cana-de-açúcar. A fertirrigação é empregada como expediente substituto ao uso da fertilização química, constituindo uma fonte de nutrientes minerais, principalmente de potássio.

Segundo Cortez *et al.* (1992) as principais razões da ampla difusão (hoje, quase a totalidade das indústrias utiliza a vinhaça produzida para fertirrigação) desta prática são:

- i) Baixo investimento inicial requerido (tanques de decantação, caminhões, e atualmente bombas e dutos).
- ii) Baixo custo de manutenção (pouco pessoal diesel e eletricidade gerada localmente).
- iii) Rápida disposição da vinhaça no solo (sem necessidade de grandes reservatórios reguladores).
- iv) Ganhos compatíveis com o investimento (há lucros com a reciclagem do potássio no solo e o retorno do investimento é bastante rápido).
- v) Fecha o ciclo interno que envolve a parte agrícola e a industrial no mesmo setor, diminuindo a dependência de insumos externos (fertilizante).
- vi) Aumento da produtividade da safra e da produtividade na fabricação do açúcar.

Mesmo diante das vantagens proporcionadas pela adoção da fertirrigação, restam ainda dúvidas quanto à adequação da prática do ponto de vista da proteção dos recursos naturais, principalmente no que diz respeito a seus efeitos de longo prazo.

O uso de volumes elevados de vinhaça pode aumentar o nível de potássio no caldo da cana. Além disso, há controvérsias sobre salinização do solo e contaminação de aquíferos subterrâneos.

O excesso de vinhaça no solo, conseqüentemente, acarreta o excesso de seus nutrientes, que apesar de serem muito necessários para o desenvolvimento das plantas, há a quantidade adequada às necessidades da planta. A aplicação excessiva de vinhaça nos sulcos do solo, no perfilhamento, causa a lixiviação deste nutriente, além do risco de salinização, pela concentração de sais que ocorre devido a este excesso, por isso a fertirrigação deve ser parcelada e controlada.

Segundo Penatti (2007) a vinhaça aplicada no solo em quantidade excessiva acarreta a salinização do solo.

Silva *et al.* (1978) apud Miranda (2009) diz que em locais onde há aplicações elevadas de potássio no solo, pode induzir a falta de magnésio e o conseqüente aumento no teor de cinzas do caldo (prejudicando a cristalização do açúcar) reduzindo a pureza do caldo, mostrando assim um efeito negativo da vinhaça sobre a maturação da cana-de-açúcar).

A aplicação excessiva de vinhaça pode promover salinização e desbalanceamento catiônico, com redução na produção vegetal em solos arenosos (MIRANDA, 2009).

Manhães, Souza e Berto (2003) fizeram um experimento em alguns solos com muitos anos de uso com aplicação de vinhaça, para saber os efeitos acumulativos causados por este resíduo e provaram que todas as áreas estudadas apresentaram teores muito elevados, inclusive em profundidade podendo alcançar o lençol freático e que o índice de chuvas de qualquer maneira pode influenciar nos teores de potássio no solo. Primeiro, se há falta de água, os elementos se concentram na camada superior do solo e se ocorre uma chuva mais intensa, pode causar a percolação dos elementos para as camadas mais profundas do solo.

Santos (2000) apud Diniz (2010) também lista um dos principais problemas no solo causados por vinhaça como elevação do potencial osmótico (com aumento da concentração de potássio), redução do teor de oxigênio, digestão de matéria orgânica coloidal pelos microrganismos e possível contaminação da zona saturada do solo.

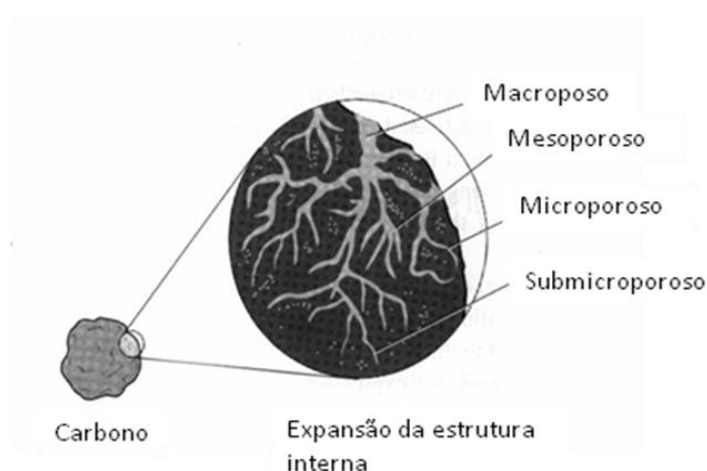
2.7 – PROCESSOS DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

Desde a antiguidade já se conhece o uso do carvão ativado, pela sua propriedade adsorviva. No Japão, foi encontrado em um velho santuário, construído no século XIII, um poço para a água subterrânea equipado com um filtro de carvão vegetal no fundo (SUZUKI, 1990). Apesar da capacidade de purificação do carvão ativado ser conhecida há milhares de anos, a primeira aplicação comercial é registrada no final do século XVIII na indústria da cana de açúcar, com o uso nas refinarias de açúcar que deu início à industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992)

A adsorção em carvão ativado pode ser usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS *et al.*, 2009).

Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que 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, 2000), como mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Representação esquemática do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003) apud Machado (2010).

O carvão ativado pode ser preparado e utilizado de duas formas: em pó ou granular. Um fator interessante e importante é o tamanho efetivo das partículas do que tem o intuito de determinar a duração das carreiras de filtração e a sua escolha é feita com base na exigência de qualidade da água a ser tratada. Tendo em vista isso, é necessário conhecer com propriedade as características físicas e químicas do carvão que será usado, que estão diretamente relacionadas com a forma de processamento (BURITI, 2010).

As características do carvão dependem diretamente das características do material empregado, o qual pode ser vegetal, animal ou mineral. Predominante, empregam-se bagaço de cana de açúcar, casca de coco, carvão betuminoso, osso, turfa e lignita. A produção do carvão envolve basicamente a carbonização e ativação ou oxidação do material escolhido para o desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas entre 500°C e 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800°C a 900°C (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados em função de seu diâmetro em macroporos (maiores que 50 nm), mesoporos (entre 2 a 50 nm) e microporos (menores que 2 nm). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsorptiva de um determinado tipo de carvão são: o número de iodo, que expressa a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão sob condições específicas, expresso em mgg-1 (iodo/ carvão ativado); o índice de azul de metileno, que é o parâmetro que fornece a mesoporosidade do carvão, expresso em mgg-1 (azul de metileno/ carvão ativado) e a distribuição do tamanho e área superficial dos poros, geralmente expressa em m²g-1 (poros/ carvão). Acredita-se que as propriedades adsorventes do carvão sejam devidas à sua grande superfície específica, assim como à distribuição dos poros e à natureza dos óxidos de superfície.

A eficiência do carvão ativado também está relacionada com os grupos funcionais envolvidos e da característica do efluente a ser tratado, como a condutividade, pH, temperatura, carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos (SNOEYINK, 1990; MASSCHELEIN, 1992). Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas, portanto a adsorção aumenta com o decréscimo da temperatura, porém para períodos curtos de tempo, há maior probabilidade de adsorção dos compostos numa temperatura maior (SNOEYINK, 1990).

CAPÍTULO III

3 METODOLOGIA

Este trabalho será dividido em duas etapas, a primeira parte do trabalho será o tratamento físico-químico da amostra, a segunda parte será a produção do carvão ativado a partir do bagaço da cana de açúcar.

Na primeira parte do trabalho, as amostras foram coletadas do efluente sendo em seguida iniciados os testes de coagulação e decantação, realizados no teste de jarros (*Jar Test*) a fim de simular o tratamento físico-químico. As análises de caracterização físico-química foram realizadas no Laboratório de Saneamento do Centro de Tecnologia.

Na segunda etapa do trabalho foram sintetizados carvões ativados, e realizadas análises para obtenção de suas características texturais e morfológicas, realizadas no Laboratório de Carvão Ativado – UFPB, buscando, assim, relações que permitam explicar o desempenho resultante na aplicação deste material como adsorvente no efluente em estudo.

3.1 EFLUENTE UTILIZADO

Tendo em vista a dificuldade em obter o efluente a ser estudado, devido a indústria sucroalcooleira na Paraíba iniciar sua produção a partir do mês de setembro até meados de janeiro, o efluente empregado nos experimentos foi coletado em uma Usina de Açúcar e Etanol entre agosto e novembro de 2012. A coleta foi realizada na saída da coluna de destilação do etanol, ou seja, sem ser submetido a qualquer tipo de unidade de tratamento.

A coleta do efluente foi feita no início de cada mês na safra 2012/ 2013, durante o horário de operação da Usina de Açúcar e Etanol, seguindo instruções da NBR 9898/ 87, da ABNT. O material coletado foi acondicionado em bombonas de polietileno, com capacidade para 50 litros e mantida resfriada. Em seguida, a amostra foi encaminhada para o Laboratório de Carvão Ativado (LCA - UFPB) para a realização dos testes, a fim de se evitar modificações nas características do efluente com o passar do tempo, após os testes essas amostras foram analisadas no Laboratório de Saneamento da UFPB.

3.2 COAGULANTES

Os reagentes utilizados nos ensaios de coagulação/ floculação foram: cloreto férrico (CF-PIX), cal hidratada e sulfato de alumínio ((Al₂SO₄)₃ 14,3 H₂O com densidade 1,320gml⁻¹ (50%) adquirido pela Cagepa, João Pessoa/ PB. Para a correção do pH foi utilizado solução de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,1N.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Testes Preliminares do Efluente

Inicialmente, foram realizados testes para verificar a concentração inicial de acordo com o comportamento do clarificado. Tais testes foram realizados com efluente bruto, adicionando-se crescentemente o coagulante e, sendo as dosagens sequenciais aplicadas de 1g L⁻¹ a 20 gL⁻¹.

Os valores de pH das amostras foram determinados antes do início do teste de jarros, tendo em vista que com a adição de coagulantes ao processo ocorre uma acidificação do meio, ou seja, o pH é reduzido significativamente, as amostras tiveram seu pH ajustado, tornando o meio mais alcalino por meio da adição de hidróxido de sódio (NaOH de 1 molL⁻¹), para que quando adicionado o coagulante, o pH não se afastasse muito da faixa ótima pretendida para o processo de coagulação do efluente.

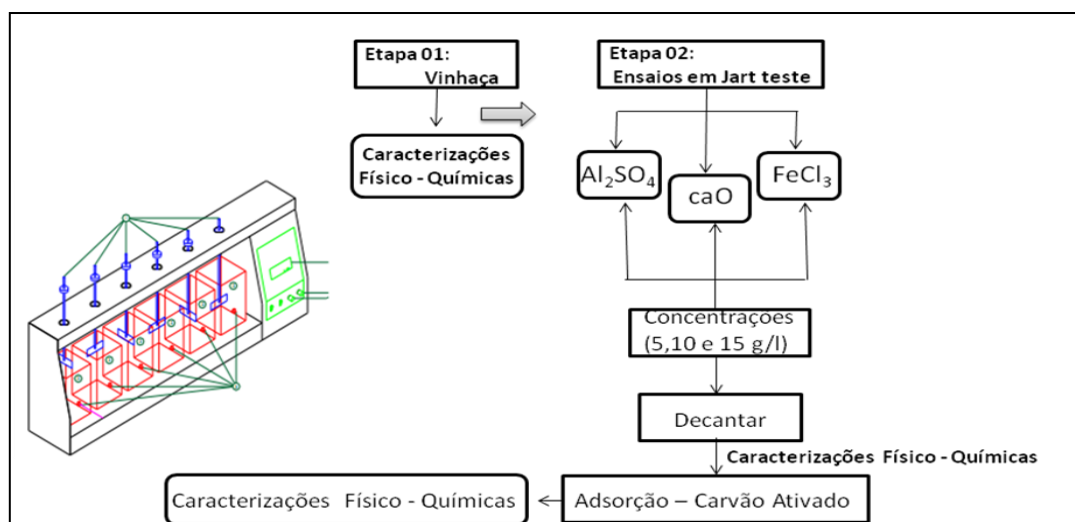
3.3.2- Ensaios Experimentais – Jar Test

O equipamento de *Jar Test*, para realização das análises deste projeto, foi ajustado com um gradiente de velocidade inicial de 120 rpm em um tempo de um minuto com o objetivo de realizar a coagulação, e um segundo gradiente de velocidade de 20 rpm para um tempo de cinco minutos, a fim de ocorrer o processo de floculação.

Considerando que, com a adição de reagentes coagulantes e floculantes, o meio acidifica-se, monitorou-se o parâmetro pH durante o *Jar Test*, com o objetivo de manter o pH sempre na faixa de pH em que ocorre um melhor resultado de coagulação, sendo necessários novos ajustes de pH com hidróxido de sódio ao longo da realização dos testes.

Após o início da agitação, foram adicionados os coagulantes, monitorando e ajustando concomitantemente o pH. Depois do final do processo de coagulação, as amostras permaneceram em descanso, a fim de ocorrer à sedimentação dos flocos e, posteriormente, avaliar qualitativamente os resultados obtidos. As etapas de tratamento do efluente estão descritas no fluxograma da Figura 3.1

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de tratamento do efluente.



