

Tratamento de vinhaça da cana-de-açúcar utilizando fotocatalise heterogênea com pó de rocha basáltica

Treatment of sugarcane vinasse using heterogeneous photocatalysis with basalt rock powder

Tratamiento de vinaza de caña mediante fotocatalisis heterogénea con polvo de roca basáltica

Maryane Pipino Beraldo de Almeida

Mestranda, Unoeste, Brasil
maryane_beraldo@hotmail.com

Jacqueline Roberta Tamashiro Berguerand Xavier

Doutora, Unoeste, Brasil
jtamashiro@outlook.com.br

Pollyana Saori Shimada

Mestranda, Unoeste, Brasil
polly_ana_shimada@outlook.com

Angela Mitie Otta Kinoshita

Professora Doutora, Unoeste, Brasil
angelamitie@gmail.com

RESUMO

O setor industrial vem buscando cada vez mais métodos que impulsionem a produção, cortem custos e sejam ecologicamente viáveis para seus subprodutos e resíduos gerados. A vinhaça, um subproduto da indústria sucroalcooleira produzida em volumes impressionantes, de 13 a 18 litros para cada litro de etanol fabricado. Embora seja comumente utilizada para fertirrigação, o lançamento excessivo da vinhaça no solo pode acarretar danos significativos ao longo do tempo. Para tanto, diversas pesquisas são realizadas de modo a identificar técnicas que sejam possíveis de serem aplicadas para tratamento deste efluente. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado e que demonstra, em muitos casos, ser eficiente no tratamento de efluentes. Utilizar subprodutos como fotocatalisadores é uma prática já realizada, mas ainda pouco encontrada na literatura. Diante disso, este estudo propõe o tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar com fotocatalise heterogênea usando diferentes concentrações de pó de rocha basáltica (PdR) comparando com a vinhaça *in natura*, a fim de reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Tais experimentos demonstraram redução na DQO e DBO de até 4,4% e 70,8%, respectivamente. Apesar da redução na DQO não apresentar variação expressiva, a DBO foi significativamente reduzida, indicando uma eficácia considerável do tratamento. Portanto, este estudo não só oferece alternativa para a gestão da vinhaça e aproveitamento do pó de rocha, mas também visa agregar conhecimento sobre a aplicação de subprodutos industriais em tratamento de efluentes, contribuindo para uma indústria mais sustentável e consciente do meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise. Vinhaça. Pó de rocha.

Abstract

The industrial sector is increasingly seeking methods that boost production, cut costs and are ecologically viable for the by-products and waste generated. Vinasse, a by-product of the sugar and alcohol industry, is produced in impressive volumes, from 13 to 18 liters for each liter of ethanol manufactured. Although it is commonly used for fertigation, excessive release of vinasse into the soil can cause significant damage over time. To this end, several researches are carried out in order to identify techniques that can be applied to treat this effluent. Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidative process that has proven, in many cases, to be efficient in treating effluents. Using byproducts as photocatalysts is a practice that has already been carried out, but is still rarely found in the literature. Therefore, this study proposes the treatment of sugarcane vinasse with heterogeneous photocatalysis using different concentrations of basalt rock powder (PdR) compared to in natura vinasse, in order to reduce the chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD). Such experiments demonstrated a reduction in COD and BOD of up to 4.4% and 70.8%, respectively. Although the reduction in COD did not show significant variation, the BOD was significantly reduced, indicating considerable effectiveness of the treatment. Therefore, this study not only offers an alternative for the management of vinasse and the use of rock powder, but also aims to add knowledge about the application of industrial by-products in effluent treatment, contributing to a more sustainable and environmentally conscious industry.

KEYWORDS: Photocatalysis. Vinasse. Rock dust.

RESUMEN

El sector industrial busca cada vez más métodos que impulsen la producción, reduzcan costes y sean ecológicamente viables para los subproductos y residuos generados. La vinaza, un subproducto de la industria azucarera y alcohólica, se produce en volúmenes impresionantes, de 13 a 18 litros por cada litro de etanol fabricado. Aunque se usa comúnmente para fertirrigación, la liberación excesiva de vinaza en el suelo puede causar daños importantes con el tiempo. Para ello se llevan a cabo varias investigaciones con el fin de identificar técnicas que se puedan aplicar para tratar este efluente. La fotocatalisis heterogénea es un proceso oxidativo avanzado que ha demostrado, en muchos casos, ser eficiente en el tratamiento de efluentes. El uso de subproductos como fotocatalizadores es una práctica que ya se ha llevado a cabo, pero que aún rara vez se encuentra en la literatura. Por lo tanto, este estudio propone el tratamiento de vinaza de caña de azúcar con fotocatalisis heterogénea utilizando diferentes concentraciones de polvo de roca basáltica (PdR) en comparación con la vinaza in natura, con el fin de reducir la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Dichos experimentos demostraron una reducción de DQO y DBO de hasta un 4,4% y un 70,8%, respectivamente. Aunque la reducción de la DQO no mostró una variación significativa, la DBO se redujo significativamente, lo que indica una eficacia considerable del tratamiento. Por lo tanto, este estudio no sólo ofrece una alternativa para el manejo de vinaza y el aprovechamiento de polvo de roca, sino que también pretende sumar conocimiento sobre la aplicación de subproductos industriales en el tratamiento de efluentes, contribuyendo a una industria más sustentable y consciente con el medio ambiente.

