

Obtenção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação dos efeitos de diferentes agentes ativantes na purificação da vinhaça.

Lunas, B. M. M;* Batistote, M; Solaliendres, M. O.

Acquisition of activated charcoal from sugarcane bagasse and evaluation of the effects of different activating agents on vinasse purification.

Abstract

The researches on area of reuse wastes have been frequent because of the requirement to preserve the environment, as resources are depleting, and energy demand is increasing. The industrial sugar-energy sector is one of those generates more waste with potential for reuse, the two most abundant wastes is sugarcane bagasse and vinasse. The vinasse has a large amount of organic matter, thus requiring purification to reduce its pollutant character. The sugarcane bagasse has a composition lignocellulosic and can be used for a production of activated charcoal, which is a purifying agent due to its adsorbent character of organic compounds. Therefore the purpose of this study was produce in laboratory activated charcoal of sugarcane bagasse with three different activates agents, zinc chloride, iron chloride and phosphoric acid, thus analyzing their adsorption capacities using the methylene blue test as a comparative method, and after application and avaluation on adsorption of organic matter in the vinasse. The results for the activated charcoal with $ZnCl_2$ had a higher yield (30,605%) and a lower pyrolysis temperature 400 °C, and the activated carbon with H_3PO_4 presented higher adsorptive capacity (226,41 mg L⁻¹), besides having a greater increase of the conductivity of the vinasse, as well as the decrease of its absorbance.

Keywords: Adsorptive capacity; Reuse; Agroindustrial waste.

Resumo

As pesquisas na área de reaproveitamento de resíduos vêm sendo frequentes, por causa da necessidade eminente de se preservar o meio ambiente, já que os recursos estão se esvaindo, e a demanda energética é cada vez maior. O setor industrial sucroenergético é um dos que gera mais resíduos com potencial de reaproveitamento, os dois resíduos mais abundantes são, bagaço da cana-de-açúcar e vinhaça. A vinhaça possui grande quantidade de matéria orgânica necessitando assim de purificação para à diminuição do seu caráter poluente. O bagaço da cana-de-açúcar possui uma composição lignocelulósica que pode ser utilizado para a produção de carvão ativado por possuir caráter adsorvente pode ser um agente purificador. Sendo assim o objetivo do estudo foi produzir carvão ativado com bagaço da cana-de-açúcar utilizando 3 agentes ativantes distintos, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e H_3PO_4 , avaliando assim sua capacidade adsortiva utilizando o teste de azul de metileno, e avaliação do comportamento dos mesmos na vinhaça. Os resultados mostraram que o carvão ativado com $ZnCl_2$ foi o que teve maior rendimento 30,60% e uma menor temperatura de pirólise de 400 °C, e o carvão ativado com H_3PO_4 teve uma maior capacidade adsortiva (226,41 mg L⁻¹), além de proporcionar aumento da condutividade da vinhaça e diminuição de sua absorbância.

Palavras-chave: Capacidade adsortiva; Reaproveitamento; Resíduos Agroindustriais.

L983o Lunas, Belisa Martins Mathias

Obtenção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação dos efeitos de diferentes agentes ativantes na purificação da vinhaça/ Belisa Martins Mathias Lunas. Dourados, MS: UEMS, 2016.

16p. ; 30cm.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Química Industrial – Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Marcelina Ovelar Solaliendres.

1.Capacidade adsortiva 2.Reaproveitamento 3.Resíduos agroindustriais I.

Título.

CDD 23.ed.631.445

Obtenção de carvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação dos efeitos de diferentes agentes ativantes na purificação da vinhaça.