Fo
nte:
Pró
pri
a
(20
12)

3.3.3 Pós-Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado

O tratamento por adsorção em carvão ativado foi realizado no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), a partir de carvões sintetizados do bagaço de cana de açúcar, um subproduto oriundo principalmente da indústria sucroalcooleira, e em vista da sua composição lignocelulósica, apresenta-se como matéria prima com grande potencialidade para a fabricação do carvão ativado. Inicialmente, a umidade da matéria-prima foi reduzida por exposição ao sol, durante um período de 24 h. O bagaço foi peneirado e levado à estufa a uma temperatura de 110°C por 3h.

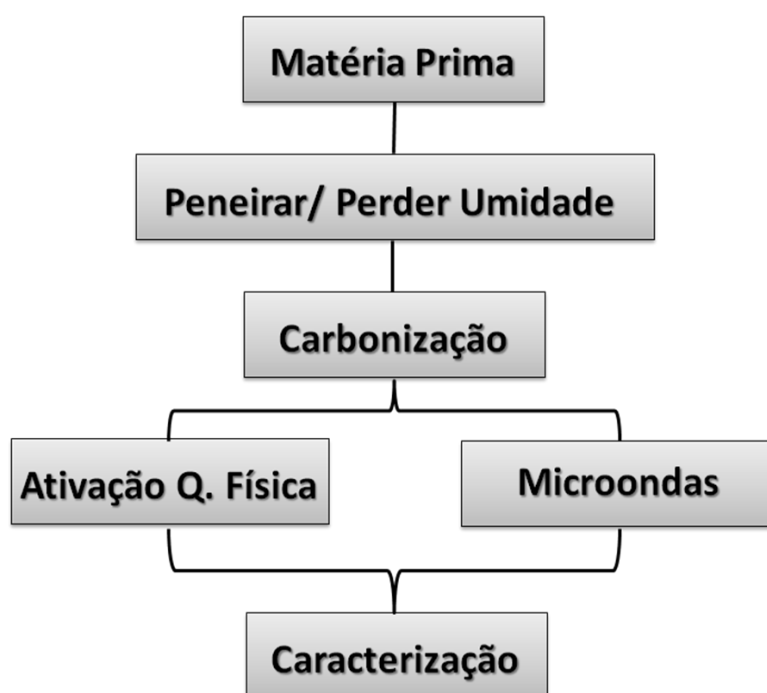
3.3.4 Produção dos Carvões Ativados

Todos os carvões ativados foram produzidos no Laboratório de Carvão

Ativado, do Centro de Tecnologia da UFPB. Foram produzidos dois tipos de carvão, o primeiro através do forno elétrico rotativo marca CHINO e o outro através de um forno micro-ondas doméstico de 1,7 kW de potência, volume 38L e 10A de corrente, da marca Brastemp modelo BMK 38ABBNA.

A Figura abaixo apresenta esquematicamente a metodologia empregada na produção dos supores carbonáceos.

Figura 3.2 – Fluxograma com a representação esquemática da produção do carvão ativado.



Fonte: Própria (2012).

3.3.5 Processo de Ativação Química

O agente químico utilizado neste estudo foi o ácido fosfórico (H_3PO_4), (NAMASAVAYAN E SANGEETHA, 2006). O vapor de água foi o gás oxidante utilizado no processo de ativação física.

Na impregnação, normalmente, ocorrem reações entre o material lignocelulósico e o agente ativante, tais como a desidratação e degradação, modificando assim a estrutura do material.

O preparo do carvão ativado quimicamente e fisicamente (CAQF) se deu pela impregnação da matéria prima com o ácido fosfórico como agente ativante. Foram misturados 30 g de bagaço de cana com 30 g de ácido fosfórico, em um Becker de 500 mL. Adicionou-se água destilada em quantidade suficiente (30mL), para que toda a massa do bagaço de cana fosse submersa no agente ativante. A mistura foi levada a uma placa aquecedora em uma temperatura a 80°C, durante 2 horas e, em seguida, desidratada a 110°C, no mesmo sistema de aquecimento. Após a desidratação a amostra foi transferida para um cadinho de porcelana, dando início ao processo de carbonização.

3.3.6 Processo de Carbonização

As amostras foram carbonizadas em um reator tubular de leito fixo, com um forno elétrico rotativo CHINO, acoplado a uma caldeira elétrica (Figura 3.3). Este forno permite o estabelecimento de programas de pirólise e de ativação física.

Figura 3.3 – Forno elétrico rotativo marca CHINO acoplado à caldeira elétrica.



Fonte: Própria (2012).

Nesses programas é possível definir os perfis de temperaturas requeridos, em função do tempo, bem como a razão de aquecimento desejada. Encontra-se acoplado a este forno um

recipiente *dewar*, contendo nitrogênio gasoso, a partir do qual um fluxo de 80 mLmin⁻¹ é liberado para manter uma atmosfera inerte no interior do reator.

A temperatura de carbonização foi considerada como a temperatura máxima do reator, durante a carbonização. Para todas as amostras empregadas nesse trabalho a temperatura de carbonização foi fixada em 500°C, e a taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹. A temperatura máxima de ativação neste estudo foi de 800°C.

3.3.7 Processo de Ativação Física

Na ativação física, o gás oxidante foi o vapor d'água, a 110°C, gerado em uma caldeira que encontra-se acoplada ao forno rotativo.

O fluxo do vapor d'água foi aberto quando a temperatura atingiu 500°C, permanecendo sobre as amostras até o final do processo.

3.3.8 Lavagem das Amostras

O carvão ativado produzido foi lavado sucessivas vezes com água deionizada, a fim de eliminar o excesso do agente ativante e impurezas, antes de submetê-lo a análises físico-químicas e demais experimentos.

Após a etapa de lavagem, o carvão ativado foi levado à estufa a 110°C, durante 24 horas, para secar e, posteriormente, pesado para determinar o rendimento do carvão produzido (RC), sendo calculado utilizando a Equação (4.1) (HAIMOUR e EMEISH, 2006).

$$R_{CA} = \frac{\text{massa final do carvão}}{\text{massa inicial da matéria prima}} * 100$$

em que:

m_{final}: massa do carvão ativado após a secagem (g).

m_{inicial}: massa do material depois da etapa de impregnação (g).

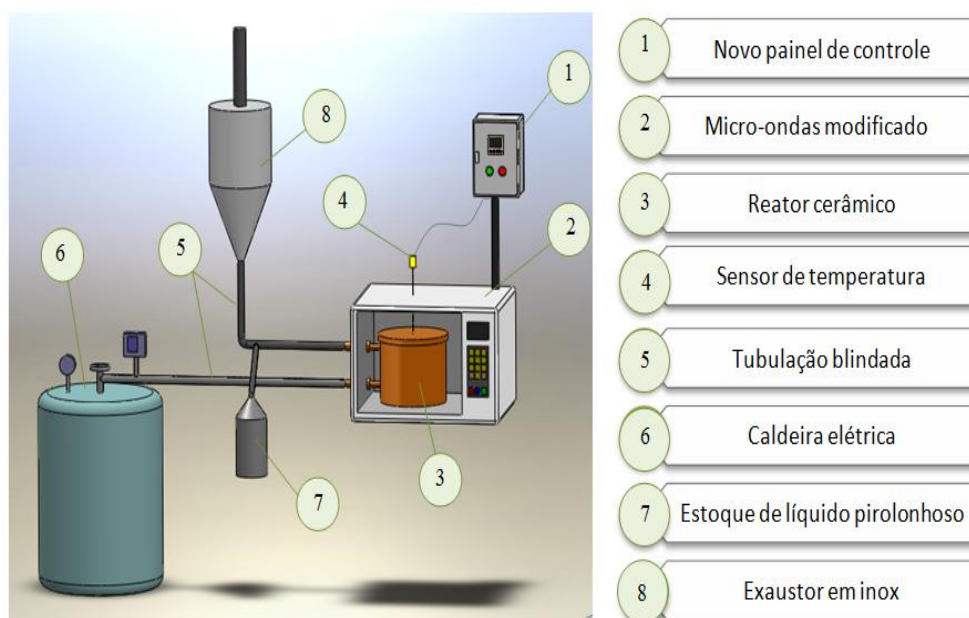
Em cada experimento, o carvão ativado produzido é pulverizado, passado em peneira 0, 075 mm (ABNT n° 200) recolhido e levado para estufa a 110 ± 5°C por 3 h . A partir

de amostras, assim obtidas, são realizados os ensaios de adsorção e as análises físico-químicas.

3.3.9 Produção de Carvão Utilizando Micro-ondas

Para a produção do carvão foram realizadas várias modificações na estrutura física do aparelho micro-ondas, com o objetivo de adaptá-lo ao processo de carbonização e ativação, com a presença de um volume mínimo de oxigênio (BEZERRA, 2012).

Figura 3.4 – Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção de carvão ativado.



Fonte: Bezerra(2012).

A estrutura física do microondas foi modificada implantando-se uma tubulação de escape de gases provenientes da reação na parte superior do aparelho, conforme mostrado na Figura 3.5

Figura 3.5 - Tubulação de Escape.



Fonte: Bezerra (2012).

Na lateral do micro-ondas foram feitos dois furos para entrada das tubulações que passam o nitrogênio e o vapor d'água, conforme ilustrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Furos na lateral do micro-ondas.



Fonte: Bezerra (2012).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Na sequência, são descritos com detalhes os equipamentos e reagentes empregados nessas análises, assim como, os padrões de granulometria estabelecidos para as amostras dos CA e os procedimentos experimentais usados na caracterização dos CA.

3.4.1 Equipamentos e Reagentes

Nos diversos procedimentos experimentais se fez uso dos seguintes equipamentos:

- Agitador magnético, com aquecimento – Cimarec.
- Analisador de área, Porosímetro - Micromeritics, ASAP 2010.
- Balança analítica, Digital- SHIMADZU.
- Banho Maria com agitação Dubnoff, Nova Etica, modelo 304/ TPA.
- Balança Termogravimétrica SHIMADZU, modelo TGA-50.
- Deionizador, TKA DI 800.
- Centrífuga FANEM.
- Espectrofotômetro UV/ VIS HEWLETT PACKARD, modelo 8,453, com arranjo de fotodiodos, resolução 1 nm. Estufa elétrica – QUIMIS.
- Estufa elétrica QUIMIS.
- Forno elétrico rotatório, CHINO, adaptado à caldeira.
- pHmetro, Digimed, Q 400^a.
- Termobalança TA, SDT-2960 Simutaneous DTA-TGA.
- Porosímetro MICROMERITICS, modelo ASAP 2000.

E dos seguintes reagentes:

Tabela 3.1 – Precursores utilizados nos procedimentos experimentais.

Iodo, P. A.	Ácido Sulfúrico Concentrado, P. A.
Azul de Metileno	Nitrogênio Líquido a 77K
Nitrogênio Gasoso	Nitrogênio Gasoso
Ácido Fosfórico, P. A.	Água Deionizada
Hidróxido de Sódio NaOH, P. A	Acido Clorídrico, HCL, P. A

3.4.2 Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros

As áreas superficiais e porosidades dos CA's foram determinadas por adsorção de N₂ (g) usando um Analisador de Área Micromeritics, ASAP 2010, conforme ilustrado na Figura 3.7, na faixa de pressão relativa de 10⁻⁶ a 1 atm (ALVAREZ et al., 2006; DO e DO, 2005).

Figura 3.7 – Porosímetro marca Micromeritics, modelo ASAP 2010



Fonte: Própria (2012).

As áreas de superfície específica e porosidades das amostras foram determinadas por adsorção de gás. Um aparelho automatizado de adsorção (Micromeritics, ASAP 2000) foi utilizado para a execução das medições. A adsorção de nitrogênio, como uma espécie de sonda, foi realizada a 77K (-196 °C). Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas a uma temperatura de 423K (150°C) num vácuo de aproximadamente 0,7 µmHg. Em seguida as áreas de superfície específica e os volumes de microporos das amostras foram determinados a partir da aplicação das equações Brunauer-Emmett-Teller (BET), a isoterma de adsorção em pressões relativas entre 0,06 e 0,2 (TENG, 1998).

3.4.3 Análise Termogravimétrica

Foram realizadas Análises Termogravimétricas (TG) e Térmica Diferencial (DTA) do carvão CQF, no Laboratório de Combustíveis (LACOM) – CCEN/ UFPB. As análises foram feitas em um cadinho de alumina, com fluxo de nitrogênio a 110 mLmin⁻¹, faixa de temperatura 25 – 900°C e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ (GUO e ROCKSTRAW, 2007).

3.4.4 Ensaios de Adsorção – Carvão Ativado

O procedimento experimental para avaliar a adsorção das impurezas da vinhaça nos carvões ativados foi realizado em batelada e em duplicata.

Após a clarificação da vinhaça, ou seja, após o tratamento físico-químico, esperou-se a amostra decantar, e então foi retirada aproximadamente 100 ml do clarificado.

