CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

FRANCIELE APARECIDA PLOTÁSIO DUARTE

BENEFICIAMENTO DO VINHOTO ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE CONJUGADA COM NANOFILTRAÇÃO VISANDO A SUSTENTABILIDADE TÉCNICA E AMBIENTAL

BELO HORIZONTE
2022

FRANCIELE APARECIDA PLOTÁSIO DUARTE

BENEFICIAMENTO DO VINHOTO ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE CONJUGADA COM NANOFILTRAÇÃO VISANDO A SUSTENTABILIDADE TÉCNICA E AMBIENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Guadagnin Moravia

BELO HORIZONTE

2022

FRANCIELE APARECIDA PLOTÁSIO DUARTE

BENEFICIAMENTO DO VINHOTO ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE CONJUGADA COM NANOFILTRAÇÃO VISANDO A SUSTENTABILIDADE TÉCNICA E AMBIENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 02 de setembro de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wagner Guadanin Moravia (Orientador)

Luzia Sergina de França Neto

Prof.ª. Drª. Luzia Sergina de França Neta (Coorientadora)

Laura Hamdan

Profª. Drª. Laura Hadmam de Andrade

Profª. Drª Patrícia Sueli de Rezende

Duarte, Franciele Aparecida Plotásio.
D812b Beneficiamento do vinhoto através da eletrodiálise conjugada com nanofiltração visando a sustentabilidade técnica e ambiental / Franciele Aparecida Plotásio Duarte. – 2022.
115 f. : il.
Orientador: Wagner Guadagnin Moravia.
Coorientadora: Luzia Sergina de França Neta.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Eletrodiálise. 2. Nanofiltração. 3. Potássio. 4. Solução eletrolítica. 5. Vinhaça. I. Moravia, Wagner Guadagnin. II. França Neta, Luzia Sergina de. III. Título.

CDD: 541.372

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me conceder, nesta pandemia em que estamos vivendo, saúde ao longo de toda a minha trajetória. Por me mostrar a melhor maneira para superar os obstáculos enfrentados pelo caminho no tempo certo sem prejudicar ninguém.

Aos meus pais, Maria e José, por estarem ao meu lado em todos os momentos, dando condições para conquistar os meus sonhos dia após dia com muita luta. Pelas palavras lindas que me fazia acordar todos os dias com o sorriso no rosto para encarar de frente as dificuldades. Vocês são a inspiração para eu continuar os meus estudos que não vão terminar por aqui, quero um dia poder recompensá-los por tudo que vocês fizeram e faz por mim.

Ao meu orientador Wagner, pela oportunidade de participar deste projeto fantástico, por me conceder todos os recursos necessários para poder concluir cada etapa com sucesso. Pelo aprendizado pessoal e profissional e por todos os conhecimentos adquiridos.

À Ana Flávia, um anjo que apareceu na minha vida, com o coração grandioso que me ensinou com muita paciência tudo que eu tinha dificuldade de entender. Eu sou imensamente grata por cada segundo, minuto, horas, dias, semanas de dedicação que você tirou para me ajudar. Estarei sempre aplaudindo o seu sucesso, você vai longe com toda esta garra e humildade.

À coorientadora Luzia, por ter contribuído para o desenvolvimento das atividades.

Às professoras Drª. Míriam Cristina Santos Amaral e à Drª. Liséte Celina Lange pelos conhecimentos e parceria na pesquisa.

Às professoras Drª. Laura Hamdan de Andrade e a Drª. Patricia Sueli de Rezende por aceitarem atenciosamente o convite para participar da banca de avaliação deste trabalho.

Ao CEFET e a UFMG pelo apoio e contrapartida na pesquisa, e por conceder está oportunidade grandiosa de poder concluir o mestrado, um passo importantíssimo para a minha trajetória acadêmica.

À FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Processo nº.: 426317/2018-1) pelo fomento concedido.

À CAPES pela bolsa concedida.

Aos demais amigos e familiares que mesmo à distância estavam sempre mandando energias positivas e torcendo pela minha conquista.

RESUMO

As indústrias sucroalcooleiras no Brasil possuem grande importância econômica e ambiental, contribuindo na produção de energia renovável e limpa. Apesar da contribuição para o crescimento socioeconômico com geração de empregos e riquezas, este setor também se destaca pelo seu alto potencial poluidor. O vinhoto, rejeito líquido gerado em grandes volumes no processo de destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado para obtenção de etanol (15 L de vinhoto – 1 L de etanol), pode desencadear uma série de impactos ao meio ambiente quando gerenciado de forma incorreta, pois este efluente apresenta elevada carga orgânica, baixo pH, alta corrosividade e elevados teores de potássio. Uma das alternativas que tem sido mais utilizada pelas usinas, como forma de disposição final do efluente, é a fertirrigação, na qual o vinhoto é bombeado ou transportado por canais e aspergido sobre os canaviais. Porém a aplicação de vinhoto em solo agrícola foi limitada por meio de normas, devido este efluente causar salinização, solidificação, acidificação, perda de fertilidade e lixiviação de seus constituintes. Diante disto, dentre as diversas técnicas que buscam otimizar o descarte e o reaproveitamento do vinhoto, destaca-se o uso de processos de separação por membranas, exemplo de tecnologia limpa para o beneficiamento do vinhoto, tornando ainda mais sustentável a cadeia produtiva do etanol. Foi empregada a ultrafiltração como pré-tratamento da eletrodiálise. O vinhoto ultrafiltrado foi inserido no compartimento central da eletrodiálise, a qual teve a finalidade de remover o potássio desse efluente, de forma a concentrá-lo no compartimento concentrado catódico, e ainda, para possibilitar que o compartimento central ao final se encontre diluído em termos deste elemento, adequando-o para a fertirrigação. O concentrado catódico foi submetido à nanofiltração, permitindo, ao mesmo tempo, recondicionar a solução eletrolítica e gerar uma solução rica em potássio, podendo servir de insumo para a indústria de fertilizantes. Foi utilizada a técnica de planejamento de experimentos para determinar as condições operacionais da nanofiltração. Os resultados mostraram que a ultrafiltração foi satisfatória como pré-tratamento da eletrodiálise, pois removeu parte considerável de sólidos suspensos do vinhoto. Dentre as membranas de nanofiltração avaliadas, a membrana Duracid foi a que apresentou os resultados mais alinhados ao objetivo proposto, uma menor retenção de potássio (26 %) e uma maior retenção de magnésio (92 %) em um tempo de operação de 2 horas. As condições ótimas operacionais obtidas pela técnica de planejamento de experimentos foram 6 bar para pressão, 1,8 L min^{-1} para vazão e sem diluição da concentração de sal da alimentação. Na segunda etapa, o vinhoto ultrafiltrado mostrou a melhor opção para ser utilizado como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da eletrodiálise, pois não interferiu no desempenho dos processos, foi possível obter um permeado de nanofiltração rico em potássio (90,06 %) e um concentrado rico em magnésio (84 %). Além disso, apresentou também a melhor economia anual de insumo virgem de sulfato de magnésio (139.450,99 kg) e água destilada (5.018,75 m^3). O permeado de nanofiltração pode ser utilizado para produzir fertilizantes de liberação lenta (K-estruvita) de alto valor agregado e escasso, substituindo os fertilizantes minerais e com isto gerando lucros para as usinas sucroalcooleiras. O vinhoto diluído obtido no compartimento central da eletrodiálise não apresentou restrição de uso no solo (2, 59 meq L^{-1} de razão de absorção de potássio e 0,19 meq L^{-1} de razão de absorção de sódio), foi possível obter um aumento de aproximadamente 4 vezes na taxa de aplicação no solo por meio da fertirrigação sem comprometer as necessidades da cana-de-açúcar, a qualidade do solo e as águas subterrâneas.

Palavras-chave: Eletrodiálise. Nanofiltração. Potássio. Recondicionamento de solução eletrolítica. Vinhoto.

ABSTRACT

The sugar and alcohol industries in Brazil have great economic and environmental importance, contributing to the production of renewable and clean energy. Despite the contribution to socioeconomic growth with the generation of jobs and wealth, this sector also stands out for its high polluting potential. The vinasse, liquid tailings generated in large volumes in the distillation process of fermented sugarcane juice to obtain ethanol (15L of vinasse - 1L of ethanol), can trigger a number of impacts on the environment when managed incorrectly, as this effluent has high organic load, low pH, high corrosivity and high potassium contents. One of the alternatives that has been most used by the plants, as a way of final disposal of the effluent, is fertigation, which the vinasse is pumped or transported by channels and sprinkled over the sugarcane fields. However, the application of vinasse in agricultural soil was limited by means of standards, due to this effluent cause salinization, solidification, acidification, loss of fertility and leaching of its constituents. In view of this among the various techniques that seek to optimize the disposal and reuse of wine, the use of membrane separation processes, such as clean technology for the processing of wine, is highlighted, making the ethanol production chain even more sustainable. Ultrafiltration was used as a pre-treatment for electrodialysis. The ultrafiltered vinasse was inserted into the central compartment of the electrodialysis, which had the purpose of removing the potassium from this effluent, in order to concentrate it in the cathodic concentrated compartment, and also, to allow the central compartment to be diluted in terms of this element, adapting it for fertigation. The cathodic concentrate was submitted to nanofiltration, allowing, at the same time, to recondition the electrolyte solution and generate a solution rich in potassium, which can serve as an input for the fertilizer industry. The experiment design technique was used to determine the operating conditions of nanofiltration. The results showed that ultrafiltration was satisfactory as pre-treatment of electrodialysis, as it removed a considerable part of the wine suspended solids (>90 %). Among the nanofiltration membranes evaluated, the Duracid membrane presented the results most aligned with the proposed objective, a lower potassium retention (26 %) and a higher magnesium retention (92 %) in an operating time of 2 hours. The optimum operational conditions obtained by the experiment planning technique were 6 bar for pressure, 1,8 L min^{-1} for flow and without dilution of the salt concentration of the feed. In the second stage, the ultrafiltered wine showed the best option to be used as an electrolytic solution in the CC compartment of the electrodialysis, because it did not interfere in the performance of the processes, it was possible to obtain a potassium-rich nanofiltration permeate (90 %) and a rich concentrate magnesium (84 %). In addition, it also presented the best annual savings of virgin intake of magnesium sulfate (139,450.99 kg) and distilled water (5,018.75 m^3). Nanofiltration permeate can be used to produce high-value-added and scarce slow-release fertilizers (k-struvite), replacing mineral fertilizers and thereby generating profits for sugar cane mills. The diluted wine obtained in the E compartment of the electrodialysis showed no restriction of use in the soil (2.59 meq L^{-1} of potassium absorption ratio and 0.19 meq L^{-1} of sodium absorption ratio), it was possible to obtain an increase of approximately 4 times in the rate of application in the soil by fertigation without compromising the needs of the sugar cane, soil quality and groundwater.

Keywords: Electrodialysis. Nanofiltration. Potassium. Reconditioning of electrolytic solution. Vinasse.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS **15**
LISTA DE TABELAS **16**
LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS **18**
1 INTRODUÇÃO **13**
2 JUSTIFICATIVA **16**
3 OBJETIVOS **18**
3.1 OBJETIVO GERAL 18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**
4.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL 18
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO VINHOTO 20
4.3 USO DO VINHOTO NA FERTIRRIGAÇÃO 24
4.4 USO DO POTÁSSIO NO BRASIL 28
4.4.1 Contextualização do uso do potássio no Brasil *28*
4.4.2 Iniciativas de recuperação do potássio *30*
4.5 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS 34
4.5.1 Ultrafiltração *36*
4.5.2 Nanofiltração *38*
4.5.3 Eletrodiálise *41*
4.5.4 Incrustação em membranas *51*
5 MATERIAIS E MÉTODOS **57**
5.1 AMOSTRAS DE VINHOTO 57
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS 58
5.3 ROTA DE TRATAMENTO PROPOSTA 58
5.4 ULTRAFILTRAÇÃO 60
5.5 ELETRODIÁLISE 61
5.5.1 Aparato experimental *61*
5.5.2 Condições operacionais *64*
5.5.3 Cálculos *65*
5.6 NANOFILTRAÇÃO 67
5.6.1 Aparato experimental *67*
5.6.2 Determinação do tipo da membrana e do tempo de experimento *68*
5.6.3 Otimização dos fatores operacionais da nanofiltração *69*
5.6.4 Cálculos *72*
5.7 RECONDICIONAMENTO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA COM A COMBINAÇÃO DA ELETRODIÁLISE E NANOFILTRAÇÃO 73
6 RESULTADOS **73**
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS PARÂMETROS CONVENCIONAIS 73
6.2 OTIMIZAÇÃO DA ELETRODIÁLISE NO BENEFICIAMENTO DO VINHOTO 77
6.3 OTIMIZAÇÃO DA NANOFILTRAÇÃO NO BENEFICIAMENTO DO VINHOTO 79
6.3.1 Determinação do tipo da membrana e do tempo de experimento *79*
6.3.2 Avaliação dos Fatores Operacionais da Nanofiltração *82*
6.4 RECONDICIONAMENTO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA 91
6.5 POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO VINHOTO DILUÍDO NA FERTIRRIGAÇÃO E DO PERMEADO COMO INSUMO PARA FERTILIZANTES 97
7 CONCLUSÃO **99**
8 REFERÊNCIAS **101**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático da produção de etanol. 19
Figura 2 - Diagrama esquemático da Eletrodiálise. 42
Figura 3 - Representação esquemática da curva de tensão das membranas de troca iônica. 45
Figura 4 - Fluxograma dos tipos de limpeza de membranas e seus principais aspectos. 55
Figura 5 - Armazenamento do vinhoto em lagoa impermeabilizada com lona. 57
Figura 6 - Diagrama esquemático do aparato experimental envolvendo a ultrafiltração, eletrodiálise e nanofiltração. 59
Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de ultrafiltração. . 60
Figura 8 - (a) Unidade experimental de UF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral. 61
Figura 9 - Diagrama esquemático da unidade de eletrodiálise em escala de bancada. 62
Figura 10 - (a) Unidade experimental de ED; (b) Vista Lateral. 63
Figura 11 - (a e d) Membrana heterogênea aniônica; (b) Membrana catiônica monovalente seletiva; (c) Membrana heterogênea catiônica. 64
Figura 12 - Diagrama esquemático da unidade de nanofiltração em escala de bancada. 67
Figura 13 - (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral; (c) Unidade experimental de NF. 67
Figura 14 - Esquema das variáveis de entrada e saída adotadas no PF 2^3. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do vinhoto bruto. 22
Tabela 2 - Propriedades das membranas catiônicas e aniônicas utilizadas nos ensaios da ED. 64
Tabela 5 - Características das membranas de NF. 68
Tabela 3 - Níveis fatoriais dos fatores do PF 2^3. 70
Tabela 4 - Fatores Codificados/ Descodificados do PCCR 2^3. 70
Tabela 6 - Caracterização físico-química do vinhoto bruto e ultrafiltrado. 74
Tabela 7 - Eficiência de remoção da NF a uma taxa de recuperação de 10 %. 79
Tabela 8 - Incrustação das membranas de NF. 82
Tabela 9 - Condições dos fatores e valores de respostas obtidas do PF 2^3 adotados nos ensaios de NF..... 83
Tabela 10 – Condição dos fatores e valores da resposta escolhida do delineamento CCR 2^3 adotado nos testes de NF. 87
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático. 87
Tabela 12 - Caracterização físico-química das correntes obtidas nos processos de ED e NF..... 92
Tabela 13 - Incrustação da membrana NF Duracid. 96
Tabela 14 - Estimativa dos quantitativos volumétricos de água destilada e de insumo virgem de $MgSO_4$ demandados no compartimento concentrado catódico da ED. 96
Tabela 15 - Valores de PAR, SAR e VARmax para o vinhoto bruto e vinhoto diluído obtido no compartimento central da ED. 97
Tabela 16 - Grau de restrição de uso de águas residuárias no solo. 97

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Condutividade nos 5 compartimentos (Ccat - Catódico, CC - Concentrado Catódico, E - Central, CA - Concentrado Anódico, Can - Anódico) da ED sem aplicação de corrente. 77
Gráfico 2 – (a) Corrente limite membrana catiônica monosseletiva e (b) membrana aniônica não seletiva. 79
Gráfico 3 – (a e b) Concentração de K^+ e Mg^{2+} e (c) condutividade do permeado de NF em função da taxa de recuperação. 80
Gráfico 4 - Fluxo de permeado em função do tempo de operação da NF. 81
Gráfico 5 - Efeitos Principais para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação) na fase de determinação dos fatores significativos. 84
Gráfico 6 – Efeitos de interação para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação) na fase de determinação dos fatores significativos. 85
Gráfico 7 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação). 85
Gráfico 8 - Gráfico de Pareto em função dos efeitos padronizados para a resposta condutividade 86
Gráfico 9 – (a.1, b.1 e c.1) Curvas de Contorno e (a.2, b.2 e c.2) Superfície de Resposta para tratamento de vinhoto em termos de condutividade em função da pressão, vazão e fator de diluição 89
Gráfico 10 - Análise de resíduos para o PCCR 2^3. 90
Gráfico 11 - Permeabilidade Hidráulica inicial e final dos experimentos PCCR 2^3. 91
Gráfico 12 – Média da condutividade nos compartimentos da ED (a) recondicionamento utilizando sulfato de magnésio e (b) recondicionamento utilizando vinhoto ultrafiltrado 93
Gráfico 13 – (a) Porcentagem de concentração de magnésio no concentrado da NF e no (b) Porcentagem de concentração de potássio no permeado da NF 94

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

A	Área da membrana
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional de Águas
ANDA	Associação Nacional para a Difusão de Adubos
ANM	Agência Nacional de Mineração
ANOVA	Análise de Variância
APHA	Associação Americana de Saúde Pública
BRM	Biorreator de membrana
C_e	Concentração inicial do íon no efluente
CA	Concentrado anódico
Can	Compartimento aniônico
CC	Concentrado catódico
Ccat	Compartimento catiônico
Cc_f	Concentração final do íon no compartimento concentrado em cátions
Cc_i	Concentração inicial do íon no compartimento concentrado em cátions
C_i	Concentração de íon presente na solução diluída
C_0	Concentração inicial de íon na solução de alimentação
C_p	Concentração de soluto “i” no permeado
C_r	Concentração de soluto “i” no retido
CE_{ED}	Eficiência atual no ED
CE	Condutividade elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO_2	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP21	21ª Conferência da ONU sobre mudanças climáticas
COPAM	Conselho de Política Ambiental
COT	Carbono orgânico total
CSA	Compartimento de solução aquosa
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Compartimento central
E_{ion}	Consumo específico de energia
ED	Eletrodiálise
ED	Eletrodiálise com membrana bipolar
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
F	Constante de Faraday
Fe	Ferro
GEE	Gases de efeito estufa
h	horas
i	Corrente aplicada
J_i	Fluxo de íons
J_t	Fluxo de permeado
$J_{25°C}$	Fluxo permeado corrigido para 25 °C
K	Potássio
K_m	Permeabilidade hidráulica inicial da membrana

KCl	Cloreto de potássio
KNO_3	Nitrato de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
K_2O	Óxido de potássio
K_2SO_4	Sulfato de potássio
$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	Sulfato duplo de potássio e magnésio
M	Membrana catiônica monovalente seletiva
MA	Membrana aniônica não seletiva
MC	Membrana catiônica não seletiva
Mg	Magnésio
$MgCl_2$	Cloreto de magnésio Hidróxido de magnésio
$Mg\ (OH)_2$	Hidróxido de magnésio
$MgKPO_4.6H_2O$	K-estruvita
$MgSO_4$	Sulfato de magnésio
MF	Microfiltração
MSR	Modelagem da superfície de resposta
MTA	Membranas de troca aniônica
MTC	Membranas de troca catiônica
N	Nitrogênio
N_{ED}	Número de pares de membranas da ED
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
NF	Nanofiltração
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NH^{4+}	Amônio
NH_4Cl	Cloreto de amônio
$NH_4MgPO_4.6H_2O$	Estruvita
NH_4NO_3	Nitrato de amónio
Ni	Níquel
NT	Nitrogênio total
ONU	Organização das Nações Unidas
OI	Osmose inversa
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PSM	Processos de separação por membranas
PT	Fósforo Total
PVDF	Polifluoreto de Vinilideno
PTFE	Politetrafluoroetileno
Q	Vazão de alimentação
R	Recuperação
R_{cell}	Resistências da célula
R_{fa}	Resistência à incrustação
R_m	Resistência intrínseca da membrana
R_{ta}	Resistência total à filtração
RF	Recuperação de fluxo
RIMA	Relatório de Impacto Ambiental
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SDT	sólidos dissolvidos totais
SO_4^{2-}	Sulfato
T	Temperatura de permeação
t	Tempo
TA	Tanque de alimentação
UF	Ultrafiltração

V	Tensão
V_a	Volume inicial de alimentação
V_i	Volume da amostra diluída
V_{cell}	Potencial da célula
V_e	Circulação do volume de efluente
V_p	Volume acumulado de permeado
z	Valência de íons
Zn	Zinco
μ	Viscosidade dinâmica da água
$\mu_{25°C}$	viscosidade dinâmica da água a 25 °C
Δ_C	Variação da concentração de íons no efluente na ED
Δ_t	Intervalo de tempo
Δ_v	Volume de permeado
Δ_p	Pressão transmembrana aplicada
Δ_π	Pressão osmótica

1 INTRODUÇÃO

Os impactos negativos no meio ambiente em relação ao uso de combustíveis fósseis expandiu a produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis nos últimos anos. Na 26ª Conferência da ONU sobre mudanças climáticas (COP 26), realizada no ano de 2021 em Glasgow, na Escócia, foi estabelecido um acordo entre os países para limitar o aumento da temperatura global a 1,5 ºC, para isso seria necessário a diminuição da emissão de gases de efeito estufa (GEE). O Brasil se comprometeu particularmente a reduzir cerca de 30 % das emissões de GEE até 2030 (ONU, 2022). O etanol, biocombustível produzido a partir da cana-de-açúcar possui mundialmente a menor pegada de carbono. Em 2014, foi estabelecido no Art. 5º da Lei Nº 13.033 a adição de até 27,5 % de etanol na gasolina. Desde o lançamento dos veículos Flex em 2003, tecnologia que concedeu ao consumidor a escolha pelo uso de etanol ou gasolina no momento de abastecer (MORAES, BACCHI, 2014), até outubro de 2021, o uso do etanol evitou a emissão de 570 milhões de toneladas de CO_2 eq na atmosfera, isso é equivalente a plantação de quatro bilhões de árvores ao longo de 20 anos. Este biocombustível representa 90 % menos de emissões de GEE quando comparado à gasolina. No primeiro semestre de 2019, a substituição do etanol utilizado nos veículos Flex e do etanol adicionado na gasolina, correspondeu a 45,7 % da gasolina consumida no Brasil (DATAGRO, 2021). Segundo a Associação Nacional dos fabricantes de veículos automotores foram produzidos 1.527.295 veículos Flex Fuel no ano de 2020 (ANFAVEA, 2021).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar e etanol, e é o principal país do mundo a implantar, em larga escala, um combustível renovável alternativo ao petróleo. Segundo a União da Indústria de cana-de-açúcar existem 414 unidades produtoras de etanol. Na safra de 2020/2021, as usinas sucroalcooleiras do Centro-Sul processaram 657.433 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, aumento de aproximadamente 3 % sobre as 642.677 milhões de toneladas registradas na safra de 2019/2020. Em relação ao etanol foi registrada uma produção do setor sucroalcooleiro de 32.508 bilhões de litros (UNICA, 2021). Além do alto valor econômico tanto para a produção de etanol quanto de açúcar, a cana-de-açúcar após a sua moagem gera o bagaço, que é utilizado para a cogeração de energia (PAZUCH, NOGUEIRA, *et al.*, 2017). Em 2019, as fontes renováveis corresponderam a 45 % da matriz energética brasileira, sendo que 18 % são representados por biomassa, atrás apenas do petróleo e derivados (34,3 %) (EPE, 2020).

As indústrias sucroalcooleiras no Brasil possuem grande importância econômica e ambiental, contribuindo na produção de energia renovável e limpa. O processo produtivo do etanol se inicia na colheita da cana-de-açúcar. Após a colheita da safra, a cana é transportada por veículos pesados até as usinas sucroalcooleiras, os quais são pesados para obter o controle de matéria-prima que entra no processo. Posteriormente, a cana é destinada à moagem, a fim de obter a máxima extração do caldo, o qual receberá tratamento por meio de uma série de etapas que removerão suas impurezas, como a caleação, aquecimento, decantação e evaporação. Em seguida, o caldo concentrado é direcionado para a fase de fermentação e, por último, é encaminhado para as colunas de destilação, onde ocorre a elevação da temperatura do vinho evaporando o álcool até a saída do destilador, obtendo-se o etanol (ANA, 2009).

Apesar da contribuição para o crescimento socioeconômico com geração de empregos e riquezas, a indústria sucroalcooleira também se destaca pelo seu alto potencial poluidor. Além dos impactos decorrentes da monocultura da cana de açúcar, como perda de produtividade do solo, a indústria sucroalcooleira gera grande quantidade de rejeitos em seus processos que podem desencadear vários impactos ao meio ambiente quando gerenciados de forma incorreta. Os principais subprodutos da produção do etanol são o bagaço e o vinhoto.

O vinhoto é um resíduo líquido do processo de destilação do caldo ou melaço de cana de açúcar fermentado para obtenção de etanol e bebidas alcoólicas. Para cada litro de etanol, cerca de 10 a 15 litros de vinhoto são gerados (VAN HAANDEL, 2005). Segundo Vilar *et al.* (2018), este efluente possui alta demanda química de oxigênio (DQO) (70-150 g L^{-1}) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (35-50 g L^{-1}), altos níveis de sais dissolvidos, sólidos suspensos, orgânicos indesejáveis (melanoidina, fenóis e ácidos carboxílicos), elementos minerais e compostos orgânicos, como, glicerol, ácido lático, etanol, ácido acético, frutose, glicose, sacarose, galactose, acetatos, oxalatos e citratos são encontrados em altas proporções. No que se refere aos compostos inorgânicos, são encontrados em elevadas quantidades o potássio (K), cálcio (Ca), nitrogênio (N), fósforo (P), magnésio (Mg) e enxofre (S) (LIMA *et al.*, 2016).

A primeira forma de destinação final do vinhoto adotada pelas indústrias sucroalcooleiras foi o descarte em corpos d'água. Porém, o alto potencial poluidor deste efluente pode diminuir os teores de oxigênio na água, devido à alta Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), provocar o fenômeno de eutrofização (poluição do curso d'água devido ao excesso de nutrientes) causando a morte das espécies aquáticas e afetando a qualidade da água (cheiro e gosto

desagradáveis e turbidez elevada) tornando-a imprópria para consumo. Diante disso, em 1978, a Portaria Nº 323 proibiu definitivamente as usinas em funcionamento e as que ainda seriam instaladas, a disposição do vinhoto nos rios, lagos e cursos de água. Após essa portaria, uma das alternativas que tem sido mais utilizadas pelas usinas é a fertirrigação, na qual o vinhoto é bombeado por canais e aspergido sobre os canaviais. A presença desse efluente nos solos agrícolas por meio dessa aplicação contribui para o aumento da população e da atividade microbiana do solo. A matéria orgânica contida no vinhoto é metabolizada por fungos, transformando-a em húmus. O húmus, por sua vez, contribui para neutralizar a acidez do meio proporcionando condições favoráveis para a proliferação bacteriana, responsável pela mineralização e imobilização do nitrogênio, nitrificação, desnitrificação e fixação biológica (RESENDE *et al.*, 2006). Entretanto, aplicação de doses elevadas de vinhoto podem provocar acidificação e salinização dos solos, perda da fertilidade do solo, proliferação de insetos e contaminação das águas subterrâneas (PANT, ADHOLEYA, 2007).