PALABRAS CLAVE: Fotocatalisis. Vinaza. Polvo de roca.

1 INTRODUÇÃO

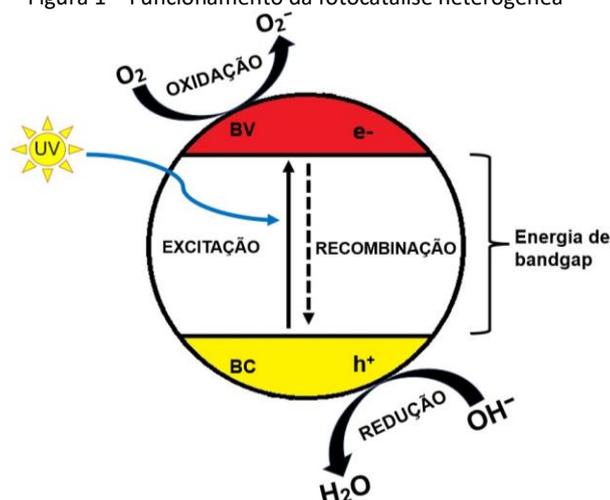
Nos últimos anos, o setor industrial tem se deparado com a necessidade premente de equilibrar o crescimento exponencial da produção com a preservação ambiental. Essa busca incessante por métodos inovadores é uma resposta direta ao desafio de encontrar alternativas economicamente viáveis e ecologicamente responsáveis para gerenciar os subprodutos e resíduos líquidos resultantes das atividades industriais.

Um desses desafios iminentes repousa na gestão da vinhaça, um efluente gerado no processo de produção do etanol de cana-de-açúcar. Para cada litro de etanol produzido, uma quantidade alarmante de 13 a 18 litros de vinhaça é gerada, totalizando um volume exorbitante de $2,38 \times 10^7/m^3$ por ano (HOARAU *et al.*, 2018; KUSUMANINGTYAS *et al.*, 2020). Apesar de sua utilização comum na fertirrigação, o descarte inadequado da vinhaça e sua exposição prolongada ao solo desencadeiam impactos ambientais graves. A saturação do solo com potássio, sulfatos e íons metálicos, a salinização, a lixiviação de nutrientes e a acidificação permanente dos solos e dos recursos hídricos são apenas algumas das ramificações negativas desse problema (BULLER *et al.*, 2021; COELHO *et al.*, 2018; FUESS, LUCAS TADEU; GARCIA, 2014).

Estudos minuciosos têm revelado os potenciais impactos dos resíduos e subprodutos da indústria sucroalcooleira nos recursos hídricos, nos solos e na atmosfera (CARPANEZ *et al.*, 2022; CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016; FUESS, LUCAS T.; RODRIGUES; GARCIA, 2017). A magnitude desses impactos está diretamente correlacionada às concentrações liberadas no meio ambiente, à duração do manejo da vinhaça e à resiliência dos sistemas naturais. Diante desse cenário desafiador, torna-se necessário explorar técnicas inovadoras que possam ser aplicadas a esses efluentes, mitigando assim os efeitos adversos associados.

Nesse cenário, a fotocatalise heterogênea emerge como uma solução promissora. Este processo oxidativo avançado (POA) tem se mostrado eficaz na degradação de componentes de soluções aquosas e apresenta um potencial significativo no tratamento de efluentes industriais. Operando por meio de semicondutores fotoexcitados pela radiação UV, presente tanto na luz solar quanto na luz artificial, a fotocatalise heterogênea representa uma estratégia fundamental para o tratamento sustentável da vinhaça. Durante esse processo, o elétron no semicondutor absorve um fóton com energia maior que o bandgap, resultando na movimentação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e criando uma lacuna na BV (Figura 1). A partir de reações de oxidação e redução, os componentes orgânicos e inorgânicos presentes no meio são degradados, e os microrganismos são inativados (ARAÚJO *et al.*, 2016; AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