Os carvões ativados foram lavados com água deionizada, a fim de evitar sólidos em suspensão e em seguida postos na estufa para retirar umidade. Para evitar contaminação por umidade do ar, os mesmos foram abrigados no dessecador. Depois de algum tempo no dessecador foram pesados aproximadamente 2,000g de cada tipo de carvão. Foram realizados ensaios de até 72 horas para avaliar a eficiência na remoção de impurezas contidas no efluente, em cada erlenmeyer foram colocadas 100ml da solução e adicionou-se 2,0g de carvão. Os erlenmeyers foram deixados no banho-maria com agitação Dubnoff, Nova Ética, modelo 304/TPA com temperatura constante de 30°C. O banho-maria foi usado, pois é essencial na realização dos ensaios de adsorção em bateladas, cujos parâmetros como temperatura e velocidade de adsorção devem ser controlados e monitorados. Em determinados intervalos de tempo eram retiradas alíquotas de cerca de 5mL para análise do espectro de absorção de luz visível da amostra no espectrofotômetro UVmini-1240/ UVmini-1240V da Shimadzu, para tanto todas as alíquotas foram centrifugadas por cerca de 10 minutos. Nos espectros foram utilizados um intervalo de 400-1100nm.

Figura 3.8 – Amostras dos carvões no banho-maria com agitação Dubnoff.



Fonte: Própria (2012).

Após o término do experimento, foi removido o carvão e todas as amostras foram submetidas a caracterizações físico-químicas (cor, turbidez, pH, DBO₅, DQO, TOC, Sólidos Totais).

3.5 ENSAIOS ANALÍTICOS

Os experimentos foram realizados em duplicata, sendo as amostras do efluente bruto homogeneizadas e levadas a temperatura ambiente. No entanto, as amostras dos efluentes tratados não foram homogeneizadas, coletando-se apenas o clarificado do processo de tratamento. Foram analisadas quanto aos parâmetros de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Sólidos Totais, pH, Cor e Turbidez. Os reagentes para as determinações obedeceram às orientações do Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater – APHA-AWWA-WPCF.

3.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi quantificada pelo método micrométrico segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, por meio da digestão em refluxo fechado com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em meio ácido (H₂SO₄) e quantificação fotométrica a 600 nm.

As amostras dos efluentes brutos foram diluídas 100 vezes, a fim de apresentar uma DQO dentro da curva padrão para este parâmetro.

3.5.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A demanda bioquímica de oxigênio do efluente tratado e *in natura* foi determinada usando o método de diluição de acordo com a metodologia padrão.

3.5.3 Sólidos Totais (ST)

O teor de sólidos totais foi medido através da evaporação de um determinado volume de efluente tratado, cuidadosamente homogeneizado e colocado em uma cápsula de porcelana, previamente calcinada em mufla à 550°C por no mínimo 1h, e em seguida, levada à estufa a 103-105°C por no mínimo 2h, e/ ou até peso constante.

3.5.4 pH

A concentração hidrogeniônica foi determinada pelo método eletrométrico, usando o potenciômetro (pH METER TEC-2), de marca TECNA, de um eletrodo comparado com um eletrodo padrão. A metodologia de análise é baseada nos procedimentos da APHA (2005).

3.5.5 Cor

A cor é uma característica estética e está associada à presença de substâncias dissolvidas, materiais em suspensão. A cor pode ser de dois tipos: aparente e verdadeira. Cor aparente é aquela causada por material em suspensão, já a cor verdadeira é causada por materiais dissolvidos.

3.5.6 Turbidez

O método para avaliação da turbidez do efluente foi realizada através de um Turbidímetro Digital LP 2000. O efluente bruto foi diluído 100 vezes, a fim de apresentar uma turbidez dentro da escala do aparelho.

3.5.7 Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) das amostras, utilizadas neste trabalho, foi obtida a partir do equipamento PASTEL UV-70MP0316 da SECOMAM.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em duas partes. Nesta primeira abordagem são discutidos resultados referentes à caracterização e o tratamento físico químico do efluente e em seguida serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos carvões e sua adsorção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Foram realizadas 03 coletas durante os meses de agosto a novembro de 2012, época em que a indústria está em pleno processo de produção de açúcar e etanol, esta usina está localizada no interior da Paraíba. Primeiramente foi realizada a caracterização físico-química do efluente *in natura* em estudo e os valores para os parâmetros obtidos estão expressos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Caracterização da vinhaça *in natura*.

PARÂMETROS	VINHAÇA IN NATURA		
	Coleta 01	Coleta 02	Coleta 03
pH	4,34	4,40	3,82
°Brix (%)	1.8	2.0	1,5
Turbidez (NTU)	>3000	>5000	>4000
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	46.752	48.698	33.897
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	>21.000	>24.000	>16. 478
TOC (mg.L ⁻¹)	24.218	31.000	20.874
Razão DBO5/ DQO *	0,44	0,50	0,48
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	23.260	25.579	26.987
Cor (mg/Pt-Co)	>30.000	> 40.000	>45.000

* Indica a biodegradabilidade de um efluente.

As características da vinhaça podem variar de acordo com a origem do mosto fermentado, também denominado vinho, que lhe deu origem (mosto de caldo, melaço ou misto) e, até mesmo, diariamente, dependendo da qualidade da matéria prima utilizada no processamento. Na Figura 4.1 está ilustrada uma amostra da vinhaça *in natura*.

Figura 4.1 – Vinhaça – *in natura*.



Fonte: Própria (2012).

A concentração da vinhaça varia de usina para usina e, dentro de cada usina, existem variações nos diversos dias da safra e em um mesmo dia, em função da moagem de diferentes variedades, com diferentes índices de maturação, provenientes de diferentes solos e de seus diferentes níveis de fertilidade.

Os resultados das análises realizadas no efluente utilizado no experimento, mostrados na Tabela 4.1, confirmam a vinhaça como uma água residuária de grande potencial poluidor, haja vista os elevados valores obtidos para a DBO, DQO, material orgânico, além de pH ácido. Esta água residuária pode ser considerada uma suspensão de sólidos orgânicos e minerais, contendo os componentes do vinho não arrastados na etapa de destilação, além de quantidades residuais de açúcar, álcool e compostos voláteis mais pesados.

Além do mais, por se tratar de uma suspensão com teor de sólidos em torno de 7%, dos quais 75% orgânicos e biodegradáveis apresentam elevadas DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio), apresenta um potencial altamente poluidor.

Nas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram analisadas três amostras, como descrito na Tabela 4.1. As amostras 01 e 02 apresentaram resultados semelhantes entre as análises, já a amostra 03, apresentou um resultado menor em relação às demais amostras analisadas.

Segundo Lyra (2003), em seus estudos afirma que resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do resíduo *in natura* da vinhaça superior a um valor de 21000 mgL⁻¹, se torna inviável para o uso em fertirrigação, pois altos valores de DQO prejudica o crescimento das plantas, especialmente em solos pobres. A DQO pode reduzir os níveis de oxigênio, afetando assim a sobrevivência dos organismos presentes no solo devido as suas características de baixo pH e elevada Demanda Química de Oxigênio.

A vinhaça se encontra entre os rejeitos industriais de maior potencial poluidor (DAMIANO, 2005). Barros (2007) relata que a carga de DQO da vinhaça é cerca de 27000 mgL⁻¹ e essa descarga de vinhaça nos cursos d'água, tem ameaçado a fauna e flora devido a diminuição do oxigênio dissolvido na água.

Quanto à biodegradabilidade da vinhaça pode ser monitorada acompanhando a relação DBO₅/ DQO, que neste caso, foi em média 0,47. De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003), os resíduos industriais que estiverem com taxas de variação no intervalo de 0,4-0,6 indicam que a matéria orgânica do efluente é prontamente biodegradável, ou seja, a ausência tipicamente de ácidos húmicos e fúlvicos que não são prontamente biodegradáveis.

Então, de acordo com esses dados, podemos observar que são necessárias análises da vinhaça antes de sua dispersão nos canais, porque os valores tanto de DBO quanto DQO podem variar consideravelmente, minimizando os eventuais riscos de acidentes ao meio ambiente durante manuseio desse resíduo, pois nos laboratórios das próprias indústrias não é uma prática comum à caracterização da vinhaça, a não ser quanto ao teor alcoólico, ou seja, uma não preocupação com a contaminação dos solos.

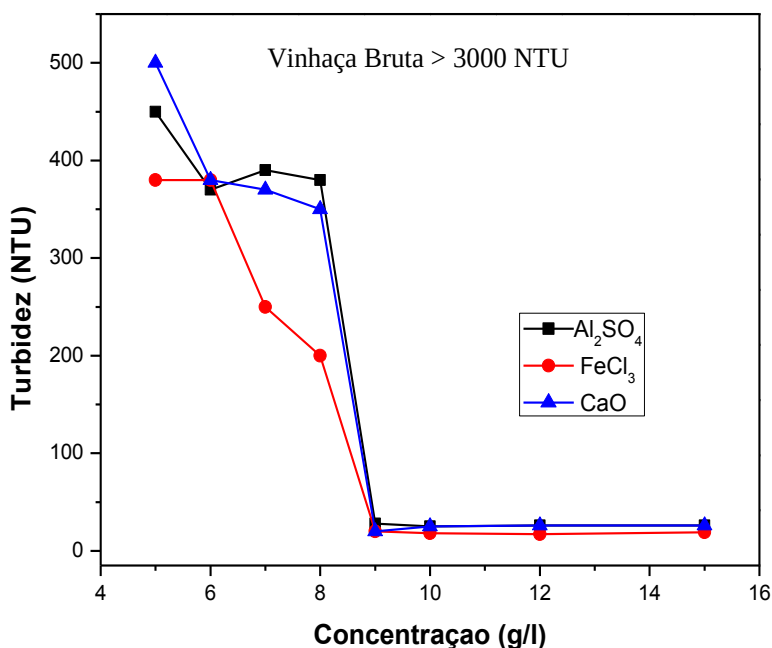
4.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO

O principal objetivo dos ensaios de *jar test*, é fornecer subsídios para a utilização da adsorção em carvão ativado, bem como a otimização de parâmetros operacionais, foram testados 3 coagulantes. Foram realizados, diversos ensaios experimentais nos testes de coagulação/ floculação e a determinação da dosagem ótima de coagulante. As dosagens iniciais foram a partir de 5gL^{-1} , por ser o valor observado de uma possível remoção de material orgânico.

4.2.1 Turbidez

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) a turbidez é causada pela presença de partículas em suspensão e em estado coloidal, as quais podem apresentar vários tamanhos e grande variedade de materiais, incluindo partículas de areia fina, argila e microrganismos. Na Figura 4.2 estão relatados valores da relação da dosagem com a turbidez, para os ensaios de coagulação.

Figura 4.2 – Relação da dosagem com a turbidez nos ensaios de coagulação.

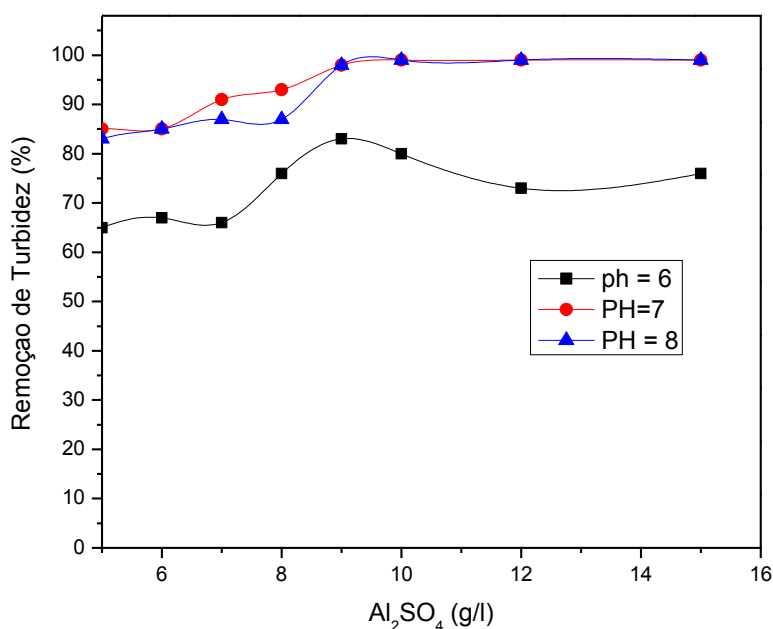


Analisando os resultados apresentados na Figura 4.2, podemos observar que a vinhaça *in natura*, possui turbidez bastante elevada. O valor médio da turbidez da vinhaça *in natura* é superior a 3000 NTU, observamos a redução significativa superior a 90% após a coagulação, floculação e sedimentação, com o aumento da concentração de coagulante, e estável para valores superiores a 9gL^{-1} .

Segundo Vieira (1999), quando se utiliza o coagulante sulfato de alumínio, a remoção de substâncias se dá por co-precipitação e formação de espécies insolúveis resultantes da interação entre os compostos hidrolisáveis do alumínio e as substâncias. Os sais de ferro, possibilitam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro, de baixa solubilidade, que podem agir sobre ampla faixa de pH (VIANNA, 2002), pois a co-precipitação é o mecanismo preponderante de remoção de sólidos em suspensão.

Na Figura 4.3 estão apresentados os resultados da relação da dosagem de sulfato de alumínio com a redução de turbidez.

Figura 4.3 – Relação da dosagem de sulfato de alumínio e redução na turbidez (%) nos pH 6,0, 7,0 e 8,0.



