

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS - CCA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE - PPGAA

MILENA MARIA ANTONIO

**SORÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA NA
OBTENÇÃO DE AGRONUTRIENTES**

Araras/SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS - CCA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE - PPGAA

MILENA MARIA ANTONIO

**SORÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA NA
OBTENÇÃO DE AGRONUTRIENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente – PPGAA da Universidade Federal de São Carlos *campus* Araras, como requisito para a obtenção do Título de **Mestre em Agricultura e Ambiente**.

Área de Concentração: Utilização Sustentável dos Recursos Naturais e Soluções para Problemas Agroambientais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Roselena Faez

Araras/SP

2023

Antonio, Milena Maria

Sorção de Resíduos da Indústria Sucroenergética na
Obtenção de Agronutrientes / Milena Maria Antonio --
2023.
75f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São
Carlos, campus Araras, Araras
Orientador (a): Roselena Faez
Banca Examinadora: Mariza Campagnolli Chiaradia
Nardi, Renato Nallin Montagnolli
Bibliografia

1. Vinhaça. 2. Cinzas da queima do bagaço de cana-de-
açúcar. 3. Nutrientes. I. Antonio, Milena Maria. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Helena Sachi do Amaral - CRB/8
7083



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Milena Maria Antonio, realizada em 10/08/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Roselena Faez (UFSCar)

Profa. Dra. Mariza Campagnolli Chiaradia Nardi (FHO)

Prof. Dr. Renato Nallin Montagnolli (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente.

DEDICATÓRIA

A Deus e a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Denilson e Maria Emília, e a meu namorado Reginaldo, que sempre me apoiaram e não me deixaram desistir, me aconselhando e dando forças em todos os momentos desta caminhada, para a realização do meu sonho.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Roselena Faez, que me auxiliou academicamente, com suas experiências, orientações e ensinamentos, acreditando em meu potencial, mesmo com meu tempo limitado no dia a dia para o desenvolvimento do projeto. E que ao final conseguimos alcançar resultados promissores.

Ao Grupo do Laboratório de Materiais Poliméricos e Biossorventes, pela troca de conhecimentos e a todo suporte dentro e fora das bancadas laboratoriais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente (PPGAA) – UFSCar, *campus* Araras/SP. Como também, agradecer aos técnicos de laboratório da UFSCar-CCA pelo auxílio nas análises de caracterização dos materiais.

A Universidade Federal de São Paulo – Laboratório Multiusuário NAPCEM (UNIFESP): Análise de BET – Dr.^a Maraísa Gonçalves.

Ao Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC/ UFSCar, *campus* Araras/SP): Análise de TOC-LCPH/CPN – Prof. Dr. Reinaldo Gaspar Bastos/ Catarina.

Ao Laboratório de Fertilidade do Solo (UFSCar, *campus* Araras/SP).

E ao Laboratório de Física de Solo e Qualidade da Água: Análise UV-Vis de P total – Prof. Dr. Claudinei Fonseca.

"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade."

Marie Curie

RESUMO

Os processos produtivos buscam eficiência, rentabilidade e sustentabilidade ambiental, sendo necessário gerenciar os resíduos para evitar impactos ambientais. No setor agroindustrial a vinhaça e as cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) são subprodutos destaques na indústria sucroenergética. O primeiro é uma substância com caráter nutritivo ao campo, mas exibe certas propriedades que a longo prazo podem prejudicar o meio ambiente, e o segundo é um sólido com características adsorventes de com potencial a tratamentos de efluentes. Este projeto visou aplicar essa capacidade de adsorção das CBCA para sorver os nutrientes N, P e K da vinhaça, e melhorar as características de cada um destes resíduos agroindustriais, para posterior aplicação na lavoura. As CBCA lavadas/secas foram, primeiramente, utilizadas em ensaios de sorção de NH_4^+ , K^+ e P total a partir de soluções simuladas padrão de K_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, representando as concentrações da vinhaça. A análise das cinzas antes e após os ensaios de sorção foi essencial para explicar o seu desempenho. Diferentes técnicas de caracterização (FTIR, DRX, BET, MEV, TGA e DSC) demonstraram que é um material micro-mesoporoso, heterogêneo (partículas irregulares, tubular fibrosa, esférica e prismática), com SiO_2 sob formas de quartzo e cristobalita. Na avaliação sortiva de N, P, K verificou-se que menores massas de cinzas com tempo de contato de 6 h são promissoras com as soluções simuladas padrão. Os mesmos sistemas ideais obtidos foram replicados para a vinhaça, ajustando o tempo de sorção para 24 h. Os resultados para apontaram êxito na cinética com destaque para o K^+ e NH_4^+ , e possibilitou a correção do pH da vinhaça, devido ao caráter alcalino das cinzas. Entretanto, o comportamento sortivo do nutriente P foi distinto devido a fatores como diferença de tamanho e carga do íon e interações entre P e silício (da CBCA). Os modelos cinéticos de sorção para K^+ e NH_4^+ mostraram que as CBCA têm interação difusional com o meio, não necessariamente controlada apenas pela adsorção em sítios ativos (não-uniformes). Adicionalmente, o modelo de Freundlich não linearizado mostrou sítios de adsorção com diferentes níveis energéticos, e um processo sortivo em multicamadas. Portanto, a sorção dos nutrientes presentes na vinhaça é viável, agregando valor aos resíduos, e consequentemente, diminuindo o impacto ambiental ao utilizá-los na lavoura.

Palavras-chave: Vinhaça; Cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar; Nutrientes; Resíduos; Biossorvente; Adsorção.

ABSTRACT

Productive processes aim for efficiency, profitability, and environmental sustainability, necessitating waste management to prevent environmental impacts. In the agro-industrial sector, vinasse and the ashes from sugarcane bagasse burning (SCBA) are prominent by-products in the sugar and energy industry. The first is a substance with nutritional value for fields but exhibits specific properties that could harm the environment in the long term. The second is a solid material with valuable adsorptive characteristics for effluent treatments. This project aimed to apply the adsorption capacity of SCBA to adsorb nutrients N, P, and K from vinasse and improve the characteristics of these agro-industrial wastes for subsequent use in agriculture. The washed/dried SCBA was initially used in sorption experiments with NH_4^+ , K^+ , and total P from simulated standard solutions of K_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, representing the vinasse concentrations. Analyzing the ashes before and after sorption experiments was essential to explain their performance. Different characterization techniques (FTIR, XRD, BET, SEM, TGA, and DSC) showed that SCBA is a micro-mesoporous, heterogeneous material with irregular, fibrous tubular, spherical, and prismatic particles containing SiO_2 in the form of quartz and cristobalite. Besides, smaller masses of ashes with a contact time of 6 h were promising with standard simulated solutions for N, P, and K sorption evaluation. The same ideal systems were replicated for vinasse, requiring adjustment of the sorption time to 24 h. The results for both tests showed success in kinetics, especially for K^+ and NH_4^+ , and allowed the correction of vinasse pH due to the alkaline character of the ashes. However, the sorption behavior of nutrient P was distinct due to factors such as ion size and charge differences and interactions between P and silicon (from SCBA). The sorption kinetic models for K^+ and NH_4^+ present diffusional interaction with the medium, not necessarily controlled only by adsorption on active sites exhibiting non-uniform characteristics. The non-linear Freundlich model also showed adsorption sites with different energy levels and a multilayer sorption process. Therefore, the sorption of nutrients in vinasse is feasible, adding value to waste materials and reducing environmental impact when used in agriculture.

Keywords: Vinasse; Sugarcane bagasse ash; Nutrients; Waste; Biosorbent; Adsorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	COMPOSIÇÃO E APLICABILIDADES DA VINHAÇA.....	17
3.1.1	Alternativas de tratamentos para a vinhaça.....	18
3.2	ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO	19
3.2.1	Cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA).....	19
3.2.2	Fenômenos de adsorção.....	21
3.3	PROCESSO SORTIVO E OS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	22
3.3.1	Modelos cinéticos e isotermas de sorção	23
4	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA.....	24
4.2	SOLUÇÕES SIMULADAS PADRÃO DE K_2SO_4 E $(NH_4)_2HPO_4$	24
4.3	ENSAIOS DE SORÇÃO DE NUTRIENTES (N, P, K) COM AS CBCA.....	24
4.3.1	Determinação da massa de CBCA e tempo de contato ideais.....	25
4.3.2	Aplicabilidade das variáveis ideais no ensaio de sorção com a vinhaça.....	26
4.3.3	Avaliação do pH das soluções padrão e da vinhaça antes e depois da Sorção. 26	
4.4	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E EFICIÊNCIA SORTIVA.....	27
4.5	ESTUDO DA CINÉTICA DE SORÇÃO	27
4.5.1	Modelo cinético pseudo-primeira ordem	28
4.5.2	Modelo cinético pseudo-segunda ordem.....	28
4.5.3	Modelo cinético Elovich	29
4.5.4	Modelo cinético Peppas-Sahlin	29
4.6	AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	30
4.6.1	Isoterma de Langmuir	30
4.6.2	Isoterma de Freundlich.....	31
4.6.3	Isoterma de Temkin.....	32
4.7	CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA	32
4.7.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
4.7.2	Difração de raios-X (DRX)	33

4.7.3	Área superficial e tamanho de poros – BET (Brunauer – Emmet – Teller).....	33
4.7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.7.5	Termogravimetria (TGA)	34
4.7.6	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	34
4.7.7	Determinação do pH das CBCA e do seu pH ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA	35
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	35
5.1.2	Difração de raios X (DRX)	38
5.1.3	Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
5.1.5	Área superficial e tamanho de poros das CBCA.....	45
5.1.5.1	Avaliação da área superficial e tamanho de poros pós sorção	47
5.1.6	Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) das CBCA e pH das soluções pós contato com CBCA	47
5.2	AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DAS CINZAS COM AS SOLUÇÕES DE K ₂ SO ₄ E (NH ₄) ₂ HPO ₄	51
5.2.1	Modelagem cinética dos nutrientes K ⁺ e N (NH ₄ ⁺).....	53
5.2.2	Isotermas de sorção para os nutrientes K ⁺ e N (NH ₄ ⁺).....	55
5.3	SORÇÃO DA VINHAÇA PELAS CBCA.....	58
5.3.1	Processo sortivo da vinhaça em três ciclos (sistema a batelada).....	59
5.3.2	Caracterização das CBCA após sorção da vinhaça	60
6	CONCLUSÃO	63
7	REFERÊNCIAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Adsorção no sistema líquido-sólido.....	21
Figura 2 - Espectros de infravermelho: (A) CBCA secas e lavadas/secas; (B) K ₂ SO ₄ , CBCA lavadas/secas e CBCA após sorção (diferentes massas em t=6 h e diferentes tempos para m=10 g); e (C) (NH ₄) ₂ HPO ₄ , CBCA lavadas/secas e CBCA após sorção (diferentes massas em t=6 h)	36
Figura 3 - Difrátogramas de raios X das CBCA secas e lavadas/secas.....	38
Figura 4 - Difrátogramas de raios X das CBCA antes e após sorção em (A) K ₂ SO ₄ ; (B) (NH ₄) ₂ HPO ₄	39
Figura 5 - (A) curvas TGA e (B) curvas DSC das CBCA secas e lavadas/secas.....	40
Figura 6 - MEV da superfície das partículas de CBCA submetidas a lavagem. Estruturas presentes (1- Irregular, 2- Esférica, 3- Tubular fibrosa, 4- Prismática).....	41
Figura 7 - MEV das partículas características das CBCA: (A) e (B) partículas carbonosas; (C) partículas esponjosas; (D) e (E) silicatos; (F) cenosferas	42
Figura 8 - Caracterização das dimensões da cinzas bruta e lavadas/secas: (A) isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio; (B) e (C) determinação do diâmetro de poros .	46
Figura 9 - Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) das CBCA	48
Figura 10 - pH da vinhaça (refrigerada e temperatura ambiente) durante 15 dias após processo de sorção por 24 h com (A) 2,5 g; (B) 5 g; (C) 10 g; (D) 20 g de CBCA.....	50
Figura 11 - Porcentagem e capacidade de sorção de K ⁺ , NH ₄ ⁺ e P: (A) Variação de massa de CBCA na solução de K ₂ SO ₄ em 1,5 e 6 h; (B) Variação do tempo de sorção com 10 g de CBCA em solução de K ₂ SO ₄ ; (C) e (D) Variação de massa de CBCA na solução de (NH ₄) ₂ HPO ₄ em 6 h.....	53
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das CBCA antes e após sorção em vinhaça.....	61
Figura 13 - Espectros de FTIR das CBCA antes e após sorção em vinhaça	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características da vinhaça	17
Tabela 2 - Atribuições às bandas dos espectros de FTIR das cinzas antes e após os testes sortivos com as soluções simuladas padrão.....	37
Tabela 3 - Mapeamento elementar das partículas cenosferas.....	43
Tabela 4 - Mapeamento elementar das partículas carbonosas.....	43
Tabela 5 - Mapeamento elementar das partículas cenosferas.....	44
Tabela 6 - Mapeamento elementar das partículas carbonosas.....	44
Tabela 7 - Área superficial das CBCA pós sorção	47
Tabela 8 - pH antes e depois do contato sortivo com diferentes massas de cinzas	49
Tabela 9 - Aplicação dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Peppas-Sahlin.....	54
Tabela 10 - Coeficientes dos modelos das isotermas de sorção para K^+	56
Tabela 11 - Coeficientes dos modelos das isotermas de sorção para NH_4^+	57
Tabela 12 - Sorção (%) e capacidade sortiva ($mg\ g^{-1}$) dos nutrientes K e N obtidos da vinhaça em sistema batelada.....	59

1 INTRODUÇÃO

Dentro da cadeia produtiva de açúcar e álcool, nota-se que há uma diversidade de submateriais provenientes de cada etapa, e com isso, surge o desafio da sua correta destinação, caso não haja oportunidade de retornar ao processo. Para a melhor compreensão deste segmento e seus desafios, é interessante salientar que, diferentemente de outras nações produtoras de cana-de-açúcar, o Brasil apresenta qualidades que favorecem cada vez mais o setor sucroenergético, pois faz parte da tradição agrária e é a base socioeconômica do país. Ao elencar alguns itens que são essenciais para o destaque produtivo, têm-se a extensão territorial que revela grande riqueza em solos cultiváveis, a disposição das regiões norte-sul do país que favorece a diversidade de microclimas, obtendo a capacidade de produção em diferentes regiões brasileiras e em todos os períodos do ano. Isso permite ter uma constante fabricação e distribuição dos produtos (açúcar, etanol e cogeração de energia elétrica, através da queima do bagaço de cana-de-açúcar) e subprodutos (materiais sólidos e líquidos derivados do processamento) (CONAB, 2019; CARRILHO et al., 2016, ALCARDE, 2022).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – Conab (2022), em seu segundo levantamento da produção brasileira de cana-de-açúcar (safra 2022/23), indicou que seriam colhidas cerca de 572,9 milhões de toneladas, sendo que apenas na região sudeste, uma das principais produtoras, atingiria 355,5 milhões de toneladas. Para a safra 2023/24 estima-se um aumento produtivo no Brasil de 4,4%, atingindo 637,1 milhões (CONAB, 2023). Em vista desta elevada demanda entra em questão a sustentabilidade durante a cadeia produtiva, desde o campo até o produto final, se encaixando nos princípios dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil (ODS). Dentre os 17 objetivos existentes, o 12º intitulado de Consumo e Produção Responsáveis, norteia os sistemas produtivos no quesito de redução da geração de resíduos, seja através de reciclagem, reuso e prevenção, previsto que até 2030 tais reduções sejam significativamente efetivadas, em cumprimento à Agenda 2030 da ONU, a qual tem como propósito alcançar melhores condições de vida para todos os povos e nações (ODS, 2015; NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2022; SUPREMO TRIBUNAL FEDERAL, 2022).

Dentro das indústrias sucroenergéticas tem-se grande destaque ao reuso de seus efluentes, resíduos e subprodutos devido ao fato destes materiais apresentarem quantidades características de nutrientes (ZOLIN, et al., 2011). Em vista disso, é interessante quantificá-los ao longo do processamento, e entender suas possíveis aplicabilidades. A cada uma tonelada de cana-de-açúcar gera-se cerca de 280 kg de

bagaço (usado posteriormente como combustível para caldeiras, alimentação animal, ou ainda, produção de celulose), de 20 a 40 kg da torta de filtro (cuja destinação é como fertilizante), 40-60 kg do melaço ou mel final, proveniente da fábrica de açúcar (a sua maior parte é encaminhada para a destilaria de etanol). Em 100 L de álcool produzidos pode-se obter, da etapa fermentativa, 2,5 kg de levedura (contendo alto valor nutricional, reaproveitando-a para alimentação animal), além de 0,05 a 0,2 L óleo fúsel (que em função de sua composição, é submetido a extração de álcoois e solventes) (ALCARDE, 2022).

A vinhaça se destaca como outro subproduto obtido em elevadas quantidades, da etapa de destilação do vinho (solução alcoólica), vindo da fase fermentativa. A proporção indica que a cada litro de etanol originam-se de 12 a 18 L de vinhaça, e esses valores podem variar conforme a tecnologia das operações aplicadas ou da matéria-prima empregada, chamada de mosto (solução açucarada que alimenta a fermentação). Além disso, até 2023, será preciso gerenciar uma produção de aproximadamente 6 trilhões de litros da mesma. A vinhaça contém 93% de água e 7% de sólidos que podem ser sais e matéria orgânica, apresenta um cheiro forte característico, e coloração marrom. A aplicação vai desde complemento na alimentação animal, geração de biomassa e fertilizante, porque se destaca pela presença de potássio, nitrogênio e pelos micronutrientes, convenientes ao campo (CARRILHO et al., 2016; ANA, 2009; ALCARDE, 2022). É interessante destacar também a flegmaça (que é gerada na proporção de 1,2 a 1,9 L/ L de etanol produzido), uma vez que é adicionada na vinhaça ou em águas residuais, para serem encaminhadas para a lavoura. Em sua composição há itens como matéria orgânica elevada, sais dissolvidos e pH ácido (ANA, 2009).

Diante da aplicação do bagaço de cana-de-açúcar como combustível em caldeiras, há a formação de fuligem, cinzas e cinzas volantes, sendo esta última carregada juntamente com os gases da queima, e são recolhidas por filtros ou lavadores de gases, para posterior liberação ao ambiente. Observa-se que as maiores influências na composição das cinzas advêm das variáveis da operação de queima (tempo e temperatura de incineração, além das características do bagaço utilizado). Têm-se cerca de 6,2 kg de cinzas a cada 260 kg de bagaço utilizado na combustão, ou seja, 24 g do resíduo/ 1 kg de bagaço. Sua destinação vai desde a construção civil, até sua aplicabilidade em lavoura na própria cultura de cana (CACURO, 2016). Há também uma vertente crescente para as cinzas, no seu uso como adsorvente em efluentes de diversas origens com a presença, por exemplo, de corantes, metais, herbicidas, vinhaça e águas residuárias (PATEL, 2020).

Direcionando melhor este cenário, é importante destacar dois subprodutos, vinhaça e cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), já que ambos são obtidos em quantidades expressivas, e sua aplicação direta no campo (destinação mais comum), acaba não sendo a alternativa mais viável a longo prazo.

Portanto, agregar valor a esses resíduos, ressaltando as suas propriedades físico-químicas convenientes à agricultura, torna-se uma possível maneira de auxiliar o meio ambiente e a indústria. Sendo que, as cinzas podem ser classificadas atualmente como um biocarvão, pois, conforme ressaltado por Piccolla (2013), estes materiais destacam-se em seu uso no tratamento de efluentes e áreas contaminadas, através da sua capacidade adsorvente, ou seja, se torna um biossorvente em potencial. Seguindo esta vertente, há diversos estudos focados na sorção de alguns íons e determinadas substâncias, como por exemplo, Cr^{6+} e Ni^{2+} de solução aquosa (RAO et al., 2002), Cu^{2+} e Cr^{3+} de efluentes líquidos (FERREIRA et al., 2015), Selênio - Se(IV) de águas residuais (WASEWAR et al., 2009), pesticida fipronil – $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{OS}$ (BARBOSA, 2020). Outras fontes de cinzas também apresentam aplicação sortiva, como biocarvão da casca de laranja para remoção de N-NH_4^+ de lixiviado de aterros sanitários (LIMA, 2020). Sendo que em todas essas aplicações os adsorventes apresentaram resultados promissores, que permitem o aprofundamento com outros tipos de íons interessantes à agricultura, por exemplo.