Figura 1 – Funcionamento da fotocatalise heterogênea



Fonte: Autores (2023)

Essa eficácia na degradação de poluentes torna a escolha do fotocatalisador uma etapa fundamental para o sucesso do processo. O material utilizado deve ser quimicamente estável, não tóxico e, de preferência, de baixo custo (GAYA, 2014). Embora fotocatalisadores tradicionais como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS) sejam amplamente utilizados, há uma lacuna na literatura quando se trata de explorar subprodutos como fotocatalisadores (RIBAS; ALMEIDA; LENZI, 2021). O pó de rocha, um subproduto da indústria de pedreiras, é um exemplo de tal material.

Esses grãos finos são gerados a partir dos processos de corte, serragem e polimento de rochas, cujas empresas exploram para fins de fabricação de materiais de construção, por exemplo. O aproveitamento dos finos gerados pelo processo de britagem não é um assunto inovador, é um material usado há muito tempo e em diversos países. Embora tenha sido utilizado em várias aplicações, como agregado em materiais cimentícios, na fertilização de solos (rochagem), adsorção de íons fosfato e até mesmo como catalisador na degradação de ácido oxálico por ozonização, seu uso no tratamento de efluentes, especialmente a vinhaça, ainda é pouco explorado (AHMED *et al.*, 2020; ALOVISI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

Vale ressaltar ainda, que o descarte desses finos no meio ambiente pode acarretar impactos ambientais, como a contaminação de rios, lagos e até reservatórios naturais de água, diante disso, por seu enorme volume produzido há possibilidade de procurar outras destinações (MENOSSI, 2004).

Diante desses desafios e oportunidades, este estudo propõe a valorização do pó de rocha como um fotocatalisador para o tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar. Além de oferecer uma solução sustentável para o problema da gestão da vinhaça, esta pesquisa visa preencher uma lacuna significativa no campo científico. Ao explorar o potencial do pó de rocha como fotocatalisador, este estudo contribui não apenas para a mitigação dos impactos ambientais associados à vinhaça, mas também para o avanço do conhecimento científico relacionado à aplicação de subprodutos industriais em processos de tratamento de efluentes, desempenhando assim um papel crucial no movimento em direção a práticas industriais mais sustentáveis e responsáveis.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

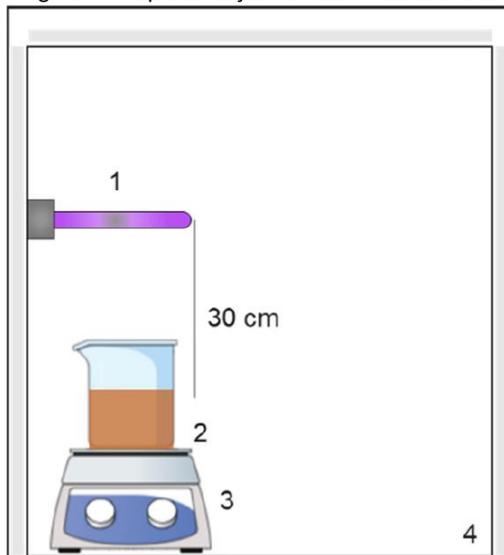
A vinhaça da cana-de-açúcar é da variedade híbrida da *Saccharum spp.* coletada em uma usina de cana-de-açúcar no município de Osvaldo Cruz, Estado de São Paulo, Brasil. E o pó de rocha oriundo de rochas basálticas foi obtido de uma pedreira de Maringá, Estado do Paraná, Brasil. O pó de rocha foi peneirado, através da abertura de malha, seguindo a NBR 248 (ABNT, 2003) e a granulometria utilizada para os testes foi a retida na peneira com abertura de 0,59 mm.

2.2 Fotocatálise da vinhaça usando pó de rocha basáltica

Para os experimentos de fotocatalise heterogênea em vinhaça foram realizadas duas amostras com concentrações diferentes de pós de rocha, 1 g/L (PdR-1) e 2 g/L (PdR-2), além da amostra controle que foi apenas a vinhaça *in natura*.

O experimento de fotocatalise foi realizado com volume de 500 mL de vinhaça e PdR, mantida dentro do reator fotocatalítico (54 cm de largura x 80 cm de altura e 47 cm de profundidade) (Figura 1). A solução foi mantida sob agitação constante (500 rpm), temperatura constante e fonte radiação UV-C (Osram Puritec germicida, 18 W) durante o tempo de 2 horas.