Belisa M. M. Lunas,^a Marcelina O. Solaliendres,^b Margareth Batistote,^c

^{a,b,c}Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Curso de Química Industrial, Unidade de Dourados – MS, Brasil

*Email: bel.lunas_@hotmail.com

1. Introdução

2. Materiais e métodos

2.1 Obtenção do carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar

2.2 Tratamento da Vinhaça em diferentes tipos de carvões ativados

3. Resultados e Discussão

3.1 Preparo dos carvões ativados

3.2 Isotermas de adsorção

3.3 Teste de adsorção com os carvões ativados na vinhaça

4 Conclusões

5 Referências Bibliográficas

1. Introdução

A necessidade de preservação do meio ambiente vem sendo cada vez mais destacada com a escassez dos recursos naturais do planeta e o aumento da demanda energética. Sendo assim os estudos na área de aproveitamento de resíduos agroindustriais vêm sendo frequentes, devido a sua capacidade de gerar energias renováveis.¹ Um dos setores que mais geram resíduos é o sucroenergético. Seus resíduos possuem um alto potencial de reaproveitamento. Entre eles pode-se destacar o bagaço da cana-de-açúcar e a vinhaça.²

A vinhaça é um subproduto da destilação do etanol de cana-de-açúcar, é muito utilizada pelas indústrias na prática de fertirrigação do solo.³ A vinhaça é caracterizada como água residual de destilarias. Ela possui um alto poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico, isso se deve a sua elevada concentração de matéria orgânica presente na composição, além de possuir baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO).⁴ A matéria orgânica presente é basicamente composta por ácidos orgânicos e, em menor quantidade, por cátions como o K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo que sua riqueza nutricional está ligada à origem do mosto.⁵ Devido à alta carga orgânica é necessário um tratamento complementar da vinhaça, para remover parte dessa matéria, o carvão ativado é uma

alternativa promissora para este fim, uma vez que o mesmo é utilizado no tratamento de efluentes industriais e de água convencional.⁶

O bagaço de cana-de-açúcar atualmente é utilizado para a produção de energia elétrica por meio de sua queima, porém, em vista a sua composição lignocelulósica, apresenta-se como matéria-prima com grande potencialidade para a fabricação do carvão ativado.⁷ Biomassas lignocelulósicas como o bagaço, apresentam tal potencialidade pelo fato de serem os mais abundantes complexos orgânicos de carbono presentes na natureza.⁸ O bagaço é constituído de celulose em uma concentração aproximada de 50%, hemicelulose de 24 à 30% e lignina á uma concentração que varia de 10 à 20%.⁹

O uso do carvão ativado é um dos métodos mais bem sucedidos na minimização dos impactos causados pela poluição de águas,¹⁰ atuando na sua purificação, filtração, descoloração, desodorização, declorificação e desintoxicação.¹¹ Ele atua na remoção de poluentes orgânicos refratários, através do processo de adsorção proporcionado pela elevada área superficial do carvão ativo e a presença de diferentes grupos funcionais em sua superfície.¹² O uso deste método em escala industrial torna-se inviável devido ao elevado custo de obtenção gerado pelas necessidades de equipamentos caros que alcançam temperaturas maiores que 600 °C.¹³

O emprego de biomassas lignocelulosicas, que possuem um alto teor de carbono em sua composição se torna então uma alternativa relevante na produção do carvão ativado.¹³ Entende-se por carvão ativado como sólido amorfo, na forma de pó ou granulado, que possui uma forma microcristalina, não grafitica de carbono, com significativa porosidade interna, promovida pela sua área superficial e pelo volume de poros aumentados pelo processo de produção.¹⁴

O processo de produção do carvão ativado ocorre por dois processos básicos, ativação química e física. A ativação química é o processo em que o material carbonáceo é colocado em contato com um agente ativador. O objetivo desse contato é promover reações secundárias de desidratação e degradação que conseqüentemente ocasionarão no aumento significativo dos poros e área superficial.¹⁴ A ativação química é feita através da impregnação da biomassa com um

agente desidratante, como por exemplo, ácido fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de potássio (KOH), Cloreto de zinco ($ZnCl_2$), Cloreto férrico ($FeCl_3$) e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).¹⁵