E em vista do quanto a vinhaça apresenta diversos componentes nutricionais interessantes ao campo, mas, simultaneamente provoca danos ambientais, a existência de alternativas para capturar nutrientes de interesse e ao mesmo tempo minimizar os problemas acarretados pela mesma é uma vertente interessante. Assim sendo, a hipótese desta pesquisa é que por meio do tratamento sortivo em resíduos agroindustriais, seja alcançada a melhoria das propriedades das CBCA e da vinhaça para aplicação na agricultura.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Realização de um tratamento sortivo empregando os resíduos agroindustriais CBCA e vinhaça, potencializando o caráter fertilizante das cinzas através da sorção dos nutrientes N, P, K da vinhaça, e conseqüentemente melhorando as propriedades destes materiais antes de serem aplicados no campo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização das CBCA (térmica, morfológica e estrutural) antes e após sorção;
- Seleção de parâmetros sortivos (tempo de contato e massa de cinzas) a partir das soluções simuladas padrão dos sais K_2SO_4 e $(NH_4)_2HPO_4$;
- Verificar a capacidade sorção dos nutrientes desejados (N, P, K) na composição das cinzas;
- Relacionar o processo sortivo das cinzas com os respectivos modelos cinéticos e isotermas de adsorção;
- Determinação dos nutrientes N, P, K e pH da vinhaça concentrada, obtida da destilação em usinas de açúcar e álcool, antes e após o processo de sorção;
- Avaliar a sorção de N, P, K pelas CBCA na vinhaça concentrada, através dos parâmetros ideais estabelecidos com as soluções simuladas padrão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSIÇÃO E APLICABILIDADES DA VINHAÇA

A vinhaça é um subproduto obtido do processamento de diferentes matérias primas, como cana-de-açúcar, milho, beterraba, vinho, tequila e demais fontes de onde se tem o intuito de produzir etanol. Devido a este fator do tipo de biomassa aplicada, e a tecnologia envolvida no processo de destilação, a vinhaça pode apresentar características químicas diferentes (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

Na composição da vinhaça derivada da cana-de-açúcar há uma diversidade de constituintes, destacando os macronutrientes, têm-se o potássio, cálcio, magnésio, sulfato, fósforo e nitrogênio, e micronutrientes como o ferro, manganês, zinco e cobre. Enquanto, na fração orgânica há compostos como glicose e frutose residuais, substâncias que não se retiram pela destilação, sendo ácidos orgânicos e glicerol, por exemplo, e ainda a presença de levedura, mesmo após seu processamento (CARRILHO et al., 2016). Na Tabela 1, estão elencados alguns dos principais nutrientes e características da vinhaça e suas respectivas quantificações, quando é usada como matéria prima a mistura mel e o caldo da cana-de-açúcar:

Tabela 1 - Características da vinhaça

Parâmetros da Vinhaça	Valor	Unidade
pH	4,4 – 4,6	-
Nitrogênio	480 – 710	mg N L ⁻¹
Fósforo	9 – 200	mg P ₂ O ₅ L ⁻¹
Potássio	3340 – 4600	mg K ₂ O L ⁻¹
Cálcio	1330 – 4570	mg CaO L ⁻¹
Magnésio	580 – 700	mg MgO L ⁻¹
Sulfato	3700 – 3730	mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹
Carbono	8700 – 12100	mg C L ⁻¹
Matéria Orgânica	3800	mg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Carrilho et al., 2016

A aplicabilidade da vinhaça engloba alimentação animal (aves e gado), uso como combustível (devido ao seu valor térmico), produção de compostos químicos (ácidos orgânicos, tensoativos e aminoácidos), além da geração de bioprodutos (enzimas, biopolímeros, algas) ao produzir proteínas unicelulares e acetato de cálcio-magnésio (PARSAEE et al., 2019). Há também seu uso na fertirrigação, um dos destaques para sua destinação pois, ao campo significa economia de insumos devido aos componentes

existentes neste material. Parsaee et al., (2019) aponta que aplicando no campo 150 m³/ha de vinhaça equivale a 61 kg/ha de nitrogênio, 40 kg/ha de fósforo e 343 kg/ha de potássio. Mas o seu uso depende do respeito a requisitos legais, como a Norma Técnica P4.231/2005 da CETESB, que regulamenta o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça produzida em usinas de açúcar e álcool (CETESB, 2015).

Mesmo com benefícios nutricionais, sabe-se que a vinhaça causa a inserção de componentes prejudiciais ao meio ambiente, desde seu pH ácido (devido a presença de ácidos orgânicos), emissão de CH₄, contaminação de águas subterrâneas e intensificação da salinidade do solo, já que este não consegue mais reter íons, como por exemplo, de nitrato e potássio, além de haver um grau de poluição maior que o esgoto doméstico (CASTRO et al., 2019; CARRILHO et al., 2016, CERRI et al., 2020).

Outros pontos a serem ressaltados deste subproduto são a sua coloração marrom escura e odor marcante, com alta demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO) alcançando valores máximos de 210000 e 100000 mg L⁻¹, respectivamente (REIS et al., 2017; CERRI, 2019; CHINGONO et al., 2018). Portanto, estas características e consequências provocadas pela vinhaça devem ser minimizadas para que sua aplicação na lavoura seja viável a curto e longo prazo.

3.1.1 Alternativas de tratamentos para a vinhaça

Encaminhar a vinhaça ao campo agricultável, através da fertirrigação, é o destino mais conhecido na área, mas existem alternativas de tratamento a este resíduo, como incineração e biodigestão anaeróbia. Entretanto, ambos apresentam limitações, pois, o primeiro exige grandes investimentos e gera poluição do ar, já o segundo não consegue decompor compostos fenólicos da vinhaça, mesmo que esse processo produza energia (biogás) (CASTRO et al., 2019).

Reis et al., (2017) elenca determinados tratamentos que podem ser aplicados à vinhaça, como o biológico (através de fungos e algas, por exemplo) que atinge remoção considerável de DQO, podendo aplicar na fertirrigação uma vinhaça com um menor impacto ambiental, além de simultaneamente gerar materiais com caráter de suplemento alimentar para a produção pecuária. Há outros sistemas também, como o de processamento químico e oxidação avançada, ozonização combinada com tratamentos microbianos aeróbio e anaeróbio (REIS et al., 2019), porém são técnicas que demandam alto investimento.

Assim, o estudo de outras formas de melhoramento deste material é cada vez mais incentivado, e uma das vertentes é o uso de processos sortivos, com diversos materiais que se assemelham às propriedades do carvão ativado comercial. Determinados trabalhos estão se desenvolvendo para aplicação de mecanismos economicamente acessíveis, e com resultados promissores, como o caso do uso de sistemas de adsorção. Chingono et al., (2018), por exemplo, aplicou as cinzas da queima do bagaço de cana como adsorvente na vinhaça antes de ir ao campo, conseguindo remover entre 50 e 70% da DQO, além de atingir, após contato, um pH final em torno de 7,00. O autor destaca a necessidade de maior aprofundamento, como melhorias nas cinzas através de mais tratamentos prévios. Essa vertente está sendo ampliada também para o tratamento de outros efluentes, como os que contêm corantes, metais, pesticidas, águas industriais, entre outros (PATEL, 2020).

3.2 ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO

Materiais adsorventes de grau comercial, como o carvão ativado, podem atingir elevado valor econômico, e em vista desse desafio, surgiu a oportunidade de estudar a aplicação de outros materiais denominados adsorventes de baixo custo, que se classificam como materiais naturais (madeira, turfa), resíduos derivados da indústria, agricultura ou doméstico (lodo, cinza volante, escória), e até materiais sintetizados. Sendo que podem passar por algum tratamento prévio ou não, antes de ser aplicado para sorver determinado adsorvato (BARBOSA, 2020).

3.2.1 Cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

As cinzas obtidas da queima do bagaço em caldeira, para a cogeração de energia nas usinas sucroenergéticas apresentam determinada heterogeneidade em sua composição. Abordando sua morfologia, existem várias características interessantes, elencando algumas delas, tem-se que o resíduo é poroso, e apresenta três tipos de partículas, há uma parte orgânica, devido a resíduos lignocelulósicos do bagaço de cana, que ainda estão presentes devido a eficiência da combustão realizada nas caldeiras, destaca-se também os silicatos (dióxido de silício), os quais representam mais da metade de sua composição, e as cenosferas (formadas pela junção de óxidos de metais). A quantidade de sílica presente é cerca de 63,1% de sua formação, além disso, certos grupos químicos são relevantes, como Si-O-Si, C-OH, C=C, os quais são associados, respectivamente, a silicatos e compostos carbonosos (CACURO, 2016; PATEL, 2020).

Quanto as aplicabilidades, estas são as mais diversas, como a inserção em cimento (no setor de construção), obtenção de outros materiais extraídos das cinzas, como a sílica amorfa, produção de briquetes para serem utilizados como combustível. Há o uso na agricultura para a lavoura de cana-de-açúcar, aumentando a retenção de água no solo, e promovendo o acréscimo de alguns nutrientes (Ca, Fe, Mn, K), mas em contrapartida, a presença de B e Al, pode acarretar problemas ao campo, quando aplicadas em quantidades elevadas. Além disso, as CBCA apresentam baixo teor de N, que é vital para as culturas, deste modo, o seu enriquecimento seria um ponto importante para torná-la ainda mais atrativa na lavoura. Além do uso como adsorvente para a retirada de contaminantes, seja em efluentes industriais, que possa envolver corantes, soluções sintéticas, herbicidas, inseticidas, entre outras substâncias altamente prejudiciais ao meio ambiente. Conseguindo, assim, agregar valor a um resíduo, e ainda minimizar o impacto que outros processos produtivos possam acarretar (PATEL, 2020; CACURO, 2016).

Ahmaruzzaman (2010) ressalta que o uso promissor das cinzas obtidas da queima de biomassa, para tratar águas residuais, é devido a seus componentes químicos (alumina, sílica, óxidos de ferro, cálcio e magnésio, além do carbono) e físicos (porosidade, tamanho de partículas e área superficial). E tem-se o acréscimo de ser um agente neutralizador, devido a sua natureza alcalina. Tal característica é ressaltada também por Cacuro (2016), quando as CBCA são aplicadas no solo, pois se torna um corretor de pH.

Mohan et al., (2007, 2011) e Piccolla (2013) destacam uma vertente crescente denominada de biocarvão (biochar), que é rico em carbono e originado da pirólise de um material orgânico (biomassa, por exemplo) sob condições com baixa ou nenhuma concentração de oxigênio, como as CBCA. Piccolla (2013) indica que o biocarvão é diferente do carvão pois não é aplicado como combustível, mas se destaca pelo uso no tratamento de efluentes e áreas contaminadas, como também, na intensificação da eficiência de fertilizantes, devido à diminuição da capacidade do solo de sorver um nutriente (ex. Fósforo), tornando a maior parte disponível para a planta, e este autor aplicou bagaço de cana como fonte do biocarvão. Mohan et al., (2007, 2011) utilizou um biocarvão (*biochar*) derivado de madeira como biossorvente ou adsorvente de baixo custo para remediação de contaminantes da água, demonstrando outras fontes além do bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, o *biochar* aplicado no solo pode trazer outros benefícios, como abrigo microbiano, reduzir toxicidade de contaminantes (pela sua propriedade sortiva), fornecimento de nutrientes e conseqüentemente, promovendo o crescimento das plantas (SILVA, 2020).

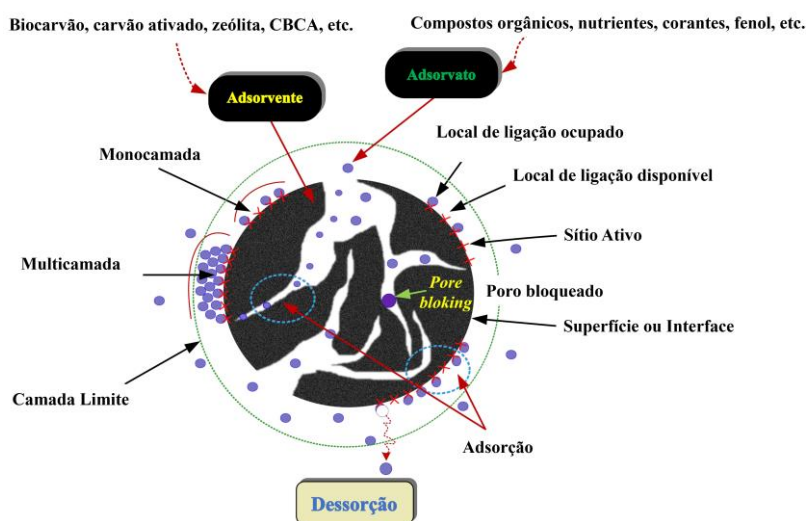
Outra nomenclatura das CBCA é adsorvente verde, classificado do mesmo modo que os anteriores, mas que já considera a possibilidade de ter um desempenho um pouco inferior do que adsorventes convencionais, mas como seu custo é menor, se torna atraente para futuras aplicabilidades (KYZAS et al., 2014). Portanto, a partir destas definições as CBCA podem ser consideradas um tipo de *biochar* ou bioissorvente, derivado da queima em caldeira durante a produção de vapor e cogeração de energia.

Vale salientar um último ponto sobre as CBCA, que na literatura, conforme a aplicabilidade, cada pesquisador realizou diferentes tratamentos prévios, e no âmbito de reutilização das cinzas como sorventes, há trabalhos que submeteram a lavagem e/ou secagem, controle granulométrico e moagem. Nesta pesquisa, os dois últimos itens não foram realizados, para que houvesse a maior aplicabilidade *in natura* das cinzas, além de visar menores custos (quando expandido para sistemas em grande escala) (SHAH et al., 2016; CHINGONO et al., 2018; PATEL, 2021; MALL et al., 2005).

3.2.2 Fenômenos de adsorção

Quando se fala do princípio de adsorção (como nos exemplos em que se aplicam as CBCA, citados anteriormente) envolve um sistema líquido-sólido, com transferência de massa, onde um determinado composto existente no líquido (adsorvato) adere na superfície do sólido (adsorvente) (LIMA, 2020). Na Figura 1, é possível entender as possibilidades adsortivas na superfície de um adsorvente, poros e sítios ativos:

Figura 1 - Adsorção no sistema líquido-sólido



Fonte: Adaptado de TRAN et al., (2017) e LIMA (2020)

Um ponto interessante a ser ressaltado sobre o adsorvente é que suas partículas podem apresentar além de seus sítios ativos (que são capazes de aderirem adsorvatos por meio da energia e propriedades intrínsecas), há também os seus poros, como visto na Figura 1, os quais tem a possibilidade de adsorver. Deste modo, o adsorvente apresenta uma determinada classificação conforme a largura desses poros que predominam em sua estrutura, ou seja, pode ser macroporoso (poros maiores que 50 nm), mesoporoso (poros entre 2 e 50 nm) e microporoso (menores que 2 nm) (THOMMES et al., 2015).

Para a adsorção ocorrer, é preciso entender as características do adsorvato e adsorvente envolvidos, já que o mecanismo sortivo pode incluir natureza química e/ou física. Quando se trata de um processo físico (fisissorção) as energias de força de atração são mais fracas, sendo um fenômeno reversível, envolvendo ligação de Van der Waals, e pode acontecer a formação de multicamadas. Enquanto no químico (quimissorção) há a interação química, com forças de atração mais fortes (eletrostáticas e ligações covalentes), tendendo a ser irreversível, e em monocamada. Um processo não inibe o outro, podendo apresentar os dois simultaneamente (LIMA, 2020; GOUVEIA, 2020).

3.3 PROCESSO SORTIVO E OS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A aplicação das CBCA como adsorvente para a vinhaça é interessante, pois alia as propriedades de dois resíduos (CBCA e vinhaça) para obtenção de produtos com melhores características, como por exemplo, a remoção considerável de DQO da vinhaça (CHINGONO et al., 2018). As cinzas também são empregadas como sorventes (*in natura* ou com melhoramento) para tratar outros tipos de resíduos, como derivados fenólicos, oriundos de diversas indústrias químicas (SHAH et al., 2011). Outras fontes de cinzas também estão sendo estudadas, como escória de fornos da indústria de ferro, e, cinzas volantes da indústria de carvão, que foram aplicadas, por exemplo, em testes adsorptivos na captura de metais pesados em águas (NGUYEN et al., 2017).

Para a avaliação do desempenho sortivo é preciso compreender as características dos materiais envolvidos, massa de adsorvente necessária, o tempo de contato ideal, a velocidade de agitação, temperatura e até o pH do meio. Além disso, a aplicação do estudo da cinética e isotermas de adsorção é essencial, já que indicam se o processo envolvido é em mono ou multicamada (onde as CBCA apresentam esta propriedade), se envolve ou não quimissorção e fisissorção (CHINGONO et al., 2018; LIMA, 2020), e ainda pode apontar as características do adsorvente e de seus sítios ativos, como por exemplo, se consiste em um material homogêneo ou heterogêneo (WANG et al., 2020).

Em suma, a sorção proposta neste trabalho é relacionada com a capacidade adsorptiva das CBCA com os nutrientes N, P, K, e, esse tipo de transferência de massa pode variar com relação ao mecanismo e a natureza das forças envolvidas, que devem ser determinadas ao longo do estudo (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.1 Modelos cinéticos e isothermas de sorção

Os modelos cinéticos norteiam qual mecanismo controla o sistema de adsorção, isto é, se evolve alguma reação química, difusão ou transferência de massa, observando a quantidade adsorvida em função do tempo, além de levar em conta as características do adsorvente envolvido. Quando se trata da sorção de cátions, por exemplo, tem-se um meio em que o início da cinética é rápido e vai desacelerando conforme os sítios ativos são preenchidos (NASCIMENTO et al., 2014; LIMA, 2020). Alguns dos modelos cinéticos existentes são pseudo-primeira e segunda ordem, Elovich e de Peppas-Sahlin, cada um representado por sua expressão matemática, que determina se os resultados obtidos experimentalmente se encaixam naquele determinado perfil cinético.

Quando abordadas as isothermas, elas indicam o estudo do momento de equilíbrio entre as concentrações de adsorvato no adsorvente e àquela ainda existente na solução, em condições constantes de pH e temperatura. Experimentalmente, relaciona-se à variação da concentração em tempo fixo. Os modelos matemáticos utilizados, geralmente são de Langmuir, Freundlich e Temkin. Além disso, conforme a afinidade do sistema adsorvente x adsorvato, a isoterma pode ser classificada como desfavorável, linear, favorável, fortemente favorável e irreversível (LIMA, 2020).

Em sistemas adsorptivos envolvendo as CBCA, os modelos cinéticos e as isothermas que mais se adequam variam conforme o adsorvato envolvido, como também, determinados tratamentos prévios que ambos possam ser submetidos. Elencando alguns estudos, observou-se que para sorver DQO da vinhaça, Se (IV), fenol, DQO de água residual de destilaria e corante verde malaquita, os resultados se encaixaram no modelo de pseudo-segunda ordem. Enquanto para a remoção de cor, turbidez e DQO de vinhaça pré-tratada com coagulação/floculação, o melhor modelo foi pseudo-primeira ordem. Com relação às isothermas notou-se que, a adequação de Freundlich foi predominante, com exceção de sistemas envolvendo a vinhaça pré-tratada, Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{6+} , onde a isoterma de Langmuir foi mais representativa. O adsorvato fenol já se encaixou em outro tipo de isoterma, denominada de Redlich-Peterson (CHINGONO et al., 2018;

WASEWAR et al., 2009; SRIVASTAVA et al., 2006; FITO et al., 2017; MALL et al., 2005; BARBOSA, 2020; NIPPES, 2016; FERREIRA et al., 2015; RAO et al., 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA

Inicialmente, as cinzas foram lavadas à vácuo utilizando 1 L de água destilada (Milli-q Millipore) e secas em estufa com circulação e renovação de ar (TE-394/1 – Tecnal) à 100 °C por 3 h (período em que se atingiu massa constante). Para os testes sortivos foram aplicadas as CBCA lavadas/secas, e para efeito de caracterização do adsorvente também foram analisadas as cinzas secas e *in natura* (sem nenhum tratamento prévio).

4.2 SOLUÇÕES SIMULADAS PADRÃO DE K₂SO₄ E (NH₄)₂HPO₄

As soluções padrões utilizadas na sorção com as CBCA foram preparadas a partir da solubilização de uma determinada massa dos sais K₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄ (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), previamente seca, para obtenção de 3970 ppm de potássio derivado do K₂SO₄, 104,5 ppm de fósforo e 94,5 ppm de nitrogênio obtidos do (NH₄)₂HPO₄ (ALBA, 2017). As concentrações foram estabelecidas conforme os valores médios dos nutrientes presentes na vinhaça, indicado na literatura (CARRILHO et al., 2016). Havendo uma exceção para o N, pois este ficou em função da concentração preparada de P, devido ao fato de ambos derivarem do mesmo sal para a solução padrão. Importante ressaltar também que, neste trabalho, os nutrientes foram determinados sob a forma de K⁺, NH₄⁺ e P total.

4.3 ENSAIOS DE SORÇÃO DE NUTRIENTES (N, P, K) COM AS CBCA

Para a determinação das condições favoráveis de trabalho, nos testes sortivos avaliaram-se os parâmetros massa de cinzas e tempo de contato em temperatura ambiente, aplicando volume de solução padrão e velocidade de agitação constantes. Além da verificação do pH das soluções para a compreensão de sua alteração, antes e depois do contato com as CBCA.

Ressalta-se que após esta avaliação em um sistema controlado, aplicou-se o mesmo estudo para a vinhaça, com o intuito de verificar se o mesmo comportamento do sorvente se repetiria em um cenário real.