Figura 2 – Representação do reator fotocatalítico



Fonte: Tamashiro *et al.* (2022, p.4)

2.3 Métodos analíticos

Para monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), foram extraídas alíquotas de 5 mL da solução total após o período de 2 horas de exposição a luz UV. Os valores de DQO foram medidos sem material sedimentado. E para medição da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), todo o volume (vinhaça e pó de rocha) foi homogeneizado e utilizado no experimento.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) determina a quantidade de oxigênio relativa em águas naturais e efluentes industriais. O método colorimétrico 5220-D (APHA; AWWA; WAF, 2017) consiste na oxidação da amostra com excesso de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), sob meio fortemente ácido e temperatura de 150°C por 2 horas. O experimento foi feito em quintuplicata com a vinhaça *in natura*, e com PdR-1 e PdR-2 após o processo de fotocatalise. Após a oxidação da matéria orgânica, a DQO será obtida diretamente ($mg.O_2/L$) em um espectrofotômetro ($\lambda = 620\text{ nm}$), através de uma curva padrão inserida na metodologia (APHA; AWWA; WAF, 2017).

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), é utilizada para o acompanhamento dos microrganismos, baseando-se na análise do consumo de oxigênio ou produção de dióxido de carbono, decorrente da atividade metabólica dos microrganismos. Foi utilizado o método respirométrico de captação contínua de oxigênio por 5 dias 5210-D (APHA; AWWA; WEF, 2017), realizado através do sensor Oxitop®. Cada amostra é transferida para uma garrafa âmbar, sob quantidade suficiente de microrganismos e nutrientes, temperatura controlada de 20 °C e em agitação constante, onde o oxigênio presente deve se dissolver no líquido. Os microrganismos respiram este oxigênio dissolvido no efluente, durante o processo de degradação da matéria orgânica, e exalam gás carbônico. Em sequência, o gás carbônico será absorvido pelo hidróxido de sódio, produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que será medida pelo sensor Oxitop® (APHA; AWWA; WEF, 2017). A redução da DQO e DBO será usada como indicador da eficácia dos materiais.

O percentual de redução nos valores de DQO após o tratamento foi calculado conforme a Equação (1), onde DQO_i representa a DQO inicial média e DQO_f representa a média dos valores finais (APHA; AWWA; WAF, 2017).

$$\% \text{ de redução de DQO} = \frac{(DQO_i - DQO_f)}{DQO_i} \times 100 \quad (1)$$

E o percentual de redução de DBO foi calculado através da Equação (2), onde DBO_i é a demanda bioquímica de oxigênio inicial e DBO_f corresponde a demanda bioquímica de oxigênio final medida após o período de 5 dias (APHA; AWWA; WEF, 2017).

$$\% \text{ de redução de DBO} = \frac{(DBO_i - DBO_f)}{DBO_i} \times 100 \quad (2)$$

3 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta a DQO das amostras e o percentual de redução após os tratamentos com fotocatalise.

Tabela 1 – Demanda química de oxigênio

Amostras	DQO após 2h ($mg.O_2/L$)	% de redução
Controle	23.650,00	–
PdR-1	22.941,67	3,0 %
PdR-2	22.608,33	4,4 %

Fonte: Autores, 2023.

A amostra de vinhaça *in natura* sem tratamento apresentou o valor de DQO de 23.650,00 mg.O₂/L, que foi utilizado como parâmetro para comparar e identificar se houve alteração decorrente da fotocatalise. De acordo com a Tabela 1 observa-se que as amostras submetidas ao tratamento apresentaram redução, PdR-2 com uma porcentagem um pouco maior que PdR-1, mas sem grandes variações quando comparadas com a amostra controle.

Posteriormente, foi determinada a DBO (Tabela 2) com análise dos resultados após 5 dias.

Tabela 2 – Demanda bioquímica de oxigênio

Amostras	DBO (mg/L)	% de redução
Controle	222,50	–
PdR-1	65,00	70,8 %
PdR-2	92,50	58,4 %

Fonte: Autores, 2023.

Conforme exposto, é possível perceber que a redução da amostra PdR-1 foi mais eficaz que a amostra PdR-2, mesmo com uma concentração menor de pó de rocha. Além disso, a DBO apresentou mais variação em comparação aos resultados da DQO, isso pode ser dar pelo fato que a vinhaça possui uma alta carga de matéria orgânica.

Em vista disso, os resultados demonstram que mais estudos com concentrações variadas e outros tipos de radiação são necessários para melhor elucidar o fenômeno estudado.

4 CONCLUSÃO

Neste presente trabalho, o tratamento com vinhaça da cana-de-açúcar foi realizado por fotocatalise heterogênea com duas concentrações diferentes de pó de rocha basáltica (PdR), as amostras foram submetidas a radiação UV e comparadas com a vinhaça *in natura*. Os resultados mostraram uma variação pequena na redução a DQO, porém a DBO apresentou uma porcentagem de redução considerável, demonstrando maior eficácia.