A ativação física envolve normalmente a carbonização, seguida pela ativação com vapor ou com dióxido de carbono (CO_2).¹⁵ A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material, sendo essa etapa a responsável pela decomposição térmica da matéria orgânica, ocorrendo assim a liberação de gases voláteis e a formação de poros no carvão.¹⁶

Sendo assim o presente estudo visa produzir carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar utilizando três tipos de ativantes químicos: $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e H_3PO_4 , e comparar a capacidade de adsorção dos carvão obtidos no corante azul de metileno e na vinhaça.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparo do carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar foi impregnado com soluções na proporção de 1:0,5 (m/m), matéria prima/agente ativante, com água suficiente para cobrir a mistura. Após a impregnação as amostras foram mantidas em estufa a uma temperatura de 110°C por um período de 24 horas para eliminar toda a água presente.

Após a secagem da biomassa as temperaturas de pirólise foram otimizadas para cada carvão. Obteve-se uma temperatura de 600°C para o carvão ativado com $FeCl_3$, 400°C para o carvão ativado com $ZnCl_2$ e 700°C para o carvão ativado com H_3PO_4 , todos por 3 horas em forno mufla. Percorrido esse tempo, foi feita a lavagem do material com solução 1:1 (v/v) de HCl para os carvões ativados com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$, e com água destilada para os que foram feitos com H_3PO_4 . A lavagem ácida é necessária para promover a retirada de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ presente em excesso no meio. Em seguida a amostra foi seca em estufa à 110°C por 24 horas.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela imersão de uma amostra de 0,01 g do carvão ativado em 10 mL de solução de azul de metileno (AM) nas concentrações de 10 à 100 $\mu g L^{-1}$. As misturas foram mantidas em “shaker” a 270 rpm e aquecidas à 50 °C por 24 horas. As leituras das absorvâncias foram feitas no espectrofotômetro em comprimento de onda de 663 nm e os valores foram utilizados para plotar os gráficos de isotermas de adsorção.

A quantidade adsorvida de AM no equilíbrio por grama de agente adsorvente em mg g^{-1} (Q_{eq}) foi obtida por meio da Equação 1 que representa o balanço de massa na condição de equilíbrio.¹⁷

$$Q_{eq} = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (1)$$

W = Massa de carvão utilizada (mg)

C_e = Concentração final de AM (mg L^{-1})

C_o = Concentração inicial de AM (mg L^{-1})

V = Volume da solução de AM (L)

Isoterma de Freundlich

A equação 2 é utilizada para tratar os dados por este modelo.¹⁸

$$Q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

C_{eq} = Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

K_f = Constante de Freundlich (mg g^{-1})

n = Intensidade do processo de adsorção

Existe ainda a equação de Freundlich linearizada (equação 3), que foi a equação utilizada para tratar os dados neste trabalho.

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (3)$$

A representação gráfica pelo modelo de Freundlich é de $\log Q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$ é uma reta que possui o coeficiente linear $\log K_f$ e coeficiente angular $1/n$.

Isoterma de Langmuir

A equação 4 é utilizada para tratar os dados de acordo com o modelo de Langmuir.¹⁷

$$Q_{eq} = \frac{K_L q_{m\acute{a}x} C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

$q_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L = Constante de Langmuir (L g^{-1})

Ainda existe a equação de Langmuir linearizada, representada pela Equação 5, a mesma foi utilizada para os estudos realizados neste trabalho.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}}C_{eq} \quad (5)$$

$1/q_{m\acute{a}x}$ = coeficiente angular da reta

$1/q_{m\acute{a}x}.K_L$ = coeficiente linear da reta

Outro parâmetro importante avaliado por Langmuir é o RL (fator de separação adimensional). O valor de RL indica se o processo é favorável, desfavorável ou irreversível. O processo é considerado favorável quando ($0 < RL < 1$), desfavorável quando ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) e irreversível quando ($RL = 0$).¹⁹ A Equação 6 demonstra como é calculado o RL.