A determinação das concentrações de N, P, K antes e depois dos testes sortivos foram realizadas em fotômetro de chama DM-62 da Digimed para K^+ , por espectroscopia UV-Vis (espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis Thermo Scientific) para NH_4^+ pela técnica de colorimetria na região do UV-Vis, com base nas especificações e métodos do procedimento do Kit Amônia da Hanna (faixa alta). Para o P total utilizou-se a colorimetria, entretanto, com o espectrofotômetro visível Iris da Hanna (HI 801), seguindo o método descrito no Kit de Fosfato da Hanna (faixa alta).

4.3.1 Determinação da massa de CBCA e tempo de contato ideais

Primeiramente, avaliou-se a variação de massa do sorvente (2, 4, 6, 8, 10, 15, 18 e 20 g) para 100 mL de solução simulada padrão de K_2SO_4 . As dispersões (em triplicata) foram agitadas a 2040 rpm na mesa agitadora (Nova Técnica), durante 1,5 h. Ao finalizar o período de sorção, as amostras foram centrifugadas à 5000 rpm por 12 min (Rotina 380-Hettich), ressaltando que esses parâmetros foram ajustados conforme observava-se a separação do adsorvente e adsorvato, já que na solução centrifugada ainda apresentava material em suspensão. Por esse fato, o sobrenadante foi filtrado à vácuo, com papel de filtro de 80 g m^{-2} e 12,5 cm de diâmetro (Quanty), garantindo a separação das menores partículas. Após esta etapa, as soluções foram diluídas para efetuar as leituras em fotômetro de chama para determinar o teor de K^+ sorvido da solução padrão.

A quantidade de massa que apresentou melhor resultado na capacidade de sorção, foi aplicada para avaliar o melhor tempo de contato dentro dos valores de 1, 1,5, 3, 6, 8, 14 e 24 h. Para uma maior abrangência de testes, com o melhor tempo obtido explorou-se massas intermediárias de 2,5, 5, 10, 15 e 20 g (CHINGONO et al., 2018; PEREIRA, 2020; FITO et al., 2017).

Posteriormente, com base nos resultados da solução de K_2SO_4 , realizou-se os testes de sorção com $(NH_4)_2HPO_4$ por 6 h com diferentes massas (2,5, 5, 10, 15 e 18 g), ressaltando que após cada batelada, repetiram-se as mesmas etapas de separação do adsorvente e adsorvato, citadas anteriormente, antes das leituras de NH_4^+ e P total. Para ambas as soluções simuladas padrão não foi ajustado o valor de pH, pois o intuito era observar o comportamento das cinzas sem nenhuma influência sobre o sistema.

4.3.2 Aplicabilidade das variáveis ideais no ensaio de sorção com a vinhaça

Primeiramente, foram realizados testes com 2,5 g de CBCA, em 100 mL de vinhaça, por 6 h, e posteriormente, avaliou-se também com 24 h de contato. A vinhaça foi submetida a ensaios com outras massas de cinzas (5, 10 e 20 g), mas somente para efeito de avaliação do seu impacto sobre o pH do meio.

De forma complementar, para maior compreensão sortiva entre as CBCA e a vinhaça, submeteu-se este sistema à três ciclos de 24 h de sorção, totalizando 72 h de contato. Nesta etapa utilizou-se quatro erlenmeyers, com 2,5 g de cinzas em cada, e, posteriormente, acrescentou-se 100 mL de vinhaça. Ao final de cada ciclo as CBCA foram separadas por centrifugação e filtração, recolocando a mesma vinhaça na batelada seguinte, porém, com uma nova alíquota de 2,5 g CBCA a fim de verificar o efeito de como bateladas seguidas implicariam no sistema, já que na literatura, os tratamentos propostos para a vinhaça, englobam apenas um período fixo de contato, sem a troca do sorvente durante o processo (CHINGONO et al., 2018; NIPPES, 2016).

Para a caracterização dos íons desejados, foi necessário aplicar outras técnicas adicionais além das propostas para a solução padrão, pois, como a vinhaça apresenta uma estrutura mais complexa ocorreram algumas interferências. Portanto, utilizou-se para determinação do teor de NT (Nitrogênio Total) o equipamento TOC-L_{CPH/CPN} Shimadzu do Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC/ UFSCar, *campus* Araras/SP), configurado para leituras TOC/TN de até 1000 ppm. Além de uma varredura de macronutrientes da vinhaça realizada pelo Laboratório de Fertilidade do Solo (UFSCar, *campus* Araras/SP), através das metodologias do Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, já que a vinhaça se enquadra em análises de fertilizantes orgânico fluido.

4.3.3 Avaliação do pH das soluções padrão e da vinhaça antes e depois da Sorção

O acompanhamento do pH (pHmetro Hanna - HI 5521) no sistema entre as cinzas e as soluções padrão de K₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄ foi possível através de leituras antes do contato com as CBCA e em seguida aos testes sortivos, medindo a solução após ser centrifugada e filtrada. Da mesma forma, foi verificado o pH da vinhaça, porém, houve uma varredura de leituras das amostras armazenadas em diferentes acondicionamentos (refrigerada e a temperatura ambiente), monitorado durante 9 dias seguidos, e depois de

um intervalo de 15 dias foi feita a última medição, totalizando 10 leituras, com o intuito de verificar maiores alterações em seus valores. Durante os experimentos de sorção com bateladas seguidas (72 h de contato com a vinhaça), analisou-se também o pH entre cada ciclo de 24 h.

4.4 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E EFICIÊNCIA SORTIVA

Para estabelecer a capacidade de adsorção das cinzas (mg g^{-1}), em cada teste realizado, foi utilizada a relação matemática (1) (NASCIMENTO et al., 2014; PEREIRA, 2020), e a eficiência de sorção (%) das CBCA foi estabelecida pela equação (2) (EZEONUEGBU et al., 2021).

$$q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m} \quad (\text{Eq 1})$$

$$\text{Sorção (\%)} = \frac{(C_o - C_f) * 100}{C_o} \quad (\text{Eq 2})$$

Onde q: capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_o : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_f : concentração final do adsorvato (mg L^{-1}); V: volume da solução (L); m: massa do adsorvente (g).

4.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE SORÇÃO

Para a compreensão da cinética de sorção das cinzas, primeiramente, realizaram-se testes de adsorção com o K^+ . Deste modo, utilizaram-se 100 mL da solução padrão de K_2SO_4 , com concentração de 3970 ppm de K^+ , em contato com 2,5 g de cinzas, agitando durante um intervalo de 9 h. Nos períodos de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 h, foram retiradas alíquotas de 1 mL com a finalidade de quantificar o quanto havia sorvido até aquele instante (PEREIRA, 2020). Ressalta-se que para a leitura do nutriente no fotômetro de chama, foi preciso diluir esta alíquota em um balão de 50 mL, e posteriormente ser filtrado, já que havia grande quantidade de cinzas em suspensão. Não houve necessidade da etapa de centrifugação, devido ao pequeno volume amostrado em cada tempo estipulado. Seguindo o mesmo princípio utilizado ao K^+ , a cinética do N também foi estudada, partindo da solução padrão de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, com uma concentração de 3970

ppm de N, na forma NH_4^+ , diluindo amostras conforme o limite de leitura do espectrofotômetro.

Através da cinética de adsorção é possível visualizar, em função do tempo, a taxa de remoção de um adsorvato por meio de um adsorvente. E a partir dos modelos cinéticos existentes, compreendeu-se qual mecanismo controla o processo sortivo (NASCIMENTO et al., 2014; PIRES, 2019). Nesta pesquisa aplicaram-se os seguintes modelos cinéticos: Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Peppas-Sahlin.

4.5.1 Modelo cinético pseudo-primeira ordem

Os resultados obtidos no estudo cinético foram aplicados na equação (3), que se baseia na equação de Lagergren, e indica a sorção de componentes de uma fase líquida para outra sólida, através de um processo reversível (PEREIRA, 2020; SRIVASTAVA, et al., 2006).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq 3})$$

Sendo q_e : a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}), q_t : a quantidade de soluto adsorvido no tempo t (min); k_1 : constante da velocidade da pseudo-primeira ordem; t : tempo (min^{-1}).

Este modelo representa adequadamente sistemas com tempo de interação entre 20 e 30 minutos. Além disso, o que norteia a cinética de pseudo-primeira ordem é a alta concentração inicial de adsorvato, como também, considera que o adsorvente apresenta poucos sítios ativos, deste modo, a difusão interna ou externa é quem controla a velocidade de sorção (PEREIRA, 2020; WANG et al., 2020).

4.5.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem

Para este modelo foi utilizada a equação (4), baseando-se na equação de Ho e McKay (PEREIRA, 2020):

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + (k_2 q_e t)) \quad (\text{Eq 4})$$

Considera-se q_e : capacidade de adsorção de equilíbrio (mg g^{-1}); q_t : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t (min); k_2 : constante de velocidade da pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Neste item considera-se que menores concentrações iniciais do adsorvato torna este modelo mais representativo. Além disso, o tempo que melhor se adequa neste modelo

é o período final do processo de adsorção. Admite-se também que os adsorventes apresentam sítios ativos abundantes, sendo ao contrário das condições aplicadas a pseudo-primeira ordem (WANG et al., 2020). Lima (2020) complementa que a quimissorção também pode estar associada a este modelo cinético.

4.5.3 Modelo cinético Elovich

Este modelo também tem sido aplicado em estudos cinéticos para sistemas líquido-sólido, expressado pela equação (5) (CANTELI, 2018; NASCIMENTO et al., 2014; WANG et al., 2020):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{Eq 5})$$

Onde q_t : quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) utilizado no tempo t ; α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β : constante de dessorção (g mg^{-1}); t : tempo (min).

Conforme Wang et al., (2020), o modelo de Elovich considera duas premissas, de que a superfície do adsorvente é heterogênea, e a energia de ativação aumenta com o tempo de adsorção. Podendo ser aplicado para modelar sistemas que envolvam quimissorção. Mas é importante ressaltar que este é um modelo empírico, onde não são definidos seus significados físicos.

4.5.4 Modelo cinético Peppas-Sahlin

No modelo Peppas-Sahlin os resultados foram aplicados na equação (6):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m + k_2 t^{(2m)} \quad (\text{Eq 6})$$

As variáveis desta equação foram adaptadas para a aplicação do estudo cinético das cinzas e a adsorção de nutrientes, pois este modelo também é usado para o entendimento da cinética de liberação controlada de nutrientes. Sabe-se que M_t : é a quantidade de adsorvato sorvido ao longo do tempo; M_∞ : quantidade total de adsorvato; M_t/M_∞ : fração de adsorvato sorvido; k_1 e k_2 : constantes cinéticas; t : tempo de sorção; m : expoente de difusão puramente Fickiano (independe da geometria do adsorvente) (PEPPAS et al., 1989; CHIAREGATO, 2021).

O termo $k_1 t^m$ indica a contribuição Fickiana, que se relaciona ao mecanismo difusional do sistema, e o $k_2 t^{(2m)}$ aponta o relaxamento da cadeia do material envolvido.

Quando o valor de k_1 aumenta, o processo de difusão predomina, em vista do relaxamento da cadeia k_2 , o inverso também se aplica (PEPPAS et al., 1989; CHIAREGATO, 2021).

É importante ressaltar que neste item foi aplicado o software DDSolver para o tratamento dos dados cinéticos, pois nos demais utilizou-se o programa OriginPro (2016). O DDSolver fornece o Critério de Informação de Akaike (AIC) e o coeficiente de determinação ajustado (r^2 ajustado), onde o melhor ajuste indica-se com r^2 alto e AIC baixo (ZHANG et al., 2010; CHIAREGATO, 2021).

4.6 AVALIAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Primeiramente, foram estudadas as isotermas de adsorção através de experimentos variando a concentração do K^+ da solução padrão de K_2SO_4 em diversas etapas, uma sequência inicial de concentrações entre 40 a 200 ppm, depois de 250 a 3250 ppm, e posteriormente o intervalo de 1500 a 8000 ppm, todas com 2,5 g de CBCA em 100 mL de solução padrão, em sistema de agitação por 6 h, submetendo à centrifugação, filtração e diluições que respeitassem o limite de detecção do fotômetro de chama, para a realização das leituras.

O passo seguinte foi analisar as isotermas de adsorção para o N, sob a forma de NH_4^+ , utilizando concentrações de 100 a 8000 ppm, a partir de soluções padrão oriundas de $(NH_4)_2HPO_4$, com tempo de contato de 4,5 h, 2,5 g de CBCA em 100 mL. Replicando o mesmo processo de separação das cinzas citado anteriormente ao K^+ , e com diluições compatíveis aos limites de detecção do Kit Amônia da Hanna, pela técnica de colorimetria na região do UV-Vis em espectrofotômetro (Genesys 10S UV-Vis da Thermo Scientific).

As isotermas de adsorção (ensaios em temperatura constante), são responsáveis por avaliar o equilíbrio de adsorção, envolvendo as concentrações do nutriente na fase sólida (CBCA), com relação a fase líquida (solução padrão), e deste modo, possibilita caracterizar o adsorvente em estudo (NASCIMENTO et al., 2014; CASTRO et al., 2021; CANTELI, 2018). Para o K^+ e o NH_4^+ foram aplicados os modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin.

4.6.1 Isoterma de Langmuir

Os resultados dos experimentos isotérmicos foram aplicados na equação (7):

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq 7})$$

Com q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1}); q_m : capacidade máxima de adsorção por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); K_L : constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção (L mg^{-1}); C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) (PEREIRA, 2020; PIRES, 2019; CANTELI, 2018).

Também pode-se trabalhar com o modelo linearizado da isoterma de Langmuir (Equação 8):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (\text{Eq 8})$$

Sendo que através do gráfico de $1/q_e \times 1/C_e$, calcula-se K_L e q_{max} , por meio do coeficiente linear $1/q_{max}$ e angular $1/K_L q_{max}$ (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA et al., 2020; BARBOSA, 2020).

Langmuir é um modelo que representa a adsorção em superfícies homogêneas (CASTRO et al., 2021). É em monocamada que o adsorvato se distribui na superfície do adsorvente (MEKONNEN et al., 2021) e cada sítio de adsorção pode conter um único íon ou molécula (EZEONUEGBU et al., 2021; PEREIRA, 2020). Há também os pressupostos de que o adsorvente tem uma quantidade definida de sítios, e estes contêm uma energia equivalente, onde as moléculas sorvidas não interagem entre si (NASCIMENTO et al., 2014).

A constante adimensional R_L (Fator de Separação) demonstra a forma da isoterma, ou seja, se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível, $R_L = 1$ adsorção linear, $R_L > 1$ adsorção desfavorável e $0 < R_L < 1$ favorável. Esta constante pode ser calculada através da equação (9) (MEKONNEN et al., 2021):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq 9})$$

4.6.2 Isoterma de Freundlich

No estudo do modelo de Freundlich aplicou a equação (10):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq 10})$$

Há também a forma linearizada, expressa pela equação (11), que através da curva $\log q_e \times \log C_e$ obtêm-se $1/n$ e K_F :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (\text{Eq 11})$$

Com q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L g^{-1}); $1/n$: capacidade e a força de adsorção; n : fator de heterogeneidade da superfície; C_e :

concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) (PIRES, 2019; PEREIRA, 2020; SILVA et al., 2020).

É interessante compreender que na equação (10), o indicador da afinidade entre o adsorvente e adsorvato é o “n” (PIRES, 2019). Pressupõe-se que, quanto maior o valor de n e menor de $1/n$, mais forte a interação entre ambos. Assim, a adsorção é favorável quando n está entre 1 e 10. Ao passo que, se $1/n = 1$ a adsorção é linear, e $1/n > 1$ desfavorável (NASCIMENTO et al., 2014; EZEONUEGBU et al., 2021). A aplicação deste modelo leva em consideração que o adsorvente é heterogêneo em sua superfície, apresentando sítios de adsorção com diferentes níveis de energia, os quais podem sorver mais de um íon/ molécula, além representar sistemas de adsorção com mais de uma camada adsorvida (multicamadas) (EZEONUEGBU et al., 2021; CASTRO et al., 2021; CANTELI, 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

4.6.3 Isoterma de Temkin

Os resultados foram ajustados para o modelo de Temkin, representado pela equação (12):

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (\text{Eq 12})$$

Na equação tem-se q_e : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); K_T : constante de equilíbrio de ligação (L g^{-1}); B: constante relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) (HANUMANTHAPPA et al., 2022; EZEONUEGBU et al., 2021).

Conforme Barbosa (2020), há ainda a linearização do modelo, demonstrado pela equação 13, e que plotando a relação $Q_e \times \ln C_e$ obtêm-se B e K_T :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (\text{Eq 13})$$

Temkin apresenta o conceito de que a energia de ligação é uniforme, além de levar em consideração as interações entre as espécies adsorvente e adsorvato. Assume que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente, conforme a cobertura gerada durante a adsorção, devido as interações adsorvato-adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014; SRIVASTAVA et al., 2006).

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA

As CBCA (*in natura*, secas, lavadas/secas) antes e após os ensaios de sorção foram submetidas a diversas análises, sendo elas térmicas (TGA e DSC), morfológicas (MEV)

e estruturais (FTIR, DRX e BET), além da avaliação do pH ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Ressalta-se que as técnicas acima foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – *campus* Araras/SP, e na Universidade Federal de São Paulo – Laboratório Multiusuário NAPCEM (análise de BET).

4.7.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através do equipamento Tensor II (Bruker), com o software OPUS 7.5, realizaram-se as análises de FTIR, com uma varredura na região de 400 a 4000 cm⁻¹, acúmulo de 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, aplicando pastilhas de KBr com as amostras de cinzas (MALL et al., 2005; PEREIRA, 2020).

4.7.2 Difração de raios-X (DRX)

Utilizou-se o difratômetro de raio-X da marca Rigaku – MiniFlex 600, com alvo de Cobre, sob a varredura na faixa angular de 2 θ (2 a 90°), passo angular de 0,02° min⁻¹, radiação de CuK α ($\lambda=1,5418$ Å), a tensão de 45 kV e corrente de ânodo de 40 mA (PEREIRA, 2020).

4.7.3 Área superficial e tamanho de poros – BET (Brunauer – Emmet – Teller)

A área de superfície específica (SBET) foi calculada através do método Brunauer – Emmet – Teller (BET), a partir das isotermas de N₂, se baseando na adsorção e condensação deste gás. As amostras foram previamente tratadas a 120 °C por 2 h, e então submetidas à análise, onde a área superficial foi obtida por fisissorção de Nitrogênio a -196 °C, utilizando o equipamento Quantchrome Instrument – NOVA 4200. Simultaneamente, obtém-se a distribuição de tamanho de poros do material (MOR et al., 2019; LADO et al., 2016; PEREIRA et al., 2020).

4.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foi realizada no equipamento Thermo Fisher Scientific – Prisma E, com elétrons secundários (SE) e retrodispersos (BSE), em acelerações de tensão entre 15 e 30 kV, em diferentes ampliações. Para melhores imagens, todas as amostras foram metalizadas com ouro (CACURO, 2016; PEREIRA, 2020).

4.7.5 Termogravimetria (TGA)

Realizou-se no equipamento da marca PerkinElmer, modelo TGA 4000, ao longo da faixa de temperatura de 30 a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ em atmosfera nitrogênio e ar sintético, com vazão de 20 mL min⁻¹ (LADO et al., 2016; GUPTA et al., 2021).

4.7.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras foram submetidas à análise no equipamento PerkinElmer, modelo TGA 6000, no intervalo de temperatura de 15 até 350 °C, aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético, com vazão de 20 mL min⁻¹ (GUPTA et al., 2021).