Além da necessidade do tratamento do vinhoto para que não ocorram os impactos negativos citados anteriormente, outro fator relevante para tratar este efluente se refere à recuperação de subprodutos, devido à necessidade de reduzir a importação de N, P e K, a fim de garantir maior rentabilidade para o agronegócio. O potássio é o terceiro nutriente mais importante na agricultura, depois do N e P, possui papel relevante na produtividade das plantas (REETZ, 2016). Segundo os dados de macro indicadores divulgados pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA, 2021) referente ao ano 2020, as vendas de fertilizantes aumentaram 11,9 % em comparação ao ano de 2019, a produção nacional reduziu 10,5 % e as importações aumentaram 11,1 %. Conforme os dados divulgados no relatório publicado pela Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021), no ano de 2021, o Brasil foi o quarto maior consumidor do fertilizante potássio, o percentual importado correspondeu a 95 %. Com isto, muitos estudos buscam alternativas de tratamento do vinhoto que permitam o melhor beneficiamento deste efluente.

Nos últimos anos, os processos de separação por membranas (PSM) foram adotados como estratégia comercial de alta relevância, pois promovem a reutilização de recursos em um conceito de ciclo fechado conduzida pelo princípio da “economia circular”. Esses processos ajudam a reduzir a geração de resíduos, impulsionar a reciclagem e reduzir o uso de insumos virgens, trazendo ainda mais sustentabilidade e competitividade no tratamento de efluentes. Segundo Moravia *et al.* (2013), os PSM podem ser entendidos como técnicas que envolvem membranas sintéticas, as quais atuam como uma barreira que irá separar em duas fases e promover por meio de uma força motriz, o transporte

total ou parcial de um ou mais elementos químicos presentes. Dentre os processos de separação por membranas, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) utilizam gradiente de pressão como força motriz e a eletrodiálise (ED) o campo elétrico.

No processo de eletrodiálise é aplicada uma diferença de potencial elétrico para promover o transporte de íons através de membranas iônicas (catiônicas e aniônicas) posicionadas alternadamente entre dois eletrodos, ou seja, um cátodo e um ânodo. Os ânions migram em direção ao ânodo atravessando facilmente as membranas de troca aniônica (MTA), e sendo retidos pelas membranas de troca catiônica (MTC). Da mesma forma, os cátions passarão pelas MTC em direção ao cátodo e serão retidos pelas MTA. Este acontecimento resultará em duas soluções, uma mais concentrada e outra mais diluída que a original (BARROS *et al.*, 2019; LUIZ *et al.*, 2017).

Na nanofiltração, processo intermediário entre osmose inversa e ultrafiltração, aplicam-se pressões que podem variar de 1,5 a 40 bar (MORAVIA, 2010) e, membranas com tamanho de poro característico de 1 nm, que se referem a um corte de peso molecular de 300 a 500Da (ANDRADE *et al.*, 2017). Este processo possui maior eficiência de retenção do que uma membrana de UF e fluxos mais altos que as membranas de OI. Além de necessitar de pouco investimento e possuir baixos custos operacionais e de manutenção (AMARAL *et al.*, 2016). Segundo Lópes *et al.* (2020), a NF tem demonstrado bom desempenho devido à capacidade de permitir a permeabilidade de íons monovalentes e rejeitar os íons multivalentes.

Diante disto, a presente pesquisa teve como objetivo explorar a conjugação de processos de separação por membranas para o beneficiamento do vinhoto com foco na recuperação de recursos. Assim foi empregada a ultrafiltração como pré-tratamento da eletrodiálise, a qual teve a finalidade de promover a diluição do K presente nesse efluente, adequando-o para a fertirrigação, como também em obter uma solução concentrada catódica que foi submetida à nanofiltração, permitindo, ao mesmo tempo, recondicionar a solução eletrolítica (concentrado da NF) e gerar uma solução rica em K (permeado da NF), podendo servir de insumo para a indústria de fertilizantes.

2 JUSTIFICATIVA

O vinhoto é produzido pelas usinas sucroalcooleiras em grandes volumes (1 L etanol~ 15 L vinhoto) e apresenta um alto potencial poluidor (alta DQO e DBO e altos níveis de sais dissolvidos, principalmente o potássio) para a vida aquática e para os solos

agrícolas, pois pode causar os fenômenos de eutrofização, acidificação e salinização (VILAR *et al*., 2018). A aplicação contínua do vinhoto nos mesmos solos, mesmo que em pequenas dosagens, pode ocasionar a saturação de cátions, principalmente de potássio. A lixiviação de potássio não apresenta toxicidade, mas favorece a formação de complexos químicos com carga neutra que são facilmente lixiviados. O complexo formado entre o (K^+) e o (NO^{3-}) é preocupante do ponto de vista ambiental porque o nitrato é um grande poluente das águas (MUTTON *et al.*, 2007). Diante disso, para evitar a saturação do solo e garantir suas características naturais, a CETESB, em 2006, criou a norma P4.231, que limita a quantidade de vinhoto a ser aplicado no solo. Esta limitação é feita considerando alguns parâmetros, entre eles a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e a concentração de potássio no vinhoto. A concentração máxima de potássio no solo foi restringida em 5 % da CTC, excedendo este valor, o retorno de outra dose de vinhoto no solo ficará limitada em função da extração média pela cultura em 185 $kgk_2O\ ha^{-1}$. Nesse contexto, a presente pesquisa propõe, primeiramente, a combinação de dois processos de separação por membranas (eletrodiálise seguida por nanofiltração) para o beneficiamento do vinhoto visando obter um efluente mais diluído, possibilitando assim a aplicação de maiores volumes em menores áreas (raio econômico) por meio da fertirrigação (vinhoto é aspergido nas culturas por meio de tubulações ou veículo) (CORAZZA, 2006; CORTEZ *et al.*, 1992).

Outro aspecto importante considerado nesta pesquisa é a otimização dos parâmetros operacionais dos PSM (ED/NF), pois além de aumentar a taxa de recuperação e a eficiência dessas tecnologias, reduz os requisitos energéticos e aumenta a vida útil das membranas. O recondicionamento da solução eletrolítica da eletrodiálise também foi investigado, pelo fato de ser um fator limitante desse processo. A solução eletrolítica é utilizada para auxiliar o desempenho da ED em termos de recuperação e remoção dos compostos presentes no compartimento central (alimentação) e requisitos energéticos, pois mantém a movimentação de cátions e ânions através das membranas e a condutividade no sistema, promovendo assim a circulação de corrente elétrica na célula (BARROS *et al.*, 2019). Além disso, recondicionar a solução eletrolítica irá reduzir o uso de insumos virgens e consequentemente diminuirá os custos do processo. Por fim, será produzida uma solução rica em potássio no permeado da nanofiltração para posterior recuperação de fertilizantes de alto valor agregado. Dada a importância do tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar devido à sua composição complexa e alto volume gerado no processo de produção do etanol, este é o primeiro estudo que avalia o recondicionamento da solução eletrolítica utilizada no processo de eletrodiálise.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eletrodiálise conjugada com a nanofiltração no beneficiamento do vinhoto visando o recondicionamento da solução eletrolítica, a obtenção de insumo para fertilizantes e a geração de uma solução diluída mais adequada para a fertirrigação.

3.2 Objetivos específicos

- Construir, operar e avaliar um sistema de eletrodiálise conjugado com nanofiltração, em escala de bancada, para o beneficiamento do vinhoto;
- Avaliar as condições operacionais da ED;
- Estabelecer procedimentos e critérios em condições otimizadas para o recondicionamento da solução eletrolítica da eletrodiálise pela integração da nanofiltração;
- Otimizar os parâmetros da nanofiltração com foco na obtenção de um concentrado com alta concentração de magnésio e baixa de potássio, e um permeado com alta concentração de potássio e baixa de magnésio.
- Comparar o potencial do vinhoto para fertirrigação utilizando o vinhoto ultrafiltrado e sulfato de magnésio (0,047M) como soluções eletrolíticas.

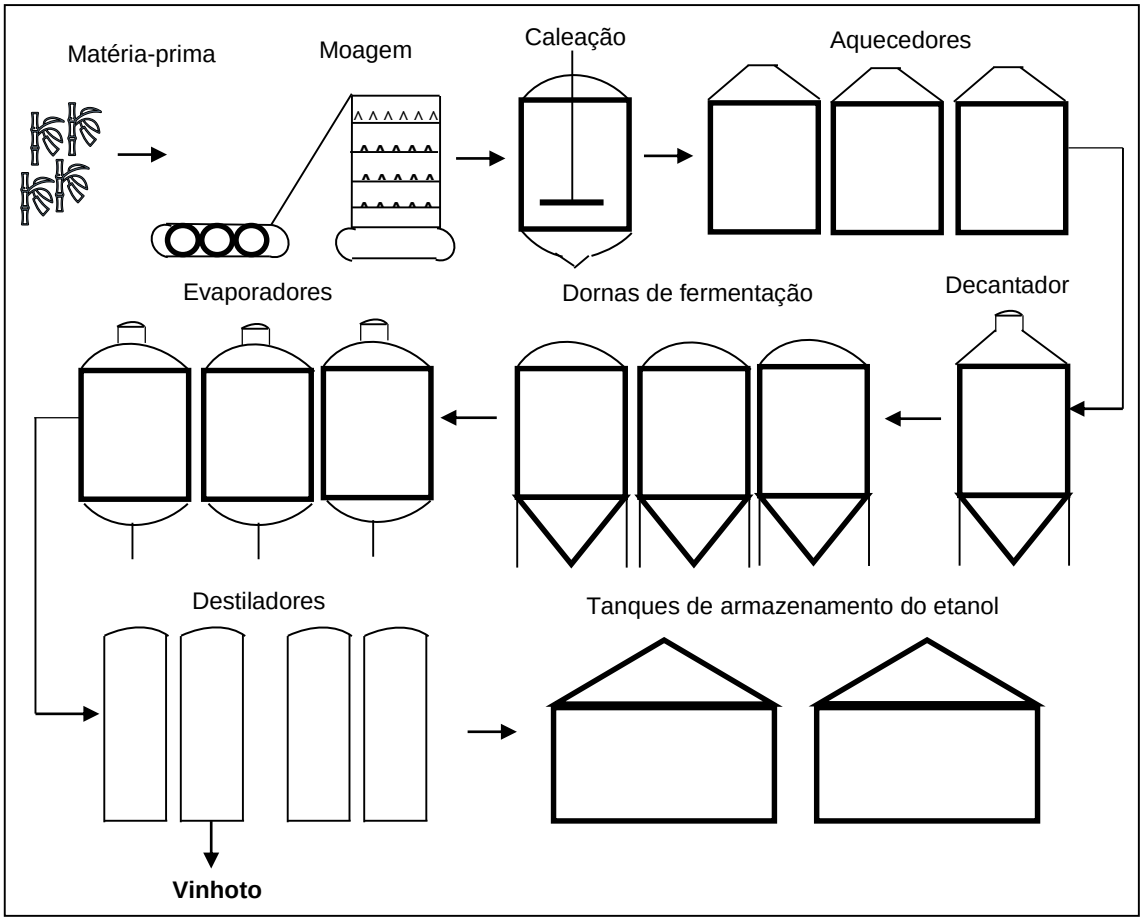
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Processo de produção do etanol

O processo produtivo do etanol, representado esquematicamente na Figura 1, se inicia na colheita da matéria-prima (cana-de-açúcar), que pode ser manual ou mecanizada. Apesar da colheita mecanizada necessitar de maquinários de alto custo e área de cultivo com até 12 % de declive, este sistema possui importantes benefícios ambientais, como a proteção do solo com a palha gerada no momento do corte diminuindo a possibilidade de ocorrer erosão do solo, além da eliminação da emissão de poluentes na atmosfera por não ser necessária a queima da cana-de-açúcar. Após a colheita, a cana-de-açúcar é transportada por caminhões até as usinas sucroalcooleiras. Nas usinas, os veículos

são pesados para o controle de matéria-prima que entra no processo produtivo e alguns deles são selecionados para coleta de amostras, que serão trituradas e encaminhadas ao laboratório para determinação do teor de sacarose. Depois da pesagem, as canas trituradas são inseridas nas esteiras das mesas alimentadoras e encaminhadas para a remoção de suas impurezas através da sopragem de ar. O corte mecanizado não demanda a lavagem da cana com água, pois não há contato entre a cana e o solo no momento do corte (ANA, 2009).

Figura 1 - Diagrama esquemático da produção de etanol.



Fonte: Autoria Própria.

A preparação da cana para o processo de moagem consiste em um picador, no qual serão gerados pedaços menores de cana, que passarão em seguida por um desfibrador produzindo fibras uniformes. Estas etapas promovem um aumento na densidade de massa e a quebra das células da cana facilitando a extração do caldo (VANZELLA *et al*., 2014). A moagem contém de quatro a seis ternos de esmagamento visando a máxima extração do caldo. No último estágio da moenda, o caldo extraído segue para tratamento e o bagaço, por meio de uma esteira, é conduzido para ser queimado em caldeiras de alta pressão e temperatura para a produção de vapor superaquecido a ser utilizado na geração de energia térmica e elétrica a ser utilizada pela usina (ANA, 2009).

O vapor de baixa pressão gerado nas caldeiras é utilizado para aquecimento do caldo de forma indireta.

O tratamento do caldo é composto por várias etapas, que tem como objetivo a remoção das impurezas contidas nele. Primeiramente, ocorre a caleação, na qual se adiciona solução de cal ($Ca(OH)_2$) para estabilização e neutralização do pH para valores entre 6,8 e 7,2. O aquecimento do caldo a 105 °C é realizado logo depois da calagem para simplificar e aumentar a eficiência da decantação. Posteriormente, o caldo é encaminhado para o decantador, onde as impurezas sedimentadas formarão um subproduto, a torta de filtro, que é utilizada para melhoramento do solo dos canaviais (ANA, 2009).

Após a clarificação do caldo, ele é transferido para os evaporadores, onde ocorre a redução da quantidade de água do caldo purificado, elevando a concentração de açúcares. Este caldo concentrado é direcionado para as dornas de fermentação. A fermentação pode ser realizada de forma contínua ou em batelada, com duração de aproximadamente 8 a 12 horas. Para a maior eficiência da atividade metabólica das leveduras (*Saccharomyces Cerevisiae*), que são os fungos responsáveis pela transformação da sacarose em álcool, é importante manter as condições ideais de temperatura (26 a 35 °C) e pH (entre 4 e 5). Devido à alta quantidade de calor liberada na fermentação, as dornas são resfriadas por trocadores de calor. Os subprodutos gerados na fermentação são o vinho fermentado, água, levedura e dióxido de carbono (CO_2) (VANZELLA *et al*., 2014).

Nas colunas de destilação, ocorre a elevação da temperatura do vinho evaporando o álcool até o topo do destilador, obtendo-se o etanol a uma concentração entre 7 a 10º GL. Nesta etapa também é gerado o vinhoto, que corresponde ao produto de fundo das colunas de destilação. O vinhoto é um efluente de alto interesse para a usina devido à sua composição conter nutrientes importantes para a produtividade das culturas agrícolas. Por fim, o etanol produzido é armazenado em tanques até o momento do transporte para as distribuidoras (VANZELLA *et al*., 2014).

4.2 Caracterização do vinhoto

As propriedades físico-químicas do vinhoto, dependem do tipo de mosto utilizado no processo produtivo do etanol como por exemplo melaço (mel obtido na etapa de centrifugação do processo produtivo de açúcar), caldo de cana puro e misto (caldo de cana/melaço). Comparando o vinhoto resultante do mosto de melaço e do mosto de

caldo de cana puro, este último apresenta-se mais diluído. Outros fatores também podem influenciar na composição final desse efluente como o tipo de matéria-prima, a qual se difere em relação ao tipo de solo e condições climáticas onde foram cultivadas as canas, como também a levedura utilizada na etapa de fermentação e o método de destilação empregado (LIMA *et al.*, 2016).

O vinhoto é o principal efluente do processo de produção de etanol, sendo proveniente da etapa de destilação. Esse efluente apresenta elevado potencial poluidor, além de ser gerado em grande volume, correspondendo a cerca de 10 a 15 litros de vinhoto a cada litro de etanol produzido (FVG, 2018). Este efluente, segundo Vilar *et al*. (2018), é composto principalmente por água, possuindo alta demanda química de oxigênio (70-150 g L^{-1}) e demanda bioquímica de oxigênio (35-50 g L^{-1}), altos níveis de sais dissolvidos, sólidos suspensos, compostos orgânicos indesejáveis (melanoidinas, fenóis e ácidos carboxílicos). Os compostos minerais e compostos orgânicos, como, glicerol, ácido lático, etanol, ácido acético, frutose, glicose, sacarose, galactose, acetatos, oxalatos e citratos são encontrados em altas concentrações. No que se refere aos compostos inorgânicos, são encontrados em elevadas quantidades o potássio, enxofre, cálcio, nitrogênio, fósforo e magnésio (LIMA *et al.*, 2016) (Tabela 1). O potássio é o elemento mineral mais abundante no vinhoto e de grande relevância para aplicação agrícola (PRADO *et al.*, 2013).

Tabela 1 - Caracterização do vinhoto bruto.

DQO (mg L^{-1})	DBO (mg L^{-1})	Cor	pH	Condutividade (µs cm^{-1})	Sólidos suspensos totais (g L^{-1})	Magnésio (mg L^{-1})	Nitrogênio (mg L^{-1})	Fósforo (mg L^{-1})	Sulfato (mg L^{-1})	Potássio (mg L^{-1})	Sódio (mg L^{-1})	Cálcio (mg L^{-1})	Cloreto (mg L^{-1})	Autores
39.755		18,407	4,0	3,733	2,9	-	81	158	763	1.665	-	315	394	(AMARAL *et al.*, 2016)*
-		-	4,6	20,7	-	1.000	600	420	2.000	9.200	-	980	-	(ALVES *et al.*, 2015)*
-		-	4,9	20,2	-	480	700	100	1.000	8.300	-	1.270	-	
30.468± 3,246		-	4,5± 0,2	11,5±1,2	5,4±01	183±17	-	44±9	1.356± 225	2.693± 936	23±6	653±12	-	(BARROS *et al.*, 2019)
15.553± 2,177		-	5,0± 0,5	12,1±2,3	2,373±110	127±22,5	12,4±0,3	45,3± 3,9	1,119± 100	1.073,1± 187,7	93,8± 2,1	340,1± 444,8	-	(BRASIL, 2020)
-		-	4,0	-	-	160	390	30	-	1.640	-	380	-	(BOTELHO, *et al.*, 2012)*
27.461,9	18.925,1	-	4,38	18,310	1,593	351,8	10,4	59,2	2.079,8	3.548	1.505,0	557,3	-	(CANDIDO, LOMBARDI, 2017)*
22.600,0	58.000,0	-	4,5	6,4	-	-	270	27,3	-	2.041	-	-	-	(CARMO *et al.*, 2013)*
22.300,0	62.000,0	-	4,0	8,5	-	-	401	87	-	2.092	-	-	-	
48.860,0	21.275,0	-	4,56	9,65	0,019	29	-	175	-	1.392	110	728	-	(DE BARROS *et al.*, 2010)*
-	-	-	4,5	-	-	270	543,3	85,0	380,0	3.923,3	-	680,0	-	(DE JESUS *et al.*, 2019)*
12.100,0	-	-	4,0	-	20,273	-	1.341	141	5.336	7.262	-	-	-	(ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2012)*
29.510± 1,126	5.758± 523	4,657± 3,458	3,9	4,389±890	-	156±208	98±9	250±27	588±52	2.660± 108	118 ± 37	388±89	663±82	(LEBRON *et al.*, 2020)
32.917± 2,270	-	-	5,5± 0,1	12,1±0,1	5,3±0,05	182±18	-	44±10	1.253± 22	2.729±38	72,4± 13,8	683±2	438±32	(MAGALHÃES *et al.*, 2020)
23.179,0	-	-	3,5± 0,1	-	-	-	-	45	-	10.900,0	-	-	-	(MARQUES *et al.*, 2013)*
-	-	983,2	4,1	5,1	2,8	-	-	64,3	1.208,0	2.170,6	-	-	-	(MOTA *et al.*, 2013)*
-	-	852,2	3,9	4,8	2,99	-	-	47,0	319,5	1.587,4	-	-	-	
55.680,0	19.591,2	-	3,6	-	-	110,0	252,0	34,4	-	1.700,0	-	140,0	-	(NICOCHELLI *et al.*, 2012)*
62.085,5	10.974,5	-	4,5	11,5	-	-	-	-	-	2.934	51	-	-	(RIBEIRO *et al.*, 2014)*
21.500	12.000	-	4,4	13,75	-	280	440	140	-	3.000	300	560	1.219	(ROLIM, 2014)*
42.000	11.300	-	3,9	8,630	5,9	290	70	200	1.300	2.300	-	460	-	(ROMANHOLO *et al.*, 2011)*
16.706	5.571	17,325	3,8	3,672	-	391	97	107	383	3.175	113	288	541	(SANTOS *et al.*, 2017)*
30.406	-	-	4,87	-	-	367	700	180	1.800	3.800	-	698	-	(SANTOS *et al.*, 2014)*
13.339	-	9,733	4,2	5,4	-	89,3	-	-	-	704,3	26,6	264,4	-	(QUEIROGA *et al.*, 2018)*

Continuação

30.043,31 ±986,14	-	5.940,5 ±54,22	4,04 ± 0,02	5,76±83,34	2.992,0± 7,94	109,80± 24,50	352,50± 0,82	-	1.115,0 ± 0,0	2.059,70± 254,60	4,15± 0,10	387,60± 1,80	-	(SILVA *et al.*, 2020)
32.917± 22,70	-	-	5,5± 0,1	12,1±0,1	5,3±0,05	182±18	-	44±10	1.253± 22	2.729±38	17±4	683±2	-	(SILVA *et al.*, 2020)
15.043	-	-	3,9	3,09	-	141	0,55	33,33	232	2.080	107	243	-	(SILVA *et al.*, 2020)*
-	-	-	4,2	-	-	1.000	810	170	-	4.000	-	1.850	-	(SILVA *et al.*, 2019)*
-	-	-	4,26	16,40	-	650	600	20	-	4.160	880	740	-	(SOOBADAR, NG KEE KWONG, 2012)*
-	-	-	4,75	38,80	-	1.690	1.840	200	-	14.580	5.850	1.850	-	
28.450,0	16.949,76	-	4,15	-	3.966,84	225,64	356,63	60,41	1.537,6 6	2.034,89	51,55	515,25	1.218,9 1	(SOUZA et al., 2015)*
-	-	-	-	-	-	200	350	60	-	1.910	-	970	-	(UYEDA *et al.*, 2013)*

(*) Autores não informaram o desvio padrão.

De acordo com Lima *et al.* (2016), outros componentes em menores concentrações podem estar presentes na composição do vinhoto como os metais tóxicos. A existência destes elementos pode ser explicada devido a sua necessidade para o desenvolvimento das culturas de cana-de-açúcar, como também pelo desgaste dos equipamentos metálicos utilizados no processo produtivo do etanol.

O vinhoto apresenta coloração escura, que segundo Lima e*t al.* (2016) pode ser decorrente da degradação térmica de açúcares redutores e aminocompostos. Além disso, apresenta pH ácido (pH entre 3,5 e 5,0) devido aos ácidos orgânicos presentes no efluente e pela origem da cana-de-açúcar, alta corrosividade e toxicidade, baixa biodegradabilidade e temperatura elevada (entre 90 e 100 °C) (VILAR *et al*., 2018).

No entanto, além dos efeitos positivos no solo devido à elevada concentração de nutrientes, água e matéria orgânica, a aplicação do vinhoto em excesso no solo por meio da fertirrigação pode promover efeitos negativos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (PRADO *et al.*, 2013).

4.3 Uso do vinhoto na fertirrigação

A primeira forma de destinação final do vinhoto adotada pelas usinas sucroalcooleiras foi o descarte em corpos d'água. Porém, o alto potencial poluidor deste efluente pode diminuir os teores de oxigênio na água, causar poluição térmica, provocar o fenômeno de eutrofização (poluição do curso d'água devido ao excesso de nutrientes) causando a morte das espécies aquáticas e afetando a qualidade da água (cheiro e gosto desagradáveis e turbidez elevada) tornando-a imprópria para consumo (PUGLIESE *et al*., 2017).

Devido à contaminação nos lagos, rios e córregos e a alta produção de etanol, houve a necessidade de criar legislações para a preservação desses ambientes. Com isto, a Portaria Nº 323 de 1978 proibiu o descarte direto ou indireto do vinhoto em qualquer corpo hídrico praticado pelas usinas produtoras de etanol em funcionamento e as que ainda seriam instaladas, como também o desenvolvimento de projetos para a destinação final correta deste efluente (BRASIL, 1978). A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 002 publicada em 1984 também determinou o dever das destilarias em apresentar um projeto com exigências referente ao controle da contaminação do vinhoto e das águas proveniente da limpeza da cana-de-açúcar (CONAMA, 1984). Em 1986, foi estabelecido pelo anexo XII, Art. 2º da Resolução CONAMA Nº 1, a obrigatoriedade das destilarias realizarem o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) e submetê-los à aprovação ao órgão competente (CONAMA, 1986). E em 1988 foi estabelecido no Art.

5º da Lei Nº 6.134 do estado de São Paulo, que a forma de lançamento dos resíduos líquidos resultantes das atividades agropecuárias, comerciais, industriais ou de qualquer outra natureza só seria permitida caso não houvesse a contaminação das águas subterrâneas (BRASIL, 1988).

Diante destas legislações, as indústrias sucroalcooleiras passaram a adotar a fertirrigação como a principal forma de disposição final do vinhoto. Esta técnica de aplicação tornou-se atrativa devido à alta eficiência no rápido descarte de grandes quantidades de vinhoto, menor custo de manutenção, baixo investimento para curtas distâncias, não demanda a utilização de tecnologia complexa e proporciona vários benefícios à agricultura como, a melhoria na estrutura física do solo devido à presença de matéria orgânica nesse efluente e consequentemente uma maior mobilização de nutrientes que são essenciais para obter uma alta produtividade de cana-de-açúcar (SOUZA *et al*., 2015).

Diversos estudos publicados comprovam a melhoria nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo quando se aplica o vinhoto por meio da fertirrigação. Barros *et al.* (2010) verificaram por 10 anos, no estado de Sergipe, as propriedades químicas de um argissolo vermelho-amarelo eutrófico, onde houve aplicação do vinhoto na lavoura de cana-de-açúcar, e obtiveram um perfil de solo com grandes quantidades de macronutrientes contribuindo para uma melhor fertilidade. Paulino *et al.* (2011) desenvolveram um trabalho no Paraná e observaram que com o tempo de lançamento do vinhoto no solo houve aumento da quantidade de raízes de cana-de-açúcar e, na lavoura com período de 20 anos de aplicação, obteve-se a maior resistência mecânica. Ensaios em quatro áreas agroclimáticas diferentes nas Ilhas Maurícias, aplicando altas taxas de vinhoto, foram realizados por Soobadar e Kwong (2012), que verificaram que não houve salinização do solo e não ocorreram efeitos negativos em relação ao pH. Foram observados aumentos de potássio e carbono orgânico no solo, o que promoveu uma maior produtividade de cana (média de 84,9 t ha^{-1}) comparada aos fertilizantes minerais (média de 77,3 t ha^{-1}). Já Jiang *et al.* (2012) relataram que após dois anos contínuos de aplicação de vinhoto na cultura de cana-de-açúcar houve um aumento na porosidade do solo e redução da densidade aparente.

Em um estudo comparativo de Barbosa *et al.* (2012), a fertirrigação com vinhoto suprindo o potássio promoveu uma maior produção de colmos e Brix do que no plantio não irrigado. Sivaloganathan *et al.* (2013) utilizou o vinhoto de destilaria tratada à base de melaço em um experimento que foi conduzido em delineamento de blocos aleatórios com seis tratamentos (controle, diluições de 1:10; 1:20; 1:30; 1:40 e 1:50). Após o 45º dia de plantio, o efluente diluído foi aplicado no solo agrícola quatro vezes com intervalo de 40 dias. Os resultados mostraram que a aplicação do vinhoto na cultura de cana-de-açúcar melhorou a fertilidade do

solo devido ao aumento da concentração de carbono orgânico e de nutrientes, substituindo a fertilização mineral em 100 % de potássio e 25 % de nitrogênio e fósforo. Fuess *et al.* (2017) apresentaram em sua pesquisa o vinhoto como uma alternativa atraente para substituir a fertilização mineral, permitindo reduções na quantidade de fertilizante sintético de potássio em aproximadamente 50 %. Em um estudo realizado no estado de São Paulo por Silva *et al.* (2019), indicaram a dosagem de 8.750 L ha^{-1} de vinhoto para substituir a adubação mineral de potássio em uma cultura de milho plantada em um latossolo vermelho. Basso *et al.* (2013), conduziram um experimento durante um ano na região noroeste do Rio Grande do Sul para analisar a viabilidade técnica do vinhoto como fonte de potássio em uma sucessão de aveia preta, milho silagem, milho safrinha e observaram que a dose de 100 m^3 ha^{-1} de vinhoto supriu a necessidade de adubação mineral para as culturas de milho silagem e safrinha. Esta mesma dose de vinhoto resultou em menores concentrações de matéria seca na cultura de aveia-preta. Foi observado em um sistema de colheita sem queima associado à aplicação de vinhoto no estado de São Paulo por Cardin *et al.* (2016), o aumento do teor de potássio até a profundidade de 40 cm do solo.