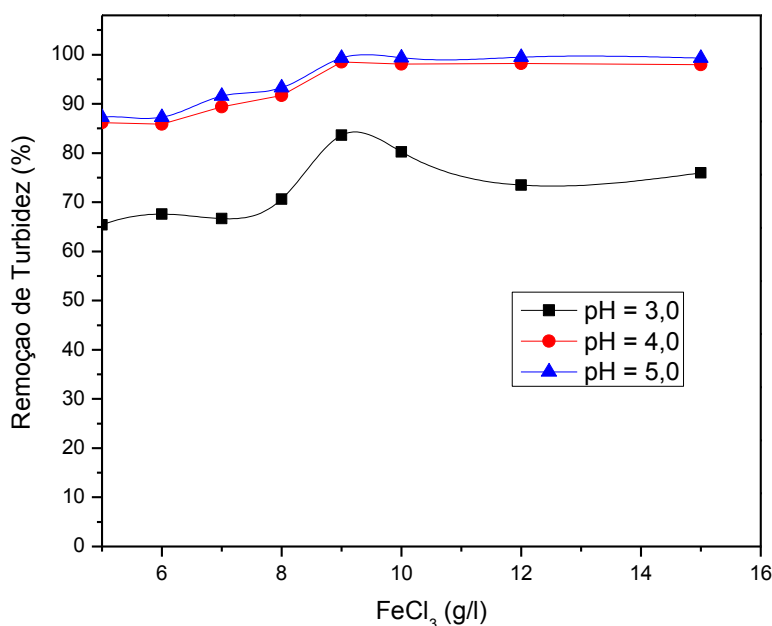
Para o pH 6,0 observou-se nas dosagens que variam de 4 a 15gL^{-1} a existência de duas regiões na curva de redução de turbidez, inicialmente um aumento na dosagem é acompanhado no percentual de redução de turbidez, alcançando um máximo de eficiência de

83% com a dosagem de sulfato de alumínio de 9 gL^{-1} . Na segunda região da curva, com dosagens variando de 9 a 15 gL^{-1} verifica-se uma diminuição da eficiência do processo.

Para o pH 7,0 e 8,0 observa-se que nas dosagens de 5 gL^{-1} um aumento no percentual de redução de turbidez, alcançando uma eficiência de 85%, com dosagens variando de 5 a 9 gL^{-1} verificou-se que o maior percentual de redução de turbidez corresponde a uma eficiência superior a 90%. Dosagens acima de 9 gL^{-1} caracterizam-se em uma estabilidade do processo.

Na Figura 4.4 estão apresentados os resultados da relação da dosagem de cloreto férrico com a redução de turbidez.

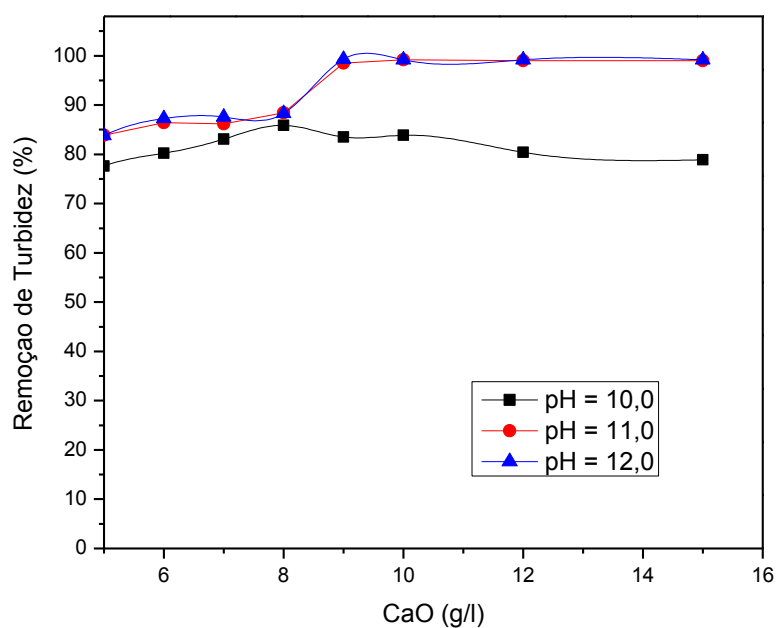
Figura 4.4 – Relação da dosagem de cloreto férrico e redução na turbidez (%) nos pH 3,0 , 4,0 e 5,0.



Para o pH 4,0 verifica-se a formação de várias regiões na curva de redução de turbidez, alcançando maior percentual de redução de turbidez de 80%, com dosagens de 9 gL^{-1} , para dosagens superiores ocorre uma desorganização do sistema, diminuindo seu percentual de redução. Para o pH 4,0 e 5,0 verifica-se que nas dosagens de 5 gL^{-1} ocorreu um aumento no percentual de redução de turbidez, alcançando uma eficiência de 95%, para a dosagem de 9 gL^{-1} , para concentrações maiores ocorre uma estabilidade na remoção de turbidez.

Na Figura 4.5 estão apresentados os resultados da relação da dosagem de óxido de cálcio com a redução de turbidez.

Figura 4.5 – Relação da dosagem do óxido de cálcio e redução na turbidez (%) nos pH 10,0, 11,0 e 12,0.

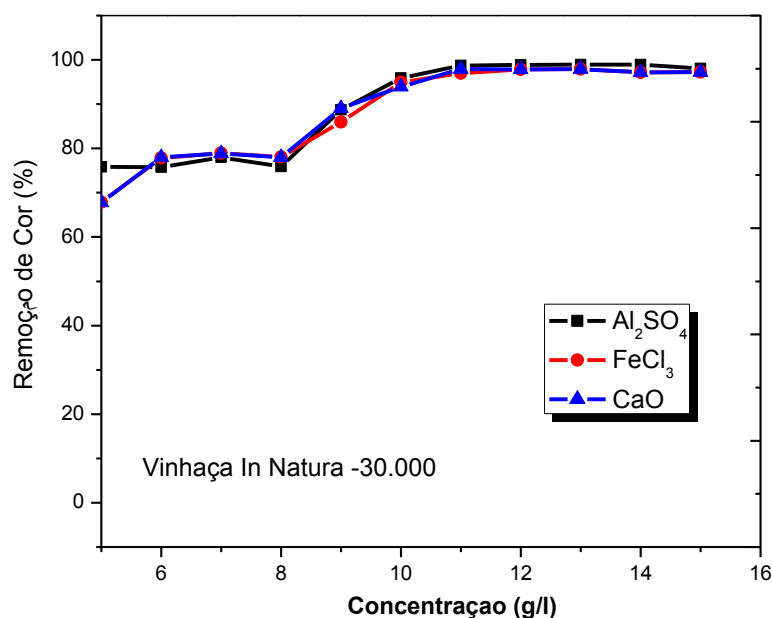


Com a utilização do óxido de cálcio, observamos uma aumento no pH devido sua características principal de ser um agente alcalino, observamos curvas de comportamento semelhantes, para um pH de 10, a eficiência máxima na redução percentual de turbidez foi de 83%, em uma concentração de 8 gL⁻¹ e com o aumento da concentração e, conseqüentemente, do pH, foi observada uma eficiência de 95%, até a uniformidade do sistema para concentrações superiores a 10 gL⁻¹.

4.2.2 Cor

O método utilizado para avaliação da remoção de cor foi retirado do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater in the American Public Health Association (1995). A partir dos dados experimentais, foram obtidos os valores da eficiência de remoção de acordo com a dosagem de coagulantes. Os resultados para remoção de cor, para cada coagulante, são apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Porcentagem de remoção de cor em relação à concentração de coagulantes.



Inicialmente, observa-se uma alta concentração de cor no efluente estudado, apresentando uma cor superior a 30.000 mg/Pt-Co, sabe-se que a cor é esteticamente indesejável, pode manchar materiais ou afetar processos industriais. Braile (1993), afirma que a cor é provocada por corantes orgânicos e inorgânicos, e isso significa que são impurezas retidas do processo industrial.

Para o coagulante inorgânico sulfato de alumínio, os maiores valores na remoção de cor (98,13%) e turbidez (99,0%) foram obtidos empregando a concentração de 10g/L^{-1} . Utilizando o cloreto férrico e a cal, observa-se que a maior remoção de cor e turbidez ocorreram em concentrações superiores a 9g/L^{-1} e uma redução de 97,19% e 99,27%, respectivamente.

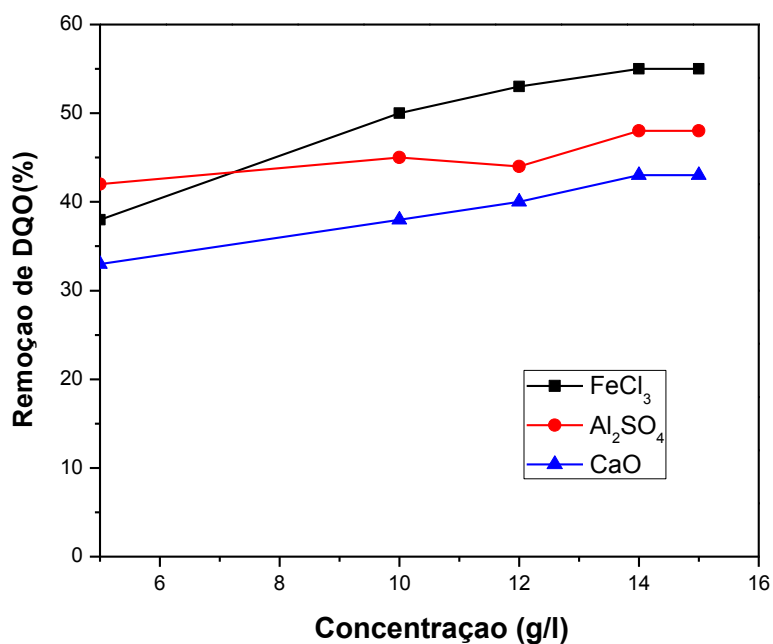
Analisando os resultados obtidos com os coagulantes, todos apresentaram bons rendimentos na redução da cor e turbidez da vinhaça. Os resultados de cor e turbidez foram reduzidos com a execução do jar-test, mas observando-se que ainda não apresentavam características apropriadas para o reuso, sendo necessário avaliar outros parâmetros.

4.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições definidas, indicando o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. Os valores de DQO da vinhaça bruta variaram de $33.800 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$ a $48.700 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$, o que confirma o elevado nível de matéria orgânica do efluente.

Os ensaios de *jar test* demandaram concentrações de coagulantes para que fossem verificadas remoções de DQO mais significativas, como podem ser observadas na Figura 4.7.

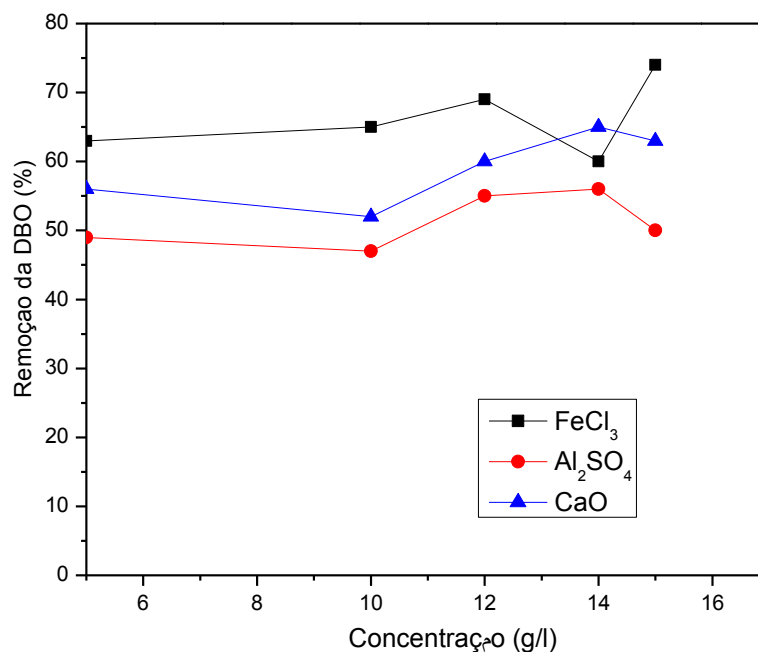
Figura 4.7 – Porcentagem de remoção de DQO em relação a concentração de coagulantes.



4.2.4 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A medida dos poluentes orgânicos biodegradáveis no efluente, DBO, é considerada na legislação ambiental nacional e internacional como o parâmetro mais importante para a avaliação de efluentes. O resultado de uma análise da DBO depende de uma série de reações bioquímicas e, por isso, é difícil de ser padronizado. Não pode ser tão exato quanto o resultado de uma reação química única e bem definida.

Na Figura 4.8 estão representados os resultados das análises do efluente tratado, em relação à concentração de coagulantes.



Os resultados das análises do efluente tratado, em relação aos coagulantes utilizados, com concentrações da DBO antes e após o tratamento físico-químico, apresentaram uma eficiência superior a 50% na redução da carga orgânica.

Deve-se lembrar sempre, que a análise da DBO₅ na vinhaça e dos outros efluentes envolve a medição de processos metabólicos de diferentes microorganismos. Eles dependem da temperatura, da concentração em substratos e do tipo e número de organismos. Portanto, o resultado é afetado significativamente pela composição da água de diluição.

Para a realização da DBO₅ na vinhaça foi muito difícil, pois inicialmente foi necessário um valor alto para diluições (até 100 vezes) para obter uma leitura, além da análise poder ser afetada por uma série de fontes de erros, ou seja, pelo uso de recipiente de análise

inadequadamente limpos, vazamentos no recipiente de medição, ultrapassagens nos limites inferiores e superiores da faixa de leitura.