$$RL = \frac{1}{1+(C_0K_L)} \quad (6)$$

C_0 = Concentração inicial do adsorbato ($mg L^{-1}$)

2.2 Tratamento da Vinhaça em diferentes tipos de carvão ativado

O tratamento da vinhaça foi dividido em duas etapas, em que a primeira se refere ao tratamento da mesma com o agente coagulante Al_2SO_4 na concentração de $15 g L^{-1}$ em condição de agitação ajustando a velocidade, temperatura e tempo, além do controle do pH ótimo de coagulação. Após a coagulação o material foi centrifugado para a separação das partículas sólidas presentes no líquido da vinhaça. A segunda etapa foi feita colocando-se a vinhaça em contato com os carvões ativados produzidos na proporção de 1 g de carvão ativado para cada 100 mL de vinhaça, submetidas à agitação de 270, á uma temperatura de $50^{\circ}C$ durante 24 horas.

As medidas físico-químicas da vinhaça foram feitas antes e depois de cada tratamento realizados. O pH da vinhaça foi determinado utilizando um pHmetro, a condutividade foi medida com o auxílio de um condutímetro, e as medidas de absorvância à 663 nm.

3 Resultados e discussão

3.1 Preparação dos carvões ativados

A Partir das biomassas iniciais e das massas obtidas após a pirólise foi calculado os rendimentos dos processos de produção de cada tipo de carvão ativados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Massas iniciais, finais e rendimento dos carvões ativados.

Agente Ativante	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Rendimento % (m/m)
H ₃ PO ₄	20,021	4,009	20,02
FeCl ₃	20,080	4,001	19,92
ZnCl ₂	20,016	6,126	30,60

Foi possível verificar que o carvão ativado utilizando ZnCl₂ como agente ativante apresenta maior rendimento (30,60%) em relação aos outros dois carvões que foram de 19,92 e 20,02%. Os resultados são promissores, uma vez que, Gonçalves et al., 2006 obtiveram rendimento de 23,04% com a mesma biomassa e a mesma proporção de agente ativante (1:0,5).

3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção mostram a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente. A capacidade de adsorção varia em função de diversos fatores, entre eles pressão e/ou concentração e temperatura.¹⁴

A Figura 1 mostra a curva de calibração utilizada para determinar a concentração resultante do azul de metileno após atingir o equilíbrio quando colocado em contato com as amostras de carvões ativados.

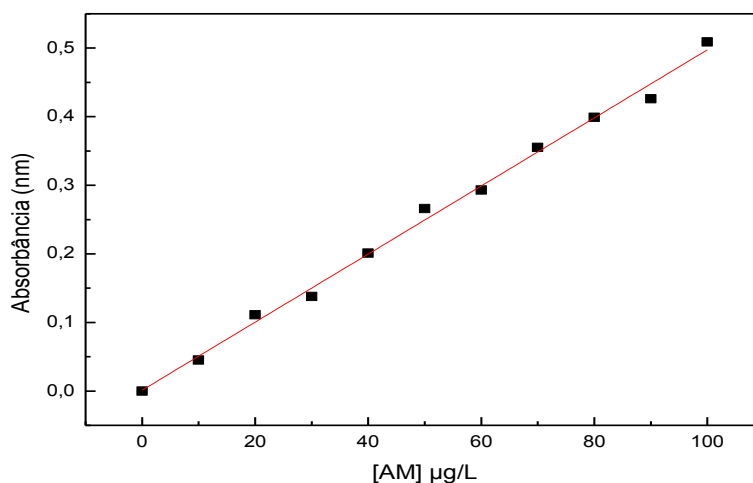


Figura 1 – Curva de calibração do Azul de metileno.