4.7.7 Determinação do pH das CBCA e do seu pH ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A compreensão do pH das CBCA foi através da leitura direta de uma solução de 25 mL de água destilada contendo 1 g do sorvente misturado, através do pHmetro Hanna (HI 5521) (BOOPASIRI et al., 2021). A verificação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), desenvolveu-se através do teste de variação de pH (1 a 12) da solução preparada de NaCl 0,1 mol L⁻¹, que foi dividida em alíquotas de 50 mL, para o ajuste individual de pH com NaOH e HCl 0,1 mol L⁻¹, medidos através do pHmetro Hanna (HI 5521). Em seguida, pesaram-se 0,50 g de cinzas em erlenmeyers de 250 mL, nos quais foram inseridas as soluções com pH corrigido, e assim, submetidas a agitação por 48 h, à 2040 rpm, em mesa agitadora (Nova Técnica). Após o período de contato estipulado, novas leituras foram realizadas, para observar o ponto onde o pH final se iguala, ou que apresente mínima diferença, ao inicial (PEREIRA, 2020; PRAHAS et al., 2007; MOR et al., 2019; ALBA, 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

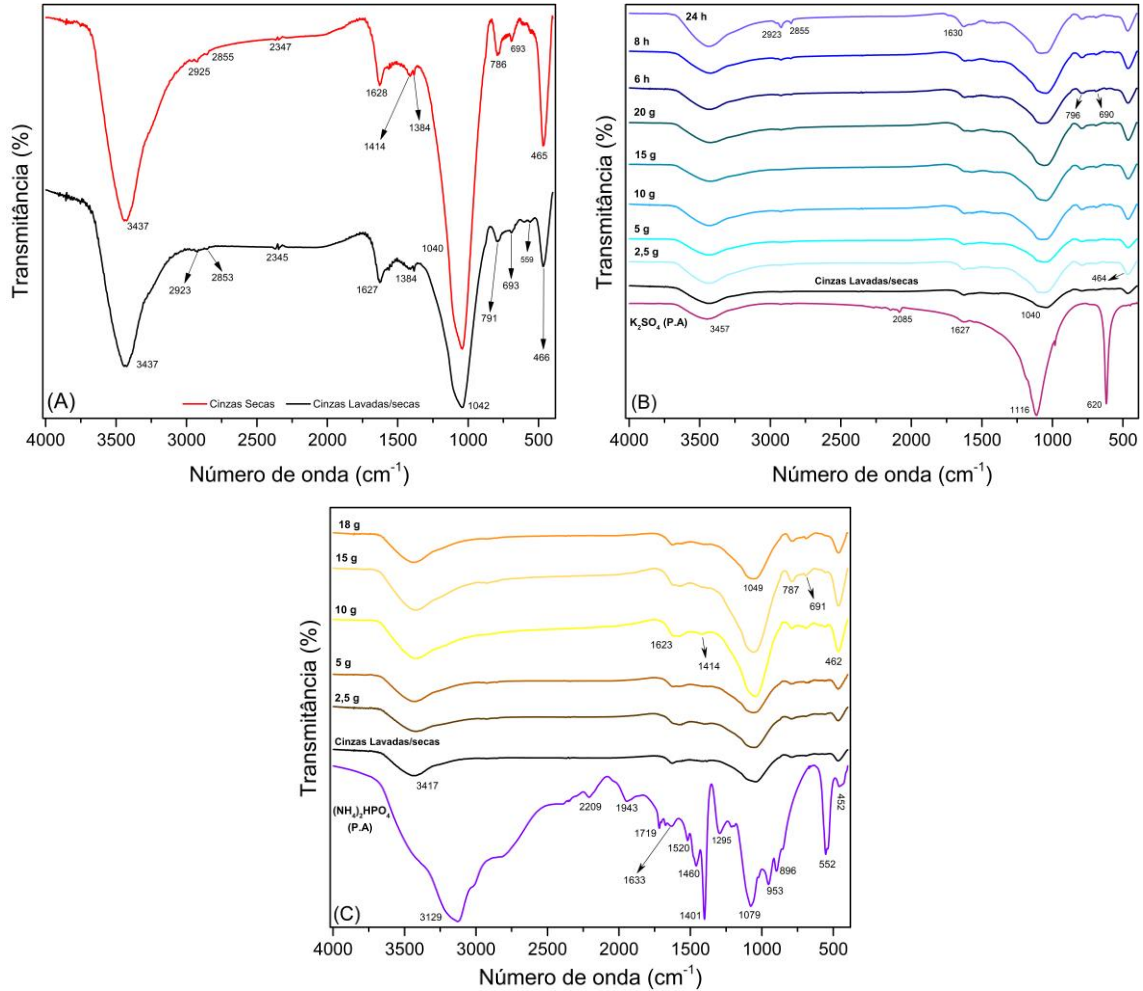
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CBCA

As amostras de CBCA coletadas nas safras de 2021 e 2022, foram submetidas às análises de FTIR, DRX, TGA, DSC, MEV, BET e pH_{PCZ} , para compreender as possíveis alterações após o processo de sorção com os íons K^+ , NH_4^+ e P total das soluções padrões, e, posteriormente, com a vinhaça. Ressalta-se que, em vista dos resultados obtidos nas diversas etapas de caracterização, observados a seguir, optou-se pela aplicação das cinzas lavadas/secas, pois é um processo simples e que possibilita maior purificação da amostra.

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2A mostra o espectro de FTIR das cinzas após serem secas ou lavadas/secas. Verifica-se que não houve alteração das bandas em função dos tratamentos. As principais bandas, ~ 3400 e $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$, referem-se, respectivamente, às vibrações das ligações O-H, derivadas de materiais carbonosos, e Si-O sugerindo a presença de quartzo, corroborando com os resultados de DRX, Figura 3 (CACURO, 2016; YADAV et al., 2019; TORRES et al., 2020). A Tabela 2 mostra as atribuições de todas as bandas identificadas. As Figuras 2B e 2C mostram os espectros das cinzas sorvidas e seus respectivos sais que compuseram as soluções simuladas padrão (K_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) em função da massa de cinza e tempo de contato. Sendo que, na Figura 2B foram selecionadas as massas de 2,5; 5; 10; 15 e 20 g com tempo de contato de 6 h, além dos três tempos de 6; 8 e 24 h, aplicando 10 g de CBCA, pois em ambos os casos foram os que obtiveram destaque nos resultados sortivos com o K_2SO_4 . Da mesma forma na Figura 2C, pois com o sal $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as massas pré-estabelecidas foram de 2,5; 5; 10; 15 e 18 g com 6 h de contato. Verifica-se que não há variação dos espectros. Sendo que na Figura 2B há apenas a intensificação da banda em torno de 1113 cm^{-1} para ensaios com massas de cinzas 2,5 e 20 g, como também nos três tempos destacados, relacionado à sorção do grupo sulfato (FERNANDES et al., 2005). Além disso, quando comparado os tempos de 6, 8 e 24 h nota-se certa estabilidade, ou seja, períodos de contato excessivos não indicam grandes intensidades no processo sorção. Adicionalmente, na Figura 2C, verifica-se aumento da intensidade das bandas entre ~ 900 e $\sim 1079 \text{ cm}^{-1}$, nas massas de 2,5, 10 e 15 g, devido à sorção de íons fosfato (AOUADA et al., 2008). Deste modo, comprova-se que as cinzas conseguem adsorver certos grupos funcionais com maior facilidade do que outros, em função da estrutura e a carga que esses íons apresentam.

Figura 2 - Espectros de infravermelho: (A) CBCA secas e lavadas/secas; (B) K_2SO_4 , CBCA lavadas/secas e CBCA após sorção (diferentes massas em t=6 h e diferentes tempos para m=10 g); e (C) $(NH_4)_2HPO_4$, CBCA lavadas/secas e CBCA após sorção (diferentes massas em t=6 h)



Fonte: A autora, 2023

Tabela 2 - Atribuições às bandas dos espectros de FTIR das cinzas antes e após os testes sortivos com as soluções simuladas padrão

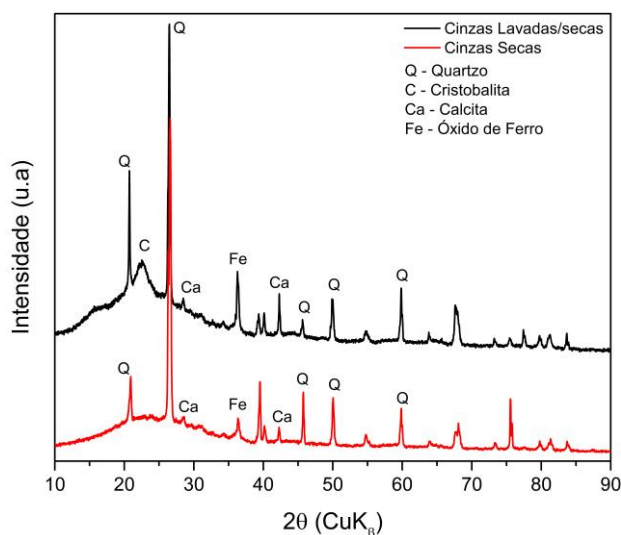
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Referências
3436	OH nas hidroxilas dos materiais carbonosos; Quartzo cristalino; 3440, 3451 – 3463 cm ⁻¹ vibração das ligações de água (O-H); Silanol Si-OH.	CACURO (2016) PÁDUA (2012) YADAV et al., (2019) SHAH et al., (2016)
2925 – 2855 – 2347	Alongamento dos grupos OH ligados a radicais metila; Alongamento C-H de alcano (3000 a 2840).	MALL et al., (2005) PATEL (2020)
1628	Grupo CO de aldeídos e cetonas; Pode ser devido a deformação NH.	MALL et al., (2005)
1414 – 1384	CH aromático e estruturas de carboxil-carbonato; -CO e bandas de alongamento C-OH de ácidos carboxílicos, lactonas e álcoois (1385 a 1123).	MALL et al., (2005) PATEL (2020)
1113 / 1116	Grupo sulfato: alongamento S-O.	FERNANDES et al., (2005)
1040	Si-O-Si; C-O de grupos hidroxila, evidência de matéria orgânica; 500 - 1100 cm ⁻¹ de ligação Si-O (indica a presença de quartzo).	TORRES et al., (2020) CACURO (2016) YADAV et al., (2019)
1079	Bandas 1083, 1063 e 796 cm ⁻¹ - ligação C-O em grupos de álcool ou grupos funcionais contendo O, devido à matéria orgânica; em bandas em torno de 1075, 1305 e 935 cm ⁻¹ , há indicação de íons fosfato.	TORRES et al., (2020) AOUADA et al., (2008)
786	796 cm ⁻¹ , indica-se ligação C-O em grupos de álcool ou outros grupos funcionais contendo O, devido-se à matéria orgânica; Vibrações Si-O-Si; Vibrações de flexão de alcenos e C-OH; entre 500 e 1100 cm ⁻¹ presença de ligação Si-O (indica presença de quartzo).	TORRES et al., (2020) CACURO (2016) PATEL (2020) YADAV et al., (2019) TORRES et al., (2020)
693	Vibrações Si-O-Si; Bandas de quartzo; Vibrações de flexão de alcenos e C-OH; Entre 500 e 1100 cm ⁻¹ presença de ligação Si-O (indica presença de quartzo validando a análise de DRX).	CACURO (2016) TORRES et al., (2020) PATEL (2020) YADAV et al., (2019)
618 / 620	Grupo Sulfato: SO ₄ ²⁻ .	FERNANDES et al., (2005) AOUADA et al., (2008)
559	Vibrações Si-O-Si; Vibrações de flexão de alcenos e C-OH; Entre 500 e 1100 cm ⁻¹ presença de ligação Si-O (presença de quartzo validando a análise de DRX).	CACURO (2016) PATEL (2020) YADAV et al., (2019)
465	Vibrações Si-O-Si; 500 e 1100 cm ⁻¹ ligação Si-O (presença de quartzo validando a análise de DRX).	CACURO (2016) YADAV et al., (2019)

Fonte: A autora, 2023

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 3 mostra os difratogramas das cinzas secas e lavadas/secas. As CBCA apresentam a região cristalina bem definida e um halo amorfo no intervalo de 14° a 33°, o que corrobora com Jagadesh et al., (2015), o qual aponta que esses são ângulos característicos das cinzas (valores entre 15° e 35°), sendo que, neste trabalho, é mais intenso na cinza que foi lavadas/secas. Através da análise de DRX não é possível definir exatamente quais componentes que trazem esse âmbito amorfo ao material, entretanto, Agredo et al., (2014) sugere que é devido à presença de compostos de origem amorfa ou vítrea.

Figura 3 - Difratogramas de raios X das CBCA secas e lavadas/secas

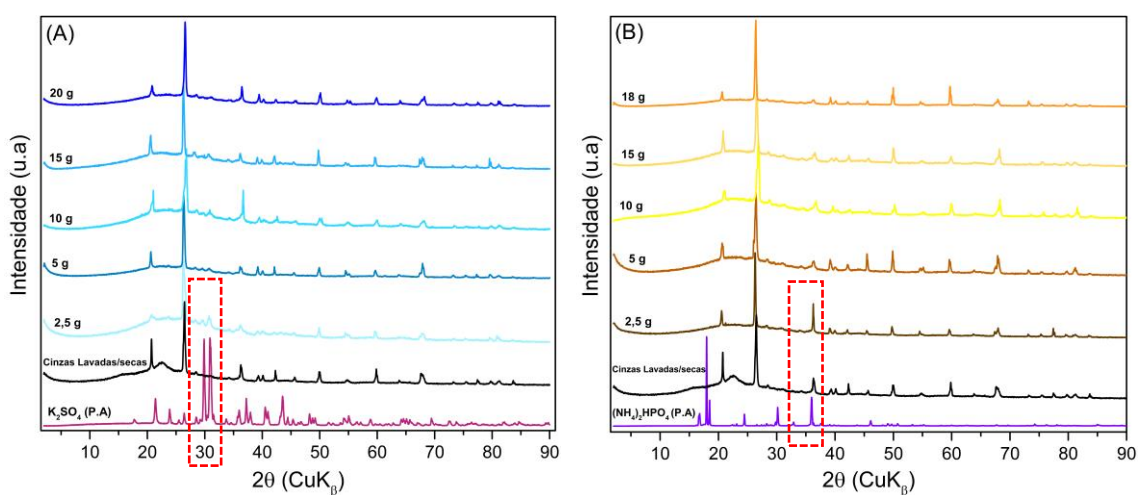


Fonte: A autora, 2023

As frações cristalinas das cinzas são referentes à presença de quartzo e cristobalita, as quais tem em sua composição química o SiO₂, distinguindo-se por suas estruturas cristalinas (YADAV et al., 2019; AGREDO et al., 2014; RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015). O quartzo é possivelmente derivado da areia, que é carregada do campo durante todo o processamento, ou então, pela presença de quartzo em resíduos fibrosos derivados da cana-de-açúcar. A cristobalita vem da transformação (cristalização) de sílica amorfa, em consequência das condições de queima do bagaço, o tempo e a temperatura (picos no intervalo de 10° - 30° quando a combustão está em temperaturas maiores que 800 °C). Especificando melhor cada pico, destaca-se SiO₂ (23°, 27°), Al₂O₃ (31°) (gibbsita), CaO (36°, 50°), SO₃ (20°, 29°), MgO (60°). Há indicação até de uma pequena parcela de óxido de potássio (K₂O), trióxido de enxofre (SO₃), óxido de sódio (Na₂O), óxido de ferro

(Fe₂O₃) e calcita (CORDEIRO et al., 2017; GUPTA et al., 2021; YADAV et al., 2019; AGREDO et al., 2014). Em vista dos componentes presentes, pode-se indicar a carga que predomina na superfície das cinzas, pois os óxidos de Al, Ca e K proporcionam caráter positivo, enquanto os óxidos de Si geram uma carga negativa, e este último por predominar na estrutura do material, acaba proporcionando uma maior tendência de a superfície ser negativa, e conseqüentemente, favorece a sorção de íons com cargas positivas (MOR et al., 2019). A característica das cinzas é dependente das temperaturas atingidas durante a queima em caldeira, pois um determinado composto pode estar presente, ou, então, se transformar, devido às condições submetidas. No caso das cinzas amostradas na usina do interior de São Paulo, para esta pesquisa, a caldeira atinge na fornalha de 259 a 620 °C durante o processo.

Figura 4 - Difratomogramas de raios X das CBCA antes e após sorção em (A) K₂SO₄; (B) (NH₄)₂HPO₄



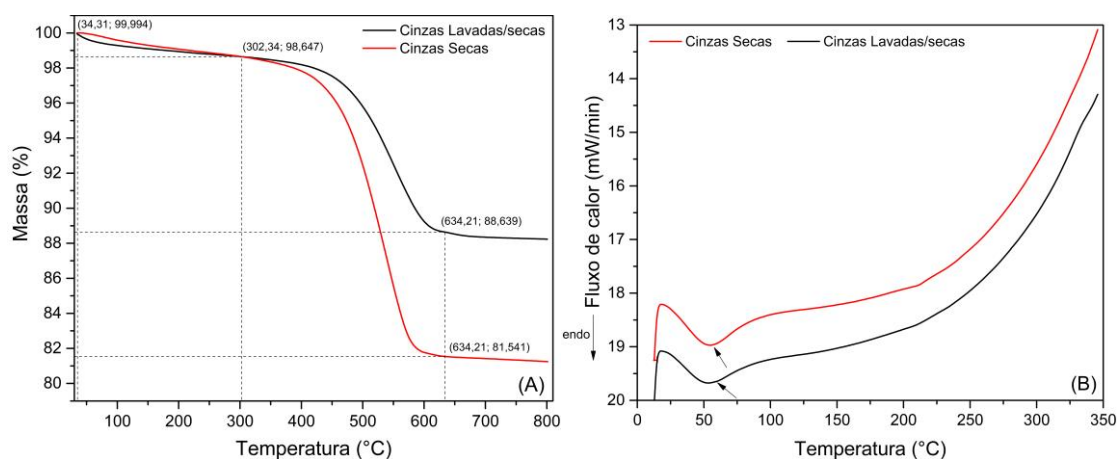
Fonte: A autora, 2023

As Figuras 4A e 4B, mostram os difratogramas das cinzas antes e após a sorção com a solução de K₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄, respectivamente. Foram selecionadas as mesmas relações de massas da análise de FTIR. Verificam-se pequenas alterações nos difratogramas das cinzas após a sorção por K₂SO₄, Figura 4A, onde na massa de cinzas de 2,5 g há o pico em 32°, aproximadamente, que se assemelha ao existente no sal, os demais são característicos da cinza antes da sorção. Observando a Figura 4B, a massa de 2,5 g que permaneceu com um pico intenso (~36°) semelhante ao (NH₄)₂HPO₄, as demais massas continuaram semelhantes às cinzas lavadas/secas.

5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5 mostra as curvas TGA e DSC das amostras de cinzas secas e lavadas/secas. Verifica-se duas etapas da perda de massa na Figura 5A, a primeira (100 a 300 °C) de 1,35% para ambas as cinzas, conferida à perda de água. A segunda, de 17% e 10%, referentes aos tratamentos secas e lavadas/secas, respectivamente, foi no intervalo de temperatura de 302 a 634 °C, e atribui-se a perda de compostos orgânicos, como a celulose, hemicelulose e lignina (YADAV et al., 2019; TORRES et al., 2020). Esse comportamento indica que ocorreu uma reação endotérmica nas cinzas, corroborando com a análise de DSC (Figura 5B), pois em 50 °C, aproximadamente, há um pico endotérmico, o qual também se relaciona a perda de água (AGREDO et al., 2014). Vale ressaltar que na literatura as análises térmicas de TGA abrangeram também temperaturas acima dos limites aplicados neste trabalho, sendo possível observar outras reações endotérmicas, como exemplo, em 850 °C onde há um rearranjo estrutural pela queima do mineral quartzo. Posteriormente, até 1200 °C surge outra reação, relacionada a mudança de arranjo da ligação Si-O-Si (YADAV et al., 2019).

Figura 5 - (A) curvas TGA e (B) curvas DSC das CBCA secas e lavadas/secas



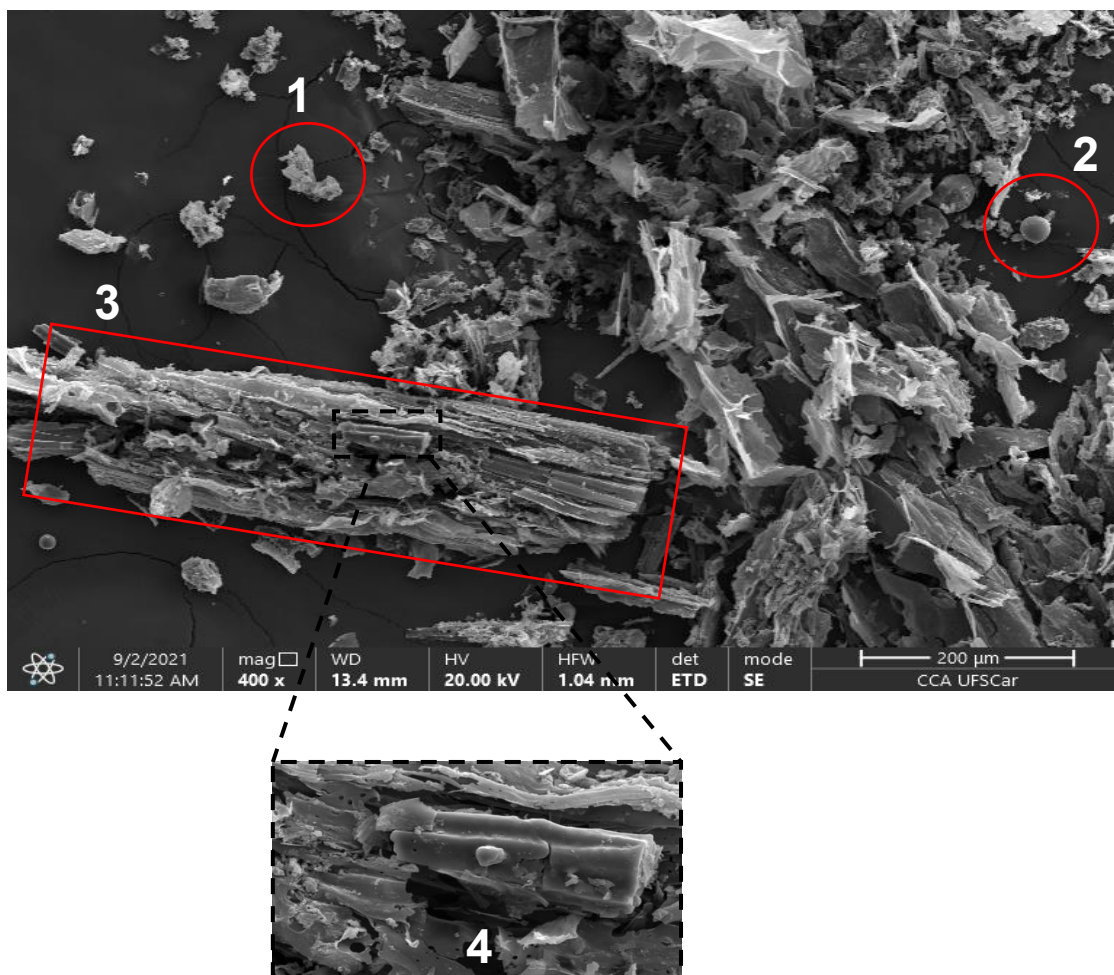
Fonte: A autora, 2023

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 6 e 7 mostram as imagens de MEV das CBCA secas e lavadas/secas. Verifica-se na Figura 6 que há uma diversidade na formação das cinzas, desde partículas ovais alongadas, esféricas alongadas, que indicam a presença da fase cristobalita da sílica, tetraédricas prismáticas de cristais (cristobalita metaestável), tubulares fibrosas, esféricas

e irregulares, e em sua maioria um grande teor de porosidade (YADAV et al, 2021; CACURO, 2016; SILVA et al., 2019).