Nicochelli *et al.* (2012), realizaram em uma usina localizada na região de Jaciara do estado do Mato Grosso um experimento para verificar a sorção de potássio em três amostras de solo distintas, as quais foram expostas ao lançamento de vinhoto. A avaliação da alteração da razão solução:solo e do tempo de contato na mobilização do K foi feita por meio de testes em bateladas. Os autores concluíram que a maior sorção para todas as amostras ocorreu na razão solo:solução 1:50 em 24 h. O íon potássio teve maior compatibilidade com o solo que apresentou a maior capacidade de troca catiônica e maior percentual de argila. A distribuição de potássio provindo do vinhoto foi analisada por Ribeiro *et al.* (2014) no estado de São Paulo para dois tipos de solo, Latossolo Vermelho Amarelo e Nitossolo Vermelho, os ensaios realizados em laboratório mostraram que a percolação do K^+ interagiu melhor com o solo argiloso em comparação ao solo arenoso. A maior concentração deste íon foi verificada nas camadas iniciais do solo argiloso, ao invés do solo arenoso que apresentou distribuição uniforme ao longo das camadas. Silva *et al.* (2014) observaram que em solos arenosos, após um período de três anos aplicando o vinhoto, houve um acréscimo de 10,5 t ha^{-1} na produtividade de colmos de cana-de-açúcar, restringindo a dose deste efluente em até 300 m^3 ha^{-1}. Amostras de solos arenosos foram utilizadas por Ferreira *et al.* (2018), em laboratório, para realização de ensaios de percolação a carga constante, e verificaram que aplicações de taxas de 55 e 80 m^3 ha^{-1} proporcionaram aumento da capacidade de retenção do solo.

Com o intuito de investigar condutividade hidráulica e modificações químicas em diferentes solos, após aplicações de diferentes doses de vinhoto, Uyeda *et al.* (2013) observaram

melhoria química referente ao aumento da capacidade de troca catiônica e de íons potássio e cálcio com aplicação de até 300 m^3 ha^{-1} de vinhoto, e quanto à condutividade hidráulica não houve alteração significativa para os solos analisados. Outro experimento foi realizado por Arienzo *et al.* (2012), o qual estudaram os efeitos do potássio e do sódio na condutividade hidráulica do solo de uma área que recebeu águas residuais de vinícola. Após as análises, eles observaram que a condutividade hidráulica foi menor referente às soluções de K^+.

Apesar dos estudos relatando os benefícios provenientes da fertirrigação, Fuess *et al.* (2018) destacaram que aplicações de taxas contínuas e em longo prazo de vinhoto nos solos levam a resultados negativos como, por exemplo, acidificação e salinização do solo, condições de anaerobiose, toxicidade de organismos aquáticos e perdas na estrutura física do solo.

Botelho *et al.* (2012), investigaram a toxicidade do vinhoto em organismos aquáticos (*Ceriodaphnia Dúbia, Daphnia Magna e Danio Rerio*) e constataram toxicidade aguda nessas espécies aquáticas. Outro estudo foi realizado no Estado de Pernambuco por Rolim *et al.* (2014) para análise dos efeitos de uma lagoa de armazenamento de vinhoto sobre a qualidade das águas subterrâneas de uma lavoura cultivada com cana-de-açúcar. Estes autores concluíram que a água proveniente de alguns poços monitorados é imprópria para consumo humano devido a alteração nos valores de DBO, DQO, sólidos dissolvidos totais (SDT) e condutividade elétrica (CE) e a ocorrência de salinização (Cl^-, k^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO^{3-}, Na^+ e HCO^{3-}). Fuess e Garcia (2014) mencionaram que altas taxas de matéria orgânica disponibilizada pela fertirrigação com vinhoto elevam a atividade dos microrganismos no solo que, por consequência, reduzem os teores de oxigênio causando o aparecimento de condições de anaerobiose. Prado *et al.* (2014) realizaram um estudo em um plantio de cana em solo caracterizado como Latossolo Vermelho Distroférrico no Estado do Mato Grosso do Sul e observaram que houve redução do índice de dispersão de agregados com aplicações de doses de 450, 600 e 750 m^3 ha^{-1} de vinhoto. Ensaios ecotoxicológicos foram realizados por Alves *et al.* (2015) para verificar o efeito da aplicação do vinhoto nos invertebrados presentes nos solos tropicais das culturas de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos com a aplicação de vinhoto *in natura* constataram a sensibilidade dos invertebrados devido à presença de altos teores de sais, principalmente o potássio.

Fuess *et al.* (2017) caracterizaram amostras de vinhoto de cana-de-açúcar em quatro biorrefinarias instaladas no Centro-Sul do Brasil para verificar os efeitos da aplicação deste efluente no solo. Os autores concluíram que pode ocorrer salinização do solo e sobrecarga orgânica (anaerobiose) devido à presença de elevados teores de sólidos dissolvidos totais (> 4.000 mg L^{-1}), compostos orgânicos biodegradáveis (> 14 g L^{-1}) e condutividade elétrica (> 6,7 dS m^{-1}). Estes autores também encontraram micronutrientes [cobre (Cu), cromo (Cr) e zinco

(Zn)] e altas concentrações de elementos fitotóxicos [alumínio (Al)] contribuindo para a contaminação do solo e dos aquíferos nas regiões estudadas. Nos ensaios em escala de laboratório realizados por Ferreira *et al.* (2018) foi observado que a aplicação de altas taxas de vinhoto (400 e 800 m^3 ha^{-1}) nos solos arenosos analisados reduziu a condutividade hidráulica e capacidade de retenção do solo, aumentou a ocorrência de lixiviação e com isto diminuiu a qualidade das águas subterrâneas.

Para evitar a saturação do solo e garantir suas características naturais, a CETESB criou a norma P4.231 em 2006, que limita a quantidade de vinhoto a ser aplicada no solo. Para fins desta limitação foram considerados alguns parâmetros, entre eles a CTC e a concentração de potássio no vinhoto. A norma especifica que a ''concentração máxima não poderá exceder 5 % da CTC e, atingindo este limite, a aplicação de vinhoto ficará limitada em função da extração média pela cultura em 185 Kg K_2O ha^{-1}''(CETESB, 2006). Esta limitação permaneceu na 3ª edição desta norma técnica publicada no Diário Oficial Estado de São Paulo em fevereiro de 2015. Com intuito também de preservar a qualidade do solo agrícola, das águas subterrâneas e superficiais, foi divulgada, em 2011, à Deliberação Normativa do Conselho de Política Ambiental (COPAM) Nº 164, que estabeleceu normas complementares para as indústrias sucroalcooleiras realizarem de forma correta o armazenamento e aplicação de vinhoto no solo. A restrição da concentração máxima de potássio foi ressaltada no *§* 1º do Art. 8º dessa DN em até 6 % da CTC e, caso as usinas ultrapassem este limite, a próxima aplicação estará restrita em 185 Kg K_2O ha^{-1} (COPAM, 2011).

O alto custo do transporte do vinhoto por veículos ou tubulações até os canaviais torna a técnica de fertirrigação economicamente viável para as indústrias sucroalcooleiras até certa distância. Com isto, foi definido um raio econômico, o qual compara a distância de aplicação e o custo de fertilização mineral, resultando assim na distância limite. No ano de 2008 a distância econômica referente ao transporte do vinhoto com a combinação de rodotrem e aspersão era de apenas 12 Km (ANA, 2009), porém essa distância pode variar a cada ano devido os custos dos fertilizantes minerais. Ultrapassando este raio, a fertilização mineral se torna mais atrativa e o transporte de vinhoto passa a ser inviável. Outro fator importante é que esta área delimitada como viável estará mais suscetível aos impactos negativos promovidos pela fertirrigação (FUESS *et al.*, 2018).

4.4 Uso do potássio no Brasil

4.4.1 Contextualização do uso do potássio no Brasil

Segundo os dados de macro indicadores divulgados pela Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA, 2021) referente ao ano 2020, as vendas de fertilizantes aumentou 11,9 % em comparação ao ano de 2019, a produção nacional reduziu 10,5 % e as importações aumentaram 11,1 %. Conforme os dados divulgados no relatório publicado pela Agência Nacional de Mineração (ANM, 2021), no ano de 2021, o Brasil foi o quarto maior consumidor do fertilizante potássio, o percentual importado correspondeu a 95 %.

O potássio está presente em praticamente todas as células vivas, desempenhando funções ecológicas específicas na natureza (REETZ, 2016). O potássio é um macronutriente essencial para a produtividade das plantas, ocorrendo na forma de íons livres, além de ser o cátion inorgânico mais abundante nos tecidos dos vegetais (ROMHELD; KIRKBY, 2010). Este mineral está associado à maioria dos processos do metabolismo vegetal como a absorção e o fluxo de nutrientes e água, auxilia em uma ampla variedade de processos químicos e enzimáticos e ajuda no equilíbrio das cargas iônicas (REETZ, 2016). Além de suas funções bioquímicas, o potássio melhora a tolerância da planta a diversas situações de estresse como seca, baixa temperatura ou salinidade (ARIENZO, CHRISTEN, *et al.*, 2009). Segundo Lanzerstorfer (2019), o potássio contribui para a regulação da abertura e do fechamento dos estômatos, os quais são responsáveis pela troca de oxigênio, vapor de água e dióxido de carbono dos vegetais. Quando quantidades adequadas de K não são disponibilizadas para as plantas, o crescimento e o rendimento são reduzidos. Os efeitos nos vegetais não são perceptíveis de imediato, devido à alta taxa de redistribuição do potássio entre os tecidos maduros e em desenvolvimento. Inicialmente, a deficiência deste mineral nas lavouras provoca uma redução na taxa de crescimento e, posteriormente, a clorose e a necrose começam a surgir nas folhas mais maduras (RÖMHELD, KIRKBY, 2010).

Existem diferentes formas de potássio no solo, pode ser encontrado em minerais primários (micas e feldspatos), como também entre as camadas de minerais argilosos, o qual é liberado lentamente pelos minerais primários devido ao desgaste ao longo do tempo. E na forma solúvel e iônica presentes nos locais de troca na superfície da matéria orgânica e nas partículas de argila (LANZERSTORFER, 2019). A melhor absorção pelas plantas é na forma K^+ (íons de potássio), no entanto esta disponibilidade de potássio na forma iônica é encontrada em quantidades relativamente pequenas na solução do solo, correspondendo a cerca de 1 a 2 % (BENNETT, 2015).

A indústria de fertilizante impulsiona a economia no Brasil. No ano de 2019, a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM, 2019) publicou em seu relatório de desempenho um faturamento líquido de fertilizantes de R$ 41,7 bilhões, com um aumento de 10,3 % em relação ao faturamento de 2018. Os fertilizantes foram responsáveis por 8,9 % do faturamento

total das indústrias. Em 2019, a Agência Nacional de Mineração (ANM, 2020) divulgou em seu relatório a quantia de U$ 265,50 por tonelada de K. No que se refere à produção mundial de potássio, o Brasil ocupou em 2016 a 10ª posição, produzindo 316 mil toneladas de óxido de potássio (K_2O), e em termos de reserva lavrável ficou na 11ª colocação representando 1,4 milhões de toneladas de K_2O.

Dentre os fertilizantes à base de potássio, tais como cloreto de potássio (KCl), sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato duplo de potássio e magnésio ($K_2SO_4.2MgSO_4$) e nitrato de potássio (KNO_3), o KCl é utilizado em maior proporção. Em 2017, a demanda, produção nacional, importação e exportação de cloreto de potássio foram de 9.678,729 t, 484.877 t, 9.203,088 t e 9.236 t, respectivamente (ANDA, 2019).

A demanda de produtos agrícolas e, consequentemente, o consumo de fertilizantes no Brasil tende a aumentar cada vez mais, devido ao crescimento da população mundial, o qual segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a estimativa para o ano de 2050 é de 9,7 bilhões de pessoas, sendo que a população atual corresponde a 7,7 bilhões (ONU, 2019), como também pela alta produção de biocombustíveis em razão da preocupação com os impactos ambientais provocados pelos combustíveis fósseis.

4.4.2 Iniciativas de recuperação do potássio

Uma questão de grande relevância na agricultura é a rápida lixiviação do potássio, principalmente em solos arenosos, promovendo a redução do teor deste elemento no solo, prejudicando o desenvolvimento das culturas (RÖMHELD, KIRKBY, 2010). A tecnologia de recuperação de K-estruvita pode ser uma solução para este problema, como também para países que são limitados em reservas de potássio. A K-estruvita ($MgKPO_4.6H_2O$) possui função e estrutura similar à estruvita ($NH_4MgPO_4.6H_2O$), ambos compostos atuam como fertilizante de liberação lenta. O fertilizante K-estruvita é um hexa-hidrato de fosfato de magnésio e potássio, diferindo da estruvita pela substituição do amônio (NH^{4+}) pelo K^+ (BENNETT, 2015).

Ainda segundo Bennett (2015), o vinhoto é uma fonte rica em potássio para produção de K-estruvita, porém poucos trabalhos avaliaram a utilização de vinhoto para esta finalidade. Barros *et al.* (2020) adotaram a integração da eletrodiálise com precipitação para tratamento de vinhoto, visando produzir estruvita e K-estruvita, fertilizantes de alto interesse para as destilarias devido ao lucro gerado pela substituição dos fertilizantes minerais. As condições ideais utilizadas para obter a precipitação da estruvita e k-estruvita foram, solução eletrolítica de nitrato de amônio (NH_4NO_3) em pH 8,5, com razão estequiométrica Mg^{2+}:NH^{4+}:PO_4^{3-} de

1,5:1,0:1,25 e solução de sulfato de magnésio ($MgSO_4$), em pH 10 e a razão molar Mg:K:P de 2:1:2 respectivamente. O modelo de equilíbrio químico-Visual MINTEQ (software MINTEQ 3.1) foi utilizado para estimar a precipitação de estruvita e K-estruvita da corrente concentrada catódica. Os resultados mostraram que as soluções eletrolíticas de $MgSO_4$ e NH_4NO_3 produziram 4,4 e 3,9 kg de K-estruvita e 0 e 7,3 kg de estruvita por m^3 de vinhoto tratado respectivamente, proporcionando assim as melhores condições para a dessalinização do vinhoto e posterior recuperação dos nutrientes.

Outro estudo realizado por Arslanoğlu e Tümen (2021), investigaram a precipitação de K-estruvita da mistura de uma quantidade significativa de vinhaça concentrada e uma pequena quantidade de bagaço de uva contendo potássio. Essa mistura foi submetida à pirólise e em seguida foi extraída com água, para posterior precipitação. Os resultados mostraram que a mistura pirolisada, permitiu a remoção do potássio de um ambiente complexo (vinhaça concentrada) para um ambiente limpo, essencial para a precipitação de K-estruvita (alta alcalinidade), o mais livre de cálcio possível. A K-estruvita com 10,67 % de K_2O foi cerca de 2 % solúvel em água, esses valores indicam que o produto é um fertilizante eficiente de liberação lenta.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura avaliaram a precipitação de potássio em urina. Jagtap e Boyer (2020) investigaram os processos de precipitação química de estruvita, remoção de amônia e absorção em ácido e destilação, em série, para recuperação de fósforo como estruvita, nitrogênio como sulfato de amônio, potássio e água não potável a partir de urina. Os resultados obtidos mostraram que o tipo de base (hidróxido de sódio - NaOH e hidróxido de potássio - KOH) utilizada durante o processo de extração de amônia interferiu diretamente na composição do produto à base de K. O potássio produzido a partir da urina foi apenas semelhante ao potássio disponível no mercado (ou seja, 50 % de K) quando KOH foi utilizado durante o processo de remoção de amônia com pH ≥ 10,5 para a urina diluída e pH ≥ 11,5 para a urina não diluída. Já quando NaOH foi utilizado durante o processo de remoção de amônia, o produto continha menos de 10 % de K e mais de 30 % de sódio (Na^+). A alta concentração de Na^+ é indesejável pois inibe a absorção pelo solo e pela planta dos nutrientes desejados, como nitrogênio e potássio, que são essenciais para o crescimento da planta. Logo, o tratamento local de urina não diluída e diluída para a recuperação de NPK gerou lucro apenas quando o processo de remoção de amônia foi operado com pH ≥ 10,5 utilizando KOH.

Huang *et al.* (2019) avaliaram a recuperação de potássio e fosfato a partir da urina por cristalização na forma de K-estruvita utilizando diferentes fontes de magnésio (cloreto de magnésio ($MgCl_2$), eletrodo de Mg e Hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$)). Nos experimentos,

foram monitorados o tempo de reação e a concentração de Na, pois estes parâmetros interferem significativamente na cristalização. Os resultados obtidos mostraram que o tempo de reação exerceu um efeito desprezível na cristalização da K-estruvita, pois a eficiência de remoção de K alcançou rapidamente, em cinco minutos, o valor máximo de 69,7 %, e após esse tempo os valores permaneceram estáveis. Por outro lado, o tempo de reação influenciou significativamente sobre o teor de Na no composto formado. Nos cinco minutos iniciais, o teor de Na correspondeu a 41,5 mg g^{-1}, e após o período de reação de 6 horas, o teor de Na nos precipitados diminuiu para 25 mg g^{-1}. Em relação a adição de $MgCl_2$, quando a adição deste reagente aumentou de um para nove, a eficiência de remoção de K aumentou de 72 % para 78 %, porém elevou o teor de Na nos precipitados recuperados simultaneamente. O resultado da eficiência de recuperação de K por meio da cristalização utilizando reator com eletrodo de Mg apresentou valor próximo da eficiência utilizando $MgCl_2$. Já a recuperação de potássio utilizando hidróxido de magnésio, alcançou aproximadamente 50 %, sendo este valor menor do que quando se utilizou o $MgCl_2$ e o eletrodo de Mg. Logo, o $MgCl_2$ foi a fonte de magnésio mais eficaz na recuperação de potássio da urina na forma de K-estruvita.

Le *et al*. (2020) investigaram a recuperação simultânea de potássio e fósforo na urina por meio do processo de cristalização homogênea em leito fluidizado. Foram avaliados o pH, a razão molar Mg:K, a concentração de amônio e a velocidade de fluxo ascendente. Em relação ao pH, um dos fatores mais importantes na absorção e precipitação e, consequentemente, na eficiência de recuperação dos compostos, o aumento de 7,0 para 10,5 apresentou melhoria nas remoções de K e P de 36,5 % para 69,3 % e 81,6 % para 98,2 %, respectivamente. No entanto, a remoção de potássio diminuiu quando o pH foi ajustado acima de 10,5, que pode ser devido à precipitação do hidróxido de magnésio hexahidratado em pH alto, competindo com a precipitação de K. No que se refere a razão molar Mg:K, os autores observaram que o aumento desse parâmetro melhorou consideravelmente a remoção de K. Ao utilizar as razões molares de Mg:K 1,0; 1,25; 1,5 foram obtidas remoções de potássio de 58,3, 68,3 e 69,3 %, respectivamente. O aumento adicional na razão molar de Mg:K acima de 2,0 afetou levemente a remoção de K, diminuindo devido à precipitação do fosfato de trimagnésio em dois estados de hidratação ($Mg_3(PO_4)_2.22H_2O$ e $Mg_3(PO_4)_2.8H_2O$), que compete com a estruvita conforme a dosagem de magnésio aumenta. A presença de íons de amônio também influenciou na remoção de K. As eficiências de remoção diminuíram de 61 % para 15 % à medida que a concentração de amônio aumentou de 0 para 800 mg N L^{-1}. A velocidade de fluxo ascendente também interferiu na recuperação, e os resultados mostraram que a cristalização e recuperação de K aumentou de 39,2 % para 53,6 % e 57,7 % para 69,4 % conforme a velocidade de fluxo ascendente aumentou de 10 para 30 m h^{-1}. Quando a velocidade atingiu 50 m h^{-1}, a cristalização e recuperação de K diminuíram de 53,6 % para 29,6 %, e 67,8 % para

45,5 %, respectivamente. O declínio da capacidade de recuperação e cristalização homogênea em leito fluidizado em altas velocidades de fluxo (por exemplo, 50 m h^{-1}) pode ter sido ocasionado pela quebra dos precipitados sob a turbulência intensa dentro do reator. Diante destes resultados, os autores concluíram que nas condições operacionais de pH 10 ± 0,2, razão molar Mg:K de 1,25, concentrações iniciais 850 mg P L^{-1} e 1830 mg K L^{-1} e velocidade de fluxo ascendente otimizada em 25 - 30 m h^{-1}, foi possível atingir uma recuperação de potássio de 70,5 % e uma cristalização de 62,3 % com alta pureza de estruvita de 95 ± 3 %, indicando um uso favorável na agricultura e jardinagem. A estimativa de custo-benefício para a recuperação de P e K da urina mostrou que o lucro obtido com o processo proposto poderia ser $ 0,26 / m^3 urina.

Uma série de experimentos em batelada foi realizada pelos autores Hu *et al*. (2020) para recuperação simultânea de amônio, potássio e magnésio, a fim de minimizar o impacto ambiental das águas produzidas por indústrias não convencionais de petróleo e gás e produzir um fertilizante rico em N, P e K. Foi avaliada a influência da razão molar Mg:N:P e do pH na precipitação de estruvita e K-estruvita, pois estes parâmetros afetam o processo significativamente. As condições ideais encontradas foram razão molar Mg:N:P de 1,5:1:1,5 e pH de 9,5 para a recuperação de estruvita, resultando em eficiências de recuperação de NH_4, K^+ e Mg^{2+} de 85,9 %, 24,8 % e 96,8 %, respectivamente. O pH interferiu consideravelmente na pureza da estruvita. À medida que o pH aumentou de 8 para 10, a proporção de precipitação de estruvita diminuiu rapidamente de 81,3 % para 70,8 %, enquanto a proporção de K-estruvita aumentou acentuadamente de 10,1 % para 23,2 %. Isto pode ser explicado pelo fato de o aumento do pH melhorar a competitividade do potássio em relação ao fosfato durante a precipitação de estruvita, promovendo a formação de K-estruvita. Não foi observado na estruvita precipitada acúmulo de metais e contaminantes orgânicos, indicando qualidade suficiente para aplicações como fertilizantes.

O processo de destilação por membranas em contato direto, utilizando membranas poliméricas e compostas hidrofóbicas foi empregado pelos autores Khumalo *et al.* (2019) para recuperação de água e nutrientes de amostras de urina humana. As membranas hidrofóbicas foram fabricadas por meio da mistura de poli(fluoreto de Vinilideno) (PVDF) e politetrafluoroetileno (PTFE) e incorporação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com metil. Foram investigados três modelos de membranas: modelo M-1 contém (15 wt % PVDF / 0,3 wt % fMSNs / 85 v % NMP), modelo M-2 (15 wt % PVDF / 3 wt % PTFE / 0,3 wt % fMSNs / 82 v % NMP) e o modelo M-3 (15 wt % PVDF / 6 wt % PTFE / 0,3 wt % fMSNs / 79 v % NMP). A membrana M-3 apresentou maior rejeição de íons do que as membranas M-1 e M-2. Isso pode ser atribuído à superfície da membrana menos porosa da membrana M-3, a qual

apresentou maior concentração de PTFE. O aumento na carga de PTFE melhora a estrutura da membrana, resultando em poros menores distribuídos uniformemente e uma estrutura esponjosa. Logo, com a membrana M-3 foi possível alcançar uma recuperação máxima de água de 80 % e remoção de potássio acima de 89 %, utilizando pH de 10,5 e um gradiente de temperatura de 30 °C. A temperatura do lado da solução de alimentação foi mantida a 50 °C e do lado do permeado a 20 °C.

O adubo à base de estruvita possui algumas complicações técnicas que impedem sua produção em larga escala, entre elas o tamanho do cristal. São formados cristais muito finos de estruvita nos processos de cristalização e, quando secos, apresentam a forma de pó, tornando sua aplicação nas lavouras inviável, pois são muito leves para serem espalhados nos solos por meio dos equipamentos agrícolas. Zhang *et al.* (2017), por meio de um reator de leito fluidizado em escala piloto, trataram urina sintética para cristalização de K-estruvita. Para o crescimento de pellets e recuperação de K e P no reator, trabalhou sob as seguintes condições: pH de 10,5, velocidade superficial de 350 cm min^{-1}, razão molar Mg:P de 1:1 e supersaturação do sistema de cristalização de 3,0. Adotando esses parâmetros operacionais otimizados, grânulos de alta pureza (86 ± 2 %) e tamanho de até 4 mm foram obtidos. A eficiência de remoção de potássio alcançou 35 % e de fósforo 90 %.

4.5 Processos de separação por membranas

Nos últimos anos, os processos de separação por membranas (PSM) foram adotados como estratégia comercial de alta relevância para tratamento de águas e efluentes, devido à significativa evolução desta tecnologia (QUEIROGA *et al.*, 2018). Segundo Lejarazu-larrañaga *et al.* (2020), o mercado dos PSM está cada vez mais bem estabelecido e padronizado.

PSM são alternativas atraentes por estarem associados à eficiente separação física, não requer adição de reagentes químicos e alta escalabilidade (MONDAL, 2016). Como também a simplicidade e menor tempo de residência, facilidade de expansão relacionada aos diferentes designs modulares, alta eficiência e confiabilidade, redução no consumo de água e diminuição na descarga de efluentes por meio da recuperação de águas residuais (AGUIAR *et al.*, 2016). Além da reutilização de elementos valiosos para o aumento do lucro das empresas e a alta eficácia na eliminação de contaminantes, atendendo aos limites cada vez mais exigentes de descarte (COUTO *et al.*, 2017).

De acordo com Moravia *et al.* (2013), os PSM são compostos por um conjunto de membranas sintéticas, as quais atuam como uma barreira entre duas fases e que restringe o transporte

total ou parcial de um ou mais elementos químicos presentes na solução por meio da aplicação de uma força motriz. Dentre as tecnologias de separação por membranas, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) utilizam gradiente de pressão como força motriz e a eletrodiálise (ED) utiliza uma diferença de potencial elétrico.

No caso dos PSM cuja força motriz é o gradiente de pressão, as moléculas de tamanho superior ao do poro da membrana ficarão retidas enquanto as moléculas menores que os poros da membrana irão passar por ela. Estas duas fases que são obtidas, uma recebe o nome de permeado, ou seja, se refere ao fluido que atravessou a membrana e a outra de concentrado, composta por substâncias que foram retidas pela membrana. Já no caso dos PSM que empregam o gradiente de potencial elétrico como força motriz, como a eletrodiálise, o transporte dos íons presentes, ânions e cátions, ocorre por exclusão de Donnan, em que os íons com a mesma carga (co-íons) que os grupos de carga fixa em uma membrana de troca iônica são excluídos da membrana e os íons com carga oposta (contra-íons) aos grupos carregados fixos permeiam a membrana livremente (BAKER, 2004a).

A incorporação ou presença de cargas elétricas nas superfícies das membranas pode favorecer também a predominância do efeito Donnan, que ocorre quando dois compartimentos contendo eletrólitos estão separados por uma membrana semipermeável e a mobilidade dos eletrólitos que permeiam através da membrana é alterada pelo eletrólito rejeitado, visando o equilíbrio da neutralidade elétrica entre os compartimentos. No caso de membranas com carga fixa, os solutos com carga superficial da membrana, enquanto os solutos com mesma carga (co-íons) são repelidos, reduzindo sua concentração da membrana e elevando sua rejeição.