Foi possível observar que os níveis dos parâmetros avaliados, foram satisfatórios, ou seja, o sistema de tratamento foi eficiente na remoção dos contaminantes do efluente, observando que a remoção foi superior a 50%, mostrando a eficiência da aplicação dos coagulantes no sistema de acordo com a Tabela 4.2, porém ainda apresenta uma carga orgânica, necessitando de um posterior tratamento.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as faixas de dosagem de trabalho para cada coagulante estudado, a maior remoção de cor, turbidez e DQO e DBO obtida pelo coagulante, após a realização dos ensaios preliminares.

Tabela 4.2 – Maior porcentagem de remoção de cor e turbidez, de cada agente coagulante.

COAGULANTES	%REMOÇÃO				FAIXA DE DOSAGEM (gL ⁻¹)
	Cor	Turbidez	DQO	DBO	
Sulfato de Alumínio	98,93	99,05	38,18	55,03	10- 12
Cloreto Férrico	97,90	99,18	45,03	69,32	11-12
Oxido de Cálcio	97,80	99,35	37,39	60,58	9- 12

Na Tabela 4.2 observa-se que os agentes coagulantes apresentaram faixa de concentração próxima, porém o tempo de sedimentação foi mantido constante para todos os agentes coagulantes, com o intuito de ter um parâmetro de comparação entre eles. Os resultados apresentados indicaram que o agente coagulante sulfato de alumínio apresentou a melhor combinação de resultados de remoção de cor, turbidez, DQO.

Confirma-se que o sulfato de alumínio e o óxido de cálcio são bons agentes coagulantes, eficientes para o tratamento de cor e turbidez em efluente da indústria sucroalcooleira, mais em relação à DQO, apresentou baixa remoção em relação ao coagulante cloreto férrico nestas condições estudadas.

Tratamentos físico-químicos com o uso de sais de metais trivalentes, com separação dos flocos por decantação, são normalmente eficientes na remoção da matéria em suspensão e coloidal do efluente. Todavia, a eficiência desses tratamentos em relação à matéria orgânica solúvel não ultrapassa os 60 – 70%, em relação à DBO e DQO, necessitando que o efluente passe por um segundo tratamento.

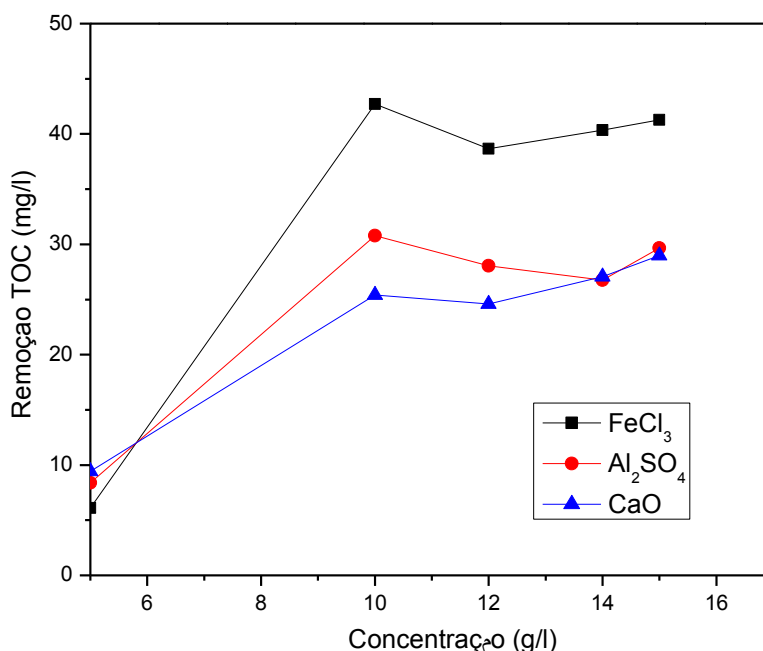
Quando um sal de metal, tal como sulfato de alumínio ou cloreto férrico, ou um óxido (CaO), ou um hidróxido de metal, tal como Ca(OH)_2 , são empregados como coagulantes, em concentrações suficientemente altas para causar a rápida precipitação de um hidróxido de metal, Al(OH)_3 e Fe(OH)_3 , por exemplo, ou de um carbonato de metal, CaCO_3 , as partículas coloidais, ou seja, as impurezas são envolvidas pelos precipitados, então ao ser adicionada à água residuária e esta quantidade é suficiente para exceder a solubilidade máxima do hidróxido do metal correspondente, uma série de reações hidrolíticas ocorrem, originando desde a produção de Al(OH)^{2+} ou de Fe(OH)^{2+} , por exemplo, até a formação de precipitados de hidróxidos de metais (ODEGAARD, 1979).

4.2.5 Carbono Orgânico Total (COT)

A aferição do teor de matéria orgânica presente nas águas residuárias efetua-se, além da avaliação da DBO, também por intermédio do carbono orgânico total (COT). Desta forma, uma alteração significativa deste parâmetro constitui-se em indicativo de novas fontes poluidoras, as medidas de DQO e COT são complementares e fornecem diferentes informações a respeito do sistema investigado. Enquanto a variação da DQO visa estimar a susceptibilidade da matéria orgânica, o COT fornece informações referentes à concentração total da matéria orgânica, em relação à concentração do coagulante utilizado.

Na Figura 4.9 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT em relação à concentração de coagulantes.

Figura 4.9 – Remoção de COT em relação à concentração de coagulantes.



Foi possível observar que a remoção do COT foi semelhante em ambas as amostras, indicando que os valores de COT tendem a um valor estacionário para concentrações a partir de 12gL^{-1} . Verificou-se que o cloreto férrico reduziu a carga orgânica total em 42% a uma concentração 10gL^{-1} , o sulfato de alumínio e o óxido de cálcio obtiveram uma redução menor chegando a 30% e 28%, respectivamente.

A redução do COT nas amostras clarificadas sugere que os coagulantes não foram capazes de remover totalmente a carga orgânica presente no efluente e que tratamentos posteriores são necessários para degradar os grupos funcionais responsáveis pela coloração intensa da vinhaça e, assim, atingir um elevado grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes na amostra estudada.

4.2.6 Sólidos

Os sólidos estão identificados como sólidos totais, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. Os resultados obtidos após calcinação são os sólidos fixos e voláteis. Os valores obtidos para os parâmetros usados para caracterizar os lotes coletados da água residuária utilizada nos experimentos estão expressos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros físico- químicos (condutividade e sólidos) das três coletas de vinhaça.

PARÂMETROS		COLETA 01	COLETA 02	COLETA 03
Condutividade (mScm^{-1})		9.8	10,5	10,24
Sólidos	Totais (mgL^{-1})	23.260	25.984	18.846
	Voláteis Totais (mgL^{-1})	17.510	20.128	14.643
	Fixos Totais (mgL^{-1})	5.750	5.856	4.203

Comparando-se as amostras coletadas durante a safra 2012/ 2013, observa-se que as características variam significativamente, certamente, a composição da vinhaça varia de acordo com a constituição e diferentes culturas de cana-de-açúcar, que são resultados de vários fatores como tempo de colheita, variedade cultivada, tipo de solo local, condições climáticas.

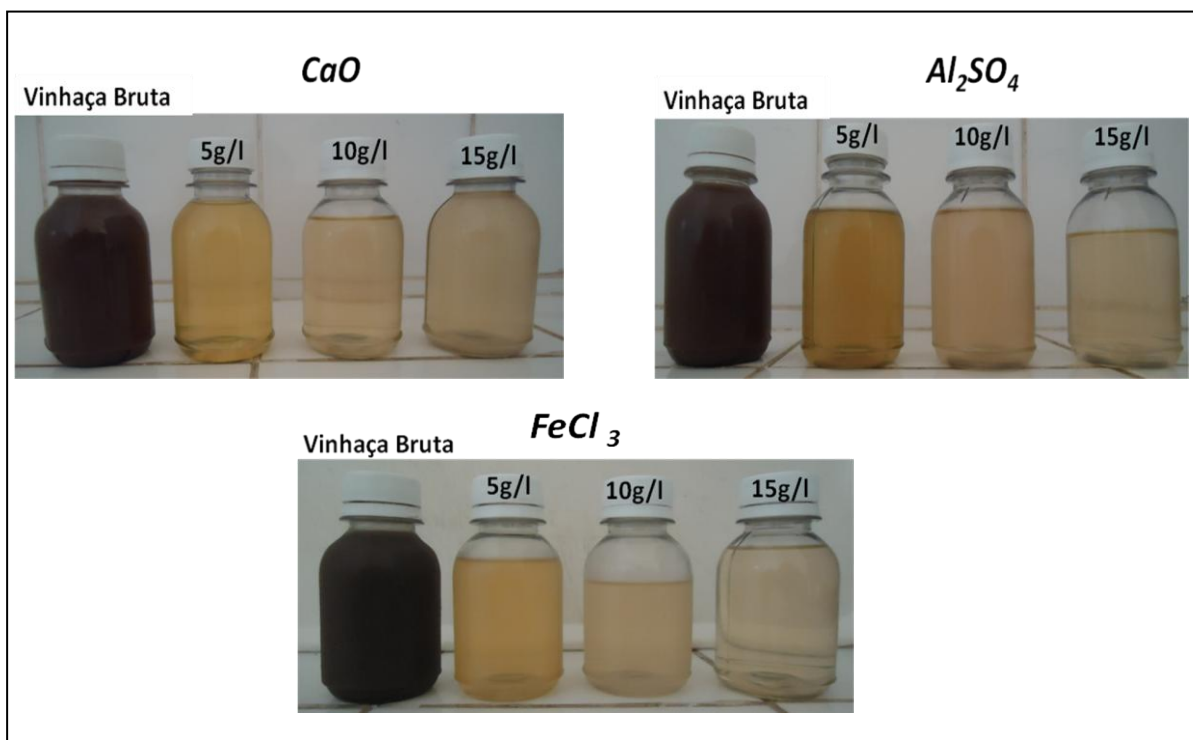
Pela composição dos sólidos, verifica-se que a vinhaça proveniente do processamento de cana-de-açúcar é um resíduo orgânico em que aproximadamente 70% dos sólidos totais são substâncias voláteis. Também deve ser considerado que a vinhaça contém muitos sais dissolvidos, pois os valores de condutividade das amostras foram 9,8, 10,5 e 10,24 mScm⁻¹. Esses valores são muito importantes para fins de comparação, pode-se citar, como exemplo, a água do mar, que pode apresentar 12 mScm⁻¹ (CARTER e LOWE, 2005), quando as águas subterrâneas estão contaminadas com fertilizantes chegam a apresentar 0,85 mScm⁻¹.

Os íons que resultam em uma condutividade elétrica alta na vinhaça podem ser Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺ (RIBAS, 2007).

Todas as amostras foram submetidas aos ensaios de floculação/ decantação para a determinação da dosagem ótima de coagulantes, até obter uma remoção satisfatória de todos os parâmetros descrita anteriormente.

Na Figura 4.10 estão ilustradas as amostras dos clarificados do efluente em determinada concentração de coagulante.

Figura 4.10 – Clarificado da vinhaça, em relação a concentração de coagulantes (CaO, FeCl₃ e Al₂SO₄).



Fonte: Própria (2012).

Conforme é possível observar na Figura 4.10, a clarificação do efluente possibilitou a verificação das diferenças nos padrões em relação ao estágio inicial do tratamento, na vinhaça bruta. Pois foi possível observar uma ótima formação dos flocos, em cada faixa de concentração do agente coagulante, durante a execução do ensaio de *jar-test*.

Pode ser observada na clarificação do efluente que todos os parâmetros de qualidade das amostras obtiveram grandes reduções na escala, principalmente visualmente, na qual foi comprovada a eficácia desse processo pela retenção das impurezas presentes no efluente. Porém, a concentração elevada de impurezas dificulta a eliminação das mesmas, desta forma, optou-se pela utilização dos processos de coagulação/ floculação e sedimentação como forma de pré-tratamento para adsorção em carvão ativado, diminuindo a possibilidade de inviabilizar o tratamento. Cabe mencionar que o processo convencional, isoladamente, demandaria área elevada para o sedimentador e não possibilitaria o reuso da água clarificada, principalmente, pela presença de carga orgânica presente, mesmo com redução nos outros parâmetros superior a 90%.

4.3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO – BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Neste tópico foi investigado o efeito sinérgico da associação do carvão ativado na remoção de compostos orgânicos, dissolvidos no efluente após o tratamento físico-químico do efluente.

4.3.1 Caracterização do Carvão Ativado

As características do carvão ativado dependem da matéria prima usada, as condições de ativação e a natureza dos agentes ativantes. Com isso, cada processo terá propriedades de adsorção diferentes e usos diversificados. Estudos indicam que o bagaço de cana-de-açúcar, pode fornecer carvões de ótimas propriedades descolorantes e devem ser ativados por processos químicos.