Figura 6 - MEV da superfície das partículas de CBCA submetidas a lavagem. Estruturas presentes (1- Irregular, 2- Esférica, 3- Tubular fibrosa, 4- Prismática)

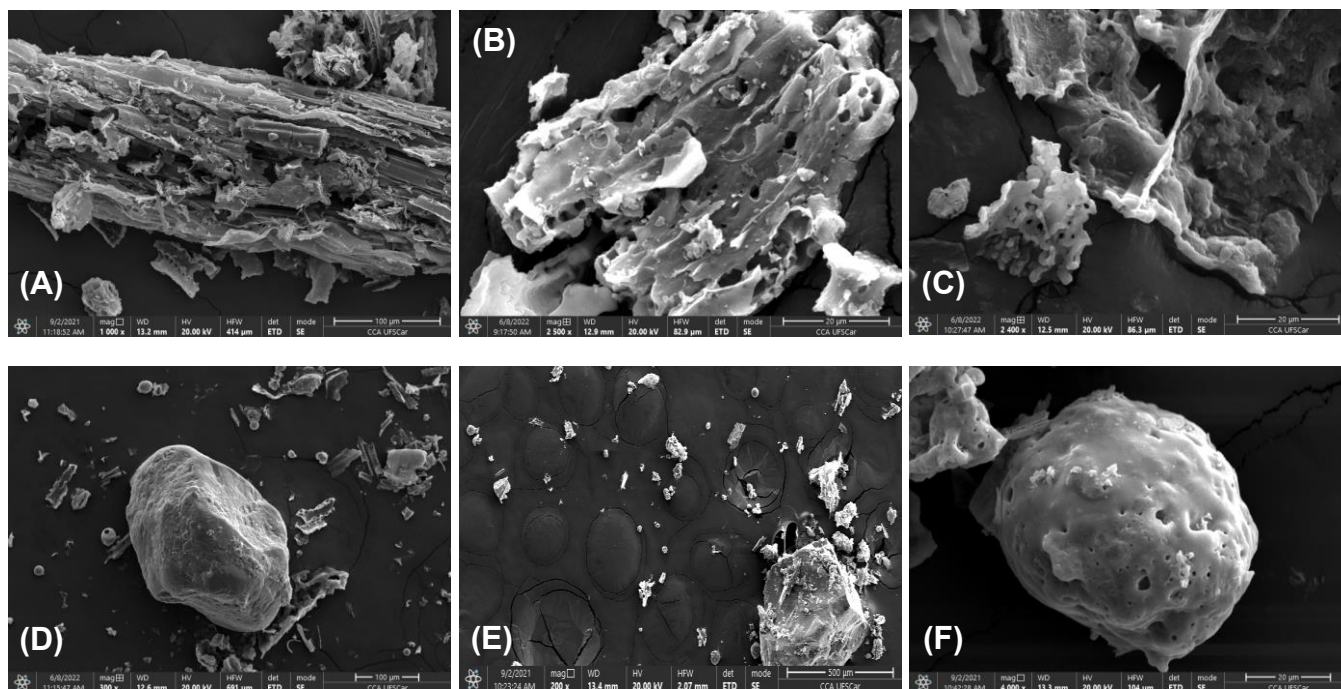


Fonte: A autora, 2023

Dentre esta gama de estruturas, três divisões são características (Figura 7), a primeira são partículas carbonosas (em forma tubular), geralmente obtidas da oxidação parcial dos tecidos da planta. A porosidade dela é o que torna as cinzas adsorventes em potencial (Figura 7A e B). A segunda é de silicatos (formações angulares), com configuração cristalina e superfície lisa (Figura 7D e E), e a terceira é a cenosfera, que além de ser porosa, apresenta uma superfície externa (casca) que tem alta presença de SiO_2 (dióxido de silício), e o centro (núcleo) óxidos metálicos (Figura 7F). As elevadas temperaturas do processo de queima do bagaço em caldeira, são responsáveis por fundirem a matéria inorgânica, e conseqüentemente, gerar as cenosferas (YADAV et al,

2021; CACURO, 2016). Vale ressaltar também a estrutura da Figura 7C, que identifica o padrão de folha de celulose, determinando que as CBCA não estão com sua forma cristalina completa, apresentando característica esponjosa (JAGADESH et al., 2015).

Figura 7 - MEV das partículas características das CBCA: (A) e (B) partículas carbonosas; (C) partículas esponjosas; (D) e (E) silicatos; (F) cenosferas



Fonte: A autora, 2023

Os resultados obtidos no MEV reforçam a análise de DRX, de que o material tem uma natureza amorfa. Além disso, através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), houve a identificação dos principais elementos que formam as cinzas, como C, O, Si (em sua maior parte), Al, K, Ca, Fe e Mg (sendo os dois últimos em pequenas porcentagens). Essa composição é destacada pela literatura, sendo que pode sofrer variação em suas proporções conforme as condições de queima em caldeira durante o processo. Pois, mesmo que as cinzas sofram algum tipo de purificação, através de tratamentos químicos, por exemplo, a maioria desses elementos ainda se mantêm (BOOPASIRI et al., 2021; TCHAKOUTÉ et al., 2017).

Neste estudo, mesmo submetendo as CBCA aos tratamentos propostos, secas e lavadas/secas, como também, em contato com as soluções padrões, não apresentaram determinadas alterações em sua geometria e em seus elementos. Por meio do EDS, foi possível criar um mapeamento elementar, por tipo de geometria, e entre as cinzas antes e

após os testes sortivos com K_2SO_4 e $(NH_4)_2HPO_4$ (sob as condições de 2,5 g de cinzas x 6 h contato), conforme indicado nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3 - Mapeamento elementar das partículas cenosferas

Elementos (%)	Cinzas Secas	Cinzas Lavadas/Secas	Pós Sorção com K_2SO_4	Pós Sorção com $(NH_4)_2HPO_4$
C	52,4	44,7	49,2	41,3
O	32,7	42,2	38,4	41,1
Al	1,6	3,4	3,1	3,2
Si	7,4	6,2	6,9	11,8
K	2,2	1,3	1,8	1,6
Ca	1,7	1,1	0,6	1,0

Fonte: A autora, 2023

Tabela 4 - Mapeamento elementar das partículas carbonosas

Elementos (%)	Cinzas Secas	Cinzas Lavadas/Secas	Pós Sorção com K_2SO_4	Pós Sorção com $(NH_4)_2HPO_4$
C	49,7	54,5	53,7	64,1
O	35,6	33,7	36,1	30,6
Al	0,4	0,4	3,0	0,8
Si	13,5	10,3	4,7	3,9
K	0,3	0,2	1,2	-
Ca	0,2	0,2	1,4	0,5

Fonte: A autora, 2023

Nos experimentos foram aplicadas as cinzas lavadas/secas, e foi possível notar que para a solução de K_2SO_4 alguns componentes tiveram a sua diminuição de teor nas CBCA após sorção, sendo nas cenosferas: O, Al, Ca e para as partículas carbonosas: C, Si. Com relação ao $(NH_4)_2HPO_4$ as partículas de cenosferas tiveram um decréscimo de: C, O, Al, Ca, nas carbonosas: O, Si, K, para os dois sais isso indica que foi transferida uma parcela dos elementos das CBCA ao adsorvato. Em contrapartida, outros elementos aumentaram nas CBCA, para o K_2SO_4 nas cenosferas: C, Si, K, carbonosas: O, Al, K e Ca, apontando que ambas as partículas conseguiram sorver o K^+ da solução de K_2SO_4 . Enquanto ao $(NH_4)_2HPO_4$ para as cenosferas: Si, K, carbonosas: C, Al, Ca. Provavelmente essa variação é da própria diversidade na composição das cinzas durante caracterização por EDS, devido sua elevada heterogeneidade. Os demais não citados, tiveram pequenas alterações, ou não foram identificados durante a EDS. Assim, pode-se apontar que as

cinzas têm tanto a capacidade de sorção dos componentes, como também de desorção ao meio, corroborando com o princípio de que as CBCA apresentam um sistema sortivo difusional, conforme item 5.2.1.

Com relação a caracterização das cinzas lavadas/secas antes e após contato sortivo com a vinhaça, foi possível observar os dados elencados nas Tabelas 5 e 6:

Tabela 5 - Mapeamento elementar das partículas cenosferas

Elementos (%)	Cinzas Lavadas/Secas	Pós Sorção com Vinhaça (24 h)	Pós Sorção com Vinhaça (72 h)
C	48,6	62,7	49,4
O	38,7	32,7	39,4
Al	4,3	1,1	1,3
Si	4,3	3,1	7,8
K	0,9	0,2	1,4
Ca	0,9	-	0,4
Fe	1,7	0,3	-
Mg	0,6	-	0,2

Fonte: A autora, 2023

Tabela 6 - Mapeamento elementar das partículas carbonosas

Elementos (%)	Cinzas Lavadas/Secas	Pós Sorção com Vinhaça (24 h)	Pós Sorção com Vinhaça (72 h)
C	67,4	71,4	68,2
O	28,9	23,9	28,9
Al	0,6	0,7	0,7
Si	1	2,9	1,8
K	0,5	0,6	-
Ca	0,7	0,4	0,1
Mg	0,9	-	0,4

Fonte: A autora, 2023

Para este mapeamento elementar foram selecionados os dados do sistema submetido a três ciclos de sorção, caracterizando assim os ciclos 1 e 3 (24 e 72 h respectivamente). Em 24 h de contato foi observado nas cenosferas um aumento de C nas CBCA após sorção, e para as partículas carbonosas: C e Si, indicando que possivelmente sorveu compostos orgânicos e impurezas da vinhaça. Em 72 h, para as cenosferas houve o aumento de: C, O, Si, K, carbonosas: C, Si. Isso indica que, como aumentou o tempo de contato, e a concentração da vinhaça conseqüentemente era menor, com relação ao

ciclo 1, as novas cinzas colocadas em contato conseguiram sorver mais componentes, do que no primeiro momento. Além disso, é importante salientar que esse aumento de Si tem a possibilidade de advir da vinhaça, pois segundo caracterização química de Bianchi (2008), uma parcela de sua composição continha este elemento. Enquanto os demais elementos que tiveram uma diminuição nas CBCA, para ambos os ciclos, apontam que ocorreu a dessorção no meio.

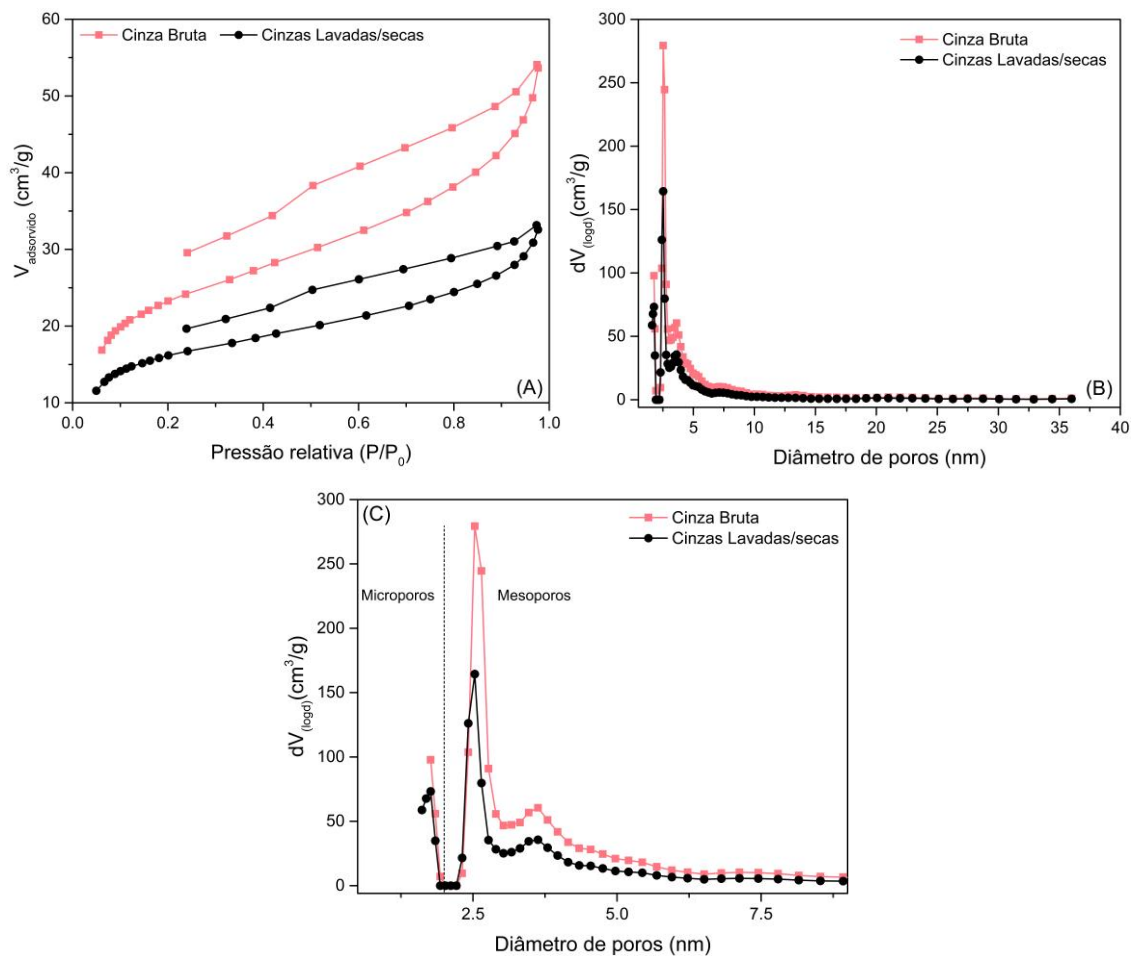
5.1.5 Área superficial e tamanho de poros das CBCA

A partir do método BET obteve-se a área superficial das cinzas bruta (*in natura*) e lavadas/secas, com intuito de observar possíveis mudanças ao passar pelo tratamento prévio estabelecido neste trabalho, resultando, respectivamente, em 80 e 60 m² g⁻¹. A Figura 8A apresenta a isoterma de adsorção/ dessorção do nitrogênio gasoso por ambas as cinzas, as quais podem ser classificadas como curvas do tipo II, com um loop de histerese H4, conforme recomendação da IUPAC (THOMMES et al., 2015; PEREIRA et al., 2020). Curvas com perfil tipo II apontam que este adsorvente apresenta certa característica macroporosa, e, como a isoterma exibe uma curva mais gradual, demonstra um sistema adsorvente com sobreposição de monocamadas e o começo de multicamada. A histerese H4 indica preenchimento de microporos, e são características de carbonos micro-mesoporosos (THOMMES et al., 2015). Costa et al., (2021) reforça que a histerese existente é devido a mesoporosidade, por isso as curvas da isoterma não se sobrepõem.

Além disso, esta técnica permite verificar a distribuição do diâmetro dos poros. A Figura 8B revela a diversidade entre micro e mesoporos, abrangendo um intervalo de 1,6 a 36 nm. Na Figura 8C verificam-se os tamanhos de maior intensidade nas cinzas, com predominância do diâmetro na faixa de 2,5 nm. É notório menores quantidades de poros com as dimensões entre 1,6 e 1,99 nm, além de haver outro pequeno pico em 3,6 nm. Posteriormente, alcançou uma distribuição de diâmetros de até 36 nm, mas estes não são tão pronunciados.

Segundo classificação de Thommes et al., (2015) o material em estudo pode ser considerado como micro-mesoporoso, conforme indicado pela histerese na Figura 8A, entretanto, o caráter macroporoso deve-se, por exemplo, aos espaçamentos existentes entre partículas, que é capaz de atingir diâmetros maiores que 50 nm. Bonassa et al., (2016) também identificou tal irregularidade na superfície das cinzas, e é justificada pelas condições do processo produtivo durante a queima do bagaço, corroborando com os resultados da análise de MEV, onde foi possível notar essa heterogeneidade do material.

Figura 8 - Caracterização das dimensões da cinzas bruta e lavadas/secas: (A) isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio; (B) e (C) determinação do diâmetro de poros



Fonte: A autora, 2023

Em inúmeros estudos envolvendo as CBCA, tanto a área superficial quanto o diâmetro de poro variaram dos resultados obtidos neste trabalho, pois dependem diretamente das condições de produção do material, e se houve algum tratamento prévio antes da aplicabilidade em testes sortivos, como lavagem, secagem, moagem, peneiramento, ativações químicas, ou se foram usadas conforme obtidas. Bonassa et al., (2016), Rodríguez-Díaz et al., (2021), Batra et al., (2008) e Costa et al., (2021) obtiveram, respectivamente, áreas superficiais de 73, 100, 64, 98 e 188,2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, apenas a última se distanciou dos valores obtidos nesta pesquisa (80 e 60 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), devido ao fato de terem passado por tratamentos específicos, como também ocorreu no caso de Ferreira et al., (2015), o qual submeteu as cinzas a tratamentos ácidos, e assim, atingiu uma área de 252,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Conseqüentemente, a média de diâmetro dos poros acabam sendo maiores, partindo de 2,5 nm e alcançando até 4 nm, mas que os mantêm na classificação de materiais mesoporosos. Em comparação ao carvão ativado comercial, a área superficial

pode abranger de 800 a 1500 m² g⁻¹ (PEGO, 2016). Áreas específicas maiores são essenciais nos processos de sorção, mas não é o fator preponderante, já que é preciso que haja sítios ativos com afinidade pelo material a ser sorvido (adsorvato) (FERREIRA et al., 2015).

5.1.5.1 Avaliação da área superficial e tamanho de poros pós sorção

Como foi necessário preparar diversas vezes cinzas para os testes sortivos, houve uma nova remessa de cinzas lavadas/secas caracterizada, apresentando uma área superficial de 120 m² g⁻¹, entretanto, o diâmetro de poro permaneceu exatamente na mesma faixa de 2,5 nm. Quando avaliada as CBCA que passaram por testes sortivos, tanto com as soluções padrão de K₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄, quanto com a vinhaça, foram observados os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Área superficial das CBCA pós sorção

Amostra	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
K ₂ SO ₄ (2,5 g x 9 h)	92
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (2,5 g x 6 h)	175
Vinhaça (2,5 g x 72 h)	<10

Fonte: A autora, 2023

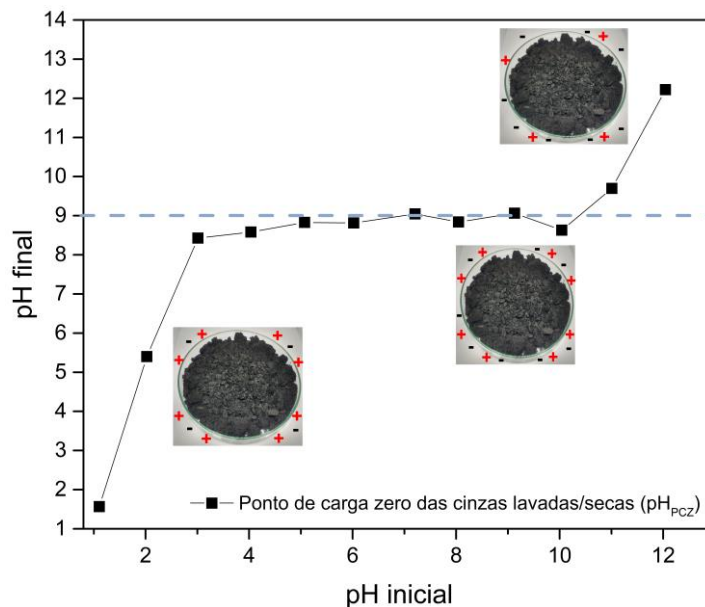
Para as amostras de cinzas que tiveram contato com K₂SO₄ e a vinhaça, foi notório o quanto as CBCA conseguiram adsorver, com uma diminuição significativa da área superficial. No caso da vinhaça, como a carga orgânica é alta, foi o resultado mais expressivo na diminuição da área superficial. Contudo, para a solução de (NH₄)₂HPO₄ a área aumentou, sugerindo que o sal pode recobrir as partículas de CBCA, já que foi comprovado que, para todos os adsorvatos estudados, houve uma determinada capacidade sortiva, conforme apontado nos capítulos 5.2 e 5.3.