É necessário avaliar o desempenho das membranas quando se pretende tornar viável economicamente a aplicação dos PSM em escala industrial, logo é de suma importância compreender o fluxo de permeado, o qual representa a relação entre a vazão de efluente e a área da membrana (COUTO *et al.*, 2017). O fluxo de permeado é rapidamente reduzido durante o início da filtração, seguida de um declínio longo e gradual do fluxo em direção a um valor limite (BRIÃO, TAVARES, 2012). De acordo com Amaral *et al.* (2016), é essencial também caracterizar o efluente quanto às suas características químicas, físicas e biológicas e obter as condições operacionais ótimas da respectiva tecnologia que será utilizada, para então fornecer o melhor fluxo e qualidade do permeado.

Mehta *et al.* (2015) relataram algumas desvantagens em utilizar os PSM como elevados custos de energia, acúmulo de sais indesejados e poluentes impedindo a reutilização direta

do concentrado, como também a necessidade de pré-tratamento do efluente para evitar a ocorrência de incrustação das membranas, sendo este o maior problema relacionado a estes sistemas, pois segundo Brião e Tavares (2012), causa alterações na seletividade da membrana diminuindo o fluxo de permeado e consequentemente a produtividade geral do sistema (BRIÃO, TAVARES, 2012). Jiang *et al.* (2012) também citaram o alto custo destas tecnologias de membranas e o controle complexo e estrito das condições operacionais.

4.5.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas em que uma solução de alimentação ao ser inserida será pressionada, contra uma membrana com diâmetros de poros variando de 10 a 1000 A°, por meio de um gradiente de pressão (0,5 - 5 bar) que permitirá a passagem do solvente enquanto retém o soluto (suspensos e coloidais) (BAKER, 2004b). No que se refere à aplicação desta técnica, Al Jawad *et al.* (2018) e Brião e Tavares (2012) indicam para o tratamento de soluções com elevada presença de macromoléculas.

Ouma *et al.* (2016) verificaram a aplicação do processo de ultrafiltração em termos de fluxo, permeabilidade, resistência e incrustação para dois tipos de amostras, urina diluída e não diluída. Os resultados mostraram que a urina diluída apresentou fluxo maior 43 L m^{-2} h^{-1} comparado aos 26 L m^{-2} h^{-1} da urina não diluída. Houve formação de torta, mecanismo dominante da incrustação, prejudicando a resistência hidráulica em 90 %. Os autores observaram a remoção de 99 % de sólidos suspensos no permeado, com isto, indicaram a ultrafiltração para ser utilizada como pré-tratamento para aumentar a eficiência, caso necessite, de outros processos a montante. Couto *et al.* (2018) também relataram a importância da ultrafiltração como pré-tratamento para remover coloides e macromoléculas causadores de incrustação nas membranas.

Fersi e Dhahbi (2008) estudaram a combinação de dois processos de separação por membranas com a finalidade de diminuir o efeito de incrustação provocada pelo entupimento de partículas presente no efluente têxtil. A ultrafiltração foi utilizada como pré-tratamento e em seguida adotaram a nanofiltração. Os resultados experimentais demonstraram que o uso da ultrafiltração como pré-tratamento aumentou o fluxo de permeado em seis vezes, comparado com a aplicação direta da nanofiltração. Além disso, promoveu um maior tempo de utilização da membrana e consequentemente melhorou a eficiência do tratamento de águas residuais têxteis. A combinação de UF/NF gerou um permeado têxtil de alta qualidade, removendo 95 % de cor, 80 % de condutividade e sais dissolvidos e 95 % de íons bivalentes.

Lafi *et al.* (2018) investigaram a aplicação do processo integrado de UF e ED no tratamento de efluentes têxteis para a remoção de DQO, sais e cor, a fim de produzir água que atenda aos padrões de reuso. A UF foi utilizada para separar as macromoléculas e coloides e remover cor, e a ED para separação de espécies iônicas. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção de matéria orgânica e condutividade foram de 94,2 e 97,1 % respectivamente corresponde ao valor de condutividade de 0,450 mS Cm^{-1} em 25 minutos. A redução significativa da DQO mostrou que a utilização da ultrafiltração como pré-tratamento foi essencial para não ocorrer a incrustação das membranas da ED. O permeado obtido no tratamento de UF conjugado com ED ficou abaixo dos limites permitidos, portanto esse tratamento de efluentes têxteis atendeu aos critérios de reutilização. Su *et al.* (2014), avaliaram a eficiência de uma combinação dos processos UF e ED para recuperação de cobre de águas residuais de polimento de *wafer*. O processo combinado de UF (para separação de partículas) e ED (para recuperação de cobre) não necessita a adição de produtos químicos. A combinação desses sistemas de membrana tratou com sucesso as águas residuais de polimento de *wafer* e atendeu aos regulamentos locais de descarte (3 mg L^{-1}), pois foi possível obter uma remoção de partículas de 99,7 % e recuperação de Cu^{2+} de 96,07 % para a amostra A e 98,24 % para a amostra B. O permeado de alta qualidade obtido foi reutilizado como água de alimentação nos processos de fabricação de *wafer*. Os autores também concluíram com os custos estimados que o tratamento de UF/ED proposto possui um benefício econômico mais favorável do que o processo de tratamento de coagulação química convencional.

A ultrafiltração também foi avaliada por Barros *et al.* (2019) como pré-tratamento do vinhoto para recuperação de potássio por meio da eletrodiálise. Os resultados da menor deposição de DQO (1,4 ± 0,1 kg de DQO – vinhoto bruto; 0,25 ± 0,08 kg de DQO – vinhoto ultrafiltrado) na superfície da membrana quando a eletrodiálise foi alimentada com vinhoto ultrafiltrado mostraram que a ultrafiltração é importante para evitar incrustação da membrana, pois foi altamente eficiente para a remoção de sólidos em suspensão. Porém, a condutividade foi parcialmente reduzida (5,6 mS cm^{-1} - vinhoto bruto; 3,6 mS cm^{-1} - vinhoto ultrafiltrado), devido à retenção de compostos orgânicos carregados negativamente com alta massa molecular. A quantidade de íons do efluente ultrafiltrado reduzida, principalmente íons Ca, Mg e Fe, ocasionou o aumento da resistência da solução de 1,11 Ω para 1,74 Ω. A camada incrustante também contribuiu parcialmente para o aumento da perda de seletividade da membrana, uma vez que a remoção de potássio no vinhoto ultrafiltrada foi maior do que no vinhoto bruto. Embora a ultrafiltração tenha reduzido a concentração de íons do efluente e, portanto, aumentado a resistência da solução, seu uso como pré-tratamento é importante para evitar incrustações na membrana e melhorar a separação dos íons.

4.5.2 Nanofiltração

Entre os diferentes processos de separação por membranas, a nanofiltração, tem demonstrado um bom desempenho devido à capacidade de permitir a passagem de íons monovalentes e rejeitar os íons multivalentes (LÓPEZ *et al.*, 2020). A NF possui membranas com tamanho de poro característico de 1nM, que se referem a um corte de massa molecular de 300 a 500 Da (ANDRADE *et al.*, 2017). É uma tecnologia intermediária entre OI e UF, opera com pressões entre 1,5 a 40 bar (MORAVIA, 2010). Possui maior eficiência de retenção do que uma membrana de UF e fluxos mais altos que as membranas de osmose inversa (AMARAL *et al.*, 2016).

As membranas densas ou porosas de nanofiltração possuem diferentes mecanismos de permeação como, exclusão por tamanho, sorção / difusão e interação eletrostática (SILVA *et al.,* 2019). As espécies neutras (não carregadas eletricamente) são separadas pela exclusão por tamanho, já as espécies carregadas (íons) a separação ocorre por meio da interação eletrostática entre a matriz da superfície da membrana e as partículas carregadas da solução de alimentação. A superfície carregada negativamente em pH neutro obtida na maioria das membranas de nanofiltração, desempenha um papel importante no mecanismo de transporte e nas propriedades de separação das membranas (AMARAL *et al.,* 2016).

Para garantir uma boa operação no processo de nanofiltração, é necessário compreender a vazão de permeado, em que as características da membrana como maior porosidade na superfície da membrana, tamanho de poros maiores e uma menor tortuosidade, como também uma baixa espessura da membrana, são vantajosas. A viscosidade também sofre influência quando a temperatura varia, uma viscosidade mais baixa é obtida em temperaturas mais altas, o que resulta em fluxos maiores. Como também a rejeição na NF, esta é estabelecida principalmente pelo tamanho molecular, hidrofobicidade e carga. E a recuperação, a qual está relacionada com à aplicação em escala industrial, possui razão entre o fluxo de permeado e a vazão de alimentação, variando de 40 a 90 % (BRUGGEN, GEENS, 2008). Pino *et al.* (2018) relataram outros fatores de relevância para obter uma melhor eficiência operacional, como a rugosidade, concentração de soluto na alimentação, tipos de módulos (fibra oca, espiral, tubular, placa e quadro) condições hidrodinâmicas em diferentes pressões transmembrana e pH da solução de alimentação.

As propriedades da membrana de nanofiltração têm permitido sua aplicação em várias atividades industriais. Andrade *et al.* (2017) aplicaram a nanofiltração para tratamento de efluentes de mineração de ouro, utilizando diferentes membranas para avaliar sua respectiva estabilidade. Concluíram que a membrana Dow FilmTec NF90 (poliamida) obteve a melhor

eficiência, sendo possível remover 98 % de sulfato, 84 % de cloreto, 97 % de sólidos totais e 68 % de arsênio.

Já os autores Sawadogo *et al.* (2018) observaram o comportamento da biomassa durante o tratamento de águas residuais de cervejaria por um biorreator de membrana (BRM) aeróbico, e estudaram também, a aplicação de NF e ED como potencial pós-tratamento para diminuir as concentrações minerais. Os resultados indicaram uma redução de DQO de aproximadamente 95 % com BRM aeróbico e até 99 % utilizando posteriormente a nanofiltração. E em relação aos teores de sais, o pós-tratamento por NF e ED foi altamente eficiente na remoção, com eficiência superior a 99,97 % para sódio.

A nanofiltração foi utilizada também pelos autores Mukherjee *et al.* (2016) como pós-tratamento para purificar efluente de uma usina de aço com alta presença de sólidos totais e vários íons, como cloreto (1000 - 1200 mg L^{-1}), fluoreto (140 mg L^{-1}), nitrato (37 mg L^{-1}) e fosfato (1730 mg L^{-1}). O carvão ativado granular foi usado como pré-tratamento. Os resultados indicaram que em condições ideais, ou seja, 1380 kPa referente a pressão transmembrana, 80 L h^{-1} de taxa de fluxo cruzado e pH de 7,95, foi possível diminuir a concentração de cloreto em valores abaixo de 800 mg L^{-1}, como também a remoção de 32 % de íons de fluoreto, 27 % de nitrato e 70 % de fosfato.

Outro estudo avaliou a combinação dos processos de arraste com ar (*Air Stripping*) como pré-tratamento, seguido por biorreator com membranas e nanofiltração com pós-tratamento tratando lixiviados de aterros sanitários. A integração das três tecnologias obteve alta eficiência dos parâmetros analisados, com remoção de 88 % de DQO, 95 % amônia e 100 % de cor e toxicidade. O permeado obtido pode ser reutilizado no aterro sanitário para controle da poeira (AMARAL *et al.*, 2016).

A nanofiltração foi empregada também pelos autores Al-Zoubi e Al-Thyabat (2012) para tratamento de águas residuais de uma mina de fosfato. Os autores usaram duas membranas comerciais DK (composta por uma camada fina de filme) e DL (composta por uma camada de pele de poliamida em um suporte de polissulfona/poliéster). Os resultados mostraram que a membrana DK atingiu a maior remoção de cloreto, correspondendo 69 % comparada a membrana DL com uma remoção de 61 %. Ambas as membranas de nanofiltração obtiveram esta remoção utilizando uma pressão de 4,0 MPa. A maior eficiência de remoção foi em relação ao sulfato, que mesmo utilizando baixas pressões alcançou aproximadamente 100 % em ambas as membranas.

Um fator negativo frequentemente identificado em aplicações práticas de nanofiltração é a incrustação das membranas, que para uma dada superfície da membrana, o rendimento do

permeado diminui, o consumo de energia aumenta devido à necessidade de altas pressões para obter a mesma vazão, eleva também os custos do sistema por requerer a adição de reagentes químicos para procedimentos de limpeza química das membranas, altera a rejeição de diferentes elementos, além de reduzir a vida útil da membrana (BRUGGEN, GEENS, 2008).

Lebron *et al.* (2020), investigaram a aplicabilidade das combinações dos processos microfiltração e nanofiltração (MF-NF) e com o uso de um coagulante orgânico (tanino) (C-MF-NF), visando obter uma proposta sustentável para o tratamento do vinhoto que permita seu reaproveitamento. Além disso, foi realizada uma avaliação do potencial de recuperação energética do vinhoto bruto e tratado por meio de um biodigestor anaeróbio e da viabilidade técnica e econômica do tratamento. Dentre as diferentes concentrações de coagulante utilizadas, 8,0 mg L^{-1} foi selecionada como dosagem ótima devido às maiores eficiências de remoção. As eficiências de remoção referente a combinação de MF/NF para DQO, cor, condutividade, fósforo, sulfato, cloreto, potássio, cálcio e magnésio foram de 99,4 %, 99,9 %, 93,5 %, 99,2 %, 99,4 %, 94,1 %, 90,6 %, 99,2 % e 98,3 % respectivamente. E para a combinação de C-MF-NF foram obtidas as seguintes eficiências 99,5% DQO, 99,9 % cor, 91,2 % CE, 99,2 % P, 99,5 % SO_4^{2-}, 96,1 % Cl^-, 90,6 % K, 99,2 % Ca, 98,6 % Mg. Em dosagens mais altas de coagulante, taxas de incrustação mais baixas foram observadas sobre a superfície da membrana MF e, portanto, maior fluxo de permeado foi obtido. A água de reuso industrial foi obtida como permeado de NF, sendo que o concentrado de ambos os processos apresentou maior potencial energético em relação ao vinhoto bruto. A rota MF-NF foi escolhida após uma análise econômica devido aos altos gastos químicos relacionados à aquisição de taninos no processo C-MF-NF.

Membranas de nanofiltração (XN45, Duracid, DK, NF90, NF270) foram investigadas por Magalhães *et al.* (2020), quanto ao desempenho de rejeição da membrana, fluxo de permeado e potencial de incrustação, a fim de selecionar as membranas mais viáveis para aplicações no tratamento de vinhoto. Os resultados apresentaram para todas as membranas, eficiências de retenção acima de 80 % para DQO. A matéria orgânica do vinhoto contém compostos fenólicos e furfurais e melanoidinas. Esses compostos possuem uma natureza recalcitrante ou inerte, são bastante hidrofílicos e geralmente têm carga negativa. A membrana Duracid NF apresentou a menor retenção de DQO, devido a outros mecanismos além da exclusão por tamanho que afetam a rejeição de compostos orgânicos presentes no vinhoto. Para as membranas XN45 e NF270, a baixa remoção de DQO e condutividade elétrica podem estar relacionadas aos maiores tamanhos de poros dessas membranas. A maior remoção de matéria orgânica foi obtida com a membrana NF90. Não há correlação entre o fluxo de

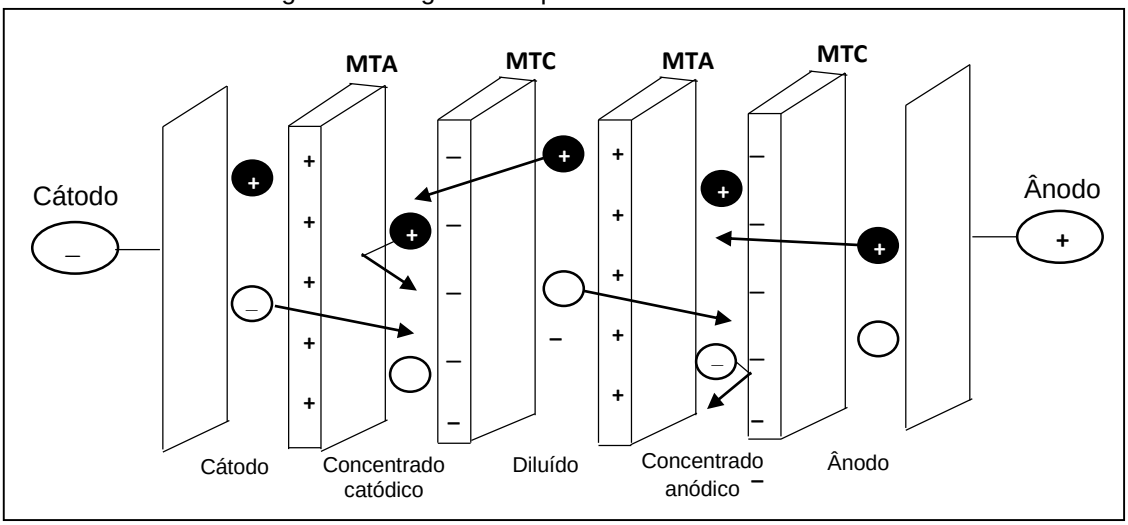
permeado e a massa molecular de corte nas membranas, indicando que o mecanismo de incrustação na NF é mais influenciado por outras propriedades da membrana. As membranas NF270 (29,9 ± 0,5 L m^{-2} h^{-1}), XN45 (28,0 ± 1,1 L m^{-2} h^{-1}), Duracid (24,4 ± 0,9 L m^{-2} h^{-1}) e DK (22,7 ± 2,2 L m^{-2} h^{-1}) apresentaram valores de fluxo de permeado mais elevados. Isso é provavelmente devido ao maior corte de massa molecular, menor rugosidade da superfície, menor hidrofobicidade e maior potencial zeta negativo, o que poderia resultar no menor potencial de incrustação em comparação com a membrana NF90. O menor fluxo foi obtido com a membrana NF90 (10,6 ± 0,7 L m^{-2} h^{-1}), devido à incrustação na membrana, o que resultou em maiores consumos de energia específica. O procedimento de limpeza física e química na membrana NF90 não foi suficiente para recuperar a permeabilidade da membrana indicando que existe uma forte interação entre a membrana e a torta formada. Isto poderia ser explicado pela rugosidade média elevada (72 nm) obtida na membrana NF90, o que fez com que as partículas de matéria orgânica preferencialmente acumulassem nos "vales" das membranas rugosas, causando uma maior deposição de partículas do que nas membranas lisas, dificultando assim no seu desprendimento.

Silva, Moravia e Couto (2020), estudaram a integração dos processos de ultrafiltração e nanofiltração para concentrar o vinhoto e recuperar água para reuso, como também avaliaram o efeito da pré-coagulação no desempenho do sistema UF-NF integrado. O comportamento da membrana de NF com e sem pré-coagulação foi comparado em termos de fluxo de membrana, incrustação e qualidade do efluente tratado. Os resultados mostraram que mesmo obtendo uma eficiência de remoção acima de 90 % não foi suficiente para produzir um efluente com concentração de DQO igual ou inferior a 180 mg L^{-1}, que é a concentração máxima permitida pelo órgão ambiental do estado de Minas Gerais para lançamento de efluentes em corpos d'água. No entanto, é afirmado que o efluente produzido poderia ser utilizado na lavagem da cana-de-açúcar ou para fertirrigação, pois os valores de condutividade e as concentrações de sólidos dissolvidos totais estavam abaixo dos limites aceitáveis para água de irrigação, que são 3000 µS Cm^{-1} e 0 - 2000 mg L^{-1}, respectivamente. Embora os autores tenham concluído que pré-coagulação melhore o desempenho da UF-NF principalmente pela alta retenção de DQO e, consequentemente, minimiza a incrustação da membrana, constataram que o emprego da pré-coagulação resultou em uma elevação do custo de tratamento (três vezes maior do que somente UF-NF) e tempo de retorno elevados, o que pode inviabilizar seu uso.

4.5.3 Eletrodiálise

A eletrodiálise é um processo de separação por membranas que utiliza um campo elétrico como força motriz para promover o transporte de íons através de membranas iônicas (catiônicas e aniônicas) posicionadas alternadamente entre dois eletrodos, ou seja, um cátodo e um ânodo. Os ânions migram em direção ao ânodo atravessando as membranas de troca aniônica (MTA) e sendo retidos pelas membranas de troca catiônica (MTC). Da mesma forma, os cátions passarão pelas MTC em direção ao cátodo e serão retidos pelas MTA, conforme apresentado na Figura 2. Este processo resultará em duas soluções, sendo uma mais concentrada e outra mais diluída que a original (LUIZ *et al.*, 2017). Entre as membranas são adicionados espaçadores, produzidos com material polimérico, para separar as membranas e melhorar as condições de transferência de massa (BARROS *et al.*, 2019).

Figura 2 - Diagrama esquemático da Eletrodiálise.



Fonte: Adaptado de Rotta (2018).

O potencial elétrico aplicado provocará uma reação de redução no cátodo, produzindo íons hidróxido no compartimento catiônico. Do mesmo modo, ocorrerá uma reação de oxidação no ânodo, que produzirá prótons no compartimento aniônico. A fim de manter a eletroneutralidade, os cátions presentes no compartimento central serão transportados pelas MTC e os ânions recuperados (AL-AMSHAWEE *et al.*, 2020).

As membranas de troca iônica permitem a passagem seletiva de íons com carga oposta (contra-íons), enquanto retém os íons com carga similar (co-íons). A maior parte das membranas comerciais são materiais poliméricos com grupos de íons fixos carregados. As membranas de troca catiônica possuem grupos carregados negativamente como, por exemplo, PO_3H^-, PO_3^{2-}, COO^-, SO^{3-} e $C_6H_4O^-$. Já em relação às membranas aniônicas, elas possuem grupos carregados positivamente como por exemplo $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$ e $-NR_3^+$ (ZHENG *et al.*, 2015). Além disso, as membranas de troca iônica também são classificadas

em homogêneas e heterogêneas, com propriedades distintas. As membranas homogêneas são preparadas pela introdução de grupos de troca iônica diretamente na estrutura do polímero, isto leva a uma distribuição relativamente uniforme dos grupos carregados em toda a matriz da membrana, resultando em boas propriedades eletroquímicas e pobres propriedades mecânicas. E nas membranas heterogêneas, a preparação é realizada pela mistura de um pó fino de resina de troca iônica com um ligante de polímero, formando uma estrutura na qual os grupos de troca iônica são agrupados e desigualmente distribuídos em uma matriz de suporte inerte, resultando assim em fortes propriedades mecânicas e fraco desempenho eletroquímico. A maior parte das membranas heterogêneas possui custos de produção relativamente baixos, mas apresentam maior resistência elétrica, devido ao longo caminho que o íon percorre na estrutura heterogênea (GARCIA-VASQUEZ, GHALLOUSSI, *et al.*, 2014, RADMANESH, RIJNAARTS, *et al.*, 2019).

Para manter a movimentação de cátions e ânions através das membranas e a condutividade na eletrodiálise, são inseridas nos compartimentos da célula soluções eletrolíticas (sulfato de sódio (Na_2SO_4), NaCl, KCl, NaOH, H_2SO_4, $MgSO_4$), as quais promovem a circulação de corrente elétrica no sistema. Estas soluções auxiliam na otimização do desempenho da ED em termos de recuperação e remoção dos compostos presentes no compartimento central (alimentação) e requisitos energéticos (BARROS *et al.*, 2019).

Uma célula de ED pode conter vários pares de membranas de troca catiônica e aniônica dispostos alternadamente entre os eletrodos. Em escala laboratorial se utilizam poucos pares, enquanto em escala industrial podem atingir centenas de pares. Mehta *et al.* (2015) mencionou em seu estudo que o acréscimo de células entre os eletrodos contribui para o aumento da eficiência da corrente, por outro lado, pode elevar a resistência interna e, portanto, o consumo de energia.

Algumas vantagens significativas da eletrodiálise foram descritas por Magalhães *et al.* (2016) tais como a alta recuperação de íons presentes na solução de alimentação, não demanda mudança de fases, não requer adição de reagentes, além de reduzir o descarte de resíduos perigosos ao meio ambiente. Irfan *et al.* (2020) também citaram a alta eficiência de recuperação desta tecnologia, sua conformidade ambiental e natureza não poluente. Outros fatores positivos também foram mencionados como o baixo custo de processo e alta capacidade em remover contaminantes persistentes (Jiang *et al.,* 2018). Além disso, podem ser citadas a operação em elevadas temperaturas, fácil sistema operacional e altas taxas de recuperação de água (AL-AMSHAWEE *et al.*, 2020).

4.5.3.1 Polarização por concentração e densidade de corrente limite

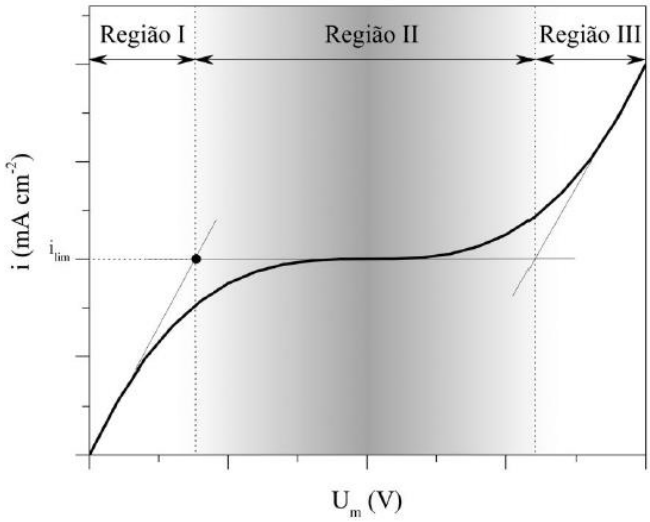
A eficiência do processo de eletrodiálise é influenciada pela concentração e composição da alimentação, densidade de corrente limite, potencial da célula e desempenho das membranas de troca iônica, polarização por concentração e resistência elétrica (MEHTA *et al.,* 2015). De acordo com Jaroszek e Dydo (2018), as três forças principais que transportam uma ampla gama de íons carregados negativamente e positivamente na ED são, a difusão (ocorre por um gradiente de concentração presente na solução eletrolítica adjacente ao eletrodo), convecção (ocorre por meio da agitação ou de diferentes gradientes de temperaturas, pressão na solução ou densidades) e migração (ocorre através dos efeitos do campo elétrico que promove uma força eletrostática sobre os íons da solução). Geralmente a contribuição da migração para as condições da ED é mais relevante do que da difusão. As propriedades de transporte de membranas de troca iônica como, seletividade, condutividade e permeabilidade eletroosmótica, dependem da estrutura da membrana e determinam a magnitude do transporte.

As interações eletrostáticas entre as membranas de troca iônica e as substâncias incrustantes, solutos e partículas levam à ocorrência de polarização da concentração, a qual ocorre devido a aplicação de uma densidade de corrente superior à que a superfície da membrana consegue suportar. Com essa corrente elétrica excessiva aplicada, a concentração de íons em uma das interfaces da membrana tende a zero, pelo fato do transporte das espécies iônicas no interior da matriz da membrana ser mais veloz do que na solução. Em compensação, do outro lado da interface da membrana ocorrerá um acúmulo de íons, por causa da taxa de transferência ser maior do que a velocidade em que os íons são capazes de difundir para o seio da solução. Devido ao fluxo turbulento presente no seio da solução, a polarização por concentração não ocorre nessa região, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana. Os efeitos negativos da polarização pode ser observado nas soluções diluídas e concentradas da eletrodiálise. Nos compartimentos concentrados é possível ocorrer a precipitação de sais se por acaso o limite de solubilidade for ultrapassado, provocando assim um aumento na resistência elétrica e consequentemente afetando a eficiência da membrana. Em contrapartida, nos compartimentos diluídos não existirá íons à disposição para conduzir corrente elétrica, o que resultará em um aumento do potencial e do consumo de energia. Diante disto, o transporte de íons torna-se limitado pela difusão e a densidade de corrente alcançará o seu limite (SCARAZZATO, 2013).

Muitos métodos foram desenvolvidos para estudar esses efeitos no desempenho da membrana durante a eletrodiálise, incluindo o método de curva de corrente-voltagem. Esta

curva apresenta três regiões distintas conforme apresentada na Figura 3, (ZHANG, *et al.*, 2020).