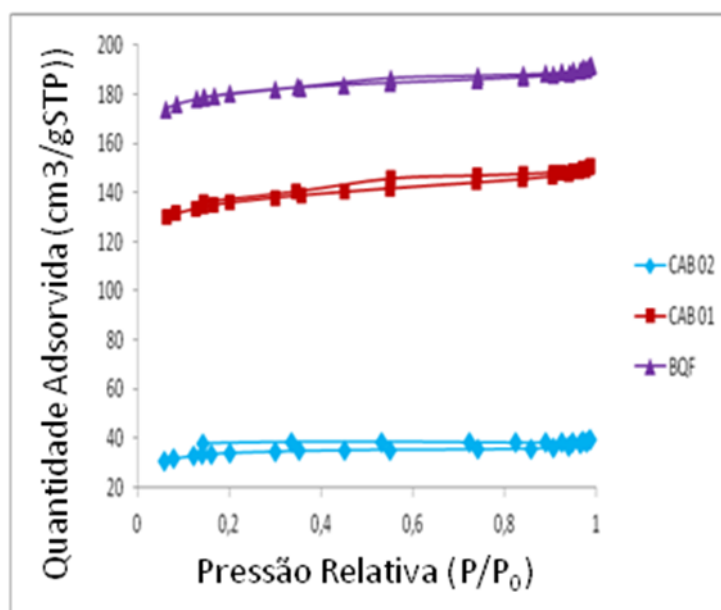
As amostras de carvões ativados preparados de acordo com a quantidade mássica de bagaço receberam, respectivamente, as denominações: CAB 01 e 02 (carvão ativado do bagaço) por micro-ondas e o BQF (carvão de bagaço ativado química e fisicamente). Os valores obtidos para a área superficial, volume e área de microporos, tamanho médio dos poros e a porcentagem de cinzas no carvão são descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros da caracterização física do carvão ativado.

CARVÃO ATIVADO		CAB 01	CAB 02	BQF
Programação (°C)		400	500	800
Rendimento (%)		19,1	28	19,1
Área de Superfície	BET (m ² g ⁻¹)	458	117	605
	Langmuir (m ² g ⁻¹)	604	155	797
Área de Microporo (m ² g ⁻¹)		375	40	521
Volume de Microporo (cm ³ g ⁻¹)		0,17	0,03	0,24
Diâmetro de Poro (Å)		20.3	20,8	19,1

Observa-se que os carvões CAB 01 e o BQF apresentam elevada área superficial, sendo considerados potencialmente bons suportes catalíticos. Analisando a Tabela 4.5, o BQF apresenta os maiores valores de área total, tanto pela metodologia de Langmuir, como por BET, assim como de microporos. Por meio dos dados apresentados, observa-se que o BQF possui maior volume de microporos e menor diâmetro médio de poros. Estes resultados foram confirmados na isoterma de adsorção e dessorção (Figura 4.11) em que este carvão é caracterizado por estrutura microporosa, de acordo com a classificação da IUPAC (WEBB, 1997).

Figura 4.11 – Isotermas de adsorção de N₂ (g) dos carvões ativados do bagaço.



Os ciclos de histerese observados nas isotermas estão relacionados com o mecanismo de condensação de N₂ nos mesoporos. Este fenômeno de histerese, ilustrado na Figura 4.11, está associado com diferentes pressões de saturação durante a adsorção (condensação de líquido nos poros) e durante a dessorção (evaporação de líquido dos poros), que caracteriza a existência de uma estrutura mesoporosa.

Percebe-se que o CAB02 é o que apresenta maior microporosidade, pois sua isoterma é paralela ao eixo de P/P₀ e apresenta histerese muito pequena, enquanto que a isoterma dos carvões CAB 01 e BQF apresentam uma histerese maior, revelando a presença da estrutura mesoporosa, associada a uma matriz microporosa.

No caso do bagaço, o BQF apresentou as maiores características físicas dentre todos os carvões feitos a partir do bagaço 605 m².g⁻¹ de área superficial específica BET e 797 m².g⁻¹ de Langmuir, com volume e área de microporos 0,242427 cm³.g⁻¹ e 521 m².g⁻¹, respectivamente. O CAB 01 foi ativado fisicamente no micro-ondas e apresentou área na mesma ordem de grandeza do BQF, com 458 m².g⁻¹ de área superficial específica BET e 604 m².g⁻¹ de Langmuir, com volume e área de microporos 0,174426 cm³.g⁻¹ e 375 m².g⁻¹, respectivamente. Mostrando que o carvão ativado fisicamente no micro-ondas a 400°C apresentou valores próximos ao ativado química e fisicamente a 800°C, ou seja, o micro-ondas se mostrou muito mais eficiente que o forno, estando de acordo com Bezerra (2012).

4.3.2 Ensaios de Adsorção da Vinhaça em Carvão Ativado

Para a realização destes ensaios foi escolhido o clarificado da vinhaça, que recebeu uma concentração de coagulante de 5, 10 e 15g L⁻¹, esta escolha foi aleatoriamente, visto que não foi possível, nesse clarificado, uma total eliminação de suas impurezas.

Segundo Caqueret (2008), o tipo do carvão influencia na eficiência do processo, ou seja, é particularmente influenciada pelo tamanho de partícula do sólido (granular ou em pó), seguida pela acidez residual e, finalmente, pelo volume microporoso específico. A partir deste clarificado, deu-se início aos ensaios de adsorção com aproximadamente 2,00g de carvão ativado, tipo granular, que é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o carvão ativado em pó está associado a grandes poros e menor superfície interna.

Foi monitorado o comportamento de adsorção de cada efluente tratado, retirando-se alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados que possibilitou a construção de tabelas e gráficos referentes a remoção dos parâmetros físico-químicos. Ao analisar o pH da vinhaça

com a concentração inicial alimentada e a da primeira amostra que sai do leito, verifica-se, no processo de adsorção pelo carvão, que ocorre uma pequena oscilação de pH nas duas primeiras amostras, mantendo-se praticamente constante e na faixa adequada para remoção ao longo do processo.

Na Tabela 4.5 estão descritos os valores de remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante FeCl_3 .

Tabela 4.5 – Remoção de cor pelo carvão ativado com os clarificados do coagulante FeCl_3 .

FeCl_3 (10g.L^{-1})		
Tempo (h)	Absorbância	Remoção de Cor (%)
0	1,246	0%
1	0,643	48,3
2	0,195	84,3
3	0,175	85,9
5	0,019	98,4
8	0,017	98,6
20	0,012	99,0
24	0,018	98,5
30	0,026	97,8
Comprimento de Onda = 496 nm		

Na Tabela 4.6 estão descritos os valores de remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante CaO .

Tabela 4.6 – Remoção de cor pelo carvão ativado com os clarificados do coagulante CaO .

CaO (10g.L^{-1})		
Tempo (h)	Absorbância	Remoção de Cor (%)
0	0,957	0
1	0,472	50,6
2	0,253	73,5
3	0,098	89,6
5	0,019	97,9
8	0,017	98,1
20	0,016	98,3
24	0,015	98,3
30	0,014	98,5
Comprimento de Onda = 496 nm		

Na Tabela 4.7 estão descritos os valores de remoção de cor pelo carvão ativado com o clarificado do coagulante Al_2SO_4 .

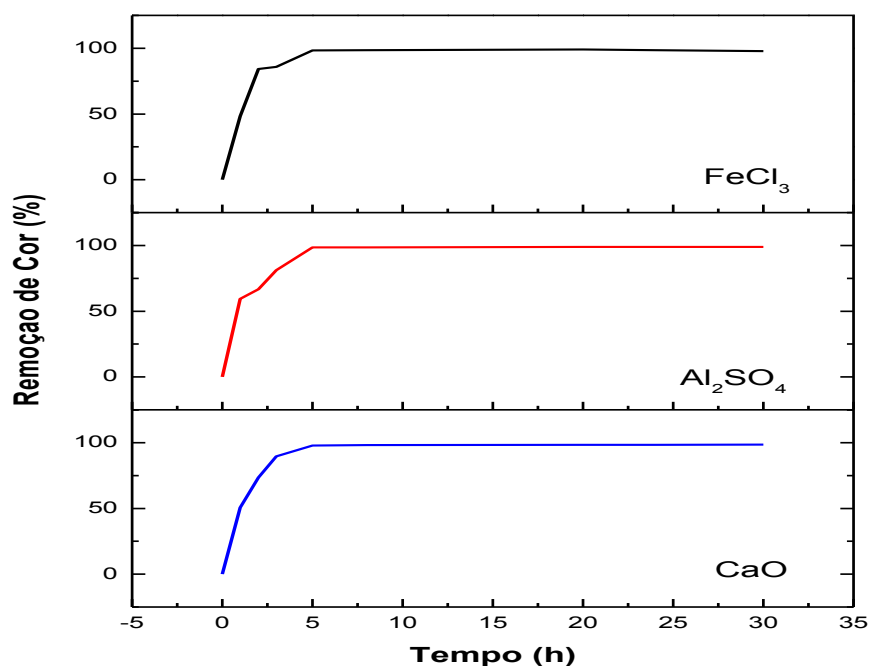
Tabela 4.7 – Remoção de cor pelo carvão ativado com os clarificados do coagulante Al_2SO_4 .

Al_2SO_4 (10gL^{-1})		
Tempo (h)	Absorbância	Remoção de Cor (%)
0	1,067	0%
1	0,434	59,3
2	0,354	66,8
3	0,200	81,2
5	0,015	98,5
8	0,015	98,5
20	0,011	98,9
24	0,011	98,9
30	0,011	98,9
Comprimento de Onda = 496 nm		

Para melhor analisar os dados foi escolhido um comprimento de onda igual a 496 nm, por está dentro de uma faixa do visível nessa região, pode relacionar a algumas alterações aos compostos aromáticos ou polifenóis, tais como ligninas, taninos e substâncias húmicas presentes na vinhaça (APHA, 2005).

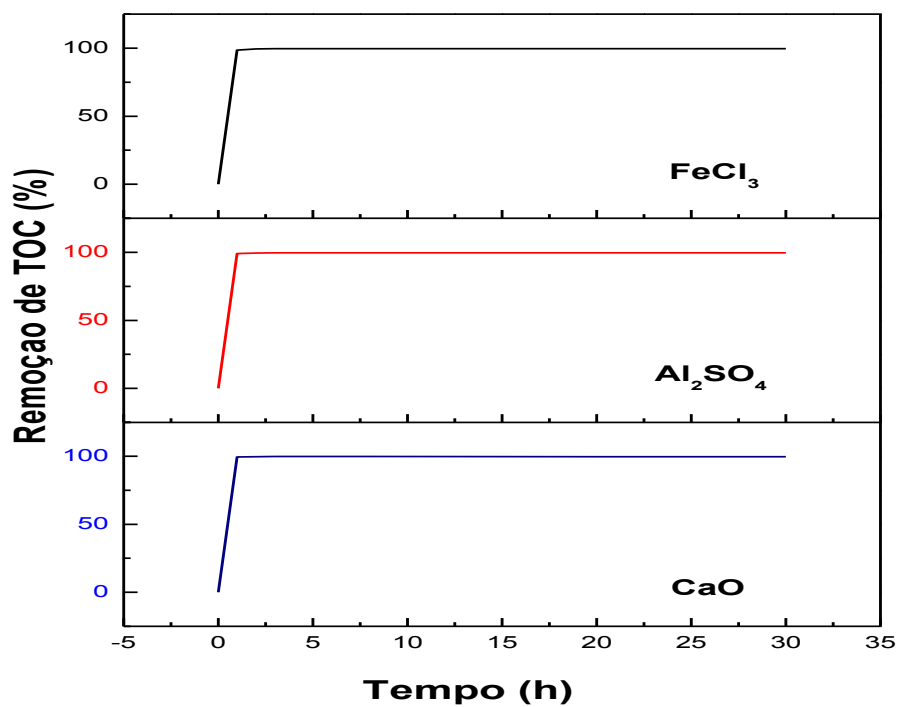
De acordo com Kim *et al.* (1985), as melanoidinas possuem ligações duplas de carbono ($\text{C}=\text{C}$) em sua estrutura, que são responsáveis pela cor marrom da vinhaça. Sendo assim, a grande e total remoção de cor foi provavelmente devido à adsorção do carvão ativado em promover a ruptura dessas ligações, nas figuras abaixo podemos visualizar os valores da absorbância em função do tempo de tratamento. Na Figura 4.12 estão ilustradas as curvas representativas da remoção de cor em função do tempo de adsorção em carvão ativado.

Figura 4.12 – Remoção de cor em função do tempo de adsorção em carvão ativado.