5.1.6 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das CBCA e pH das soluções pós contato com CBCA

A determinação do pH_{PCZ} é essencial pois indica a afinidade e o comportamento do material com o sistema em que se insere. A Figura 9 demonstra o teste de variação de pH do meio de 1 a 12. Determinou-se que as CBCA utilizadas possuem um pH_{PCZ} = 9, isto é, neste ponto as cargas na superfície do material são nulas, acima deste pH a superfície do sorvente apresenta característica básica (carregado negativamente), portanto, afinidade

com cátions, enquanto em valores abaixo, o perfil é ácido (carregado positivamente), atraindo ânions (MOR et al., 2019; PEREIRA, 2020).

Figura 9 - Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das CBCA



Fonte: A autora, 2023

Esse resultado pode ser explicado de acordo com alguns fatores: (i) as cinzas não passaram por tratamentos químicos que alterassem suas propriedades *in natura*; (ii) as condições de queima em que o bagaço é submetido na produção das cinzas, como o tempo e a temperatura em que a caldeira atinge durante a produção de vapor. As CBCA usadas neste estudo procedem de uma queima atingindo valores entre 259 e 620 °C. Alba (2017) indica que as cinzas submetidas a temperaturas de 600 °C (durante processo de tratamento prévio aplicado pelo autor) tiveram pH_{PCZ} entre 8,9 e 9. Chingono et al., (2018) determinou 8,7 o pH_{PZC} das CBCA, sendo semelhante ao que foi observado na Figura 9, provavelmente pelo fato do autor não ter submetido a tratamentos prévios além de serem lavadas e secas, como neste trabalho. Mor et al., (2019), apontou um valor mais distinto, pH de 6,4, pois a produção das cinzas foi em condições controladas em laboratório, a mesma temperatura de 600°C, com um tempo de queima de apenas 2 h, diferindo de um sistema real. Mesmo com outras fontes de cinzas como sorvente, há a mesma tendência de que maiores temperaturas alcançam pH_{PCZ} elevados, já que segundo Prahas et al., (2007), isso é devido à instabilidade de grupos ácidos nesta condição, enquanto os grupos básicos tendem a aumentar, pois na etapa em que as cinzas resfriam possibilita a fixação de oxigênio nos sítios ativos. Rodríguez-Díaz et al., (2015) obteve pH_{PCZ} entre 7,2 e 7,4,

indicando maior concentração de sítios básicos do que ácidos nas CBCA, e assim, maior afinidade na adsorção de cátions, mas ressalta que o pH do meio influencia diretamente na dissociação de grupos funcionais na superfície do material, alterando o comportamento do adsorvente durante processo sortivo. Rodríguez-Díaz et al., (2021) aponta que a presença elevada de SiO₂ nas cinzas é um dos responsáveis pelas cargas negativas em sua superfície, esse fato corrobora com os resultados obtidos na análise de FTIR.

Adicionalmente, determinou-se o pH de suspensões aquosas de CBCA, as quais definiram o pH do adsorvente em si, e encontrou-se valores de pH = 9,44, corroborando com os dados encontrados por Boopasiri et al., (2021), com pH = 8,9.

A Tabela 8 e a Figura 10 mostram os valores de pH das soluções padrões e da vinhaça após contato por 24 h com diferentes massas de CBCA (lembrando que no caso da vinhaça o pH final é após 15 dias de avaliação). Percebe-se um aumento do pH para as soluções padrão, atingindo valores entre 8 e 9. Para a vinhaça houve alteração de pH ácido (na faixa de 4,00) para 6 - 6,7. Além disso, constatou-se que maiores massas de cinzas foram capazes de alcançar as mais altas variações de pH na vinhaça, e o tipo de conservação não gerou alterações elevadas, entretanto, amostras refrigeradas mantiveram seu pH em uma maior faixa, Figuras 10A, B, C e D. Além disso, a não refrigeração proporcionou maior crescimento de microrganismos, mesmo após sorção. Chingono et al., (2018), ao realizar um estudo cinético entre CBCA com vinhaça, para remoção de DQO, notou que entre 4 e 6 h de contato, de um pH inicial de 3,5 foi para 8,01, demonstrando que além da massa do sorvente, o tempo de contato do sistema também implica diretamente na melhoria do pH da vinhaça, corroborando com o que foi observado neste trabalho, Tabela 8.

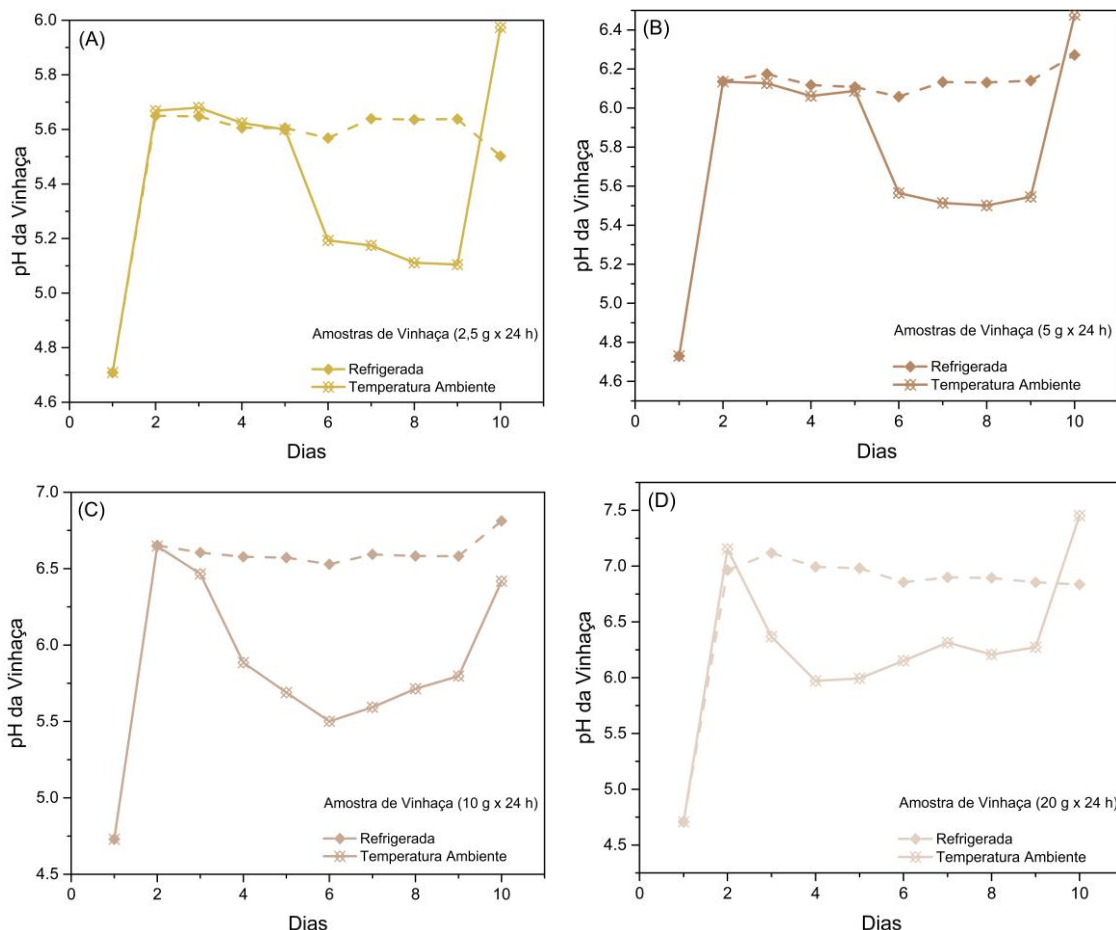
Tabela 8 - pH antes e depois do contato sortivo com diferentes massas de cinzas

Amostra	Cinzas (g)	pH inicial	pH final	ΔpH
K ₂ SO ₄	2,5	6,88	9,29	2,41
(NH ₄) ₂ HPO ₄		8,11	8,49	0,38
Vinhaça (refrigerada)	2,5	4,71	5,62	0,91
Vinhaça (temperatura ambiente)			5,39	0,68
Vinhaça (refrigerada)	5	4,73	6,13	1,40
Vinhaça (temperatura ambiente)			5,82	1,09
Vinhaça (refrigerada)	10	4,73	6,59	1,86
Vinhaça (temperatura ambiente)			5,91	1,18
Vinhaça (refrigerada)	20	4,71	6,70	1,99

Vinhaça (temperatura ambiente)			6,13	1,42
--------------------------------	--	--	------	------

Fonte: A autora, 2023

Figura 10 - pH da vinhaça (refrigerada e temperatura ambiente) durante 15 dias após processo de sorção por 24 h com (A) 2,5 g; (B) 5 g; (C) 10 g; (D) 20 g de CBCA



Fonte: A autora, 2023

Ao avaliar o pH durante o experimento a batelada, com três ciclos de sorção (a cada 24 h) entre a vinhaça e as CBCA, observou-se que o adsorvato partiu de um pH na faixa de 4,56, e atingiu nos ciclos 1, 2 e 3, os valores médios de 5,37, 6,07 e 7,17, respectivamente. Esses dados reforçam como as cinzas favoreceram o tratamento da vinhaça antes do uso ao campo, pois, para o solo o pH influencia diretamente nos processos biogeoquímicos (NEINA, 2019).

5.2 AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DAS CINZAS COM AS SOLUÇÕES DE K_2SO_4 E $(NH_4)_2HPO_4$

Inicialmente, para compreensão do processo sortivo foram realizados ensaios com soluções padrões de íons de N, P, K. Vale salientar que as concentrações iniciais de trabalho dos nutrientes são distintas, ou seja, o K^+ (derivado do K_2SO_4) está na faixa de 3970 ppm, enquanto os NH_4^+ e P total (obtidos do $(NH_4)_2HPO_4$) apresentam os respectivos valores de 94,5 de 104,5 ppm (CARRILHO et al., 2016), pois estão simulando o cenário encontrado na vinhaça.

A Figura 11A mostra as curvas de porcentagem e a capacidade de sorção de K^+ em função da massa de cinza. Inicialmente diferentes quantidades do adsorvente foram utilizadas para avaliar qual seria o valor ideal de material em pó para sorver o K^+ da solução, durante 1,5 e 6 h, respectivamente. No primeiro tempo estabelecido verificou-se que o teor sorvido do nutriente ficou entre 3-6%, onde maiores massas de cinzas tenderam à elevadas porcentagens sortivas. Essa característica vem do princípio de ter uma maior área superficial e poros de contato no sistema, que favorecem o processo (MALL et al., 2005). Contudo, é preciso levar em consideração que não necessariamente um aumento de massa será diretamente proporcional a um aumento de área superficial, pois ela pode não estar totalmente disponível para adsorção, havendo, por exemplo, impedimento estérico ou sítios ativos não viáveis para aquele adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Avaliando o período de 6 h (Figura 11A), os valores alcançaram uma faixa de 6-17%, evidenciando que maiores massas e tempos de contato implicam em um crescimento na eficiência, com relação a % sorção de K^+ . Rao et al., (2002), ao estudar diferentes adsorventes, dentre eles cinzas de caldeira, para remoção de Cr^{6+} e Ni^{2+} de uma solução aquosa, observou que maiores massas tendem a maiores taxas de remoção do determinado adsorvato.

Adicionalmente, destaca-se que a % sorção de K^+ apresenta uma tendência inversa à capacidade de sorção ($mg\ g^{-1}$), corroborando com resultados da literatura, mesmo quando as CBCA foram submetidas a tratamentos prévios distintos (FERREIRA et al., 2015). Este comportamento está relacionado com a razão da massa de adsorvente/volume adsorvato, e que menores quantidades do adsorvente são melhores para o processo de sorção devido à maior homogeneidade do sistema. Portanto, durante os testes cinéticos, notou-se que com o tempo de contato de 1,5 h, a capacidade de sorção caiu de 6 para 1 $mg\ g^{-1}$, e em 6 h diminuiu de 11 para 2,0 $mg\ g^{-1}$, conforme a massa de adsorvente foi

aumentando (Figura 11A). Desta forma, menores massas de cinzas foram selecionadas para as avaliações subsequentes.

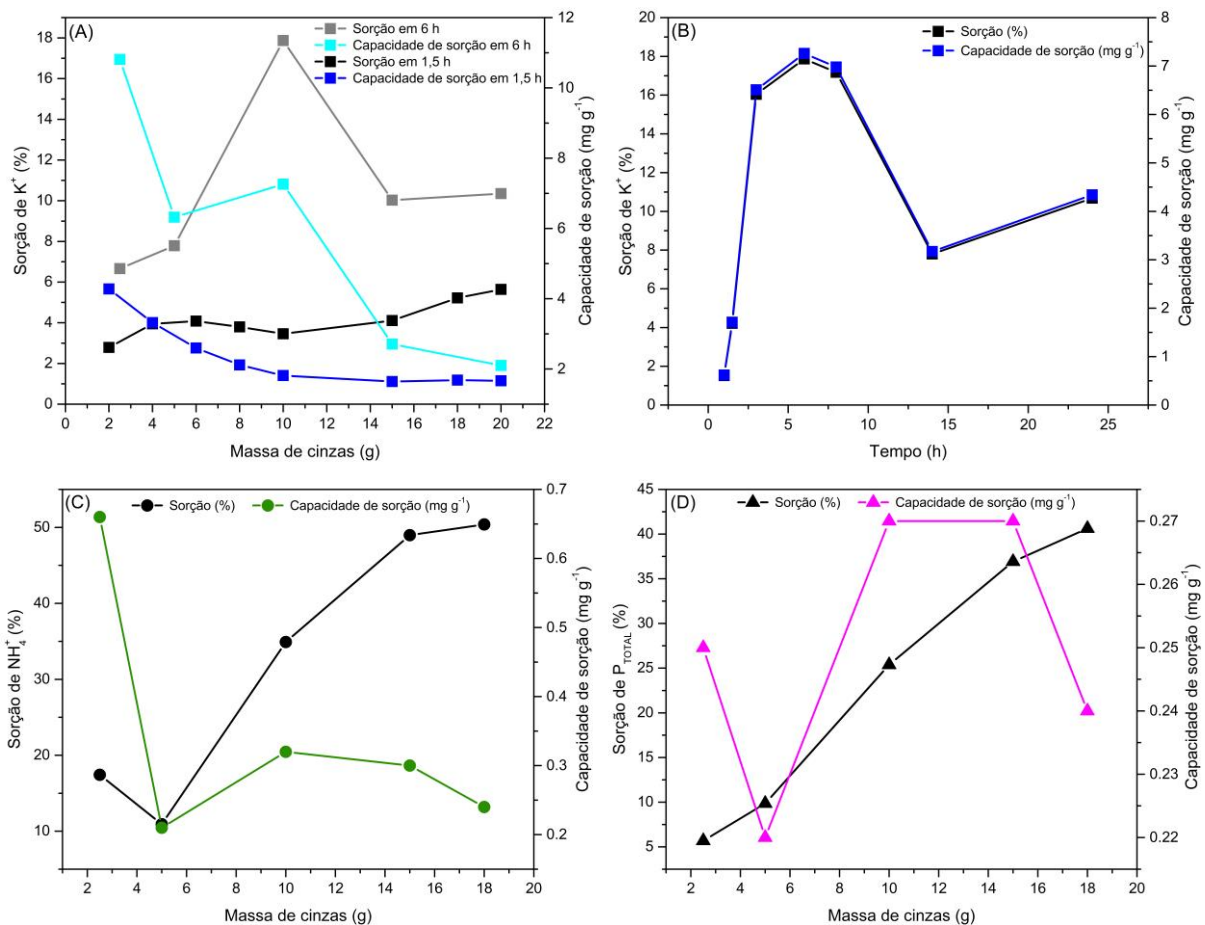
A Figura 11B mostra a influência do tempo sobre a sorção e à capacidade de sorção do K^+ , para uma massa fixa de cinzas (10 g). Verifica-se que em ambas as variáveis há um aumento com o tempo até 6 h, e depois ocorreu um decaimento, indicando que um máximo sortivo foi atingido pelo adsorvente. Mall et al., (2005), em testes de adsorção com CBCA e corante verde malaquita, identificou esse mesmo comportamento, comprovando que os poros do material não conseguem mais sorver, pois saturaram, e mesmo em períodos de contato extremos, há resistência para a difusão entre adsorvato e adsorvente. Gupta et al., (2003) observou a aplicação das CBCA para remoção de outros íons, como o Zn^{2+} , e o tempo de contato necessário para o equilíbrio está entre 6-8 h, corroborando com os resultados.

A Figura 11C mostra a porcentagem e a capacidade de sorção do NH_4^+ em função da massa de cinzas na solução de $(NH_4)_2HPO_4$. Submeteu-se diretamente a 6 h de contato para determinado intervalo de massa, através do que já tinha sido obtido nas análises de K^+ . Constatou-se que a % de sorção de NH_4^+ atingiu de 10-50%, e a capacidade sortiva foi 0,66-0,24 $mg\ g^{-1}$ conforme o aumento de cinzas no sistema. Contudo, na Figura 11D, a qual determina a porcentagem de P total sorvido e a capacidade de sorção, variando a massa de cinzas, apresentou um perfil diferente dos demais nutrientes, porque, a % de sorção de P ficou crescente, 6-41%, conforme o aumento da massa do adsorvente, mas a capacidade sortiva teve pouca variação, ficando entre 0,22-0,27 $mg\ g^{-1}$.

O comportamento distinto dos íons nos testes de sorção está relacionado com alguns pontos, como a dependência do tamanho de cada íon, podendo aumentar ou não a facilidade com que a estrutura porosa das cinzas consiga sorver. Ferreira et al., (2015) indicou em seu estudo que o raio atômico dos íons que se desejavam sorver (Cr^{3+} apresenta menor valor do que o Cu^{2+}), corroborou com uma maior eficiência sortiva do Cr^{3+} nas CBCA. As cargas envolvidas no sistema também implicam nos resultados obtidos, pois o adsorvente apresenta características aniônicas em sua superfície (cargas negativas), conforme observados nos testes de pH_{PCZ} , favorecendo a captura de íons catiônicos (cargas positivas). O pH também interfere sobre a carga do sistema, e assim, afeta a eficiência das cinzas. A literatura destaca a tendência de que em altos valores de pH a superfície das cinzas é ativada para adsorção de cátions, e se ele diminuir há a tendência dos sítios ativos ficarem carregados positivamente, desfavorecendo a sorção de cátions, e isso não é um cenário interessante, pois nesta pesquisa os nutrientes envolvidos

têm cargas positivas (MALL et al., 2005). Salienta-se que nesta etapa da pesquisa não foi controlado o pH, pois o intuito era deixar o processo prático e economicamente viável, além de observar como é o desempenho das CBCA sem muitos tratamentos prévios.

Figura 11 - Porcentagem e capacidade de sorção de K^+ , NH_4^+ e P: (A) Variação de massa de CBCA na solução de K_2SO_4 em 1,5 e 6 h; (B) Variação do tempo de sorção com 10 g de CBCA em solução de K_2SO_4 ; (C) e (D) Variação de massa de CBCA na solução de $(NH_4)_2HPO_4$ em 6 h



Fonte: A autora, 2023

5.2.1 Modelagem cinética dos nutrientes K^+ e N (NH_4^+)

A compreensão da cinética de sorção do K^+ e do N, na forma de NH_4^+ , foi obtida através de quatro modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Peppas-Sahlin. Para determinar se os modelos se ajustavam aos dados, avaliou-se o parâmetro comum entre eles, o coeficiente de determinação ajustado (r^2 ajustado) (CHIAREGATO, 2021; PEREIRA, 2020). A Tabela 9 mostra todos os itens essenciais à cada modelo cinético e ao seu respectivo nutriente.