Figura 3 - Representação esquemática da curva de tensão das membranas de troca iônica.



Fonte: Rotta (2018).

A região I, definida como ôhmica, possui densidades de corrente menores, os íons estão disponíveis na camada limite de difusão da membrana para transportar a corrente de um compartimento para o outro. A camada limite se refere a uma fina camada próxima interface membrana/solução, a qual não ocorre convecção e a transferência de massa é controlada por difusão-migração (CAMPIONE *et al.*, 2018). Existe uma relação linear entre a voltagem e a corrente na região ôhmica, no entanto, conforme a corrente aumenta, os efeitos de polarização se tornam mais pronunciados causando um desvio da tendência linear (GÜLER *et al.*, 2014). Na região II, determinada como região de limitação da corrente (região de platô), à medida que o potencial aumenta devido à falta de íons, a corrente aumenta lentamente em função dos efeitos da camada limite que elevam a resistência, até que a concentração de íons na superfície da membrana diminui chegando a zero, devido à polarização da concentração. É nesse ponto que se obtém a densidade de corrente limite (CAMPIONE *et al.*, 2018). E por fim, na região III (ultrapassou-se o limite da corrente) ocorre o aumento da corrente juntamente com a tensão aplicada, possivelmente pela dissociação da água, em que a corrente é transportada pelas espécies H^+ e OH^- ou pela eletroconvecção (instabilidade na camada de difusão resultando em campos elétricos irregulares) (GÜLER *et al.*, 2014). Operar o sistema de eletrodiálise acima da corrente limite pode provocar a degradação das membranas, diminuição na permeseletividade e um aumento na resistência de toda célula, resultando assim em um consumo energético elevado (SELVARAJ *et al.*, 2018).

4.5.3.2 Permeseletividade das membranas

Há mais de 50 anos, a eletrodiálise foi utilizada em escala industrial para dessalinizar água salobra. A necessidade de produzir cloreto de sódio através da água do mar impulsionaram os cientistas japoneses a desenvolverem membranas de troca iônica com permeseletividade para íons monovalentes, proporcionando um aumento no número de novas aplicações em água e no tratamento de diversos efluentes (SOSA-FERNANDEZ *et al.*, 2019).

De acordo com Barros *et al.* (2019), a eletrodiálise convencional possui limitações na separação dos íons monovalentes e divalentes. Com as melhorias de fabricação, as membranas de troca seletiva de cátions e ânions passaram a apresentar propriedades de transporte significativamente diferentes para íons monovalentes (por exemplo, NO_3^-, Cl^-, NH_4^+, K^+, Na^+) e íons multivalentes (por exemplo, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}), tornando possível à separação de íons com base em sua valência.

Sosa-Fernandez *et al.* (2019) também mencionaram a importância da permeseletividade entre contra-íons de valências diferentes, além de citar que o transporte de contra-íons depende das condições operacionais, densidade de corrente limite e dinâmica dos fluidos, parâmetros que influenciam diretamente no fenômeno de polarização da concentração, pois controlam a formação de camada limite de difusão próxima à membrana, a qual prejudica a seletividade da membrana.

A permeseletividade da membrana é determinada pela razão do transporte de cargas elétricas pelos contra-íons e pelas cargas elétricas totais através da membrana. Um método rápido e simples para definir a permeseletividade é a determinação do potencial da membrana, em que sua diferença é medida entre duas soluções salinas com concentrações diferentes e separadas por uma membrana. Essas medições são realizadas na ausência de um campo elétrico, logo, não ocorre polarização da concentração na área de interação membrana-água. A permeseletividade encontrada é chamada de aparente, pois o transporte de água através da membrana não é considerado. Além disso, o fluxo de co-íons varia com a concentração variável. Portanto com a média das duas concentrações de sal, é possível obter o número de transporte (Rottiers *et al.,* 2015). Kim *et al.* (2012) observaram em seu estudo que a espessura da camada limite e a seletividade da membrana de troca catiônica foram dois fatores que interferiram na separação de K^+ e Ca^{2+}. Devido a maior carga iônica do cálcio, a seletividade favoreceu o seu transporte, por outro lado, a camada limite facilitou o maior número de transporte de K^+ por causa da sua maior difusividade.

4.5.3.3 Solução eletrolítica

Em aplicações práticas de engenharia, para obter um baixo consumo de energia específico, uma eficiência de corrente ideal e uma alta recuperação de produtos de valor agregado a partir de efluentes industriais, é necessário otimizar a concentração eletrolítica visando obter redução nos custos do processo e o seu melhor desempenho (WU *et al.,* 2020).

A seleção das soluções salinas utilizadas nos processos de separação de membranas deve considerar não apenas o desempenho do sistema em termos de recuperação de produtos de valor agregado e requisitos de energia, mas também o aspecto ambiental da aplicação subsequente destes produtos. Além disso, a solução eletrolítica adotada deve evitar a formação de precipitados dos compostos de interesse na forma de sais na superfície da membrana, como também em compartimentos como no caso da eletrodiálise, pois a formação de incrustação leva a um aumento na resistência da membrana, comprometendo o processo (BARROS *et al.*, 2020).

A fim de obter a dessalinização do vinhoto para fertirrigação e a recuperação de potássio no compartimento concentrado da eletrodiálise integrada com o processo de precipitação para produzir um subproduto que poderia ser comercializado como fertilizante para fins agrícolas, foi investigado por Barros *et al.* (2020), a influência de quatro diferentes soluções eletrolíticas (Na_2SO_4, $MgSO_4$, NH_4NO_3 e K_2SO_4) no desempenho da eletrodiálise. Os experimentos foram realizados utilizando uma membrana catiônica monosseletiva entre os compartimentos central e concentrado catódico e as demais membranas não monosseletivas (configuração mista). O desempenho da solução foi avaliado principalmente em termos de eficiência energética, bem como remoção e recuperação de nutrientes (Ca^{2+}, K^+ e Mg^{2+}). Os resultados mostraram que o uso de nitrato de amônio possibilitou a maior formação de estruvita, devido às elevadas quantidades de amônio no concentrado. Já em relação a formação de K-estruvita, a solução ideal foi o sulfato de magnésio, a qual recuperou 72 % de potássio com o melhor consumo de energia (0,4 kWh m^{-3}) e consumo específico de energia (0,6 kWh kg^{-1} K^+) em comparação com as demais soluções eletrolíticas. A adoção da eletrodiálise no tratamento do vinhoto permitiu também a sua aplicação via fertirrigação em taxas mais elevadas sem comprometer as necessidades da cultura, da saúde do solo ou do meio ambiente, ou seja, é uma alternativa promissora para o tratamento desse efluente, reduzindo os impactos ambientais associados ao seu descarte.

Wu *et al.* (2020), investigaram os efeitos da concentração da solução eletrolítica e da densidade de corrente na recuperação de cromo trivalente Cr (III) na forma de Cromato de sódio (Na_2CrO_4) por meio do processo de eletrodiálise com membrana bipolar (EDMB), como

também a eficiência de corrente e o consumo específico de energia. Além disso, a comparação entre um sistema de EDMB com um, dois e três compartimentos de recuperação foi realizada. Na_2CrO_4 é um composto básico do processo industrial de cromato, obtido após a oxidação do Cr (III) em cromo hexavalente Cr (VI) por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob condições alcalinas, pode ser utilizado no curtimento de couro, acabamento de metal, preservação de madeira, pigmentos e nos setores têxteis O experimento foi conduzido nas seguintes condições: concentração de Cr (III) de 500 mg L^{-1}, densidade de corrente de 2,0 mA cm^{-2} e concentrações eletrolíticas de Na_2SO_4 de 2,5, 3,0, 5,0, 10,0 e 20,0 g L^{-1}. Os resultados obtidos mostraram que a concentração eletrolítica no compartimento de solução aquosa (CSA) de Cr (III) e a densidade de corrente influenciaram na recuperação de Cr (III), eficiência de corrente e consumo específico de energia. Após a adição de H_2O_2 no CSA de Cr (III), a remoção e recuperação de Cr (III) aumentaram com o tempo e diminuíram com a concentração eletrolítica. Uma alta concentração eletrolítica pode aumentar a intensidade da corrente e promover o transporte de Cr (VI). Porém, com o aumento da concentração eletrolítica (Na_2SO_4), mais sulfato (SO_4^{2-}) foi gerado no CSA de Cr (III), o qual é competitivo no transporte com o Cr (VI), resultando assim a diminuição da remoção e recuperação do Cr (III). Com as condições ótimas obtidas de 5,0 g L^{-1} de Na_2SO_4 em solução de Cr (III) e uma densidade de corrente de 0,5 mA cm^{-2}, foi possível recuperar 87,8 % de Na_2CrO_4. Os consumos específicos de energia diminuíram em concentrações de eletrólitos variando de 3,0 a 10,0 g L^{-1}, entretanto, aumentou a 20,0 g L^{-1}, já em relação à eficiência de corrente foram obtidos valores aproximados para as diferentes concentrações eletrolíticas. Isso ocorreu porque a condutividade do CSA de Cr (III) reduziu com a diminuição da concentração de eletrólito, que consequentemente aumentou a voltagem da célula, o consumo total de energia e o consumo específico de energia. Em comparação ao sistema com um compartimento de recuperação, o sistema com dois e três compartimentos apresentaram maior eficiência de corrente e menor consumo específico de energia. A eficiência aumentou de 23,2 % para 45,6 % e 67,6 %, e o consumo específico de energia diminuiu de 1,19 para 0,89 e 0,73 kW h g^{-1} para os sistemas com um, dois e três compartimentos de recuperação, respectivamente. Portanto, a eletrodiálise com membrana bipolar foi considerada eficaz para recuperar Cr (III) na forma de Na_2CrO_4 a partir de solução aquosa de Cr (III).

4.5.3.4 Aplicações da eletrodiálise no tratamento de efluentes

A eletrodiálise tem sido utilizada em diversas aplicações ambientais. Barros *et al.* (2019) investigaram três configurações diferentes de eletrodiálise: configuração seletiva (membranas seletivas monovalentes); configuração não monosseletiva (membranas não monosseletivas)

e uma configuração mista (uma membrana catiônica monovalente seletiva e outras não monosseletivas) no tratamento do vinhoto para recuperação de potássio. A avaliação das configurações se baseou na eficiência de recuperação do potássio e em requisitos energéticos. Os autores também compararam a permeabilidade, resistência da membrana e seletividade em relação aos íons e o consumo de energia das três configurações propostas. Os constituintes aniônicos presentes no vinhoto foram as espécies divalentes (sulfato) e/ou matéria orgânica, enquanto os constituintes catiônicos foram principalmente monovalentes (potássio) e, em menor grau divalentes (cálcio e magnésio). O transporte de K^+, o íon presente em maior concentração e com maior permeabilidade, é limitado pelo transporte aniônico oposto através da membrana, uma vez que a carga na solução de alimentação precisa ser conservada. Como o transporte de sulfato através da configuração seletiva (todas as membranas foram seletivas monovalentes) é impedido, o movimento de carga negativa foi baseado no transporte de matéria orgânica. O transporte de cátions para o compartimento concentrado da ED utilizando a configuração mista foi menos prejudicado pelo transporte de DQO e pelo fluxo de sulfato, uma vez que estes fluxos foram maiores do que nas outras configurações. A menor monosseletividade da configuração mista e da seletiva pode ser associada à baixa condutividade da qualidade do vinhoto estudado. Além disso, a maior monosseletividade da membrana não monosseletiva foi alcançada pelo baixo fluxo de cálcio e magnésio, uma vez que a remoção de potássio por esta configuração foi semelhante às outras. Em relação à energia específica, a configuração seletiva, não monosseletiva e mista apresentaram valores de 2,0, 1,38 e 0,95 KWh kg^{-1} K^+, respectivamente. Essa diferença no consumo de energia pode ser devido a membrana seletiva possuir uma matriz de membrana densa, uma maior DQO depositada na sua superfície, oferecendo mais restrição ao transporte de cátion através da membrana para manter a eletroneutralidade da alimentação. Diante dos resultados, pode-se concluir que a configuração mista da eletrodiálise teve o melhor desempenho, pois foi possível recuperar 72 % de potássio aplicando uma densidade de corrente de 60 A m^{-2}, com o menor consumo de energia de 9 kwh m^{-3} e a melhor eficiência de corrente de 54 %. O processo de ED é uma alternativa atrativa para o processamento do vinhoto, pois minimiza os impactos ambientais, reduz o custo do uso do vinhoto na fertirrigação e também permite maior recuperação de potássio a partir de soluções catódicas.

No Egito, as águas residuais de drenagem são utilizadas como fonte alternativa de irrigação, devido à questão crítica da falta de água, mas antes da aplicação é necessário tratamento dessas águas para atender aos requisitos de uso agrícola. Diante disto, Abou-Shady (2017) aplicou a eletrodiálise com base nos parâmetros de remoção de íons Na^+, razão adsorvida de sódio e taxa de Na^+. Os resultados mostraram remoção de 99,3 % de Na^+, diminuição da SAR

de 22 para um limite permitido de 0,34 - 0,4 e redução da taxa de Na^+ de 86 % para 14,6 - 16,6 %.

Outro estudo aplicou a eletrodiálise em escala de bancada para verificar a viabilidade na separação de sais dos orgânicos presentes em um efluente lignocelulósico de uma biorrefinaria. Foi possível obter alta remoção de sais, aproximadamente 96 %, com perdas orgânicas mínimas de 0,3 - 6,3 %. Esta remoção foi atingida com um consumo específico de energia de 0,44 - 1,59 kWh kg^{-1} de sal recuperado e uma eficiência de 69 - 104 % (LUIZ *et al.*, 2017).

Zheng *et al.* (2015) utilizaram a eletrodiálise para tratamento de cianeto presente em um efluente de uma mina de ouro. Foram adotados dois modos de processamento, no modo 1 o cianeto foi removido com membranas homogêneas (distribuição relativamente uniforme dos grupos carregados por toda a matriz da membrana) e heterogêneas (grupos de troca iônica são agrupados e desigualmente distribuídos na matriz da membrana) de troca iônica. Já no modo 2 a recuperação do cianeto foi obtida com membranas monovalentes homogêneas de troca iônica e membranas de troca catiônica. Para uma melhor eficiência de remoção e recuperação, os autores otimizaram a tensão aplicada. Os resultados mostraram que a porcentagem de extração de cianeto de 87,14 % foi alcançada na tensão aplicada de 30 V com o consumo de energia de 8,33 kWh m^{-3} no modo 2. Enquanto isso, no modo 1, a taxa de remoção atingiu 97,90 % com membranas homogêneas de troca iônica a uma tensão aplicada de 38 V, resultado muito maior comparando com a remoção de 74,02 % obtida pelas membranas heterogêneas de troca iônica.

Li *et al.* (2015) verificaram a eficiência de um processo de cristalização combinada com eletrólise por membrana de troca catiônica para a reciclagem de concentrados de nanofiltração gerados a partir do tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Os resultados mostraram que esse processo combinado alcança a remoção eficaz de 99 % de nitrogênio amoniacal, 82 % de matéria orgânica, 99 % íons de cloreto e 34 % de nitrogênio total. Também permite simultaneamente a reciclagem altamente eficiente de íons de potássio (2761 mg L^{-1}) dos concentrados de NF.

O processo de eletrodiálise em batelada foi investigada por Gherasim *et al.* (2014) para remoção de íons de Pb de soluções aquosas, a fim de cumprir o limite de toxicidade e o limite de regulamentação para a descarga de águas residuais. Para otimização do processo, ou seja, desempenho da separação, eficiência atual e consumo de energia, foram verificados parâmetros como, a vazão, temperatura, efeito do potencial aplicado, concentração inicial de metal na solução de alimentação. Verificou-se com os resultados obtidos uma alta separação

de íons de Pb (quase 100 %) e concentrações finais muito baixas de diluído (1 - 2 mg Pb L^{-1}), a partir das seguintes condições operacionais ótimas: potencial aplicado de 10 V, vazão e temperatura de 70 L h^{-1} e 25 °C, respectivamente.

A separação de íons monovalentes e divalentes de soluções salinas sintéticas foi observada pelos autores Van Der Bruggen *et al.* (2004) utilizando dois tipos de tratamento, ED e NF. Duas combinações de membranas de troca aniônica e catiônica foram avaliadas para ED (membranas AMV/CMV Selemion e membranas ACS/CMS Tokuyama) e duas membranas foram avaliadas para NF (NTR 7450 e UTC - 60). A separação dos compostos pelos processos de ED e NF foi avaliada por meio da eficiência de rejeição. Os resultados mostraram que a nanofiltração obteve o melhor desempenho, ambas as membranas atingiram uma eficiência de remoção de 60 % para ânions monovalentes e divalentes. Já para a separação de cátions monovalentes e divalentes, a membrana UTC - 60 foi a melhor, devido aos efeitos de exclusão de tamanho referente aos íons divalentes serem maiores. Devido ao pior desempenho da eletrodiálise, os autores mencionaram que quando se pretende obter a remoção de um determinado ânion ou cátion, a combinação de membrana seletiva e não seletiva disponível comercialmente resultará em uma alta eficiência na separação.

A partir de distintas composições de vinhoto (vinhoto ultrafiltrado - melaço de beterraba; vinhoto após sedimentação - amostra coletada diretamente do topo de um tanque de 200 litros; e vinhoto bruto - coletada após agitação do tanque) foi aplicada a eletrodiálise para reduzir a concentração de potássio. Os autores Decloux *et al.* (2002), obtiveram uma redução de potássio no efluente de 75 % a 95 %.

Apesar de a eletrodiálise ser uma tecnologia muito bem desenvolvida e conceituada, há poucas informações disponíveis sobre a aplicação deste processo para recuperação de potássio proveniente do vinhoto da cana-de-açúcar.

4.5.4 Incrustação em membranas

A causa inicial da incrustação da membrana é a polarização da concentração, caracterizada por gradientes de concentração que se formam nos fluidos em ambos os lados da membrana, após a permeação dos componentes da solução de alimentação. A incrustação da membrana ocorre quando as interações membrana-solução da fina camada limite adjacente à superfície da membrana formada pela deposição e acúmulo de partículas, causa a adsorção e penetração destas pequenas partículas para o interior da membrana, entupindo os poros. A polarização provoca uma rápida queda no fluxo, por outro lado a incrustação decorre de forma gradual e em longo prazo (ALVENTOSA-DELARA *et al.*, 2014). Em relação à incrustação das

membranas de troca iônica, existem diferentes categorias como a incrustação coloidal e orgânica, envenenamento da membrana, bioincrustação e precipitação de sais. A incrustação coloidal é a fixação/deposição de sólidos suspensos não dissolvidos menores que 1 µm na membrana e a incrustação orgânica é a adesão de moléculas orgânicas à superfície da membrana. Esses dois tipos de incrustação possuem moléculas carregadas negativamente, que resultam na maior ocorrência de incrustação nas membranas de troca aniônica, pelo fato de serem carregadas positivamente. O envenenamento da membrana é a penetração de moléculas menores e sua adsorção ou baixa mobilidade leva a uma diminuição na permeseletividade da membrana. A bioincrustação é o crescimento de microrganismos na superfície da membrana. Já a precipitação de sais sobre a superfície da membrana ocorre devido a variações no pH das soluções (DE JAEGHER *et al.*, 2020).

A incrustação da membrana é o principal fator que dificulta a ampliação do emprego das tecnologias de membranas, pois diminui a produtividade, permeabilidade, qualidade e vida útil da membrana, além do alto custo operacional relacionado ao maior consumo de energia, limpeza e manutenção constante (LEJARAZU-LARRAÑAGA *et al.*, 2020). Andrade *et al.* (2017) também relataram o aumento do consumo de energia como também o declínio do fluxo e diminuição da qualidade do permeado com a ocorrência da incrustação. Outras consequências da incrustação também foram observadas pelos autores Alventosa-delara *et al.* (2014) tais como o aumento na resistência da membrana ao longo do tempo e alterações nas propriedades seletivas do sistema.

Diante disto, é essencial promover o controle da incrustação para atingir uma melhor eficiência nas tecnologias de separação de membranas, uma vez que aumenta a vida útil operacional da membrana e consequentemente reduz os custos do processo. Para obter este controle é necessário conhecer as substâncias presentes na alimentação para sugerir um pré-tratamento adequado, adotar membranas com características e propriedades mais adequadas e eficazes para o tipo de efluente a ser tratado, determinar as condições operacionais ideais para prever o declínio do fluxo de permeado com o tempo e adotar a melhor técnica de limpeza para as membranas (CORBATÓN-BÁGUENA *et al.*, 2015).

Parâmetros como a densidade e polaridade de carga da membrana, rugosidade, tamanho dos poros, hidrofilicidade e hidrofobicidade, estão relacionados às propriedades e características da superfície da membrana (CHANG *et al.*, 2011). Segundo Aguiar *et al.* (2016), as propriedades dependem do método de fabricação, material polimérico da membrana, dos grupos funcionais acrescentados e das condições em que a membrana será submetida.

As condições operacionais dos processos de separação por membranas consistem na pressão transmembrana, velocidade de fluxo cruzado, diferença de potencial, concentração e temperatura de alimentação (CORBATÓN-BÁGUENA *et al.*, 2015). Conforme Brião e Tavares (2012), altas velocidades de fluxo cruzado causam turbulência, elevam a tensão de cisalhamento na região laminar e diminuem a polarização da concentração. No caso dos processos cuja força motriz é a pressão, o fluxo aumenta com a pressão até um valor limite, quando a pressão é muito baixa, o fluxo é conduzido pela taxa na qual o solvente passa através de um material poroso (Lei de Darcy), e quando a pressão é muito alta, o fluxo de permeado se torna independente da pressão devido à polarização da concentração.

Quanto às técnicas de limpeza de membranas, primeiramente, faz se necessário compreender os mecanismos de incrustação para selecionar o melhor método. De acordo com Corbatón-báguena *et al.* (2015), quando as moléculas do soluto são maiores do que os poros da membrana, elas são depositadas na superfície da membrana causando mecanismos conhecidos como obstrução e bloqueio externo dos poros, como também a formação de uma camada semelhante a torta / gel. Por outro lado, se as partículas do soluto forem menores do que os poros da membrana ocorrerão mecanismos de bloqueio interno dos poros e adsorção. Andrade *et al.* (2017) também descreveram como mecanismos de incrustação as interações ácido-base e interações eletrostáticas com a membrana.

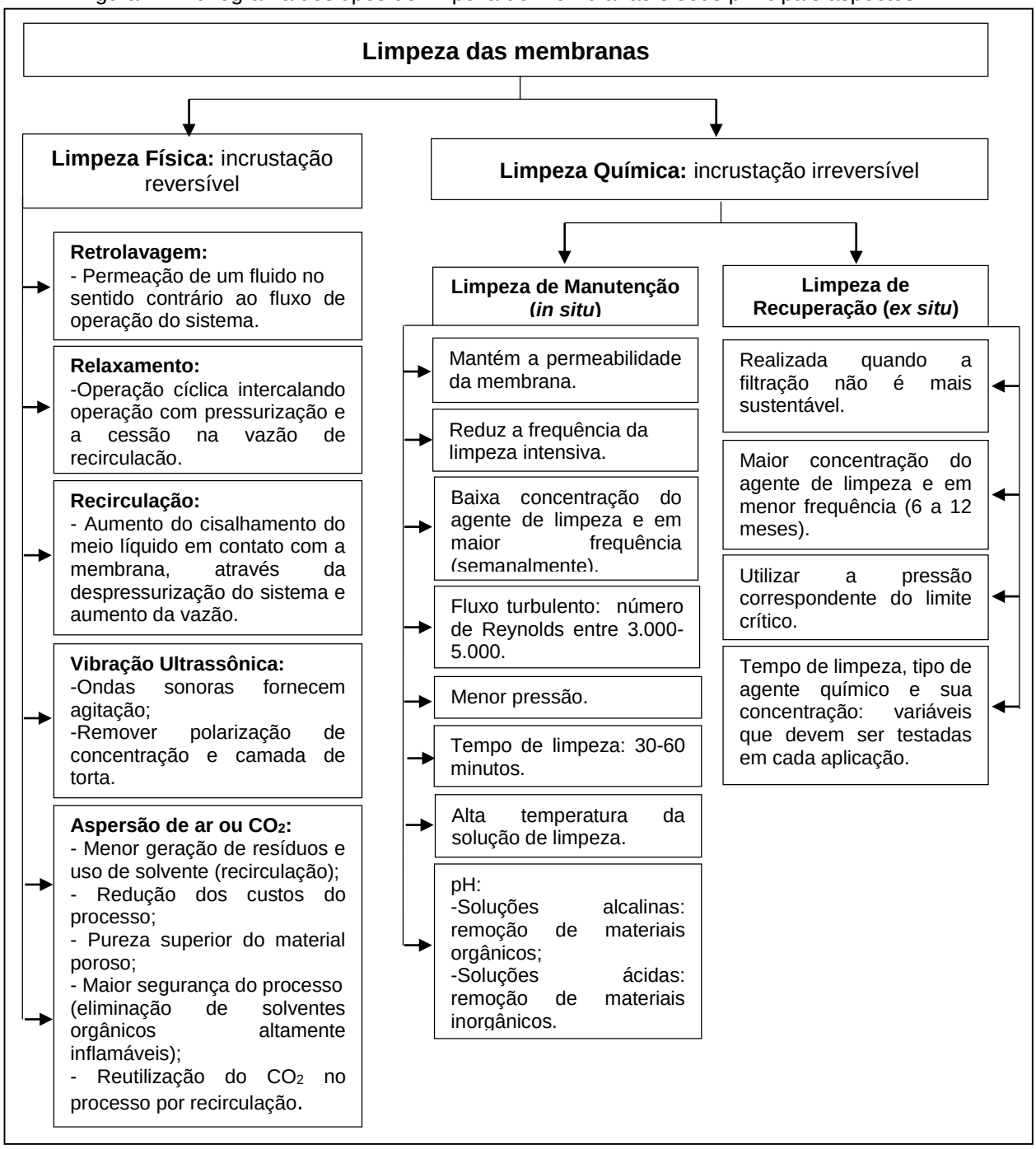
Os processos de limpeza de membranas mais utilizados são os físicos e químicos. A limpeza física remove a maior parte da incrustação reversível da membrana (Figura 4), os métodos de limpeza física incluem a retrolavagem, relaxamento, vibração ultrassônica (RUIZ *et al.*, 2017), descarga hidráulica (MUKHERJEE *et al.* 2016) e aspersão de ar ou CO_2 (KRZYSZTOFORSKI,HENCZKA, 2018). Esse tipo de limpeza causa menos degradação da membrana do que os métodos de limpeza química. No entanto, sua eficiência tende a diminuir durante a operação da membrana, à medida que a incrustação da membrana reversível vai transformando em irreversível (ANDRADE *et al.*, 2018). A técnica de vibração ultrassônica baseia-se em ondas sonoras que se propagam através de um meio com uma grande quantidade de dissipação de energia fornecendo agitação. É indicada para remover polarização de concentração e camada de torta (RUIZ *et al.*, 2017). Jung *et al.* (2020), compararam a eficiência da lavagem de superfície com o desempenho da retrolavagem osmótica. A retrolavagem osmótica foi utilizada para recuperar o fluxo restaurando os poros, enquanto a lavagem da superfície com o fluxo reverso da água foi utilizada para limpar camadas de tortas de incrustantes na superfície da membrana. Os resultados mostraram que a lavagem da superfície com água utilizando uma velocidade de fluxo cruzado de 9,6 cm s^{-1} recuperou o fluxo de 89 % para o incrustante alginato e quase 100 % para ácido húmico e a

recuperação por retrolavagem osmótica foi de quase 100 % para o alginato e 95 % para o ácido húmico. Logo a lavagem de superfície foi mais eficaz para recuperar a camada de incrustação por ácido húmico e a lavagem osmótica mostrou recuperação de fluxo relativamente maior para a camada de incrustação por alginato. Mukherjee *et al.* (2016) também obtiveram uma alta recuperação de fluxo de permeado (97 %) utilizando uma simples lavagem *in situ* da membrana com água de torneira. O processo de limpeza de membrana porosa utilizando dióxido de carbono supercrítico foi investigado por Krzysztoforski e Henczka (2018) a fim de avaliar o potencial de substituição de solventes orgânicos líquidos utilizados em técnicas de limpeza de membrana convencionais. Os resultados mostraram que o método usando dióxido de carbono supercrítico é mais lento do que o processo utilizando solventes orgânicos, porém apresenta vantagens significativas em termos de segurança do processo (eliminação de solventes orgânicos altamente inflamáveis), menor geração de resíduos, menor uso de solventes (possibilidade de recirculação), redução nos custos do processo, o óleo pode ser facilmente separado da mistura óleo / CO_2, além disso o CO_2 pode ser reutilizado no processo por recirculação.