Por meio da equação da reta obtida no gráfico da Figura 1 foi possível observar que as medidas estão confiáveis, pois, o valor de R (Coeficiente de correlação) se aproxima muito de 1, sendo ele de 0,9954.

A quantidade adsorvida para cada adsorvente foi calculada utilizando a equação 1. As isotermas de adsorção empregando o azul de metileno são mostradas na Figura 2.

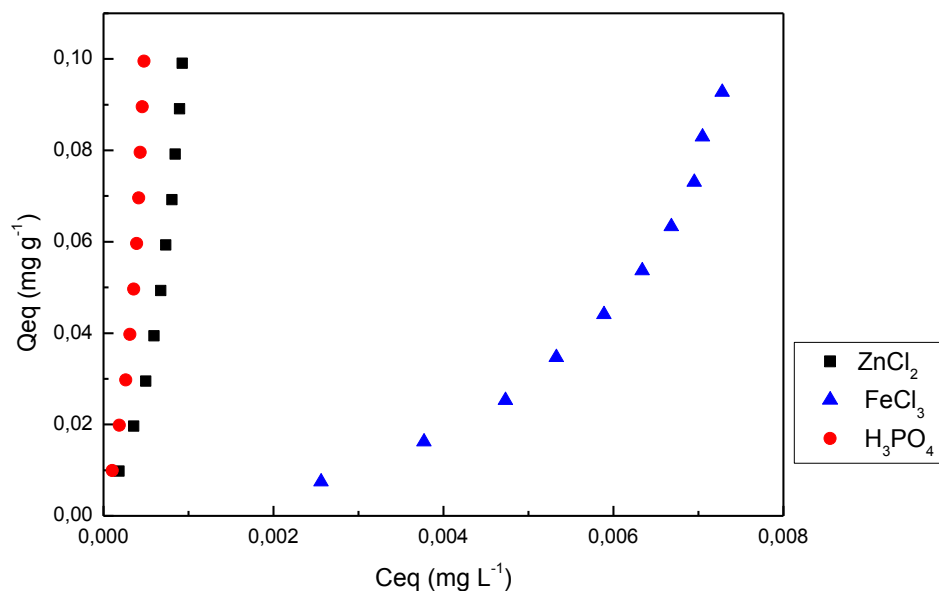


Figura 2 – Isoterma de adsorção do corante AM sobre os carvões ativados com ZnCl₂, FeCl₃ e H₃PO₄.

Por meio das isotermas é possível observar que todos os carvões apresentaram a capacidade de remoção do azul de metileno (AM) do meio aquoso pelo processo de adsorção. Comparando as isotermas de cada carvão, observa-se que o carvão ativado com FeCl₃ foi o que possuiu menor quantidade de adsorção, isso possivelmente se deve a pouca afinidade química entre a superfície e o adsorbato na temperatura em que os testes foram realizados. O carvão ativado com H₃PO₄ possuiu maior quantidade adsorvida de AM. O corante AM é catiônico, sendo atraído por regiões mais aniônicas, podemos então dizer, que os carvões que possuíram maior quantidade de adsorção tinham em sua superfície grupos com maior caráter aniônico.²¹

Os métodos matemáticos utilizados no tratamento dos dados para a capacidade de adsorção foram o de Freundlich e o de Langmuir.

Na tabela 2 estão representados os parâmetros de Freundlich e de Langmuir obtidos a partir dos valores do intercepto e inclinação retirados da equação da reta dos gráficos linearizados para cada carvão.