Tabela 9 - Aplicação dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Peppas-Sahlin

Modelo Cinético	Parâmetros	K ⁺	N (NH ₄ ⁺)
Pseudo-primeira ordem	r ² ajustado	0,9904	0,9264
	k ₁	0,197	0,991
	q _e	82,87	7,82
Pseudo-segunda ordem	r ² ajustado	0,9879	0,9632
	k ₂	0,00108	0,1446
	q _e	126,93	8,98
Elovich	r ² ajustado	0,9855	0,9764
	α	18,75	30,98
	β	0,02167	0,58048
Peppas-Sahlin	r ² ajustado	0,9538	-
	k ₁	8,745	-
	k ₂	2,69	-
	m	0,45	-
	AIC	35,341	-

Fonte: A autora, 2023

Observando o r² ajustado, o modelo mais adequado para representar os dados do K⁺ foi pseudo-primeira ordem, pois alcançou o valor máximo de 0,9904. Este fato corrobora com Pereira (2020), que indicou em seu estudo que a cinética para o íon K⁺ também se ajustou neste modelo. Outras características também são apontadas, como a representação de um sistema reversível, com interações físicas no meio, além de ser um sistema difusional, ou seja, não é necessariamente controlada pela adsorção em sítios ativos, mas não descarta o fato de que certos íons ou moléculas são capazes de interagir com eles (WANG et al., 2020). Ao avaliar as constantes k₁ e k₂, dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, respectivamente, nota-se que a k₁ é maior, e conforme apontado por Plazinski et al., (2009), isso significa que o tempo para atingir o equilíbrio do sistema é mais curto, portanto, demonstra a maior representatividade do modelo de pseudo-primeira ordem para a sorção deste nutriente. Apesar do modelo de Peppas-Sahlin ter o menor r² ajustado, vale salientar que o k₁ foi maior que k₂, confirmando mais uma vez que o mecanismo difusional predomina durante o processo de sorção do K⁺ pelas CBCA.

Com relação ao NH₄⁺, o modelo de Elovich foi o que melhor se enquadrou, com r² ajustado de 0,9764. Caetano (2021) afirma que a adequação neste modelo aponta para sistemas adsorptivos em superfícies heterogêneas, sendo tal característica predominante

nas CBCA conforme caracterização realizada anteriormente, e seus sítios ativos contêm energia e propriedades não-uniformes. Dois pontos relevantes foram indicados por Lima (2020), em seu trabalho sobre sorção de N-NH₄⁺ com biorcarvão de casca de laranja, primeiro, que há uma tendência do r² ser menor no modelo de pseudo-primeira ordem do que em pseudo-segunda ordem, quando se trata de sistemas sortivos a batelada, com íons amônio, corroborando com o que foi visto na Tabela 9. Adicionalmente, os resultados obtidos no estudo cinético com sorção N-NH₄⁺, o modelo de pseudo-segunda ordem foi um dos que mais se ajustaram aos dados, da mesma forma que com o íon NH₄⁺, e isso pode refletir uma quimissorção no processo. Entretanto, isso só pode ser melhor determinado através de outras técnicas analíticas complementares. Porém, na caracterização das cinzas pós sorção com o sal (NH₄)₂HPO₄ não foram obtidas evidências de interações químicas. Ao considerar o último modelo avaliado, de Peppas-Sahlin, os resultados sortivos não foram ajustados para este nutriente.

5.2.2 Isotermas de sorção para os nutrientes K⁺ e N (NH₄⁺)

Nesta etapa, foi necessária uma varredura de diferentes concentrações de K⁺ em um tempo fixo, até validação das condições de avaliação das isotermas. Entre 40 e 200 mg L⁻¹, as cinzas forneceram o íon K⁺, ou seja, a concentração após o teste sortivo era maior que a inicial. Esse perfil das cinzas foi confirmado ao avaliar a concentração de K⁺ de suspensões de CBCA em água desmineralizada, sendo observado aumento de 0 ppm para 21,20 ppm.

Posteriormente, de 250 a 3250 ppm, verificou-se que a partir de 1500 ppm inicia o processo de sorção do K⁺ pelas CBCA, demonstrando que meios com menores concentrações do nutriente são enriquecidos pelas CBCA, corroborando com o item 5.2.1, de que nas cinzas predomina o sistema de difusão durante a sorção. Para melhor visualização do sistema, houve o estudo das concentrações entre 1500 e 8000 ppm para avaliar as isotermas de adsorção baseadas nos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. A Tabela 10 mostra as informações obtidas por meio das equações não linearizadas e linearizadas.

Tabela 10 - Coeficientes dos modelos das isotermas de sorção para K^+

Langmuir		
Parâmetros	Não linear	Linear
K_L	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$
R_L	1	1
r^2 ajustado	0,9571	0,8869
Freundlich		
Parâmetros	Não linear	Linear
n	0,907	0,767
1/n	1,1	1,3
K_F	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$
r^2 ajustado	0,9635	0,9461
Temkin		
Parâmetros	Não linear	Linear
B	16,31	16,687
K_T	$7,56 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
r^2 ajustado	0,9606	0,9646

Fonte: A autora, 2023

Observando o r^2 ajustado dos modelos não lineares, o que melhor se adequou aos dados experimentais de adsorção do K^+ foi Freundlich, e linearizados ficou em destaque Freundlich e Temkin. Barbosa (2020) também verificou que o modelo de Freundlich não linearizado foi o que melhor se adequou para sorção de fipronil com CBCA (sem tratamento prévio). Observando os princípios que este modelo apresenta, condiz com o perfil caracterizado das CBCA, pois, na adsorção do K^+ entende-se que o material é um adsorvente heterogêneo, com sítios de adsorção de diferentes níveis energéticos, além de consistir em um processo sortivo com mais de uma camada adsorvida (multicamadas), conforme salientado no item 4.6.2. Observando os coeficientes de Freundlich, nota-se que n não se encontra entre 1 e 10, o que pode ser um indicativo de que o adsorvato teria pouca afinidade com o adsorvente, como foi observado até a concentração de 1500 ppm, e ao calcular o item 1/n tem-se aproximadamente o valor igual a 1, indicando que a adsorção é linear, e esse caráter também foi observado no modelo de Langmuir, onde o R_L (Fator de Separação) calculado é igual a 1. Barbosa (2020), aplicando outro tipo adsorvato, obteve r^2 menores para Langmuir, Freundlich e Temkin (linearizado ou não), indicando que para o íon K^+ o processo foi mais promissor, entretanto, ainda pode ser

melhorado posteriormente, através de maiores tratamentos prévios nas CBCA, sejam eles químicos ou físicos, além de um possível ajuste de pH do meio.

Na Tabela 11 avalia-se os diferentes modelos de isoterma (não linear e linear) para os dados de adsorção do íon NH_4^+ :

Tabela 11 - Coeficientes dos modelos das isotermas de sorção para NH_4^+

Langmuir		
Parâmetros	Não linear	Linear
K_L	$6,26 \cdot 10^{-8}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
R_L	1	1
r^2 ajustado	0,9391	0,8571
Freundlich		
Parâmetros	Não linear	Linear
n	0,7728	1,4
1/n	1,3	0,70
K_F	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$
r^2 ajustado	0,9621	0,8252
Temkin		
Parâmetros	Não linear	Linear
B	3,04	2,91
K_T	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$
r^2 ajustado	0,5398	0,5979

Fonte: A autora, 2023

Verifica-se novamente que os modelos matemáticos não lineares têm uma representatividade maior, e Freundlich é quem se adequa aos dados do íon NH_4^+ , com r^2 ajustado de 0,9621, reforçando assim, a adsorção em multicamadas em um sistema com um adsorvente que apresenta caráter heterogêneo, o mesmo observado para o nutriente K^+ . Além de também ser uma adsorção linear, porque ao calcular o item 1/n tem-se aproximadamente o valor igual a 1. O segundo modelo que melhor se adequou foi Langmuir, com r^2 ajustado de 0,9391, e que confirma uma adsorção linear, com $R_L = 1$.

Segundo Barbosa (2020) e Nascimento et al., (2014), uma isoterma linear (apontada para ambos os nutrientes neste trabalho), quer dizer que no sistema sortivo a quantidade de adsorvato retida por massa de adsorvente é diretamente proporcional a concentração do adsorvato na fase líquida, sem indicar um limite máximo para a capacidade do adsorvente.

Os ensaios com modelos cinéticos e de isotermas com o nutriente P não foram continuados, pois houve um desafio de caracterização da solução pós sorção com as CBCA, conforme a variação da concentração, e que, não foi encontrado anteriormente nos testes iniciais de sorção, com uma concentração fixa de P em solução padrão.

5.3 SORÇÃO DA VINHAÇA PELAS CBCA

O estudo inicial das cinzas com a vinhaça foi de suma importância para o entendimento do processo sortivo, dos desafios a serem enfrentados e as devidas ações propostas para a melhoria do desempenho. Os testes usando a vinhaça replicaram as condições ideais obtidas através das soluções padrões, primeiramente a cinética com 2,5 g de cinzas, 6 h de contato e, posteriormente, 24 h. Para ambos os tempos a determinação de P adsorvido foi impossibilitada ao utilizar a mesma técnica do capítulo 4.3, pois foram obtidos resultados maiores deste nutriente após o contato com as cinzas, em todas as suas formas avaliadas (PO_4^{3-} , P e P_2O_5). Deste modo, foram selecionadas as amostras com tempo de contato 24 h para aplicar a técnica de varredura de macronutrientes (indicada no item 4.3.2). E novamente os dados gerados, sob a forma de P_2O_5 , foram superiores depois do contato com as cinzas. Fernandes (2015) indica que a sílica pode afetar a determinação do P, o que foi observado nos experimentos devido à alta concentração de sílica nas CBCA. Tal problema não foi verificado com a solução padrão $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, inicialmente, provavelmente pelo fato de ser um sistema mais controlado, enquanto a vinhaça apresenta uma composição bem mais complexa. Brait (2005) aponta em seu estudo que, para a planta conseguir maiores quantidades disponíveis de P, advindos da adubação, para que não fique retida a maior parte no solo, aplica-se fontes de silício com o intuito de competir com os sítios ativos do solo. Esse mesmo princípio de competição pode estar ocorrendo entre o silício e P durante a sorção com as CBCA. E consequentemente, impactando nas caracterizações.

Ao analisar o desempenho sortivo das cinzas com relação ao K^+ , o teste de 6 h obteve um acréscimo na concentração deste nutriente, entretanto, ao aumentar o tempo de contato, houve uma sorção média de 7,34%, e a capacidade de sorção resultou em 9,43 mg g^{-1} . Comparando-se com os valores da sorção com a solução padrão de K_2SO_4 (massa de 2,5 g de cinzas e 6 h de contato), os respectivos valores se assemelharam, com sorção de K^+ em 6,66% e a capacidade sortiva de 10,81 mg g^{-1} .

Os valores de N após sorção com 2,5 g de CBCA foram determinados por diferentes técnicas (colorimetria na região do UV-Vis, com procedimento do Kit Amônia da Hanna;

TOC-L_{CPH/CPN}; Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Observa-se valores distintos dependendo do tipo de técnica utilizada. Por UV-vis obteve-se os valores de sorção 44,45 e 22,75%, e a capacidade sortiva 3,87 e 1,63 mg g⁻¹, para 6 h e 24 h, respectivamente, com N em forma de íon NH₄⁺. Comparativamente, para sorção por 24 h e utilizando a metodologia do Manual de Métodos Analíticos, que determina N total, obteve-se sorção de 38,77% e capacidade sortiva de 7,6 mg g⁻¹, maiores que os anteriores. A determinação de N total por TOC-L_{CPH/CPN} em 6 h de contato foi de 14,51% e 2,10 mg g⁻¹, e para 24 h 20,16% e 2,91 mg g⁻¹, para sorção e capacidade sortiva, respectivamente. A cinética com a solução padrão de (NH₄)₂HPO₄ (aplicando 2,5 g e 6 h de contato), alcançou uma sorção de 17,43%, ficando próximo com os dados de N total para 6 h, já a capacidade de sorção resultou em 0,66 mg g⁻¹, mais distinta das demais. É importante reiterar a rápida decomposição da vinhaça entre os testes, mesmo com refrigeração e congelamento das amostras, proporcionando variações da concentração inicial.

Portanto, através destes testes preliminares, compreendeu-se qual técnica analítica determinaria melhor cada nutriente, não se limitando a apenas uma forma química do mesmo, e sofrendo menos interferências da vinhaça e das cinzas. No caso do K, manter a técnica de fotometria de chama, N total por TOC-L_{CPH/CPN} ou colorimetria na região do UV-Vis. Enquanto para o P será necessário avaliar e entender como minimizar os impactos das soluções sobre as técnicas empregadas.

5.3.1 Processo sortivo da vinhaça em três ciclos (sistema a batelada)

A Tabela 12 mostra a sorção e capacidade sortiva das CBCA na vinhaça os resultados obtidos para o N (NH₄⁺) e K⁺.

Tabela 12 - Sorção (%) e capacidade sortiva (mg g⁻¹) dos nutrientes K e N obtidos da vinhaça em sistema batelada

Potássio (K ⁺)			
Cinzas (g)	Ciclo (h)	Sorção média (%)	Capacidade de sorção média (mg g ⁻¹)
2,5	24	9,65	10,01
	48	-17,81	-18,48
	72	-15,48	-16,07
Nitrogênio (NH ₄ ⁺)			
Cinzas (g)	Ciclo (h)	Sorção média (%)	Capacidade de sorção média (mg g ⁻¹)

2,5	24	51,30	5,05
	48	34,77	3,42
	72	17,34	1,71

Fonte: A autora, 2023

Analisando os valores obtidos para K^+ nos 3 ciclos, verifica-se que no primeiro ciclo houve sorção positiva e média de 9,65% e capacidade de sorção de $10,01 \text{ mg g}^{-1}$. A sorção positiva indica saída de íons da vinhaça para as CBCA. Entretanto, nos ciclos seguintes observa-se sorção negativa, indicativo de fluxo contrário, ou seja, das CBCA para vinhaça. Esse resultado corrobora com os realizados para soluções simuladas, em que apenas concentrações acima de 1500 ppm ocorria a sorção de K^+ pelas CBCA. Esta característica está relacionada com a quantidade de potássio presente nas CBCA, como determinado anteriormente. Os resultados de NH_4^+ mostram sorção positiva em todos os ciclos, sendo maiores para o primeiro ciclo (sorção 51,30% e capacidade de sorção de $5,05 \text{ mg g}^{-1}$) e diminuindo até o terceiro ($34,77\%$ e $3,42 \text{ mg g}^{-1}$, $17,34\%$ e $1,71 \text{ mg g}^{-1}$, para sorção e capacidade sortiva para 2° e 3° ciclos, respectivamente). A tendência em diminuir a eficiência da sorção após cada ciclo aponta que, as CBCA conseguiram sorver quase em sua totalidade o N, demonstrando que as cinzas podem ser enriquecidas com N da vinhaça em maior proporção que K e P. A determinação do P total não foi realizada.

Estes resultados corroboram com sistemas difusionais (conforme o item 5.2.1), pois as cinzas podem, também, fornecer ao meio uma determinada quantidade dos nutrientes, como no caso do K, enriquecendo a solução. Esse fenômeno é mais expressivo na vinhaça pois este material contém demasiada quantidade de compostos orgânicos que precisam ser vencidos durante o processo sortivo, para após, sorver os nutrientes.

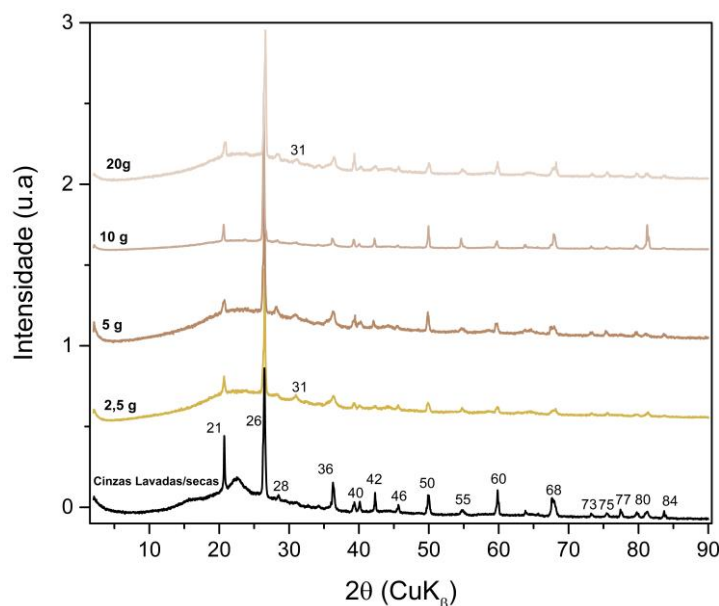
5.3.2 Caracterização das CBCA após sorção da vinhaça

Além das análises realizadas na vinhaça após testes cinéticos, as cinzas também foram caracterizadas com o intuito de identificar possíveis perfis advindos deste processo sortivo, sendo que a avaliação por MEV já foi determinada no capítulo 5.1.4.

A Figura 12 mostra o DRX das CBCA (diferentes massas) após contato com a vinhaça por 24 h. Observa-se que todos acompanharam o perfil das cinzas lavadas/secas, com picos destacados anteriormente no item 5.1.2. Cerri et al., (2020) apud. Bichara et al., (2013) designaram outros picos específicos a sais de vinhaça, tais como: $11,95^\circ$; $29,10^\circ$; $31,35^\circ$; $33,61^\circ$; $40,62^\circ$; $43,78^\circ$; 48° e 51° , associando-se com a presença de P, N,

Mg e Ca, entretanto, nas amostras analisadas não foram identificados tais picos, apenas nas massas de 2,5 e 20 g com aparecimento de um pico ($\sim 31^\circ$) com baixa intensidade. Ao comparar com as amostras de cinzas após contato com as soluções padrões, a grande maioria dos picos ficaram semelhantes, com exceção apenas dos picos característicos dos sais aplicados (capítulo 5.1.2).

Figura 12 - Difratomogramas de raios X das CBCA antes e após sorção em vinhaça

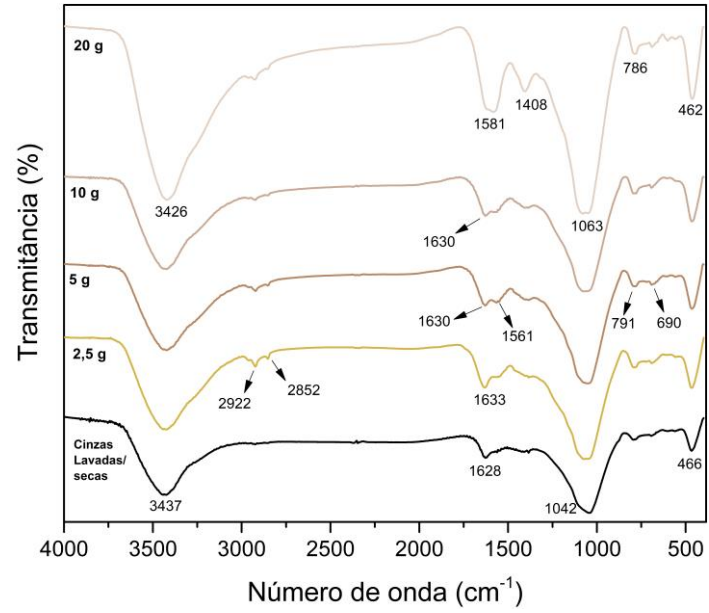


Fonte: A autora, 2023

A Figura 13 apresenta os espectros da análise de FTIR das cinzas, notou-se que no intervalo de 3437 a 2852 cm^{-1} o perfil das bandas permaneceram bem semelhantes ao das cinzas lavadas/secas. Contudo, algumas bandas se intensificaram entre 1581 e 1408 cm^{-1} , como 1633 cm^{-1} para 2,5 g, 1630 e 1561 cm^{-1} (com ombro em 1408 cm^{-1}) para 5 g, 1581 e 1408 cm^{-1} para 20 g e o mesmo perfil de 2,5 e 5 para 10 g. Cerri et al., (2020), mesmo trabalhando com outro tipo de material em contato com a vinhaça para fertilização, atribuiu a banda ao redor de 1621 cm^{-1} como provável correspondente à ácidos carboxílicos derivados da vinhaça, além da intensificação da banda em 1100 cm^{-1} devido à interação com a mesma. Doelsch et al., (2009) pontuou também a banda 1400 cm^{-1} que indica ligação O-H do grupo álcool, e a 1095 cm^{-1} relacionada à estrutura C-O do grupo álcool correspondentes aos açúcares ou de grupos ácido, éster e éter. As demais bandas abaixo de 1000 cm^{-1} são as atribuídas anteriormente na Tabela 2, existentes nas cinzas antes da sorção. Esses resultados podem explicar o aumento do pH sistema após

contato com as CBCA, visto que os grupos dos ácidos da vinhaça são os responsáveis pelo seu baixo pH antes da sorção.

Figura 13 - Espectros de FTIR das CBCA antes e após sorção em vinhaça



Fonte: A autora, 2023

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, constatou-se a viabilidade do enriquecimento das cinzas através da sorção dos nutrientes K^+ e N sob as formas de íon NH_4^+ e N total. No entanto, apesar dos resultados satisfatórios para sorção de P com a solução padrão, as análises de cinética, isotermas e interação com a vinhaça apontam necessidade de investigações mais abrangentes. Isso é primordial para mitigar possíveis interferências do meio e, conseqüentemente, possibilitar a quantificação precisa da capacidade de sorção.

À medida que ocorreu o enriquecimento das CBCA é observada, também, melhoria significativa nas características da vinhaça, como a neutralização do pH ácido devido à presença de componentes básicos na cinza. Este resultado sugere uma abordagem promissora para aprimorar o tratamento desse efluente antes de sua aplicação em atividades agrícolas.