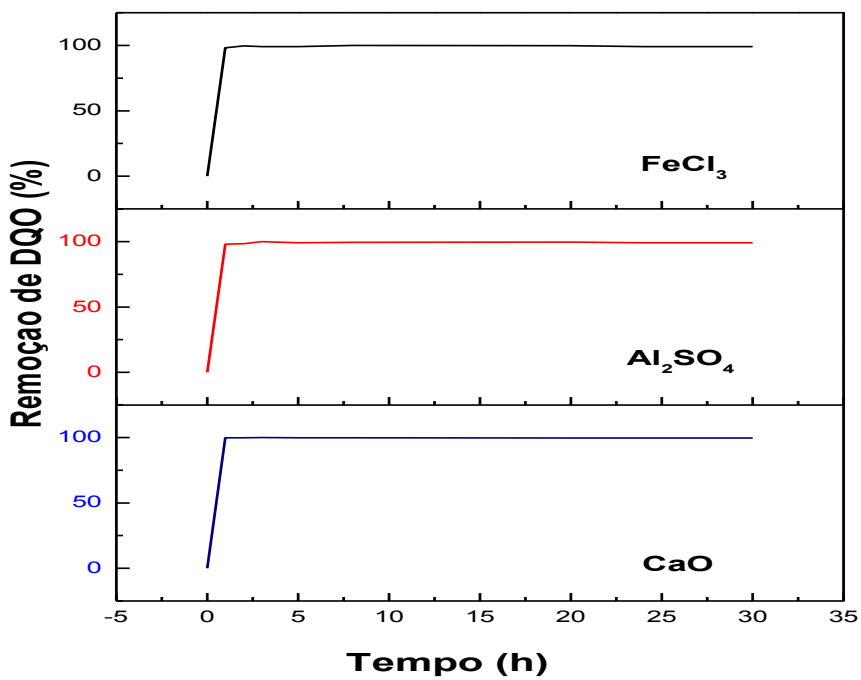
De acordo com a Figura 4.12 podemos afirmar que o tempo de tratamento está diretamente ligado à remoção de cor somente nas primeiras horas, ou seja, para um tempo superior a 5 horas, o carvão não consegue remover, tornando-se constante na remoção de cor. Com o qual foi observado durante a realização dos experimentos que a partir das primeiras horas já era observado uma grande mudança no aspecto visual. Aproveitando os experimentos acima, foi possível determinar o tempo para a total mineralização do poluente orgânico investigado. Neste caso, as alíquotas de 1,0 mL foram coletadas em todas as horas. Os valores de TOC em função do tempo de adsorção em carvão ativado e suas respectivas eficiências de remoção são mostrados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Remoção do TOC em função do tempo de adsorção em carvão ativado.



Na Figura 4.14 estão ilustradas as curvas representativas da remoção de DQO em função do tempo de adsorção em carvão ativado

Figura 4.14 – Remoção do DQO em função do tempo de adsorção em carvão ativado.



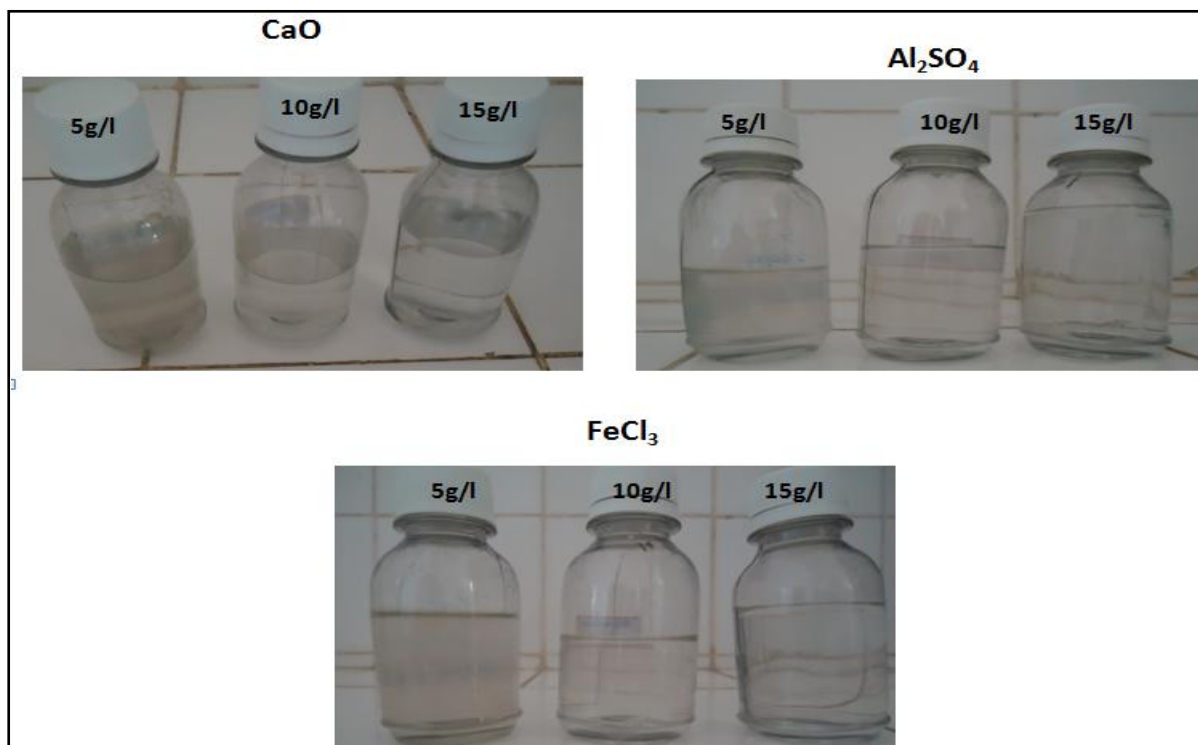
Foi observada uma eficiência próxima a 100% na remoção de COT, DQO e surfactantes, a partir das primeiras horas de tratamento com carvão ativado, pois conforme já era esperada, a eficiência de remoção de surfactantes está intimamente ligada à eficiência de remoção de DQO, inicialmente a vinhaça bruta possuía uma quantidade de surfactantes superior a 700mgL^{-1} , após a adsorção essas amostras apresentaram valores tendendo a zero (mgL^{-1}).

Nota-se ao longo de 2 horas de adsorção, que o TOC e DQO sofreu um decréscimo bastante acentuado, em ambos os parâmetros investigados. Diante da dificuldade da remoção da matéria orgânica presente na vinhaça usando somente o tratamento físico-químico, o processo da adsorção mostrou-se eficiente para a oxidação da vinhaça, uma vez que a remoção do teor de carbono orgânico total ao longo de 2 h de tratamento foi superior a 99%.

É importante salientar que essa amostra apresenta grande complexidade em função da sua composição química, no entanto, foi possível com o tempo investigar a degradação do poluente orgânico.

A vinhaça *in natura*, mostrada no início deste trabalho apresentou um aspecto turvo, porém, com o tratamento físico-químico observamos uma melhoria no aspecto visual e analítico, após esse clarificado sofrer a adsorção em cada condição estudada, foram observados resultados com enorme diferença do inicial, evidenciando a total remoção de material em suspensão presente na vinhaça, como podemos observar nas imagens abaixo, ilustradas na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Clarificado da vinhaça, após adsorção em carvão ativado em relação à concentração de coagulante (CaO , FeCl_3 e Al_2SO_4).



De acordo com os resultados e as imagens apresentadas acima é possível visivelmente verificar que para todas as concentrações em estudo, foram observadas reduções bastante significativas ao final da adsorção. Percebe-se, como esperado, que ao passar do tempo de tratamento não ocorreu uma maior remoção dos parâmetros. Então, a adsorção mostrou ser um processo bastante efetivo na remoção da coloração, pois os compostos responsáveis pela coloração marrom são as melanoidinas, polímero de alto peso molecular formado a partir de reações de escurecimento não enzimáticas entre açúcares e aminoácidos (Reação de Maillard) e caramelos, que são produzidos por degradação térmica assim como reações de condensação de açúcares (GONZÁLEZ *et al.*, 2000).

Os compostos aromáticos estão ligados a moléculas de difícil biodegradabilidade, assim como, são responsáveis pela cor de efluentes industriais (ALMEIDA *et al.*, 2004). A alta redução da absorbância próxima ao visível indica que compostos aromáticos presentes na vinhaça foram removidos em todas as condições estudadas, como pode ser visto o carvão ativado promoveu a redução superior a 90% destes compostos em todos os experimentos, foi escolhida uma amostra na concentração de 10 gL^{-1} de coagulante e realizadas análises físico-

químicas, apresentadas nas tabelas abaixo, para interpretar a evolução da redução dos outros parâmetros.

Na Tabela 4.8 estão relatados os valores dos parâmetros físico-químicos – Coagulante CaO.

Tabela 4.8 – Parâmetros físico-químicos – Coagulante CaO.

PARÂMETROS		ETAPAS DO TRATAMENTO			
		IN NATURA	JAR- TEST	C. A	% REDUÇÃO
pH		4,40	12,12	12,00	-
Turbidez (NTU)		>3000	25,0	1,5	100%
DQO (mg.L ⁻¹)		46.752	28.750	260	99%
DBO (mg.L ⁻¹)		>21.000	>6.000	>150	>80%
	Totais(mg.L ⁻¹)	25.984	2.947	1649	44%
Sólidos	Voláteis(mg.L ⁻¹)	20.128	1985	1034	47%
	Fixos(mg.L ⁻¹)	5.856	962	515	46%
Cor (mg Pt.L ⁻¹)		>30.000	200	Nd*	100%

* Nd - Não detectado.

Os íons cálcio atuam como agentes de neutralização das cargas elétricas superficiais, funcionando como um coagulante inorgânico. Apresentou-se eficiente na redução dos parâmetros de qualidade físico-químicos analisados após o processo de adsorção em carvão ativado, atuando como um bom coagulante e proporcionando, para os efluentes de grande carga orgânica e, conseqüentemente, alta cor e turbidez, remoções que atingiram 100% para cor, e superiores a 99% para turbidez e para compostos com faixa de absorção em UV-460 nm.

Na Tabela 4.09 estão relatados os valores dos parâmetros físico-químicos – Coagulante Al_2SO_4 .

Tabela 4.09 – Parâmetros físico-químicos – Coagulante Al_2SO_4

PARÂMETROS		ETAPAS DO TRATAMENTO			
		IN NATURA	JAR-TEST	C. A	% REDUÇÃO
pH		4,40	5,5	5,0	-
Turbidez (NTU)		>3000	18,47	Nd*	100%
DQO (mgL^{-1})		46.752	25.551	239	99%
DBO (mgL^{-1})		>21.000	>10.000	>100	>80%
	Totais (mgL^{-1})	25.984	3.434	1.493	56%
Sólidos	Voláteis (mgL^{-1})	20.128	2.456	990	59%
	Fixos (mgL^{-1})	5.856	978	503	48%
Cor (mgPtL^{-1})		>30.000	200	Nd*	100%

* Nd - Não detectado.

Quando da utilização do sulfato de alumínio como coagulante, para efluentes de cor e turbidez altas, a melhor região encontrada foi em pH próximo a 7,0, pois os cátions polivalentes (Al^{3+}) neutralizam as cargas elétricas das partículas suspensas, facilitando o processo de adsorção no qual, de maneira geral, observa-se que a adsorção com carvão ativado promoveu a redução dos parâmetros em todas as condições superiores a 90%.

Na Tabela 4.10 estão relatados os valores dos parâmetros físico-químicos – Coagulante FeCl_3 .

Tabela 4.10 – Parâmetros físico-químicos – Coagulante FeCl₃.

PARÂMETROS	ETAPAS DO TRATAMENTO			
	IN NATURA	JAR- TEST	C. A	% REDUÇÃO
pH	4,40	5,5	5,0	-
Turbidez (NTU)	>3000	18,47	Nd*	100%
DQO (mgL ⁻¹)	46.752	25.551	239	99%
DBO (mgL ⁻¹)	>21.000	>10.000	>100	>80%
Totais (mgL ⁻¹)	25.984	3.434	1.493	56%
Sólidos Voláteis (mgL ⁻¹)	20.128	2.456	990	59%
Fixos (mgL ⁻¹)	5.856	978	503	48%
Cor (mgPtL ⁻¹)	>30.000	200	Nd*	100%

* Nd - Não detectado.

Observou-se maior eficiência na remoção dos parâmetros utilizando-se o cloreto férrico, comparado ao sulfato de alumínio e óxido de cálcio. A redução da DBO₅ está relacionada a oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis presentes na vinhaça pela ação adsorvente do carvão.

Diversas pesquisas argumentam que o aumento da DBO₅ está relacionado à oxidação parcial de compostos recalcitrantes presentes no efluente, principalmente os fenóis, porem à medida que estes compostos são parcialmente removidos, tornam-se mais propícios a sofrerem a ação de microrganismos.

Um ponto a ser discutido é que os próprios erros e incertezas intrínsecos a metodologia do teste que podem dificultar a análise dos resultados, visto uma mínima diferença e demandando assim cuidado na sua interpretação. De acordo com APHA (2005), este teste apresenta incerteza aproximada de 15%. Se for levado em consideração que a vinhaça é um resíduo que apresenta DBO₅ muito maior que 30.000 mgL⁻¹, que é bastante turva, e ainda que nela estejam presentes diversas substâncias recalcitrantes como fenóis, metais e glicerol, pode estimar um erro provavelmente superior a 15%. Então, observamos nesta pesquisa aumentos e reduções dentro de uma pequena faixa, podemos considerar de acordo com alguns autores como, SANTOS *et al.*(2003) que os resultados estão dentro da incerteza experimental aceitável para este teste.

Outra questão é com relação a alta diluição utilizada no teste, cerca de 100 vezes. Conforme as amostras foram diluídas, diluiu-se também a concentração das moléculas recalcitrantes possivelmente presentes. Em concentrações menores, é possível que o efeito inibidor sobre os microrganismos seja atenuado, em consequência o resultado da DBO_5 seria superestimado.