Em conclusão, o trabalho desenvolvido apresenta alternativas que se diferem de aplicações tradicionais do pó de rocha, ampliando o campo de utilização, visto que demonstra resultados promissores ao explorar o potencial fotocatalítico do material. Ademais, contribui ao meio ambiente, dado que o reaproveitamento desse rejeito do processo de britagem possibilita o tratamento de um efluente residual da indústria sucroalcooleira, evitando o descarte exacerbado e inadequado de ambos os resíduos. Entretanto, é de suma importância estudos mais aprofundados para testes com outras concentrações e granulometrias e análises de outras propriedades.

REFERÊNCIAS

- ABNT, Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR NM 248 - Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro/RJ, 2003.
- AHMED, Neama Ahmed Sobhy *et al.* Utilization of industrial granitic waste as adsorbent for phosphate ions from wastewater. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 11, n. 10, p. 184–194, 2020.
- ALOVISI, Alessandra Mayumi Tokura *et al.* Uso do pó de rocha basáltica como fertilizante alternativo na cultura da soja. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 6, p. e33710615599, 2021.
- APHA, American Public Health Association; AWWA, American Water Works Association; WAF, Water Environment Federation. 5220 - Chemical Oxygen Demand (COD). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington/DC: APHA, AWWA, WEF, p. 17–22, 2017.
- APHA, American Public Health Association; AWWA, American Water Works Association; WEF, Water Environment Federation. 5210 - Biochemical Oxygen Demand (BOD). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington/DC: APHA, AWWA, WEF, p. 5–16, 2017.
- ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.
- AUGUGLIARO, Vincenzo *et al.* Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis. *Heterogeneous Photocatalysis*. Elsevier, p. 1–24, 2019.
- BULLER, Luz Selene *et al.* A spatially explicit assessment of sugarcane vinasse as a sustainable by-product. *Science of The Total Environment*, v. 765, p. 142717, 2021.
- CARPANEZ, T.G. *et al.* Sugarcane vinasse as organo-mineral fertilizers feedstock: Opportunities and environmental risks. *Science of The Total Environment*, v. 832, p. 154998, 2022.
- CARRILHO, E.N.V.M.; LABUTO, G.; KAMOGAWA, M.Y. Destination of Vinasse, a Residue From Alcohol Industry. *Environmental Materials and Waste*. Elsevier, p. 21–43, 2016.
- COELHO, Maria Paula Mancini *et al.* Toxicity evaluation of leached of sugarcane vinasse: Histopathology and immunostaining of cellular stress protein. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 165, p. 367–375, 2018.
- FUESS, Lucas T.; RODRIGUES, Isabella J.; GARCIA, Marcelo L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 52, n. 11, p. 1063–1072, 2017.
- FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. *Journal of Environmental Management*, v. 145, p. 210–229, 2014.
- GAYA, Umar Ibrahim. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- HOARAU, Julien *et al.* Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 24, p. 11–25, 2018.
- KUSUMANINGTYAS, Ratna Dewi *et al.* Valorization of Sugarcane-Based Bioethanol Industry Waste (Vinasse) to Organic Fertilizer. In: ZAKARIA, Z. *et al.* (Org.). **Valorisation of Agro-industrial Residues – Volume II: Non-Biological Approaches**. Springer, Cham, p. 203–223, 2020.
- MENOSSE, Rômulo Tadeu. **Utilização do pó de pedra basáltica em substituição à areia natural do concreto**, 97 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Ilha Solteira/SP, 2004.

RIBAS, Laura Santos; ALMEIDA, Lariana Negrão Beraldo; LENZI, Giane Gonçalves. Nb₂O₅ e Subproduto Mineral na Descoloração Fotocatalítica Contendo Corante. ***Ciência e Engenharia de Materiais: conceitos, fundamentos e aplicação***. Guarujá - São Paulo: Editora Científica Digital, v. 1. p. 328–337, 2021.

TAMASHIRO, Jacqueline Roberta *et al.* Treatment of Sugarcane Vinasse Using Heterogeneous Photocatalysis with Zinc Oxide Nanoparticles. ***Sustainability (Switzerland)***, v. 14, n. 23, p. 1–15, 2022.

ZHANG, Lan He *et al.* Preparation of Wasted Rock Dust Catalyst and its Catalytic Ozonation Properties for the Treatment of Oxalic Acid Containing Wastewater. ***Materials Science Forum***, v. 956, p. 273–281, 2019.