A limpeza química é recomendada quando a incrustação da membrana modifica de reversível para irreversível. Esse tipo de limpeza envolve a difusão do agente de limpeza (alcalinos, surfactantes, ácidos / bases, agente quelante, oxidantes e soluções salinas) pela camada formada sob a superfície da membrana e reações químicas entre o agente de limpeza e a partícula depositada. A escolha ideal do agente de limpeza depende principalmente do tipo de incrustante e do material da membrana (ANDRADE *et al.*, 2017). Os agentes de limpeza de natureza básica e alcalina são recomendados para membranas com contaminação orgânica e os agentes de natureza ácida para as membranas contaminadas com sais inorgânicos (AGUIAR, Alice, ANDRADE, *et al.*, 2018). Esta seleção do agente de limpeza ideal é de suma importância, pois este agente deve remover o material depositado sem causar danos à membrana. Porém, na maioria das vezes, a longa exposição pode causar alterações estruturais, morfológicas e superficiais, diminuindo a capacidade da membrana de rejeitar solutos (ANDRADE *et al.*, 2017). A limpeza química pode ser realizada *in situ* (limpeza de manutenção) e *ex situ* (limpeza de recuperação) (Figura 4). A limpeza de manutenção pode ser realizada semanalmente utilizando uma menor concentração do agente de limpeza, fluxo turbulento (números de Reynolds entre 3.000-5.000), menor pressão e tempo de limpeza entre 30 – 60 minutos de forma a mitigar a incrustação. É recomendado utilizar a máxima temperatura que o módulo de membrana suporta e o pH da solução do agente de limpeza depende do tipo de material incrustado. Já a limpeza de recuperação é realizada quando a pressão através da membrana alcança o limite crítico, a membrana é imersa na solução

utilizando uma maior concentração do agente de limpeza e em menor frequência (6 a 12 meses) (MORAVIA, 2010).

Figura 4 - Fluxograma dos tipos de limpeza de membranas e seus principais aspectos.



Fonte: Autoria Própria.

Aguiar *et al.* (2018) investigaram a incrustação da membrana de nanofiltração (NF270) durante o tratamento de drenagem ácida de mina e o melhor procedimento de limpeza química para remover essa incrustação. Este efluente de mineração possui baixo pH, altas concentrações de sulfato e é composto principalmente de compostos inorgânicos dissolvidos

(alumínio, arsênio, cálcio, cromo, níquel, potássio e sódio). Os agentes de limpeza testados foram: ácido cítrico (2 % m/m, pH = 2,1), ácido clorídrico (0,2 % m/m, pH = 1,3), ácido fosfórico (0,5 % m/m, pH = 1,8), ácido sulfúrico (0,1 % m/m, pH = 1,8), ácido nítrico (0,2 % m/m, pH = 1,5), hidróxido de sódio (0,4 % m/m, pH = 13,0) e tetraacetato dissódico de etilenodiamina (1 % m/m). Os testes de limpeza mostraram que as soluções de ácido clorídrico na concentração de 0,20 % m/m e tempo de limpeza 1,2 h, foram mais eficientes e economicamente viáveis para a remoção dos contaminantes presentes no efluente de mineração, resultando em 90 % de eficiência de limpeza.

Wang *et al.* (2018) estudaram a resistência à incrustação da membrana de microfiltração de PVDF de 0,1 µm incrustada com solução de ácido húmico durante o processo de limpeza com cloreto de sódio (NaCl). Além disso, outras membranas (poliacrilonitrila), agentes de limpeza (sulfato de magnésio ($MgSO_4$), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), dodecil sulfato de sódio (SDS) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou cloreto de amônio (NH_4Cl) e KNO_3) e vários ciclos de limpezas de longa duração foram utilizados para validar a aplicabilidade do modelo proposto. Os resultados mostraram que a água destilada proporcionou a menor recuperação de fluxo (RF) (53,21 %) enquanto a RF das soluções salinas variou de 53,87 % KNO_3 a 69,88 % NaCl a 20 mM. Isso ocorreu devido à capacidade de troca iônica do sal, a qual foi fortalecida em concentrações elevadas de sal. As recuperações de fluxos de EDTA foram, respectivamente, 83,54 % a 1 mM e 90,25 % a 5 mM, maior do que RF das soluções salinas devido ao EDTA ter uma capacidade de complexação mais forte com Ca^{2+} na camada incrustante do que ácido húmico. Já o agente de limpeza SDS forneceu uma RF de 66,21 % a 1 mM e atingiu 120,80 % a 5 mM. Isso ocorreu porque o surfactante SDS reduziu a tensão superficial do incrustante de ácido húmico depositado na membrana de PVDF e facilitou sua remoção. Porém, a RF maior do que 100% obtida foi associada ao dano à membrana devido à oxidação do SDS. Apesar das recuperações de fluxos do EDTA e SDS obtidas terem sido maiores que das soluções salinas, ambos os agentes químicos apresentaram impacto adverso ao meio ambiente, além da redução da vida útil da membrana que poderia ocorrer devido à forte oxidação do SDS. Portanto, o NaCl, o sal que proporciona menor impacto ambiental e mais utilizado, foi selecionado nos experimentos subsequentes. Foi então realizada uma série de experimentos de limpeza de NaCl em diferentes velocidades de agitação (200, 400 e 600 rpm), concentrações (0, 50, 100 e 200 mM) e temperaturas (15, 25 e 35 °C). Os autores concluíram que a melhor recuperação de fluxo (94,20 %) foi obtida na concentração de NaCl de 100 mM com velocidade de agitação de 600 rpm e temperatura de 35 °C.

A preocupação em aumentar a vida útil das membranas tem se destacado muito nos últimos anos. Foi citado por Lejarazu-larrañaga *et al.* (2020) o descarte anual de aproximadamente 840.000 módulos de membrana (mais de 14.000 toneladas de resíduos plásticos) em aterros sanitários em todo o mundo. Na Europa, o gerenciamento de membrana atual é incoerente com os princípios básicos da legislação ambiental e com a hierarquia de prioridades para tratamento de resíduos (prevenção, reutilização, reciclagem e por último o descarte). Diante disto, novos estudos estão recomendando que os processos de separação por membranas sejam aplicados considerando uma abordagem de economia circular.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostras de vinhoto

O vinhoto foi coletado no final da safra do ano de 2019 na destilaria Bambuí Bioenergia S/A, localizada no Centro Oeste de Minas Gerais, na cidade de Bambuí. A Usina tem capacidade para moer até 2.500.000 toneladas de cana por safra (abril a outubro), com produção de 1.100 m^3 de etanol por dia. O vinhoto é armazenado em lagoa revestida com geomembrana (impermeabilizante) que possui a finalidade de armazenar e equalizar esse efluente gerado na etapa de destilação do processo produtivo do etanol até o momento de ser utilizado na fertirrigação, conforme apresentado na Figura 5. Após a coletada, as bombonas de vinhoto foram armazenadas em um refrigerador a 4°C na Universidade Federal de Minas Gerais.

Figura 5 - Armazenamento do vinhoto em lagoa impermeabilizada com lona.

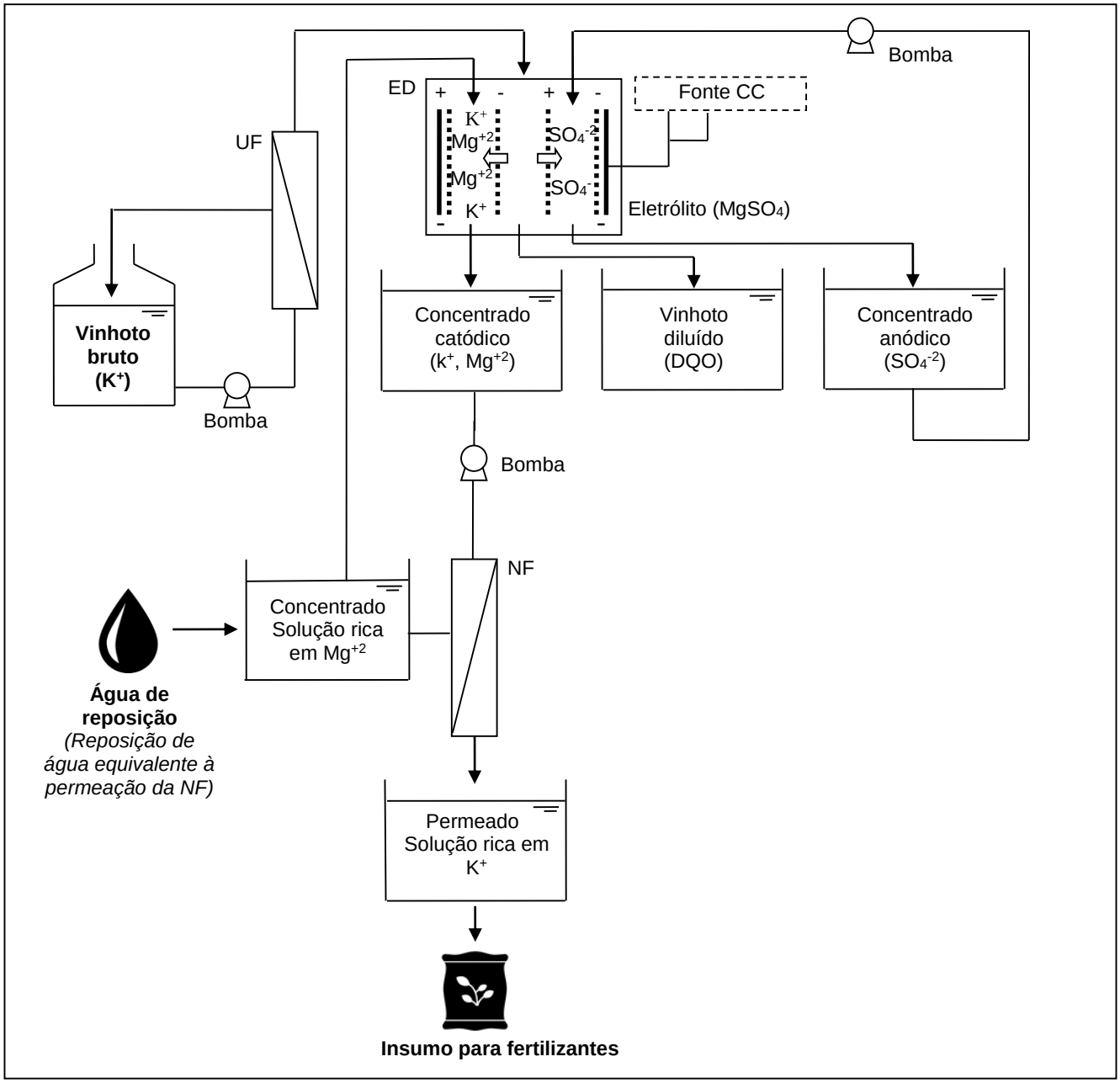
5.2 Caracterização físico-química das amostras

As amostras foram realizadas em triplicata e caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: condutividade (2510 B - Hach 44600), demanda química de oxigênio (DQO) (5220 D), fósforo total (PT) (4500 - P D), pH (4500 - H^+ - B - Digimed DM-22), cor (2120 B - espectrofotômetro Hach DR 3900), turbidez (2130), série de sólidos (2540 B, C, D e E), carbono orgânico total (COT) (5310), carbono inorgânico (CI), carbono total (CT), nitrogênio total (NT) e amoniacal (N-NH_3) (4500 - NH_3 C) e sulfato (4500 - SO_4^{2-}). As análises foram realizadas em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). As análises de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e sódio (Na) foram realizadas por meio de espectrômetro de absorção atômica (Shimadzu modelo AA-7000). Para essas análises, foi necessário realizar à digestão em ácido nítrico (SM 3030 E) do vinhoto bruto e para as amostras da solução sintética somente acidificação.

5.3 Rota de tratamento proposta

A rota de tratamento do vinhoto investigada foi composta por três PSM, sendo eles: ultrafiltração (UF), eletrodiálise (ED) e nanofiltração (NF), conforme apresentado na Figura 6. A UF foi utilizada como pré-tratamento para a eletrodiálise, visando a remoção dos sólidos em suspensão presente no vinhoto, mitigando a incrustação das membranas da ED. Os experimentos realizados na ED tiveram a finalidade de avaliar a eficiência do sistema na remoção de K^+ do vinhoto, de forma a concentrá-lo no compartimento concentrado catódico, tornando o compartimento central diluído neste elemento. O concentrado catódico da ED foi submetido à NF permitindo, ao mesmo tempo, recondicionar a solução eletrolítica (concentrado da NF) e gerar uma solução rica em K (permeado da NF), passível de ser utilizada como insumo para a indústria de fertilizantes. Todo o sistema foi operado em batelada.

Figura 6 - Diagrama esquemático do aparato experimental envolvendo a ultrafiltração, eletrodiálise e nanofiltração.



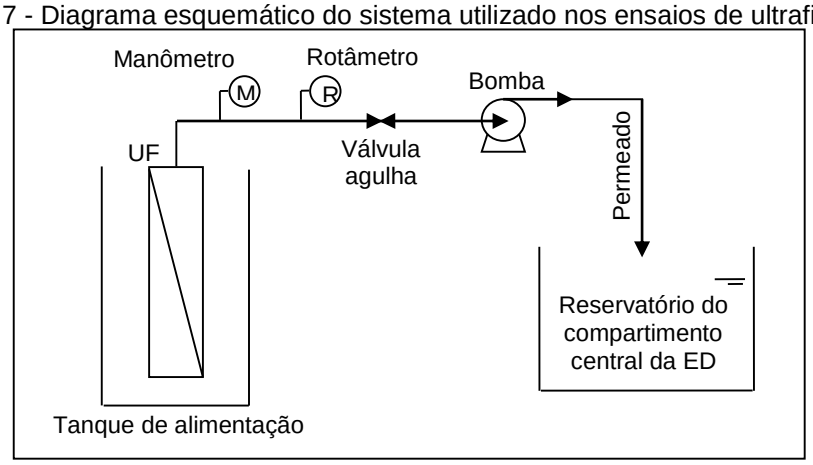
Fonte: Autoria Própria.

5.4 Ultrafiltração

A unidade de UF é constituída por um tanque de armazenamento de permeado e um tanque de membranas, com capacidade de 5 L e 10 L respectivamente. Foi utilizado um módulo de UF submerso com membranas de fibra oca (PVDF), com área total de 0,9 m² e tamanho médio de poro de 0,04 µm (ZeeWeed 500D - GE). A unidade também é composta por uma válvula de agulha para ajuste de fluxo, manovacuômetro e rotâmetro para medições do fluxo de permeado, conforme apresentado nas Figuras 7 e 8.

O sistema foi operado em uma pressão de 0,7 bar e taxa de recuperação de permeado de 80 % (Barros, 2018). O permeado foi caracterizado quanto a condutividade, DQO, PT, pH, série de sólidos, cor, turbidez, COT, CI, CT, NT, N-NH_3 e SO_4^{2-} em conformidade com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). E as análises de K, Mg, Ca e Na foram realizadas por meio de espectrômetro de absorção atômica Shimadzu modelo AA-7000. Para essas análises, foi necessário realizar a digestão em ácido nítrico.

Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de ultrafiltração.



Fonte: Adaptado de Magalhães (2019).

Figura 8 - (a) Unidade experimental de UF; (b) Vista Frontal; (c) Vista Lateral.

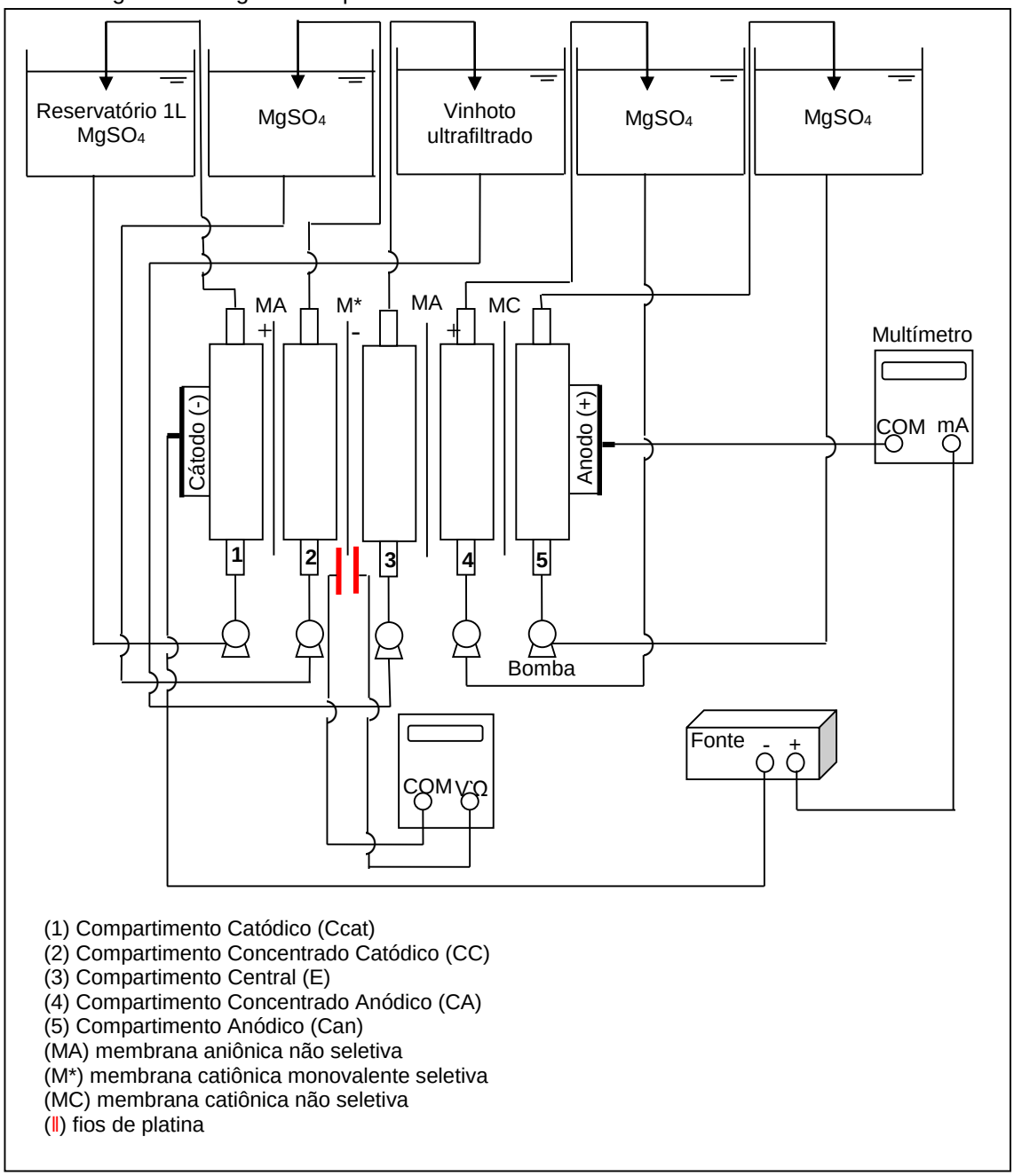
(a) (b) (c)

5.5 Eletrodiálise

5.5.1 Aparato experimental

O sistema da eletrodiálise (Figura 9 e 10) é composto por cinco compartimentos confeccionados em acrílico transparente, sendo eles: compartimento central (E), concentrado catódico (CC), concentrado anódico (CA), compartimento catiônico (Ccat), compartimento aniônico (Can). O sistema também é composto por cinco reservatórios com capacidade de 1 L, cinco bombas centrífugas para circulação das soluções, uma fonte (ICEL PS-5000 ou similar) e dois multímetros (Minipa ET-1639 ou similar). Nas extremidades da célula foram dispostos os eletrodos, que consistiam em uma placa de titânio revestido com óxido de titânio e rutênio (70 TiO_2 / 30 RuO_2) para o ânodo, e de uma placa de aço inoxidável para o cátodo. O vinhoto ultrafiltrado foi adicionado no compartimento central e a solução eletrolítica de sulfato de magnésio ($MgSO_4$ 0.047M) foi adicionada nos demais compartimentos. A solução eletrolítica foi selecionada seguindo a metodologia proposta por Barros (2018).

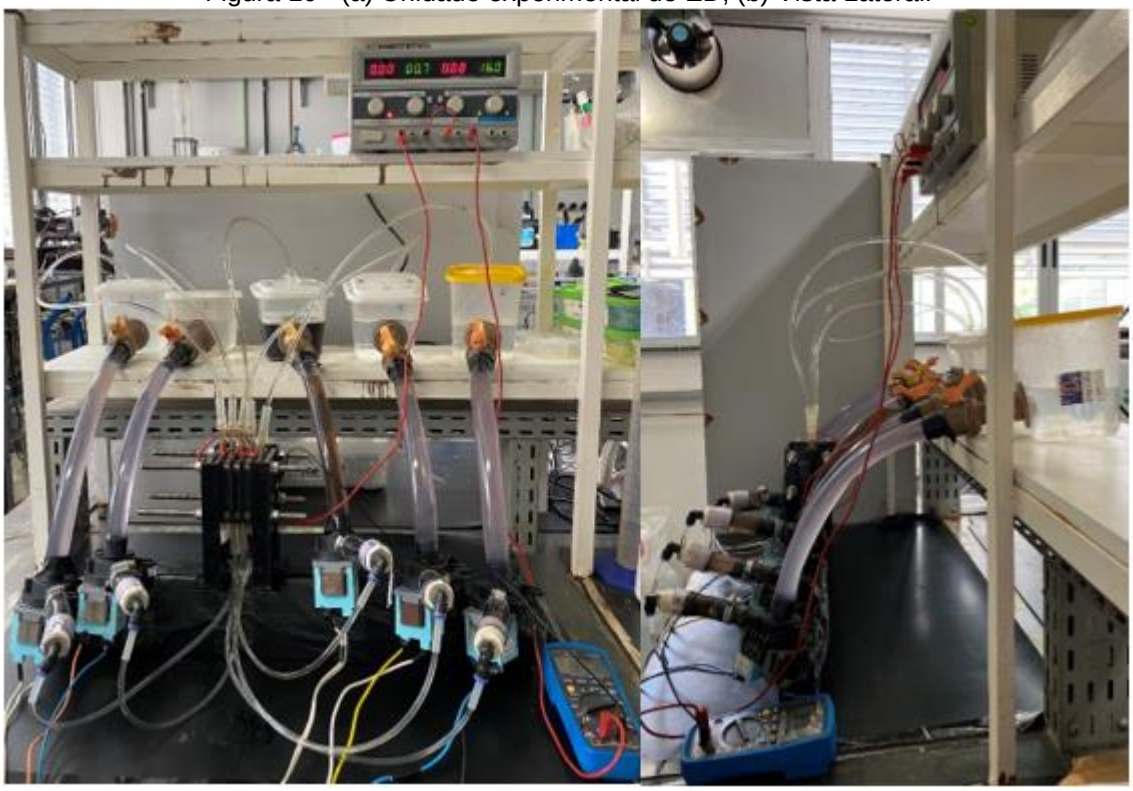
Figura 9 - Diagrama esquemático da unidade de eletrodiálise em escala de bancada.



(1) Compartimento Catódico (Ccat)
(2) Compartimento Concentrado Catódico (CC)
(3) Compartimento Central (E)
(4) Compartimento Concentrado Anódico (CA)
(5) Compartimento Anódico (Can)
(MA) membrana aniônica não seletiva
(M*) membrana catiônica monovalente seletiva
(MC) membrana catiônica não seletiva
(‖) fios de platina

Fonte: Adaptado de Benvenuti (2012) e Buzzi (2013).

Figura 10 - (a) Unidade experimental de ED; (b) Vista Lateral.



(a) (b)

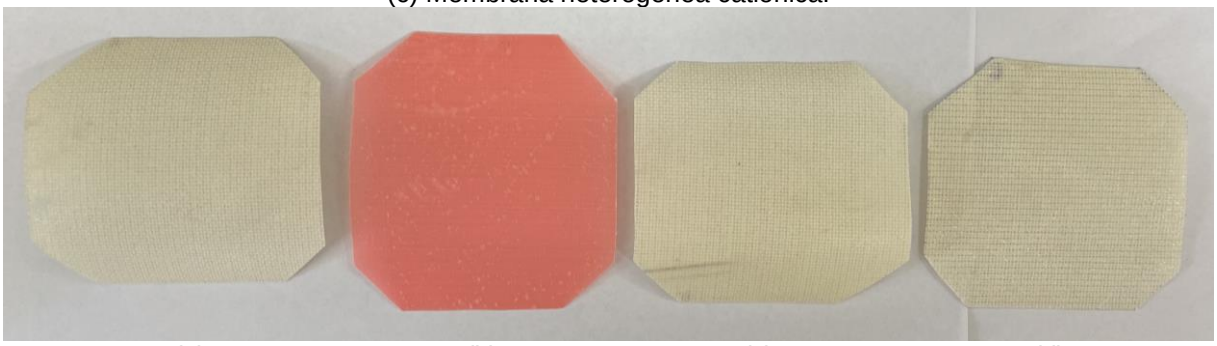
Os cinco compartimentos foram separados por membranas catiônicas e aniônicas arranjadas em configuração mista, conforme o trabalho de Barros (2018). Cada membrana tinha uma área efetiva de 16 cm^2. Nesta configuração, foram utilizadas uma membrana catiônica monovalente seletiva e as demais membranas não monosseletivas. As membranas não monosseletivas HDX heterogêneas foram fornecidas pela empresa Hidrodex® e a membrana de troca catiônica monovalente seletiva pela empresa NEOSEPTA® CIMS, ASTOM Co., Japão (Figura 11b). De acordo com o fabricante, a membrana aniônica (HDX 200) (Figura 11a e 11d) apresenta aminas quaternárias inseridas em sua matriz polimérica como grupos funcionais, enquanto a membrana catiônica (HDX 100) (Figura 11c) possui ácidos orgânicos sulfônicos. Ambas apresentam capacidades de troca iônica notavelmente alta, iguais a 1,8 mmol g^{-1} para a aniônica e 2,0 mmol g^{-1} para a catiônica. A estrutura das membranas é reforçada por dois tecidos de nylon, a fim de aumentar sua estabilidade mecânica (MARTÍ-CALATAYUD, BUZZI, *et al.*, 2014). As propriedades das membranas não monosseletivas e monovalente seletiva estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades das membranas catiônicas e aniônicas utilizadas nos ensaios da ED.

Parâmetro	HDX 100 - (Catiônica) não monosseletivas	HDX 200 - (Aniônica) não monosseletivas	Membrana catiônica monovalente seletiva	Unidade
Grupo iônico aderido	$-SO_3^-$	$-NR_3^+$	$-SO_3^-$	-
Porcentagem de água	35-50	30-45	-	%
Capacidade de troca iônica	≥ 2,0	≥ 1,8	1,5 - 1,8	mol kg^{-1}
Resistência (0,1 mol NaCl)	≤ 20	≤ 20	1,8	Ω.cm²
Permeseletividade (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	≥ 90	≥ 89	-	%
Força de ruptura	≥ 0,6	≥ 0,6	-	MPa
Permeabilidade hidráulica	≤ 0,1 (≤ 0,2 MPa)	≤ 0,2 (≤ 0,035 MPa)	-	mL h^{-1} cm^{-2}
Espessura	-	-	150	µm
Temperatura	-	-	< 40	°C
pH	-	-	0 -10	-

Fonte: Adaptado de Scarazzato, (2013) e Zhang *et al*. (2017).

Figura 11 - (a e d) Membrana heterogênea aniônica; (b) Membrana catiônica monovalente seletiva; (c) Membrana heterogênea catiônica.