Podemos observar a grande remoção de adsorvatos, mesmo com essas questões acima abordadas, pois essa remoção está diretamente ligada por várias forças químicas como ligações de hidrogênio e interação dipolo-dipolo. Como a reação é reversível, as moléculas se acumulam na superfície do carvão até que a taxa de reação direta (adsorção) seja igual à taxa de reação reversa (dessorção).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

Para a água residuária em estudo, observou-se que a vinhaça possui parâmetros físico-químicos muito elevados, dificultando o trabalho de determinação experimental de alguns parâmetros. Através do tratamento físico-químico foi possível uma remoção considerável de parte da matéria orgânica deste efluente, pois a vinhaça *in natura* emite compostos voláteis durante a sua evaporação, mesmo após o tratamento físico-químico.

Com a coagulação, floculação e sedimentação, os parâmetros reduziram significativamente, apresentando percentuais de remoção para turbidez, cor superior a 90% e para a DQO e DBO em torno de 40%.

Os pontos de melhores remoções para os três coagulantes foram os mesmos para as variáveis físico-químicas, evidenciando que os altos índices desses parâmetros encontrados na vinhaça devem ser causados pela mesma “fonte”, gerando maior eficiência aos sistemas subsequentes.

Os ensaios apontaram a necessidade de um tratamento complementar devido à grande quantidade remanescente de matéria orgânica, no qual foi utilizado o carvão ativado obtido do bagaço de cana de açúcar, ativado física e quimicamente.

Observou-se que os contaminantes foram adsorvidos pelo carvão, esse fato ocorreu após as primeiras horas (até 05 horas) de contato, à temperatura constante. Assim, pode-se concluir que é possível tratar efluentes da indústria sucroalcooleira, pois os resultados mostraram que houve remoção de cor, DQO, COT, DBO.

CAPÍTULO VI

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a possibilidade de se desenvolver uma planta piloto, será possível a observação das dificuldades reais do processo e uma avaliação quanto à viabilidade econômica do projeto.

Alternativamente, o efluente tratado pelo processo de coagulação/floculação, por exemplo, poderia ser reutilizado para fins menos nobres no processo produtivo do açúcar e etanol, diminuindo os custos de tratamento e atendendo, também, outros setores da indústria.

Estudar as características físico- químicas do lodo, com o intuito de acrescentar mais informações à literatura e averiguar os possíveis dados que este lodo poderá causar ao atingir os recursos hídricos.

Estudo para reúso do lodo gerado como matéria prima em concreto, materiais cerâmicos ou outras aplicações como a disposição agrícola.

Torna-se importante o relato das informações, no sentido de resolver, melhorar ou manter o desempenho ambiental da empresa, por meio da adoção de medidas adequadas, tanto no que se refere à gestão, quanto ao processo produtivo propriamente dito.

REFERÊNCIAS

- ANA (agência nacional de águas). **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética**. Brasília, 2009.
- ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. **Tratamentos de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova, v. 27, p. 818-824, 2004.
- ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J.; GÓMEZDSERRANO, V.; JARAMILLO, J.; RODRÍGUEZ, E. M. **Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol**. Wat. Res., 38, p. 2155D2165, 2004.
- APHA-AWWA. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19^a. ed.; Washington, DC, 1995.
- ARGENTON, P. E. **Influência das variáveis edafoclimáticas e de manejo no rendimento de variedades de cana-de-açúcar (Saccharum – spp.) na região de Piracicaba**, São Paulo. 110p. 2006. Dissertação (Mestre em agronomia: área de concentração: fitotecnia). Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz.
- BARROS, P. B. **Estudo dos efeitos da aplicação da vinhaça na qualidade de solos em cultivos de cana-de-açúcar (saccharum Officinarum L.), e o uso de indicadores no sistema de produção**. Abril de 2009.
- BEZERRA, F.A. **Carvão Ativado de Endocarpo de Coco da Baía Produzido em Forno Micro-ondas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979. cap. 9, p. 175-218: Usinas de açúcar e álcool.
- BURITI, J. S. (2012). **Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular**. 88p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.
- BUZOLIN, P. R. S. **Efeitos da palha residual da colheita mecanizada, associada a fontes de potássio e doses de nitrogênio, no solo e nas socas de cana –de –açúcar**. Jaboticabal, 1997. 98p. (mestrado). Universidade Estadual de São Paulo.
- CAMBUIM, F. A. **A ação da vinhaça sobre a retenção de umidade, pH, acidez total, acumulação e lixiviação de nutrientes em solo arenoso**. Recife: UFRPE, 1983. 133p. Dissertação Mestrado.
- CANILHA, L.; CARVALGO, W.; FELIPE, M.G.A.; SILVA, J.B.A.; GIULIETTI, M. 2010. **Ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate using Pichia stipitis**. Appl. Biochem. Biotechnology, 161:84-92.
- CTC – Centro de Tecnologia Canavieira. **Manual de métodos de análises**. Laboratório de análises, 2012.

CARVALHO JR, J. L. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora UNESP. 2003. 135 p.

CAMARGO, C. A. (Coord.) **Conservação de energia na indústria do açúcar e álcool: manual de recomendações**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1990. Publicação IPT n.º. 1.817.

CARTER, J., HOWE, J. **The water framework directive and the strategic environmental assessment directive: exploring the linkages**. Environmental Impact Assessment Review, 14p. 2005.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado, 101p.

CAQUERET, V., BOSTYN, S., CAGNON, B., FAUDUET, H. **Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons**. Bioresource Technology, 99(13), p. 5814-5821, 2008.

CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: cana –de – açúcar, segundo levantamento, Agosto 2012**. Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília, p. 19. 2012.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília: Diário Oficial da União, n. 53, p. 58-63, 2003.

CORTEZ, L. A.; MAGALHÃES, P. S. G.; HAPP, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista brasileira de Energia, v.2, n.2, p. 111-146, 2002.

CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. (Organizadores) **Biomassa para energia. Campinas**: Editora da UNICAMP, 2008.

DAMIANO, E. S. G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidificado**. Dissertação (Mestrado). EESC-USP, São Carlos. 98 p. 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos. Ed. Rima, 1565 p, 2005.

DINIZ, Kátia M. **Subsídios para a Gestão dos Planos de Aplicação de Vinhaça (PAV) um estudo de caso da região de Piracicaba**. 2010. 104f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Escola de Economia de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, SP, 2008.

DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAN, J. **Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment**. Water Research, v. 43, p. 5151-5159, 2009.

ELIA NETO, A. **Tratamento de efluentes da agroindústria sucroalcooleira**. Simpósio Febral, 1995.

ELIA NETO; NAKAHONDO. **Vinhaça**. In: DINARDO-MIRANDA, Leila L. et al. Cana-de-açúcar. Ribeirão Preto, SP: IAC, 2012.p. 298-308.

FIGUEIREDO, P. **Breve história da cana-de-açúcar e do papel do instituto agrônomo no seu estabelecimento no Brasil**. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A.C M. de; ANDRADELANDELL, M. G. DE. Cana-de-açúcar. Campinas: Instituto Agrônomo, 2008. p. 31-41.

FREIRE, W. J.; Cortez, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

GEMTOS, T. A.; Chouliaras, N.; Marakis, S. **Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop**. Journal of Agriculture and Engineering Research, v.73, n.3, p.283-296, 1999.

GLÓRIA, N. A.; Orlando Filho, J. **Aplicação de vinhaça como fertilizante**. São Paulo: Coopersucar, 1983. 38p.

GRANATO, E. F **Geração de Energia Através da Biodigestão Anaeróbica da Vinhaça**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, campus de Bauru, Universidade Paulista. Bauru, p.p.103.2003.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., **Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation**, Microporous and Mesoporous Materials, 100: 12, 2007.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S., **Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid**, Waste Management, 26: 651, 2006.

KANNANA, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. **Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon**. Journal of Hazardous Materials B137. 2006. p. 1803–1809.

KIM, K. Y.; KIM, H. S.; KIM, J.; NAM, J. W.; KIM, J. M.; SON, S. **A hybrid microfiltration-granular activated carbon system for water purification and wastewater reclamation/reuse**. Desalination, v. 243, p. 132-144, 2009.

LAVANHOLI, M. G. D. P. **Qualidade da cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de açúcar e álcool**. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A.C M. de; ANDRADE LANDELL, M. G. DE. Cana-de-açúcar. Campinas: Instituto Agrônomo, 2008. p. 697-722.

LELIS NETO, João A. **Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. 2008. 89f. Dissertação(Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade de São Paulo, SP, 2008.

LYRA, M.R.C.C.;ROLIM,M.M.;SILVA,J.A.A.D. **Toposequencia de solos fertirrigado com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático**.Revista

Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, 15 outubro 2003. V.7, n.3, p.525-532.

LONGO, Regina M. **Efeito da vinhaça in natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-açúcar.** 1994. 111f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, SP, 1994.

MANHÃES, Mauri dos S.; SOUZA, Delvo de; BERTO, Pedro N. A. **Acúmulo de potássio em solos de áreas canavieiras fertirrigadas no norte fluminense.** 2011.

MASSCHELEIN, W. J. “Adsorption.” In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. p. 321-363, 1992.

MAULE, R. F; MAZZA, J. A; MARTHA, G. B. JR. **Produtividade agrícola em diferentes solos e épocas de colheita**, 2001.

METCALF e EDDY, **Wastewater Engineering: treatment and Reuse**, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 1819 p., 2003.

MOHANA, S.; DESAI, C.; MADAMWAR, D. **Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium.** Bioresource Technology 98 (2007) 333–33.

MOZAMBANI, A. E.; PINTO, A. S.; SEGATO, S. V; MATTIUZ, C. F. M. **História e morfologia da cana-de-açúcar**, In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. **Atualização em produção de cana-de-açúcar.** Piracicaba: ESALQ, 2006. p.11-18.

MIRANDA, Thiciano L. **Relações entre atributos físicos e biológicos do solo após operações de colheita e aplicação de vinhaça em cana-de-açúcar.** 2009. 81f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2009.

NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., **Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon** : Kinetics and isotherms, Adsorption, 12: 103, 2006.

NASCIMENTO, Cristine L. do. **Avaliação econômica do aproveitamento do vinhoto concentrado como fertilizante.** 2003. 87f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências de Engenharia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ, 2003.

ODEGAARD, H. **Chemical Floc Formation in Wastewater Treatment** - An Introduction. Prog. Wat.Tech., Supl. 1, p. 103-110, Pergamon Press, 1979.

PAULA, Nelia, A. **Avaliação da utilização de vinhaça como líquido em lavadores de gases.** Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, Ribeirão Preto, 2010.

RESENDE, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 4.ed. Viçosa: NEPUT, 2002. 338p.

RIBAS, M. M. F. **Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio operado em batelada sequencial contendo biomassa imobilizada sob condições termofílicas e mesofílicas**. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2006.

RIPOLI, T.C.C.; RIPOLI, M.L.C.; CASAGRANDE, D.V.; IDE, B.Y. **Plantio de cana - de - açúcar: estado da arte**. 2 ed. Piracicaba: edição dos autores, 2007.

ROCHA, M.A.G. .E.A, **Avaliação e comparação entre a atividade metanogênica específica de esgoto doméstico e industrial**. In: ANAIS 210 Congresso Brasileiro de Eng. Sanitária e Ambiental, J.Pessoa, 2001.

SANTOS, M. B. D. **Proposta Metodológica para o planejamento do Uso Agrícola da Vinhaça, Considerando seus Aspectos Ambientais, por Meio de Sistemas de Informação Geográfica**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p.p.123.2000.

SANTOS, T. M. C. et al. **Efeito da fertirrigação com vinhaça nos microrganismos do solo**. Revista Caatinga. Mossoró, RN. 2009. v.22. p.155-160. 2011.

SOLOMON, K. R. **Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade**. 2007. 219p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

SNOEYINK, V. **Adsorption of organic compounds**. In: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, p. 781-867, 1990.

SUTUPIELLO, J. P. **A cana-de-açúcar como matéria-prima**. In: PARANHOS, SB. Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. São Paulo: Fundação Cargil. v. 2, cap. 7, p.761-804, 2006.

SUZUKI, M.; **Adsorption Engineering**. Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo, 1990.

TCHOBANOGLOUS G, Burton FL, Stensel HD (2003). **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4th Edition, Metcalf and Eddy, New York.

UNICA – UNIÃO AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA ESTADO DE SÃO PAULO. **Ranking da produção de cana, açúcar e etanol das unidades da Região Centro-Sul**. UNICA, 2008.

UNICA. **Produção nacional de álcool e área plantada de cana-de-açúcar no Brasil**. Disponível na página: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 23 de Novembro de 2012.

VENTURINE FILHO, W. G. **Tecnologia de Bebidas: Matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2005. 550 p.

VIANA, A.B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55⁰C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p.102.2006.

VIAN, C. E. F.; BELIK, W. (2002 b) – “**Os Desafios Para a Reestruturação do Complexo Agroindustrial Canavieiro Do Centro-Sul**”. Revista Economia, ANPEC, Volume 4, Número 1, Janeiro/Julho de 2003.

Vieira, D.B. **As técnicas de irrigação**. Rio de Janeiro: Ed. Globo,1983. 263p.

VIOTTI, A. V. **Usina nota 10**. In: Seminário Stab. 2009.

WEBER, Jr.; W.J. **Evolution of a technology**. Journal of Environmental Engineering ASCE, v. 110, p. 899-917, 1984.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J. **Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks**. Biomass and Bioenergy, p63-102 2000