Tabela 2 – Parâmetros das Isotermas de adsorção do corante AM para as amostras de carvões pelo modelo de Freundlich e Langmuir

Modelo de Freundlich				Modelo de Langmuir		
Tipo de Carvão	K_f (mg g ⁻¹)	n	R	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
Ativado						
ZnCl ₂	0,516	0,695	0,9727	126,5	39,5	0,9873
FeCl ₃	0,103	0,402	0,9830	19,45	16,58	0,9866
H ₃ PO ₄	0,121	0,662	0,9758	226,41	39,00	0,9908

O modelo de Freundlich é muito utilizado quando se considera superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas.¹⁸ O carvão que apresentou maior capacidade de adsorção por este modelo foi o ativado com ZnCl₂ (K_f 0,516 mL g⁻¹). A constante de Freundlich (K_f) é um indicativo da capacidade de adsorção do adsorvente, isto é, quanto maior o valor de K_f , maior a capacidade de adsorção.²² Esse resultado sugere que o carvão provavelmente possui uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção. Outro fator que pode ter influenciado no maior valor para o K_f de carvão de ZnCl₂ é a tensão superficial que no caso deste carvão, é menor, possibilitando uma maior interação entre a solução e a superfície do carvão.

Para o modelo de Langmuir em considera-se que a adsorção de todas as moléculas é feita sobre sítios definidos do adsorvente, cada molécula de adsorbato pode ocupar apenas um sítio de adsorção, a energia de adsorção não difere de um sítio para o outro e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.¹⁸ O carvão que apresentou maior capacidade máxima adsortiva foi o ativado com H₃PO₄ de 226,41 mg g⁻¹. Brum et al., 2008 encontraram o valor de 232,6 mg g⁻¹ para o carvão ativo comercial.

A constante n de Freundlich é uma medida do desvio da linearidade da adsorção e é usada para verificar tipos de adsorção. Além disso, n abaixo da unidade indica que o processo de adsorção é químico; enquanto, n acima da unidade está associado a uma adsorção físico.²² Os valores de n obtidos foram menores que uma unidade, sendo de 0,695 para o carvão ativado com ZnCl₂, 0,402 para o ativado com FeCl₃ e 0,662 para o ativado com H₃PO₄. Esse resultado sugerem que o processo envolvido na adsorção é químico e que a adsorção não ocorre em multicamadas mostrando a ineficiência do método matemático para o tratamento dos dados. O

carvão que possuiu maior valor de n foi o ativado com $ZnCl_2$, indicando assim o maior valor energético de seus sítios ativos.

A constante de Langmuir K_L está relacionada com a energia de adsorção do carvão. O que possuiu uma maior energia de adsorção foi o ativado com $ZnCl_2$ por ter o valor de K_L de $39,50 \text{ L mg}^{-1}$, entretanto o carvão ativo com H_3PO_4 apresentou uma grande semelhança energética ao carvão ativo com $ZnCl_2$, de $39,00 \text{ L mg}^{-1}$.

Os valores de R (Coeficiente de correlação) indicam que os métodos utilizados foram confiáveis, porém, o modelo que apresentou uma maior confiabilidade foi o de Langmuir, por apresentar maiores valores de R . Outro indicativo são os baixos valores de n no modelo de Freundlich, que indicam uma adsorção em monocamadas, enfatizando que a adsorção de moléculas pelo modelo de Langmuir pode ocorrer apenas em um sítio de adsorção.

Os valores de RL obtidos para cada diluição das soluções de AM indicam que os processos de adsorção são favoráveis, tendendo mais para um processo de adsorção linear, uma vez que os valores se aproximam de uma unidade. Para esse critério carvão que apresentou uma maior linearidade de adsorção foi o produzido com $FeCl_3$.

3.3 Teste de adsorção com os carvões ativados na vinhaça

A vinhaça pura foi submetida a tratamentos com agente coagulante Al_2SO_4 e com diferentes tipos de carvões ativados, as medias físico-químicas obtidas após cada tratamento estão expostas na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise físico-química da vinhaça pura valores para pH, condutividade e absorvância da vinhaça pura

Vinhaça	pH	Condutividade ($mS \text{ cm}^{-1}$)	Absorvância (nm)
Pura	4,11	4,26	0,766
Após Al_2SO_4	7,0	12,89	0,079
CA de $ZnCl_2$	5,3	19,99	0,041
CA de $FeCl_3$	5,7	19,36	0,055
CA de H_3PO_4	4,8	26,68	0,023