(a) (b) (c) (d)

As soluções foram circuladas na célula de ED por meio de bombas centrífugas, mantendo a vazão de 0,01 m^3 h^{-1} constante. O fluxo turbulento das soluções foi promovido pelas prolongações perfuradas dentro de cada compartimento. O transporte de íons através das membranas posicionadas alternadamente ocorreu ao aplicar corrente entre os eletrodos. A voltagem e a corrente do sistema foram monitoradas separadamente por dois multímetros, sendo um conectado à fonte elétrica, fornecendo os dados de corrente, e outro conectado em dois fios de platina (cada fio em uma face da membrana que fica em contato com o efluente) fornecendo dados de voltagem.

5.5.2 Condições operacionais

As membranas catiônicas e aniônicas utilizadas nos ensaios foram previamente submersas no vinhoto por 24 horas. Após a montagem do aparato experimental, as soluções de cada compartimento foram circuladas por 30 minutos com intuito de eliminar as bolhas formadas nas correntes pois estas, em contato com a superfície da membrana, podem ocasionar dano à membrana (ZHANG, Wei, MIAO, *et al.*, 2017). No compartimento central foi recirculado o

vinhoto ultrafiltrado que, ao final do processo, originou o vinhoto diluído em termos de K^+. Nos demais compartimentos (Ccat, CC, CA e Can) foi recirculada a solução eletrolítica (solução de $MgSO_4$ 0.047M) gerando um concentrado anódico (rico em SO_4^-) e concentrado catódico (rico em K^+ e Mg^+).

Antes da realização dos ensaios para avaliação da eficiência de remoção de potássio do vinhoto, foi realizado um teste com duração de 8 horas, foi inserido vinhoto ultrafiltrado no compartimento central e sulfato de magnésio nos demais compartimentos, em uma configuração mista (uma membrana catiônica monovalente seletiva e as demais membranas não monosseletivas), sem aplicação de corrente para verificar se a concentração de 0.047M $MgSO_4$ seria o suficiente para manter a condutividade do sistema. Em seguida, foram realizados dois testes de 8 horas para determinar a corrente limite da membrana catiônica monosseletiva (CC) e da membrana aniônica não seletiva (CA), com aumento gradual da corrente aplicada em intervalos de 2 mA a cada 5 minutos e medida a tensão (V) correspondente entre as faces da membrana que está em contato com o efluente, possibilitando a construção da curva de polarização (tensão *versus* corrente). Na curva *V x i* o valor da corrente limite é identificado no ponto de inflexão, ao sair da região ôhmica e atingir a região de *plateau*.

Após a definição da corrente limite, foi realizado um ensaio com duração total de 8 horas, aplicando 80 % do valor de corrente limite previamente definido. Alíquotas do compartimento concentrado catódico foram retiradas, com 4, 6 e 8 horas de teste, para posterior caracterização quanto à concentração de potássio e determinação do melhor tempo de residência. Os efluentes gerados nos cinco compartimentos da ED foram caracterizados quanto a condutividade, DQO, PT, pH, série de sólidos, cor, turbidez, COT, CI, CT, NT, $N\text{-}NH_3$ e SO_4^{2-} em conformidade com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). E as análises de K, Mg, Ca e Na foram realizadas por meio de espectrômetro de absorção atômica Shimadzu modelo AA-7000. Para essas análises, foi necessário realizar a digestão das amostras empregando ácido nítrico.

5.5.3 Cálculos

Para avaliar o desempenho do processo de eletrodiálise, foi calculada a porcentagem de recuperação (R).

A porcentagem de recuperação será calculada de acordo com a Equação (1) (Barros, 2018).

$$R = \frac{(Cf - Ci)}{Ce} * 100 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Em que Ci e Cf são as concentrações de íons no compartimento concentrado em cátions no início e final do experimento, em mg L^{-1}, respectivamente, e Ce é a concentração de íon no efluente no início do experimento, em mg L^{-1}.

O potencial de aplicação do vinhoto bruto e vinhoto diluído após ED na fertirrigação também foi avaliado. A taxa máxima de aplicação de vinhoto nos solos (VARmax) foi calculada considerando a recomendação proposta pela CETESB (2015) Equação (2).

$$VARmax = \frac{(0{,}05 * CEC - [K]_{solo}) * 3744 + 185}{[K]_{vinhoto}} \quad \text{(Eq. 2)}$$

Em que:
$VARmax$ = taxa de aplicação de vinhoto de cana-de-açúcar ($m^3\ ha^{-1}$)
CEC = capacidade de troca catiônica do solo (cmolc dm^{-3})
$[K]_{solo}$ = concentração de K no solo a uma profundidade de até 0,8 m (cmolc dm^{-3})
$[K]_{vinhoto}$ = concentração de K no vinhoto de cana-de-açúcar (kg $K_2O\ m^{-3}$)

O valor constante 3.744 é um fator de correção para converter as concentrações de K de cmolc dm^{-3} para kg por um volume de 8.000 m^3 (1 ha × 0,8 m). O valor constante 185 corresponde à massa de K_2O extraída pela cultura por hectare durante a colheita. As concentrações de K_2O no vinhoto foram estimadas corrigindo os níveis de potássio determinados analiticamente por um fator de 1,2, ou seja, cada grama de K corresponde a 1,2 g de K_2O (CETESB 2015). As características do solo consideradas no cálculo do $VARmax$ foram 19,6 mg dm^{-3} (0,05 cmolc dm^{-3}) em termos de teor de K e 3,23 cmolc dm^{-3} de CEC (MAGALHÃES, 2019).

Para determinar o efeito do vinhoto bruto e vinhoto diluído após ED na estrutura do solo, foram calculadas a razão de adsorção de sódio (SAR) de acordo com a Equação (3) e a razão de adsorção de potássio (PAR), conforme a Equação (4). SAR e PAR são utilizadas para comparar o efeito da concentração de sódio e potássio, respectivamente, na estrutura do solo, comparando-a com as concentrações de cátions bivalentes, particularmente com cálcio e magnésio. Todas as unidades de concentração para cálculo de SAR e PAR estão em meq L^{-1} (MAGALHÃES, 2019).

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} \quad \text{(Eq. 3)}$$

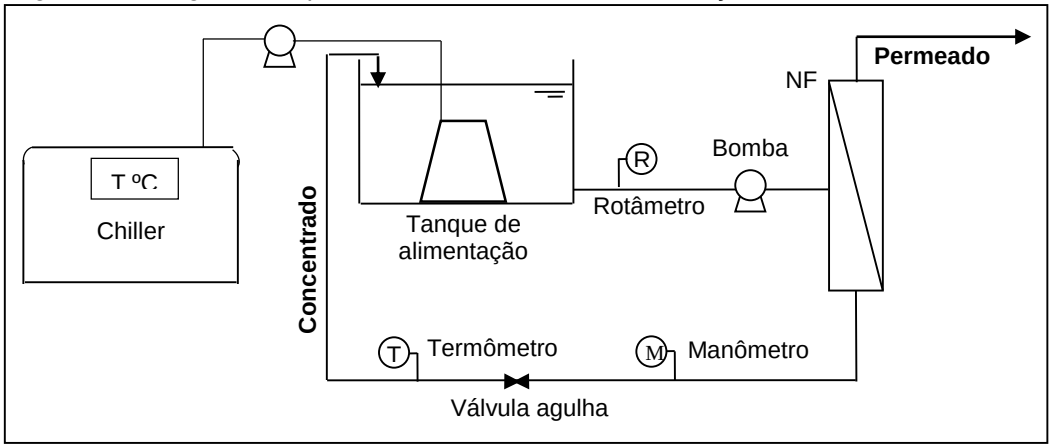
$$PAR = \frac{K^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} \quad \text{(Eq. 4)}$$

5.6 Nanofiltração

5.6.1 Aparato experimental

A unidade de nanofiltração é composta por um tranque de alimentação (concentrado catódico da ED), rotâmetro para leitura da vazão de alimentação, uma omba, válvula para ajuste da pressão, manômetro e medidor de temperatura, conforme apresentado nas Figuras 12 e 13. O controle de temperatura nos ensaios foi realizado através do resfriador chiller (marca Gelaqua 1/8 HP).

Figura 12 - Diagrama esquemático da unidade de nanofiltração em escala de bancada.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 13 - (a) Vista Frontal; (b) Vista Lateral; (c) Unidade experimental de NF.

(a) (b) (c)

5.6.2 Determinação do tipo da membrana e do tempo de experimento

Foi utilizada solução sintética nos testes para otimização da condições operacionais da NF, a qual simula a solução real obtida no compartimento concentrado catódico após a eletrodiálise. Para determinar quais reagentes e sua respectiva quantidade utilizada na solução sintética, foi realizado um teste na ED com duração de 8 horas, utilizando uma configuração mista de membranas (uma membrana catiônica monovalente seletiva e as demais membranas não monosseletivas), corrente limite de 80 mA e o sulfato de magnésio ($MgSO_4$ 0.047M) como solução eletrolítica (BARROS, 2018). A solução obtida no compartimento concentrado catódico foi caracterizado quanto a concentração de K^+, Mg^+, Ca^{2+} e Na^+ por meio de espectrômetro de absorção atômica Shimadzu modelo AA-7000.

No presente estudo, o concentrado catódico da eletrodiálise foi submetido à nanofiltração, permitindo, ao mesmo tempo, recondicionar a solução de eletrólito ($MgSO_4$), retido da NF (solução rica em Mg^{2+}), e gerar uma solução rica em K, permeado da NF, podendo servir de insumo para a indústria de fertilizantes. Para atingir este objetivo é necessário trabalhar com uma membrana que ao mesmo tempo proporciona uma baixa retenção de K^+ e alta retenção de Mg^{2+} (Tabela 5), portanto foram selecionadas três tipos de membranas (DK, Duracid e NF270) com base na pesquisa de Magalhães *et al.* (2020).

Tabela 3 - Características das membranas de NF.

Especificações	Membranas		
	Duracid	NF270	DK
Fabricante*	GE Osmonics	DOW/Filmtec	GE Osmonics
Material*	Sulfonamida NF	Piperazine NF	Piperazine NF
pH*	< 9	2 -11	3 - 9
Rejeição de sais*	98% $MgSO_4$	>97% $MgSO_4$	98% $MgSO_4$
Temperatura (°C)*	70°C	45	50
Porosidade (mm)*	0,47	0,84	0,76
Ângulo de Contato (°)*	62,2	40,6±5,2	32,6±1,3 / 27-30
Potencial zeta (mV)*	N/A	-41,3 (pH=9)	-11 (pH=9)
Rugosidade (Ra,nm)*	38	9±4,2	16,4
Limite de peso molecular-MWCO (Da)*	150 - 200	200 - 400	150 - 300
Concentração de potássio no permeado (mg L^{-1}) (Eficiência de remoção [%])**	996 ± 68 (34,6)	468 ± (69,3)	704 ± 110 (53,8)
Concentração de magnésio(mg L^{-1}) no permeado (Eficiência de remoção [%])**	48,1 ± 2,8 (43,7)	14 ± 0,2 (83,7)	5,9 ± 0,04 (93,1)

(*) Especificações obtidas pelos fornecedores.
(**) Informações obtida por Magalhães *et al.* (2020).

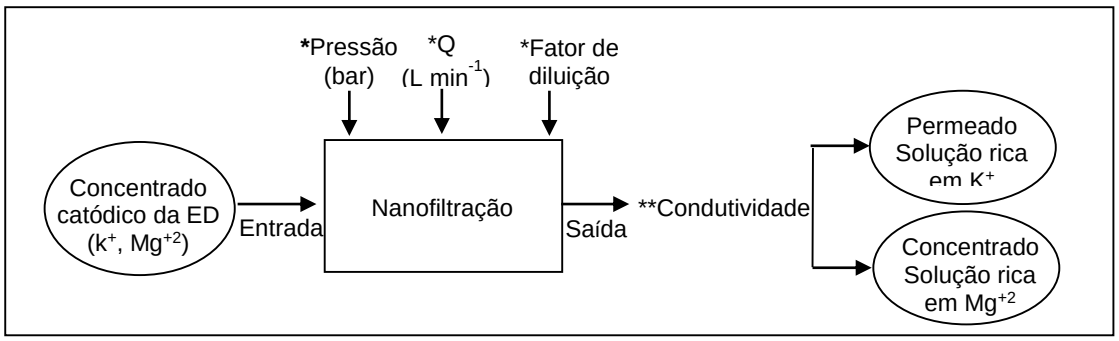
Foi realizado um teste para cada membrana utilizando uma taxa de recuperação de 40 %, 3 L de solução sintética e a condição operacional mediana do planejamento fatorial (pressão de 9 bar, diluição de 2,5 e vazão de 2,5 L min^{-1}). Neste ensaio apenas o concentrado voltou para o tanque de alimentação, o permeado foi direcionado para uma proveta. Foram retiradas

amostras do permeado em 10, 20, 30 e 40 % de taxa de recuperação para posterior caracterização quanto à condutividade e concentração de K^+, Mg^+ e Ca^{2+}, e assim possibilitar a determinação do tipo de membrana e o tempo de permeação da NF para o objetivo almejado. Para as análises de K^+, Mg^+ e Ca^{2+} realizadas por meio de espectrômetro de absorção atômica Shimadzu (modelo AA-7000) foi necessário fazer a acidificação com ácido nítrico, para deixar a amostra com características físico-químicas mais parecidas com a curva e para facilitar a atomização dos metais na chama.

5.6.3 Otimização dos fatores operacionais da nanofiltração

A otimização das condições operacionais da nanofiltração foi realizada por meio de um planejamento de experimentos. Foi aplicado o Planejamento Fatorial com três fatores (PF 2^3) para investigar as influências dos fatores operacionais (pressão, vazão e o fator de diluição) e os efeitos de interação entre eles sobre a resposta (condutividade do permeado) (Figura 14). A condutividade foi escolhida como resposta, pelo fato de estar relacionada com a concentração de potássio presente no permeado da NF e pelo menor custo de análise das amostras comparado às análises de potássio realizadas por meio de espectrômetro de absorção atômica Shimadzu modelo AA-7000.

Figura 14 - Esquema das variáveis de entrada e saída adotadas no PF 2^3.



Obs: (*****) Fatores: pressão, vazão (Q) concentração de sal da alimentação. (******) Resposta.
Fonte: Adaptado de Montgomery, (2012).

Os níveis mínimos e máximos dos fatores operacionais do processo foram determinados conforme as condições operacionais mínimas e máximas mais utilizadas no processo de nanofiltração para tratamento de vinhoto descritas na literatura (Tabela 3).

Tabela 4 - Níveis fatoriais dos fatores do PF 2^3.

Fatores	Condições		
	Mínimo	Máximo	Unidade
Pressão	6	12	bar
Vazão	1,8	3,2	L min^{-1}
Fator de diluição	1	4	vez

Após confirmada à significância dos fatores no processo, foram determinados valores críticos por meio de um Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR 2^2), visando a maior eficiência da nanofiltração (Tabela 4). Para a determinação dos valores críticos foi utilizada a metodologia de superfícies de resposta, a qual abrange um conjunto de procedimentos estatísticos utilizados na modelagem matemática de respostas. A atribuição dos sinais -1 (níveis inferiores) e +1 (níveis superiores) foi realizada de forma aleatória e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados.

Tabela 5 - Fatores Codificados/ Descodificados do PCCR 2^3.

Ensaios	Pressão (bar)	Vazão (L min^{-1})	Fator de Diluição
1	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6
2	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6
3	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6
4	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6
5	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4
6	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4
7	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4
8	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4
9	(-1,68) 6,0	0	0
10	(+1,68) 12,0	0	0
11	0	(-1,68) 1,8	0
12	0	(+1,68) 3,2	0
13	0	0	(-1,68) 1,0
14	0	0	(+1,68) 4,0
15	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5
16	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5
17	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5

Para tratamento dos dados e confecção dos gráficos foi utilizado o *Software/Minitab 19 - Minitab Inc*. As respostas foram analisadas estatisticamente por análise de variância (ANOVA) gráficos dos efeitos principais e das interações das variáveis, gráfico de Probabilidade Normal, Pareto e de Resíduos, Superfícies de Respostas e Curvas de Contorno.

Os experimentos do planejamento de experimentos foram realizados em duplicata utilizando 3 L de solução sintética, somente uma membrana Duracid para todos os testes e um tempo

de permeação de 2 horas. Primeiramente a membrana foi imersa em água destilada durante 24 horas para hidratação. Ao utilizar a membrana seca no processo sem uma pré-hidratação, a mesma não conseguiria adequar ao meio líquido e não teria a capacidade de filtração total. Após a hidratação, a membrana foi inserida no módulo de célula inox de nanofiltração para posterior determinação da permeabilidade hidráulica inicial da membrana, a qual foi realizada considerando três condições de pressão (12, 9 e 6 bar), vazão de 2,4 L min^{-1} e 3 L de água destilada para obter o fluxo máximo da membrana. O ensaio foi iniciado por uma compactação da membrana na célula de nanofiltração pela maior pressão, ou seja, a pressão de 12 bar durante 30 minutos para os poros da membrana se adaptarem com a aplicação de pressão. Após a compactação da membrana, o fluxo foi medido em triplicata em um intervalo de 5 minutos, para cada pressão garantindo assim maior confiabilidade. A temperatura foi mantida em 25 °C por meio do resfriador Chiller Gelaqua 1/8 HP. O concentrado e permeado foram recirculados no sistema até a finalização do teste. A permeabilidade da membrana foi expressa em L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} e corresponde ao coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear dos dados de fluxo de permeado (L h^{-1} m^{-2}) em função da pressão aplicada (bar) (RICCI, 2015).

Posteriormente, foi esgotada a água destilada e inserida a solução sintética para iniciar o primeiro teste do planejamento de experimentos, apenas o concentrado voltou para o tanque de alimentação, o permeado foi direcionado para uma proveta e o seu fluxo foi medido por 1 minuto em intervalo de 5 minutos. O permeado foi caracterizado quanto à condutividade e concentração de K^+. Após finalizar o teste do PE, foi esgotada a solução sintética e inserida 3 L de água destilada para realizar uma limpeza física da membrana, inicialmente a célula de NF ficou estabilizando por 10 minutos com as mesmas condições operacionais do teste do PE realizado anteriormente. Após a estabilização, o fluxo de permeado foi medido por 1 minuto no tempo de 0, 5 e 10 minutos.

Em seguida, a membrana foi retirada do módulo de célula inox para realizar o procedimento de limpeza química, o qual foi adotado do estudo de Magalhães *et al.* (2020) em que foi utilizado o mesmo tipo de efluente (vinhoto) e membrana de NF (Duracid). A Limpeza química estática consistiu na imersão da membrana em um béquer por 30 minutos com solução de NaOH a 0,4 %, posteriormente a membrana foi lavada com água destilada e inserida por mais 30 minutos em solução de ácido cítrico a pH 2,5. Após essa limpeza, a membrana foi inserida na célula de NF para a determinação da permeabilidade hidráulica final da membrana, utilizando 3 L de água destilada para verificar a recuperação da membrana mediante suas características iniciais. A permeabilidade hidráulica final da membrana foi realizada com o mesmo procedimento adotado para determinar a permeabilidade hidráulica inicial.

5.6.4 Cálculos

A partir dos dados obtidos nos ensaios da nanofiltração foi possível calcular a taxa de recuperação, o fluxo de permeado e a resistência total à filtração. Com estes cálculos foi possível avaliar o desempenho do processo.

A taxa de recuperação (R) foi calculada pela Equação (5) (REIS, 2018):

$$R = \frac{V_p}{V_a} * 100 \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde V_p corresponde ao volume acumulado de permeado e Va o volume inicial de alimentação.

O fluxo de permeado (*Jt*) para uma dada temperatura será calculado por meio da Equação (6) (AGUIAR, 2015; FOUREAUX, 2018; REIS, 2018; RICCI, 2015).

$$J_t = \frac{\Delta_v}{\Delta_t} * \frac{\mu}{\mu_{25°C}} \quad \text{(Eq. 6)}$$

Em que *Jt* é o fluxo corrigido da temperatura do experimento para a temperatura padronizada de 25 ºC, Δ*v* é o volume de permeado recolhido e Δ*t* é o intervalo de tempo, μ é a viscosidade dinâmica da água na temperatura de permeação, $\mu_{25°C}$ é a viscosidade dinâmica da água a 25 °C.

A resistência total da membrana compreende a resistência da membrana (R_m) e resistência à incrustação (R_f). A R_m foi calculada com base nos fluxos de água destilada da membrana, conforme a Equação (7) (ANDRADE, 2016; AGUIAR, 2015; FOUREAUX, 2018; RICCI, 2010):

$$R_m = \frac{1}{k_m * \mu_{25°c}} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Em que $\mu_{25°C}$ é a viscosidade dinâmica da água a 25 °C, e k_m é a permeabilidade hidráulica inicial da membrana, determinada por meio dos valores de fluxos normalizados a 25 °C.

E a resistência à incrustação foi determinada com base nos valores dos fluxos de permeado normalizados a 25 °C, obtidos pela permeação da solução concentrada catódica da ED ao

final de cada experimento. A R_f foi definida pela Equação (8) (ANDRADE, 2011; ANDRADE, 2016; AGUIAR, 2015; FOUREAUX, 2018; RICCI, 2015):

$$R_f = \frac{\Delta_p}{\mu_{25°C} * J_{t\ 25°C}} \quad \text{(Eq. 8)}$$

Em que é a pressão transmembranar, $\mu_{25°C}$ é a viscosidade dinâmica da água a 25 °C e é o fluxo de permeado normalizado a 25 °C.

5.7 Recondicionamento da solução eletrolítica com a combinação da eletrodiálise e nanofiltração

Foi utilizada a combinação da eletrodiálise com a nanofiltração para avaliar o recondicionamento da solução eletrolítica da ED e a geração de um permeado da NF rico em potássio para poder ser utilizado como insumo para fertilizantes. A solução de alimentação da NF foi o concentrado catódico obtido na ED e o concentrado gerado na NF foi recirculado para o compartimento concentrado catódico da ED. No compatimento central da eletrodiálise foi inserido o vinhoto ultrafiltrado.

Foram realizados ensaios em triplicata utilizando sulfato de magnésio como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da ED. Em cada ensaio, as amostras da alimentação inicial e final do compartimento catódico da ED e permeado e concentrado da NF foram coletadas e analisadas quanto à condutividade e concentrações de K^+ e Mg^{2+}. As concentrações de K^+ e Mg^{2+} foram determinadas por meio de espectrometria de absorção atômica. Este mesmo procedimento foi realizado nos testes utilizando o vinhoto ultrafiltrado como solução eletrolítica.

6 RESULTADOS

6.1 Caracterização físico-química dos parâmetros convencionais

Os experimentos foram realizados no período de setembro de 2021 à fevereiro de 2022, e a caracterização físico-química dos efluentes (vinhoto bruto, vinhoto ultrafiltrado, os efluentes gerados nos 5 compartimentos da ED, permeado e concentrado da NF) foi realizada durante o mês de outubro de 2021. Na Tabela 6 são apresentados os resultados das características físico-químicas do vinhoto bruto e ultrafiltrado.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do vinhoto bruto e ultrafiltrado.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Vinhoto Bruto	Vinhoto Ultrafiltrado	Eficiência da UF
DQO	mg L^{-1}	16.131	9.413	42 %
Cor	uC	6540	1510	77 %
Turbidez	NTU	187	42	78 %
Carbono Orgânico Total	mg L^{-1}	2.547	2.216	13 %
Carbono Total	mg L^{-1}	2.694	2.343	13 %
Carbono Inorgânico	mg L^{-1}	147	127	14 %
ST	mg L^{-1}	10.273	642	94 %
STF	mg L^{-1}	3.607	100	97 %
STV	mg L^{-1}	6.667	542	92 %
SST	mg L^{-1}	333	22	93 %
SSF	mg L^{-1}	8	7	13 %
SSV	mg L^{-1}	327	14	96 %
SDT	mg L^{-1}	9.940	620	94 %
SDF	mg L^{-1}	3.600	92	97 %
SDV	mg L^{-1}	6.340	528	92 %
pH	-	4,4	4,6	-
Condutividade	mS cm^{-1}	4,5	4,8	-
Nitrogênio Total	mg L^{-1}	146	134	8 %
Nitrogênio Amoniacal	mg L^{-1}	94	88	6 %
Fósforo	mg L^{-1}	99	51	49 %
Potássio	mg L^{-1}	1.043	1.002	4 %
Magnésio	mg L^{-1}	97	96	1 %
Cálcio	mg L^{-1}	259	235	9 %
Sódio	mg L^{-1}	15	10	32 %
Sulfato	mg L^{-1}	886	776	12 %
Cloreto	mg L^{-1}	361	400	-

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis.

A matéria orgânica, em termos de DQO, encontrada na amostra de vinhoto utilizada neste estudo, apresentou uma concentração menor do que o intervalo de 35.000 - 50.000 mg L^{-1} (Vilar *et al*., 2018) determinado na literatura, mas ainda com valor expressivo de 16.131 mg L^{-1}(Tabela 6). Conforme Silva *et al*. (2021), o vinhoto obtido a partir do caldo da cana-de-açúcar apresenta menores concentrações de matéria orgânica em relação às outras matérias-primas como, por exemplo, do melaço de beterraba e de açúcar, em que os autores Decloux *et al.* (2002) e Santos *et al.* (2014) encontraram elevadas concentrações de DQO, 30.406 mg L^{-1} e 55.500 mg L^{-1} respectivamente. Além da origem da matéria-prima, a composição do vinhoto também depende do tipo de sistema de preparação do caldo, do método de fermentação e dos equipamentos e técnica de destilação (ALVES *et al.*, 2015).

O vinhoto apresentou também uma quantidade de carbono orgânico total (2.547 mg L^{-1}) (Tabela 6) que não afeta as características do solo, mas sim torna-o um bom condicionador. Soobadar e Kwong (2012) e Sivaloganathan *et al.* (2013) observaram em seus estudos que a aplicação de vinhoto em solos agrícolas aumentou a concentração de carbono orgânico total, o que resultou em uma maior fertilidade do solo e consequentemente maior produtividade de cana-de-açúcar. Porém, se o vinhoto apresentar um alto teor de carbono orgânico total como Soto *et al.* (2021) encontraram em várias doses de aplicação do vinhoto (27.940, 47.980, 105.800 e 236.370 mg L^{-1} para 30, 40, 60 e 90 % de vinhoto), isto pode gerar uma alteração

na assimilação do nitrogênio. De acordo com Moraes *et al.* (2014), parte do teor de matéria orgânica do vinhoto é utilizada como doador de elétrons para a ocorrência da desnitrificação heterotrófica no solo, resultando assim na geração de emissões de N_20, um gás com potencial de aquecimento global de 296 vezes maior do que o CO_2. Este mesmo autor quantificou em outro estudo, as emissões de N_2O do solo com aplicação vinhaça não tratada e obtiveram emissões variando de 0,173 a 0,193 kg CO_2eq m^2 (MORAES *et al.*, 2017).

Com relação a cor do vinhoto bruto, o elevado valor de cor pode estar relacionado com a presença de melanoidinas, embora estes compostos macromoleculares não tenham sido determinados. Pant e Adholeya (2007) relatam que as melanoidinas são os principais compostos coloridos encontrados no vinhoto, pois são resultantes da reação de Maillard entre açúcares e proteínas em altas temperaturas. Amaral *et al*. (2015) também relataram que além das melanoidinas, os compostos fenólicos de baixa massa molecular influenciam na coloração do vinhoto.