A identificação de um mecanismo de sorção difusional nas cinzas é respaldada pela evidência de que a quantidade de composto adsorvido é diretamente influenciada pela concentração presente no meio. Assim, quando o meio apresenta uma concentração maior do que as cinzas, ocorre a sorção de nutrientes, enquanto em concentrações mais baixas, há a liberação de elementos para o sistema.

A determinação das condições para o tratamento da vinhaça foi alcançada mediante ensaios com soluções simuladas de K_2SO_4 e $(NH_4)_2HPO_4$, que estabeleceram a massa de CBCA (2,5 g) e tempo de contato necessários (6 h para soluções padrão e 24 h para a vinhaça). Com base nesses dados foi possível determinar modelos cinéticos e isotérmicos K^+ e N, indicando um perfil de adsorvente heterogêneo característico. Este resultado mostra que a adsorção ocorre de forma não exclusiva aos sítios ativos, os quais possuem propriedades e energias distintas.

Pode-se concluir que as CBCA sem prévio tratamento (apenas lavagem e secagem) podem ser utilizadas como sorvente de nutrientes. Adicionalmente, essa abordagem contribui para a mitigação de problemas ambientais associados ao tratamento da vinhaça, reforçando a importância de valorização desses subprodutos não apenas em âmbito laboratorial, mas também em aplicações práticas de maior escala. Portanto esta pesquisa abre portas para novas abordagens sortivas em volta de resíduos agroindustriais, agregando valor a diversos subprodutos que ainda não foram inteiramente aproveitados em suas características promissoras, e conseqüentemente, podem auxiliar na diminuição dos impactos ambientais, seja na sua reutilização ou intensificação de suas propriedades convenientes ao meio ambiente e agricultura.

7 REFERÊNCIAS

AGREDO, J. T. GUTIÉRREZ, R. M. GIRALDO, C. E. E. SALCEDO, L. O. G. **Characterization of sugar cane bagasse ash as supplementary material for Portland cement.** Ingeniería e Investigación, v. 34, n. 1, p. 5-10, 2014.

AHMARUZZAMAN, M. **A review on the utilization of the fly ash.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.

ALBA, J. F. G. **Avaliação de adsorventes obtidos a partir de bagaço de cana de açúcar na remoção de dibenzotiofeno em isooctano.** Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação Engenharia Química. p. 51, 70, 92, 93. 2017.

ALCARDE, A. R. **Cana-de-açúcar: outros produtos.** Agência Embrapa de Informação Tecnológica – Ageitec. 2022. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/cana/pos-producao/processamento-da-cana-de-acucar/outros-produtos>>. Acesso em 08 de jul. 2023.

ANA – Agência Nacional de Águas. **Manual de conservação e reuso de água na agroindústria sucroenergética.** Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. União da Indústria e Cana-de-Açúcar. Centro de Tecnologia Canavieira. Brasília: ANA. 288 p. ISBN 978-85-89629-61-4. p. 164, 168. 2009.

AOUADA, F. A. MOURA, M. R. MENEZES, E. A. NOGUEIRA, A. R. MATTOSO, L. H. C. **Síntese de hidrogéis e cinética de liberação de amônio e potássio.** R. Bras. Ci. Solo, p.1643-1649. 2008.

BARBOSA, L. M. S. **Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de fipronil.** Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. p. 36, 37, 39 - 41, 62, 63-65, 72. 2020.

BATRA, V. S. URBONAITE, S. SVENSSON, G. **Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash.** FUEL – The Science and Technology of Fuel and Energy, v. 87, n. 13-14, p. 2972-2976. 2008.

BIANCHI, S. R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 56. 2008.

BICHARA, A. REALI, M. A. P. HOFFMANN, M.T. **Recovery of nutrients from vinasse by chemical precipitation of phosphorous compounds**. Proceedings of the 14th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia), v. 1. CISA Publisher, Padova, p. 1–13. 2013.

BONASSA, G. SCHNEIDER, L. T. ALVES, H. J. MEIER, T. R. W. FRIGO, E. P. TELEKEN, J. G. **Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 4, p. 4091-4099. 2016.

BOOPASIRI, S. SUWANTRAKRIT, N. SAE-OU, P. SIRIWONG, C. **Influences of purification and surface treatment of sugarcane bagasse ash on mechanical properties of natural rubber composites**. Polymer Engineering and Science, v. 61, n. 10, p. 2589-2599. 2021.

BRAIT, Marny Alexandre Hoff. **Interação silício e fósforo na adsorção desses elementos em diferentes solos de cerrado**. Universidade Federal de Goiás, *campus* Jataí. p. 10, 11 e 12. 2008.

CACURO, T. A. **Caracterização de cinzas da queima do bagaço de cana-de-açúcar e prospecção de sua utilização como adsorvente**. Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba. p. 9, 19 – 23, 30, 32, 38, 39, 42-47, 57. 2016.

CAETANO, G. C. **Otimização dos processos de adsorção e dessorção da octaetilporfirina de níquel em adsorventes à base de carbono**. Universidade Federal de Goiás. Instituto de Química, p. 103, 104. 2021.

CANTELI, A. M. D. **Adsorção de corante por um biossorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (Bombyx Mori): experimentos e modelagem**. Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Curitiba. p. 39 - 45, 98. 2018.

CARRILHO, E.N.V.M. LABUTO, G. KAMOGAWA, M. Y. **Destination of vinasse, a residue from alcohol industry: resource recovery and prevention of pollution.** Environmental Materials and Waste, Chapter 2. p. 21-43. 2016.

CASTRO, D. A. MILHOMEM, M. P. S. PEREIRA, D. H. LEAL, P. V. B. **Gurupi isotherms plot (gip): uma ferramenta com interface gráfica intuitiva e gratuita como alternativa para o cálculo de parâmetros de isoterma de adsorção.** Química Nova, v. 44, n. 8, p. 1028-1035. 2021.

CASTRO, L. E. N. SANTOS, J. V. F. FAGNANI, K. C. ALVES, H. J. COLPINI, L. M. S. **Evaluation of the effect of different treatment methods on sugarcane vinasse remediation.** Journal of Environmental Science and Health, Part B – Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, v. 54, n. 9, p. 791-800. 2019.

CERRI, B. C. BORELLI, L. M. STELUTTI, I. M. SOARES, M. R. SILVA, M. A. **Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse.** Waste Management, v. 108, p. 144-153. 2020.

CERRI, B. C. **Potencial de uso de partículas biodegradáveis de pectina, quitosana e vinhaça como fertilizante agrícola.** Universidade Federal de São Carlos, *campus Araras/SP*, p. 8, 9. 2019.

CETESB. **Norma Técnica P4.231 – vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola.** 3ª Edição – fevereiro de 2015, 15 páginas, 2ª versão. p. 1, 10.

CHIAREGATO, C. G. **Desenvolvimento de materiais contendo macro e micronutrientes para liberação programada: uma agricultura sustentável.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Pirassununga, p. 39, 57 – 59. 2021.

CHINGONO, K. E. SANGANYADO, E. BERE, E. YALALAA, B. **Adsorption of sugarcane vinasse effluent on bagasse fly ash: A parametric and kinetic study.** Journal of Environmental Management, v. 224, p. 182-190. 2018.

CHRISTOFOLETTI, C. A. ESCHER, J. P. CORREIA, J. E. MARINHO, J. F. U. FONTANETTI, C. S. **Sugarcane vinasse: environmental implications of its use.** Waste Management, v. 33, n. 12, p. 2752-2761. 2013.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar – primeiro levantamento (safra 2023/24).** Brasília, DF, v.11, n.1, abril 2023. ISSN: 2318-7921. p. 8.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar – segundo levantamento (safra 2022/23).** Brasília, DF, v.9, n.2, agosto 2022. ISSN 2318-7921. p. 8, 9.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Perfil do setor do açúcar e do etanol no brasil / companhia nacional de abastecimento.** Edição para a SAFRA 2015/16. Brasília, DF, v.1. 2019. ISSN: 2448-3737. p. 8.

CORDEIRO, C. G. KURTIS, E. K. **Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity.** Cement and Concrete Research, v. 97, p. 41-49. 2017.

COSTA, W. K. O. C. GAVAZZA, S. DUARTE, M. M. M. B. FREITAS, S. K. B. PAULA, N. T. G. PAIM, A. P. S. **Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse and removal of color and organic matter from real textile wastewater.** Water, Air, and Soil Pollution, v. 232, n. 358. 2021.

CRESPI, M. S. MARTINS, Q. V. ALMEIDA, S. BARUD, H. S. KOBELNIK, M. RIBEIRO, C. A. **Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing.** Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, v. 106, n. 3, p. 753-757. 2011.

DOELSCH, E. MASON, A. CAZEVIEILLE, P. CONDOM, N. **Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation.** Waste Management, v. 29, n. 6, p. 1929–1935. 2009.

EZEONUEGBU, B. A. MACHIDO, D. A. WHONG, C. M.Z. JAPHET, W S. ALEXIOU, A. ELAZAB, S. T. QUSTY, N. YARO, C. A. BATIHA, G. E. **Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies.** Biotechnology Reports, v. 30. 2021.

FERNANDES, P. C. L. **Validação e controlo de qualidade do fósforo total em águas residuais – análise da qualidade da água.** Universidade da Beira Interior. Covilhã, p. 7. 2015.

FERNANDES, A. L. P. MORAIS, W. A. SANTOS, A. I. B. ARAÚJO, A. M. L. de SANTOS, D. E. S. SANTOS, D. S. PAVINATTO, F. J. OLIVEIRA Jr., O. N. DANTAS, T. N. C. PEREIRA, M. R. FONSECA, J. L. C. **The influence of oxidative degradation on the preparation of chitosan nanoparticles.** Colloid and Polymer Science, v. 284, p. 1 – 9. 2005.

FERREIRA, P. P. L. BRAGA, R. M. TEODORO, N. M. A. MELO, D. M. A. MELO, M. A. F. **Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar.** Cerâmica, v. 61, p. 435-441. 2015.

FITO, J. TEFERA, N. HULLE, S. W. H. V. **Adsorption of distillery spent wash on activated bagasse fly ash: kinetics and thermodynamics.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 6, p. 5381-5388, 2017.

GOUVEIA, L. G. T. **Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades para a captura de CO_2 .** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS. p. 25, 26. 2020.

GUPTA, C. K. SACHAN, A. K. KUMAR, R. **Examination of microstructure of sugar cane bagasse ash and sugar cane bagasse ash blended cement mortar.** Sugar Tech, v. 23, p. 651-660. 2021.

GUPTA, V. K. SHARMA, S. **Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent.** Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society, v. 42, n. 25, p. 6619-6624. 2003.

HANUMANTHAPPA, S. GURUSWAMY, A. D. ESHANNA, M. S. GAONKAR, G. V. **Removal of COD from real textile wastewater using three low-cost adsorbents - its kinetic models and adsorption isotherms.** International Journal of Environmental Analytical Chemistry, p. 1-15. 2022.

JAGADESH, P. RAMACHANDRAMURTHY, A. MURUGESAN, R. SARAYU, K. **Micro-analytical studies on sugar cane bagasse ash.** Sadhana - Indian Academy of Sciences, v. 40, Part 5, p. 1629-1638. 2015.

KYZAS, G. Z. KOSTOGLU, M. **Green adsorbents for wastewaters: a critical review.** Journal Materials, v. 7, n.1, p. 333-364. 2014.

LADO, J. J. ZORNITTA, R. L. CALVI, F. A. TEJEDOR-TEJEDOR, M. I. ANDERSON, M. A. RUOTOLO, L. A. M. **Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 120, p. 389-398. 2016.

LIMA, L. F. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em biorcarvão de casca de laranja.** Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p. 9, 37, 38, 42, 45 - 49, 108, 109. 2020.

MALL, I. D. SRIVASTAVA, V. C. AGARWAL, N. K. MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 264, n. 1-3, p. 17-28. 2005.

MEKONNEN, D. T. ALEMAYEHU, E. LENNARTZ, B. **Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using low-cost volcanic rocks: kinetics and equilibrium approaches.** *Materials*, v. 14, n. 1312. 2021.

MOHAN, D. RAJPUT, S. SINGH, V. K. STEELE, P. H. PITTMAN JR., C. U. **Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1-3, p. 319-333. 2011.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C. U. BRICKA, M. SMITH, F. YANCEY, B. MOHAMMAD, J. STEELE, P. H. ALEXANDRE-FRANCO, M. F. GÓMEZ-SERRANO, V. GONG, H. **Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v.310, n. 1, p. 57-73. 2007.

MOR, S. NEGI, P. RAVINDRA, K. **Potential of agro-waste sugarcane bagasse ash for the removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachate.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 24516-24531. 2019.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Objetivo de desenvolvimento sustentável: 12 – consumo e produção responsáveis.** 2022. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>>. Acesso em: 10 de out. 2022.

NASCIMENTO, R. F. LIMA, A. C. A. VIDAL, C. B. MELO, D. Q. RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.

NEINA, D. **The role of soil pH in plant nutrition and soil remediation.** *Hindawi - Applied and Environmental Soil Science*, v. 2019, 9 p. 2019.

NGUYEN, T. C. LOGANATHAN, P. NGUYEN, T. V. KANDASAMY, J. NAIDU, R. VIGNESWARAN, S. **Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 20430-20438. 2017.

NIPPES, R. P. **Remoção de cor, turbidez e DQO de vinhaça utilizando adsorventes.** Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. p. 37, 42, 43, 63. 2016.

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. **Transformando nosso mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento Sustentável.** p. 31, 32. 2015. Disponível em: <<https://brasil.un.org/sites/default/files/2020-09/agenda2030-pt-br.pdf>>. Acesso em 13 de ago. 2023.

PÁDUA, Paula Gisele Lamezon. **Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cinza de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas.** Universidade Federal de Minas Gerais: UFMG – Escola de Engenharia. p. 111. 2012.

PARSAEE, M. KIANI, M. K. D. KARIMI, K. **A review of biogas production from sugarcane vinasse.** Biomass and Bioenergy, v. 122, p. 117-125. 2019.

PATEL, H. **Characterization and adsorptive treatment of distillery spent wash using bagasse fly ash.** Arabian Journal for Science and Engineering, v. 47, p. 5521-5531. 2021.

PATEL, H. **Environmental valorisation of bagasse fly ash: a review.** The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 52, p. 31611-31621. 2020.

PEGO, M. F. F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona.** Universidade Federal de Lavras: UFLA, p. 25. 2016.

PEPPAS, N. A. SAHLIN, J. J. **A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation.** International Journal of Pharmaceutics, v. 57, n. 2, p. 169-172. 1989.

PEREIRA, T. S. **Filmes multicamadas para materiais fertilizantes baseados em carboximetilcelulose/quitosana/zeólitas-fertilizantes.** Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo. Pirassununga, p. 25 - 27, 33 – 35, 40 - 45. 2020.

PEREIRA, T. S. BINOTTO, V. D. D. N. FAEZ, R. **Multilayer films of carboxymethylcellulose/zeolite as smart materials for macro and micronutrients delivery.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 302, n. 110195. 2020.

PICCOLLA, C. D. **Características químicas de biocarvões produzidos a partir de cana-de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo.** Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, p. 14, 20 – 23. 2013.

PIRES, M. D. O. **Estudo da cinética e da transferência de massa no processo de adsorção do corante azul de metileno por zeólita “A”.** Universidade de Caxias do Sul. p. 17, 18. 2019.

PLAZINSKI, W. RUDZINSKI, W. PLAZINSKA, A. **Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1-2, p. 2-13. 2009.

PRAHAS, D. KARTIKA, Y. INDRASWATI, N. ISMADJI, S. **Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization.** *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1-3, p. 32-42. 2007.

RAO, M. PARWATE, A. V. BHOLE, A. G. **Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash.** *Waste Management*, v. 22, n. 7, p. 821-830, 2002.

REIS, C. E. R. BENTO, H. B. S. ALVES, T. M. CARVALHO, A. K. F. CASTRO, H. F. **Vinasse treatment within the sugarcane-ethanol industry using ozone combined with anaerobic and aerobic microbial processes.** *Environments*, v. 6, n. 5. 2019.

REIS, C. E. R. HU, B. **Vinasse from sugarcane ethanol production: better treatment or better utilization?** *Frontiers in Energy Research*, v. 5, n. 7. 2017.

RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. ANDRADE, C. A. ZAMBRANO-INTRIAGO, L. A. SACON-VERA, E. QUIROZ-FERNÁNDEZ, L. S. SILVA, M. G. C. SILVA, V. L.

Laboratory adsorption studies on Ni (II) and Zn (II) solutions by sugarcane-bagasse ash. Water, Air, and Soil Pollution, v. 232, n. 3, 91 p. 2021.

RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. GARCÍA, J. O. P. SÁNCHEZ, L. R. B. SILVA, M. G. C. SILVA, V. L. ARTEAGA-PÉREZ, L. E. **Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent.** Bioenergy Research, v. 8, p. 1885-1895. 2015.

SILVA, E. J. BASTO, P. E. A. ARAÚJO, F. W. C. MIRANDA, L. F. R. NETO, A. A. M. **Avaliação por análise de DRX da influência do beneficiamento de moagem na atividade pozolânica da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.** Revista Matéria, v. 24, n. 4. 2019.

SILVA, E. L. PIPI, A. R. F. MAGDALENA, A. G. SILVA, M. P. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de Cobre (II) em meio aquoso.** Revista Matéria, v. 25, n. 2, p. 1-12. 2020.

SILVA, E. M. B. **Cinza vegetal e biochar na agricultura.** Maringá, PR: Uniedusul, p. 36. 2020.

SHAH, B. A. ABEBE, A. A. SHAH, A. V. **Microwave-synthesized barium-impregnated siliceous zeolitic material derived from bagasse fly ash for uptake of aniline.** Arabian Journal for Science and Engineering, v. 42, p. 139-152. 2016.

SHAH, B. TAILOR, R. SHAH, A. **Zeolitic bagasse fly ash as a low-cost sorbent for the sequestration of p-nitrophenol: equilibrium, kinetics, and column studies.** Environmental Science and Pollution Research, v. 19, p. 1171-1186. 2011.

SRIVASTAVA, V. C. SWAMY, M. M. MALL, I. D. PRASAD, B. MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.

SUPREMO TRIBUNAL FEDERAL – STF. **Agenda 2030 e os ODS.** Disponível em: <<https://portal.stf.jus.br/hotsites/agenda-2030/#:~:text=A%20Agenda%202030%20da>

%20ONU,17%20objetivos%20de%20desenvolvimento%20sustent%C3%A1veis>.

Acesso em: 10 de out. 2022.

TCHAKOUTÉ, H. K. RUSCHER, C. H. HINSCH, M. DJOBO, J. N. Y. KAMSEU, E. LEONELLI, C. **Utilization of sodium waterglass from sugar cane bagasse ash as a new alternative hardener for producing metakaolin-based geopolymer cement.** *Geochemistry*, v. 77, n. 2, p. 257-266. 2017.

THOMMES, M. KANEKO, K. NEIMARK, A. V. OLIVIER, J. P. RODRIGUEZ-REINOSO, F. ROUQUEROL, J. SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).** *Journal Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n 9-10, p. 1051-1069. 2015.

TORRES, G. B. DOGNANI, G. AGOSTINI, D. L. S. SANTOS, R. J. CABRERA, F. C. AGUILAR, C. M. G. PAIVA, F. F. G. TEIXEIRA, S. R. JOB, A. E. **Potential eco-friendly application of sugarcane bagasse ash in the rubber industry.** *Waste and Biomass Valorization*, v. 12, p. 4599-4613. 2020.

TRAN, H. N. YOU S. J. HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. CHAO, H. P. **Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review.** *Water Research*, v. 120, p. 88-116. 2017.

VITORIO, T. **17 frases de Marie Curie para entender mais sobre a vida e a ciência.** Disponível em: <<https://exame.com/ciencia/17-frases-de-marie-curie-para-entender-mais-sobre-a-vida-e-a-ciencia/>>. Acesso 18 de jul. 2023.

WANG, J. GUO, X. **Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, n. 122156. 2020.

WASEWAR, K. L. PRASAD, B. SEKHARARAO, G. **Adsorption of Selenium Using Bagasse Fly Ash.** *Clean – Soil, Air, Water*, v. 37, n. 7, p. 534-543. 2009.

YADAV, A. L. SAIRAM, V. MURUGANANDAM, L. SRINIVASAN, K. **An overview of the influences of mechanical and chemical processing on sugarcane bagasse ash characterisation as a supplementary cementitious material.** Journal of Cleaner Production, v. 245, n. 118854. 2019.

ZHANG, Y. HUO, M. ZHOU, J. ZOU, A. LI, W. YAO, C. XIE, S. **DDSolver: an add-in program for modeling and comparison of drug dissolution profiles.** AAPS Journal, v. 12, n. 3, p. 263-271. 2010.

ZOLIN, C. A., PAULINO, J., BERTONHA, A., FREITAS, P. S. L., FOLEGATTI, M. V. **Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo. I. Características do solo.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 1, p. 22 – 28, 2011.