Os dados mostram que a vinhaça pura é ácida, com o valor de 4,11 de pH, um valor muito próximo ao sugerido por Laime et al., 2011 de um pH em torno de 4,3. Esse caráter ácido faz com que a mesma seja tóxica para vários organismos. O recomendado pela literatura é a correção deste pH para valores mais próximo à 7.²⁴

O agente coagulante utilizado para o tratamento prévio da vinhaça foi o Al_2SO_4 por apresentar um baixo valor de mercado, bons resultados e ser muito utilizado para o tratamento de água potável em estações de tratamento.²⁵ Para obter maior eficiência de coagulação, quando se trata de sais de alumínio, é necessário que o pH esteja entre 5,0 a 8,0.²⁵ Por isso o pH da vinhaça foi ajustado para 7.

Após o contato da vinhaça pré-tratada com o carvão ativado observou-se uma diminuição do pH para os tratamentos realizados com os 3 tipos de carvões isso provavelmente ocorre devido o caráter ácido dos agentes ativantes utilizados. Comparando-se os resultados obtidos após os tratamentos com os carvões ativados, pode-se dizer que a vinhaça tornou-se menos ácida, com valor de pH mais próximo de 7. A diminuição do pH pode estar relacionada à adsorção de compostos ácidos presentes no efluente. O carvão que proporcionou a vinhaça o valor mais próximo ao pH 7 foi o produzido com ativante FeCl_3 , sendo de 5,7, uma vez que, este composto é menos ácido que os demais utilizados para a produção dos carvões ativados.

A vinhaça pura apresenta a condutividade ($4,26 \text{ mS cm}^{-1}$) devido a presença de matéria orgânica. A condutividade da vinhaça após os tratamentos aumentou com todos os carvões ativados, destacando-se o carvão ativo com H_3PO_4 que apresentou uma condutividade de $26,68 \text{ mS cm}^{-1}$. Segundo Paredes et al., 2001 o aumento da condutividade pode estar relacionado com a formação de compostos inorgânicos ou de caráter iônico por meio da interação da vinhaça com o carvão ativado, além da remoção e degradação de compostos orgânicos.

Em relação à absorvância da vinhaça, houve uma diminuição, sendo que o carvão que apresentou a maior diferença na intensidade da absorvância foi o ativado com H_3PO_4 . A vinhaça pura apresentou um valor de 0,766 e após o tratamento com o mesmo apresentou o valor de 0,023. A diminuição da intensidade da absorvância esta associada a remoção de parte de matéria orgânica presente no meio, uma vez que a absorvância é diretamente proporcional á concentração.

O carvão que apresentou a maior retirada de matéria orgânica foi o produzido a partir de H_3PO_4 , em que os valores para a condutividade variaram de 4,26 para 26,68 mS cm^{-1} e , e os valores da absorvância de 0,766 à 0,023 nm.

Quanto á coloração, o carvão que proporcionou uma maior clarificação da vinhaça foi o carvão ativo com H_3PO_4 . A coloração é uma característica importante,

uma vez que, a mesma indica a presença de compostos orgânicos como as melanoidinas, que conferem a coloração escura à vinhaça. Essas substâncias possuem ligações duplas de carbono (C=C) em sua estrutura.²⁷ O carvão ativado age justamente na retirada de compostos orgânicos, ou seja, que possuem a presença de carbono. Sendo assim, a redução na absorvância indica a eficiência da adsorção promovida pelo carvão ativado, pois, provoca a ruptura das ligações presentes na melanoidinas.²⁸

Os resultados obtidos indicam que os tratamentos da vinhaça com os 3 tipos de carvões ativados foram positivos, enfatizando o tratamento da vinhaça com o carvão produzido a partir do H_3PO_4 .

4 Conclusões

Os resultados obtidos indica que o carvão ativo com $ZnCl_2$ possuiu maior rendimento e menor temperatura de pirólise além disso o modelo de Freundlich ofereceu resultados mais favoráveis a este carvão devido ao fato de apresentar maior valor de K_F .

Diferentemente o modelo de Langmuir mostrou resultados melhores para o carvão ativo com H_3PO_4 , pois, apresentou uma maior capacidade adsortiva. O modelo também proporcionou a constatação de que o processo de adsorção foi favorável tendendo a linearidade, para todas as diluições das soluções de AM.

Para os testes da eficiência dos carvões ativados para a remoção da matéria orgânica na vinhaça, todos os carvões obtiveram resultados promissores, porém, o carvão que apresentou uma maior remoção de matéria orgânica, foi o produzido com H_3PO_4 . Quanto ao valor de pH, o carvão que proporcionou a solução um valor mais próximo a 7 foi o de $FeCl_3$.

5 Referencias Bibliográficas

¹ Israel, C.M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, 2005.

² Teixeira, L.P.B; Carneiro, R.A.F. Bioetanol: novos rumos e os desafios de sua regulação. *Bioenergia em revista: Diálogos* 2013, 3, 72.

³ 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* 1999, 73,283-296.

- ⁴ Freire, W. J.; Cortez, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. Guaíba: Agropecuária, 2000.
- ⁵ Rossetto, A. J. Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas:Fundação Cargill, 1987,2, 435-504.
- ⁶ Di Bernardo, L; Dantas, A. D. B. Métodos e técnicas e tratamento de água, 2ª ed., Rima: São Carlos, 2005.
- ⁷ Ahmedna, M.; Marshall, W.E.; Rao, R.M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource technology*, 2000, 71,113-123.
- ⁸ Badhan, A.K.; Chadha, B.S.; Kaur, J.; Saini, H.S.; Bhat, M.K. Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora* sp. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 504- 510.
- ⁹ Medeiros, R.S.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1992.
- ¹⁰ Guilarduci, V. V. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João del-Rei, 2005.
- ¹¹ Juang, R.S. et al. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids Surf. A / Physicochem. Eng. Aspect*, 2002, 201, 191-199.
- ¹² Mauri, A. R. Tese de Doutorado, Universitat Rovira i Virgili, 2007
- ¹³ Amim, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 2008, 223, 152-161.
- ¹⁴ Claudino A.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- ¹⁵ Dias, J. M. *et al.* Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *J. Environ. Manag*, 2007, 85, 833-846.
- ¹⁶ Medeiros, L. L.; Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- ¹⁷ Brinques, G. B. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- ¹⁸ Schneider, E. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

- ¹⁹ Kusvuran, E. *et al.* Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of reactive black 5 azo dye. *Journal of Hazardous Materials*, 2005.
- ²⁰ Gonçalves, G. C.; Mendes, E. S.; Pereira, N. C.; Sousa, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. *Acta Sci. Technol.*, 2006, 28, 21-27.
- ²¹ Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Kunita, M. H.; Silva, T. L.; Almeida, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168, 722–730.
- ²² Dawood, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 2012, 46, 1933 - 1946.
- ²³ Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; da Silva, V. L.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; de Oliveira, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, 2008, 31, 1048-1052.
- ²⁴ Laime, E. M. O.; Fernandes, P. D.; Oliveira, D. C. S.; Freire, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. *Revista trópica – Ciências Agrárias e Biológicas*, 2011, 5, 16.
- ²⁵ Vianna, M.R. Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água. Imprimatur: Belo Horizonte, 2002.
- ²⁶ Paredes, C.; Bernal, M. P.; Roig, A.; Cegarra, J. Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes. *Biodegradation*, 2001, 12, 225-234.
- ²⁷ 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 waste water reclamation/reuse. *Desalination*, 2009, 243, 132-144.
- ²⁸ Lima, H. H. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraíba, 2013.