No que se refere aos sólidos totais, foi encontrada uma concentração de 10 g L^{-1} (Tabela 6) semelhante as concentrações [13 g L^{-1}(SILVA *et al.*, 2020b); 13 g L^{-1} (LEBRON *et al.*, 2020)] encontradas na literatura para vinhoto a partir do caldo de cana-de-açúcar, porém mesmo utilizando a mesma matéria-prima, a concentração de sólidos totais pode ter uma ampla variação [8 g L^{-1} (QUEIROGA *et al.*, 2018); 42 g L^{-1} (SILVA; MORAVIA; COUTO, 2020)] que segundo Pereira *et al*. (2021) pode ser explicado pelas diferentes características do solo e tipos de cana-de-açúcar. Do total de ST, a fração dissolvida teve o maior representativo de 96 % (9.940 mg L^{-1}), de acordo com Silva *et al*. (2020) os principais sólidos dissolvidos presentes no vinhoto são carboidratos não fermentáveis, sais e compostos como ácido lático, propanol, glicerol e furfural. Fuess *et al.* (2017) concluíram em seu estudo que a presença de elevados teores de sólidos dissolvidos totais (> 4.000 mg L^{-1}) juntamente com o alto teor orgânico biodegradável (> 14 g L^{-1}) no vinhoto pode resultar em sobrecarga orgânica (anaerobiose). Mesmo a parcela de sólidos suspensos ter sido menor do que a fração dissolvida, ainda assim, essa quantidade de sólidos suspensos presente no vinhoto pode causar a incrustação das membranas da eletrodiálise, justificando assim o uso da ultrafiltração como etapa de pré-tratamento, pois a incrustação de acordo com Lejarazu-Larrañaga *et al.* (2020) é o principal fator que dificulta a ampliação do emprego das tecnologias de membranas. Como pode ser observado na Tabela 6, a UF foi altamente eficiente na remoção de SST e SSV (93 % e 96 % respectivamente), contribuindo para a redução da matéria orgânica do vinhoto em 42 % como DQO. Pode-se observar também que 65 % dos sólidos totais é referente à matéria orgânica (STV) e 35 % de matéria inorgânica ou mineral (STF). Barros (2018) verificaram após um estudo detalhado da incrustação das membranas de eletrodiálise, que o uso do processo de

ultrafiltração como pré-tratamento é importantíssimo, pois evita a incrustação das membranas e melhora a separação de íons na ED. Os resultados mostraram que houve uma menor deposição de DQO na superfície das membranas de ED utilizando vinhoto ultrafiltrado em comparação do vinhoto bruto. Além de evitar a incrustação das membranas da eletrodiálise, a ultrafiltração gera um subproduto de valor agregado (solução concentrada) que pode ser utilizado para produção de fertilizante organomineral. Carpanez *et al*. (2022), investigou o potencial do concentrado da ultrafiltração (105,4 $m^3 h^{-1}$) a partir do vinhoto de cana-de-açúcar para produção de fertilizante organomineral. Os resultados mostraram que o fertilizante organomineral seria capaz de atender a demanda nutricional das lavouras de cana-de-açúcar, diferente do observado na fertirrigação, além do menor custo de transporte e produção. Estimou-se uma produção de fertilizante organomineral de 0,2-0,68 m^3 por m^3 de vinhoto processado, o que seria capaz de fertilizar uma área de 44.260 - 150.503 ha anualmente. Foi possível reduzir 93 % da taxa máxima de aplicação de vinhoto nos solos e evita sobrecargas de nutrientes.

A concentração de potássio (1.043 mg L^{-1}) do vinhoto bruto como pode ser observado na Tabela 6 é mais alta em comparação às concentrações de nitrogênio (146 mg L^{-1}), fósforo (99 mg L^{-1}), cálcio (259 mg L^{-1}), magnésio (97 mg L^{-1}), sódio (14 mg L^{-1}) e sulfato (886 mg L^{-1}). Devido aos baixos teores de N e P, o valor agregado do vinhoto como fertilizante encontra-se principalmente no seu teor de K. A concentração de potássio obtida foi semelhante aos valores relatados na literatura que utilizaram o caldo da cana de açúcar como matéria-prima: 1.073 mg L^{-1} (BRASIL, 2020), 1.392 mg L^{-1} (DE BARROS *et al.*, 2010), 1.665 mg L^{-1} (AMARAL *et al.*, 2016) e 1.640 mg L^{-1} (BOTELHO *et al.*, 2012). Mesmo com a quantidade de K menor do que quando se utiliza o melaço como matéria-prima [29.000, 11.700 e 7.000 mg L^{-1} (LUIZ *et al.*, 2017)], a concentração ainda é consideravelmente significativa, justificando assim a importância do beneficiamento do vinhoto. Para permitir aplicações de volumes maiores de vinhoto por meio da fertirrigação e evitar efeitos negativos no meio ambiente como, acidificação e salinização (ROLIM *et al*., 2014), condições de anaerobiose (FUESS; GARCIA, 2017), toxicidade de organismos aquáticos provocada pela lixiviação excessiva de nutrientes (BOTELHO *et al.,* 2012) e perdas na estrutura física do solo (PRADO *et al.*, 2014), a norma P4.231/2006 restringiu a aplicação de vinhoto nos solos agrícolas em 185 Kg K_2O ha^{-1}.

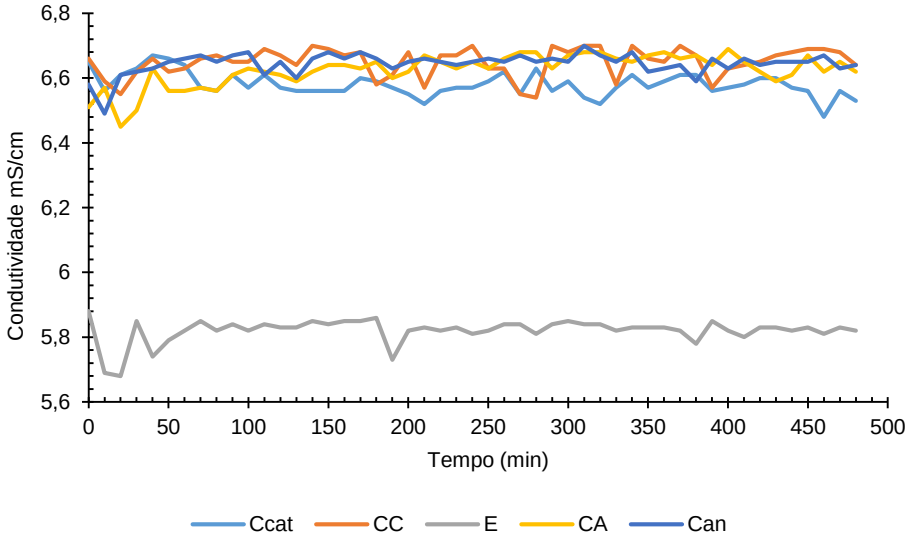
O vinhoto apresentou também natureza ácida (pH = 4,5) e quantidades consideráveis de sulfato (886 mg L^{-1}) devido à adição de ácido sulfúrico para reduzir o pH na fermentação e produção de leveduras (BARRERA *et al.*, 2013; MORAES *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2020b). Quando o vinhoto com presença de sulfato é disposto em solos, segundo Fuess, Rodrigues e Garcia (2017) pode provocar o aparecimento de anaerobiose e consequentemente a liberação

de mal odores devido à redução dos teores de sulfato em sulfeto por grupos microbianos específicos. Além disto, o sulfeto possui efeitos tóxicos em populações microbianas responsáveis pela absorção de nutrientes (N, P e Fe) pelas plantas.

6.2 Otimização da eletrodiálise no beneficiamento do vinhoto

A eletrodiálise foi realizada com o objetivo de promover a diluição do K presente no vinhoto, adequando-o para a fertirrigação, como também em obter uma solução concentrada catódica que foi submetida à nanofiltração, permitindo, ao mesmo tempo, recondicionar a solução eletrolítica (concentrado da NF) e gerar uma solução rica em K (permeado da NF), podendo servir de insumo para a indústria de fertilizantes. No primeiro ensaio, o sistema operou por 8 horas, foi inserido vinhoto ultrafiltrado no compartimento central e sulfato de magnésio nos demais compartimentos, em uma configuração mista (uma membrana catiônica monovalente seletiva e as demais membranas não monosseletivas), sem aplicação de corrente para verificar se a concentração de 0.047M $MgSO_4$ seria o suficiente para manter a condutividade do sistema. Segundo Rotta (2018), é importante que a solução eletrolítica apresente uma boa condutividade, pois alguns produtos de reações indesejáveis podem ocorrer e danificar nos eletrodos (transmitem corrente elétrica na ED) como, por exemplo, a formação de H_2 no cátodo e O_2 no ânodo. Como pode-se observar no Gráfico 1, a condutividade nos cinco compartimentos se manteve constante durante todo o teste, a concentração de 0,047M $MgSO_4$ utilizada não interferiu no transporte difusivo. Essa concentração de solução eletrolítica manteve a condutividade da célula de ED sem afetar negativamente os eletrodos.

Gráfico 1- Condutividade nos 5 compartimentos (Ccat - Catódico, CC - Concentrado Catódico, E - Central, CA - Concentrado Anódico, Can - Anódico) da ED sem aplicação de corrente.



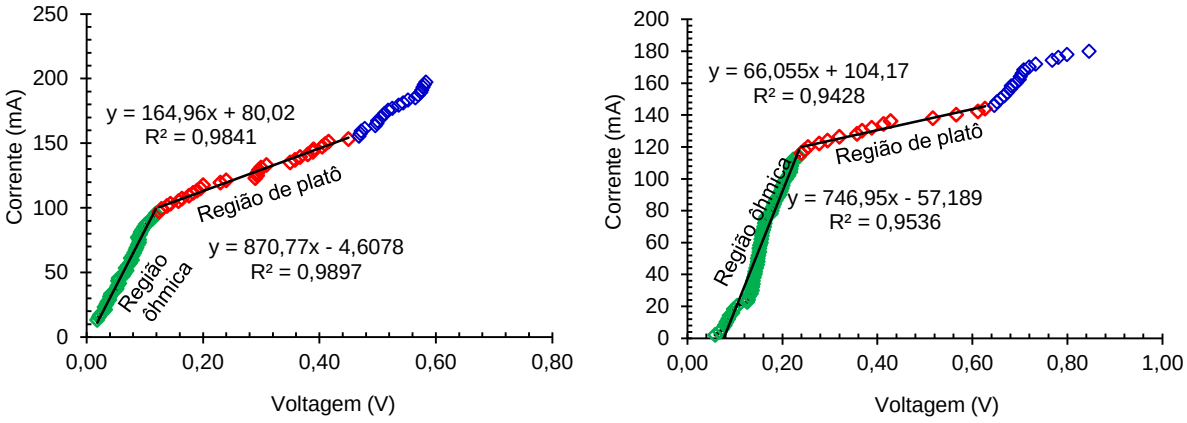
As curvas de corrente em função do potencial (CVCs) da membrana catiônica monosseletiva (Gráfico 2a) e da membrana aniônica não seletiva (Gráfico 2b) foram obtidas para a determinação da densidade de corrente limite. Esse parâmetro é crucial para o bom funcionamento da eletrodiálise e conforme recomendado na literatura, os experimentos nesse sistema devem ser conduzidos abaixo da corrente limite para evitar os efeitos negativos resultantes da polarização da concentração. Segundo Scarazzato (2013) nos compartimentos concentrados podem ocorrer a precipitação de sais provocando assim um aumento na resistência elétrica e consequentemente afetando a eficiência da membrana. Em contrapartida, nos compartimentos diluídos não existirá íons à disposição para conduzir corrente elétrica, o que resultará em um aumento do potencial e do consumo de energia.

Pode-se observar que ambas as CVCs apresentaram três regiões típicas para uma membrana de troca iônica, região ôhmica (corrente sob limitação), região de platô (corrente limite) e a terceira região em que ultrapassou a corrente limite. Um aumento linearmente da corrente com o potencial é observado na região ôhmica em ambas as membranas (Gráfico 2a e 2b), nesta região segundo Ge *et al.* (2016) a resistência elétrica é causada pelo transporte iônico tanto através da interface membrana/solução quanto dentro da membrana.

A densidade de corrente máxima aplicada no processo de eletrodiálise de acordo com White *et al.* (2015) é atingida quando ocorre o rápido esgotamento dos íons na superfície das membranas de troca iônica, isto causa um aumento na resistência e consequentemente uma maior queda de potencial que pode ser observada nos Gráficos 2a e 2b por uma inclinação menor (região de platô). Por meio da interseção entre a região ôhmica e a região de platô foi possível obter os valores de corrente limite máxima para a membrana catiônica monosseletiva e a aniônica não seletiva de 108,73 e 99,79 mA respectivamente. Conforme Scarazzato (2013), a corrente máxima adotada na célula de ED deve manter-se a 80 % da densidade de corrente limite da membrana que apresentou a menor corrente, logo a corrente limite utilizada nos experimentos da eletrodiálise foi de 80 mA. Essa mesma densidade de corrente foi adotada por Barros (2018), que utilizou em seus experimentos a mesma configuração de membranas e o mesmo efluente (vinhoto ultrafiltrado) no compartimento central da eletrodiálise.

A terceira região também está presente na curva de corrente - potencial de ambas as membranas de troca iônica, nessa região aumentos adicionais na densidade de corrente resultaram em uma queda de voltagem menos significativa, que pode ser explicada por Irfan, Wang e Xu (2020) pela ocorrência da dissociação da água ou a eletroconvecção que fornecem íons extras para a interface da membrana, afetando assim a sua permeseletividade.

Gráfico 2 – (a) Corrente limite membrana catiônica monosseletiva e (b) membrana aniônica não seletiva.



6.3 Otimização da nanofiltração no beneficiamento do vinhoto

6.3.1 Determinação do tipo da membrana e do tempo de experimento

A taxa de recuperação (RR) do permeado utilizando a condição operacional mediana do planejamento fatorial (pressão operacional de 9 bar, vazão de 2,5 L min^{-1} e concentração de sal da alimentação de 2,5 vezes) de uma solução concentrada catódica sintética foi investigada quanto à condutividade e concentração de K^+ e Mg^+, visando determinar o tipo de membrana e o tempo de permeação da NF para o objetivo almejado.

Com intuito de obter no sistema de nanofiltração um concentrado rico em magnésio para permitir um melhor recondicionamento da solução eletrolítica para a ED e um permeado rico em potássio para servir de insumo para a indústria de fertilizantes, foram selecionadas três tipos de membranas (DK, Duracid e NF270) com base na pesquisa de Magalhães *et al.* (2020), que ao mesmo tempo proporcionassem uma baixa retenção de K^+ e alta retenção de Mg^{2+}. A concentração de permeado e a eficiência de retenção de potássio e magnésio das três membranas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Eficiência de remoção da NF a uma taxa de recuperação de 10 %.

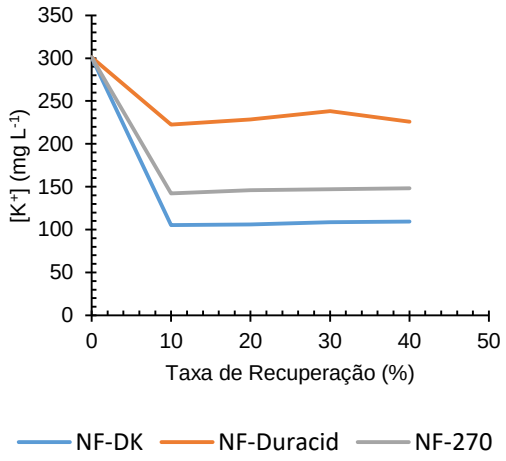
Membranas	Concentração no Permeado (Eficiência de Remoção - %)	
	Potássio (mg L^{-1})	Magnésio (mg L^{-1})
-	301*	363*
DK	105 (65)	24 (93)
Duracid	223 (26)	29 (92)
NF270	142 (53)	44 (88)

(*) Concentração inicial da solução de alimentação da NF.

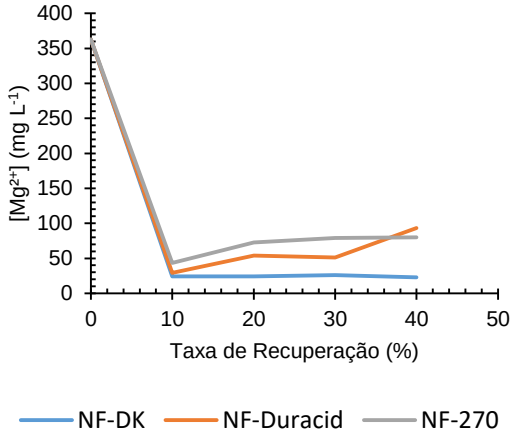
Dentre as membranas de NF avaliadas, a membrana Duracid foi a que apresentou os resultados mais alinhados ao objetivo proposto, ou seja, uma menor retenção de potássio (26 %) e uma maior retenção de magnésio (92 %) (Tabela 7). Segundo López *et al.* (2020), a NF possui um bom desempenho em permitir a passagem de íons monovalentes e rejeitar os íons multivalentes. As eficiências de remoção da membrana Duracid neste estudo foram melhores do que as encontradas no estudo de Magalhães *et al.* (2020), pelo fato desses autores terem utilizado como solução de alimentação na NF o vinhoto após ter sido tratado pelos processos de ultrafiltração e biorreator anaeróbico de duas etapas, e no presente estudo foi utilizado uma solução concentrada catódica obtida após o processo de eletrodiálise e ultrafiltração (pré-tratamento da ED para mitigar a incrustação das membranas). Outro fator que pode ter influenciado nos resultados é a composição do vinhoto, a qual se diferencia de uma safra para outra, o vinhoto bruto utilizado nos estudos foi coletado em safras diferentes.

Os Gráficos 3a, 3b e 3c mostram a condutividade e a concentração de potássio e magnésio, pela taxa de recuperação. Os valores obtidos nesse estudo não refletem o permeado final acumulado, mas o permeado gerado naquela taxa de recuperação específica.

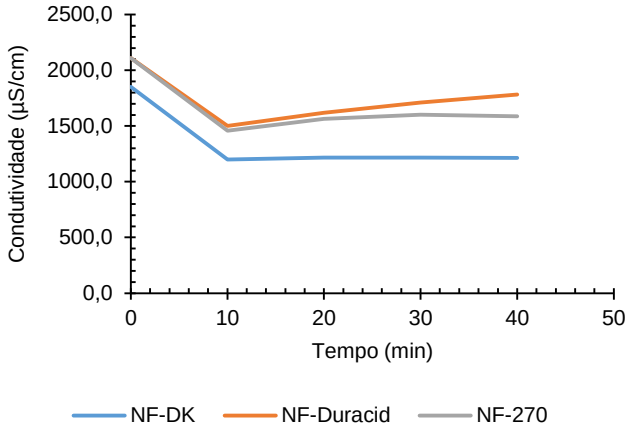
Gráfico 3 – (a e b) Concentração de K^+ e Mg^{2+} e (c) condutividade do permeado de NF em função da taxa de recuperação.



(a)



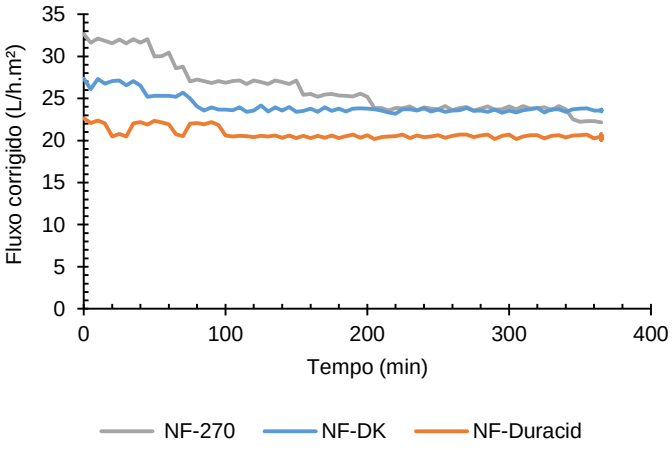
(b)



(c)

Observa-se no Gráfico 3 um declínio na condutividade e concentração de metais (potássio e magnésio) até uma taxa de recuperação de 10 %, acima dessa taxa a condutividade e a remoção de potássio e magnésio permaneceu aproximadamente constante. Essa maior rejeição da membrana observada após a RR de 10 % pode ser explicada segundo Magalhães *et al.* (2020) pelo fato da maior salinidade presente na solução de alimentação da NF como consequência do aumento da RR, ou seja, a força iônica da alimentação influencia no transporte de sais através da membrana diminuindo assim o potencial de Donnan. A condutividade da membrana DK, Duracid e NF270 diminuiu de 1850, 2110 e 2110 µS cm^{-1}, para 1495, 1458 e 1502 µS cm^{-1} respectivamente. A rejeição de condutividade em comparação com a rejeição de espécies individuais apresentou o mesmo comportamento em ambas as membranas (Gráfico 3). Diante desses resultados, para obter as condições operacionais da NF por meio do planejamento fatorial foi escolhida a membrana Duracid e um tempo de permeação de 2 horas, pelo fato da taxa de recuperação de 10 % ter sido obtida em 2 horas de teste.

Gráfico 4 - Fluxo de permeado em função do tempo de operação da NF.



Outro fator que determina a eficiência da membrana e deve ser avaliado é o fluxo do permeado, pois influencia diretamente no custo de capital e operacional do sistema (AGUIAR, 2015). O fluxo de permeado das membranas Duracid, DK e NF270 (Gráfico 4), utilizando uma pressão de operação de 9 bar e vazão de 2,5 L min^{-1} reduziu levemente até aproximadamente 100, 80 e 205 minutos de NF, respectivamente. Após esse tempo de operação as membranas atingiram um estado estacionário. Essa leve redução de fluxo foi devido à alta rejeição pela membrana dos íons presentes no efluente o que leva a um aumento na concentração durante o tempo de filtração e consequentemente um decaimento do fluxo. Como pode ser observado na Tabela 8, não houve incrustação quimicamente irreversível das membranas utilizando solução concentrada catódica sintética como solução de alimentação da NF. Após a limpeza química, a qual consistiu na imersão da membrana por 30 minutos, primeiro com solução de NaOH a 0,4 % e depois com solução de ácido cítrico a pH 2,5, foi possível recuperar a permeablidade hidráulica inicial das membranas.

Tabela 8 - Incrustação das membranas de NF.

Membranas	Permeabilidade Hidráulica (L h^{-1} m^{-2} bar^{-1})	
	Inicial – membrana virgem (água destilada)	Final - após limpeza química (água destilada)
DK	3,42	3,69
Duracid	3,13	3,13
NF270	3,68	3,66

6.3.2 Avaliação dos Fatores Operacionais da Nanofiltração

Inicialmente, neste estudo foi aplicado um Planejamento Fatorial completo com três fatores em dois níveis (PF 2^3) com a finalidade de investigar as condições operacionais que influenciam significativamente o processo de nanofiltração no beneficiamento de vinhoto. Foram investigados os fatores: pressão, vazão e o fator de diluição. É importante avaliar a pressão pois quanto maior a pressão, maior será o fluxo de permeação. É interessante obter um fluxo de permeado elevado, porém dependendo do tipo de efluente a ser tratado, pode ocorrer a saturação da membrana e consequentemente elevar o custo do processo, devido a necessidade de limpeza da membrana ou dependendo do nível de incrustação a troca da membrana. Diante disto é necessário encontrar a pressão ótima para obter o mínimo possível de incrustação. Já em relação a vazão, é relevante analisar, pois interfere de modo direto nos mecanismos de retrodifusão. Quando aumenta a velocidade de fluxo cruzado, aumenta também a turbulência da solução de alimentação gerando elevadas taxas de cisalhamento na superfície da membrana, isto pode auxiliar na remoção das substâncias depositadas e consequentemente na diminuição da espessura da camada limite. Por fim, temos o fator de diluição, o qual é importante avaliar, pois está relacionado com a quantidade de potássio

presente no permeado. Para a resposta dos ensaios foi considerado o percentual de condutividade, o qual foi obtido dividindo a condutividade do permeado (Cpermeado) pela condutividade da alimentação (Calimentação).

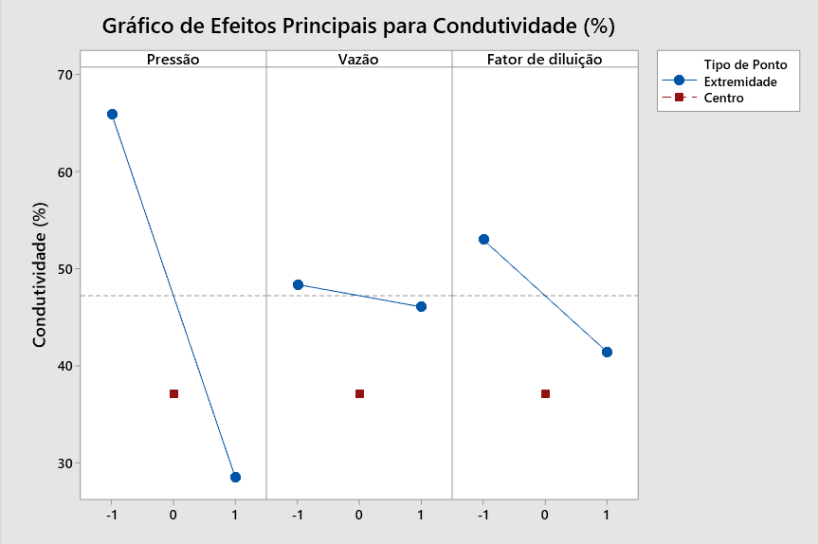
A Tabela 9 apresenta os níveis (codificados/descodificados) de variação dos fatores e as respostas obtidas no delineamento experimental.

Tabela 9 - Condições dos fatores e valores de respostas obtidas do PF 2^3 adotados nos ensaios de NF.

Ensaio	Fatores Codificados/Descodificados			Condutividade (mS cm^{-1})		
	Pressão (bar)	Vazão (L min^{-1})	Fator de diluição (1x)	Alimentação	Permeado	%
1	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6	4,23	3,36	79,4
2	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6	4,23	1,26	29,7
3	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6	4,40	3,29	74,8
4	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6	4,31	1,23	28,0
5	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4	4,31	2,41	55,9
6	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4	4,31	1,23	28,4
7	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4	4,31	2,31	53,6
8	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4	4,20	1,17	27,8
9	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,29	1,57	36,6
10	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,29	1,53	35,8
11	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,27	1,66	38,8

Conforme mostrado no gráfico de efeitos principais (Gráfico 5), os fatores com maior potencial de influência sobre a resposta em questão foram a pressão e o fator de diluição. A amplitude da linha da pressão sobre a resposta é mais ampla, ou seja, o efeito da pressão sobre a condutividade foi o mais impactante dentro dos fatores avaliados. O percentual de condutividade (Cpermeado/Calimentação) aumentou 51,6 % quando a NF foi operada no nível mais alto deste fator em relação ao nível mais baixo. A vazão foi o fator com menor potencial de influência sobre a variável resposta quando comparado com os demais fatores.

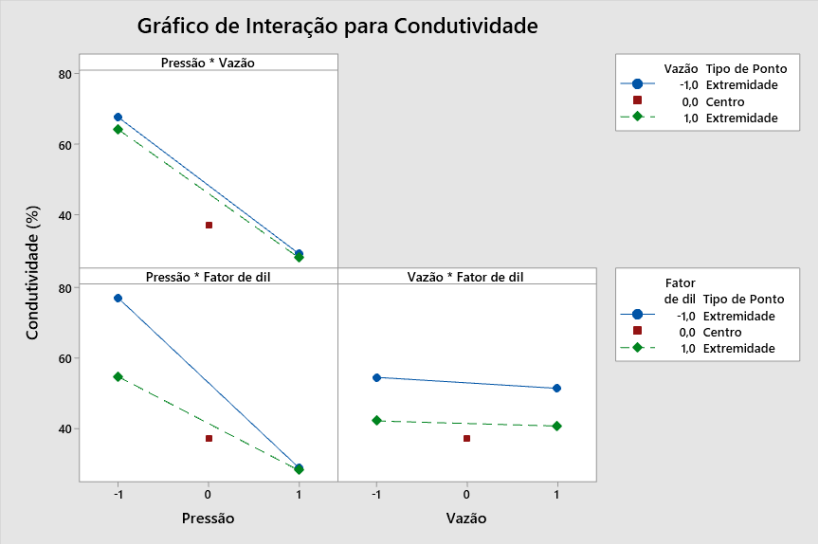
Gráfico 5 - Efeitos Principais para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação) na fase de determinação dos fatores significativos.



O maior percentual de condutividade (Cpermeado/Calimentação) obtido foi de 79,4 % utilizando a menor pressão (7 bar), vazão (2,1 L min^{-1}) e fator de diluição (1,6) (Tabela 9). Para esta condição operacional foi encontrada a maior condutividade presente no permeado da NF. A associação do potássio com a condutividade pode ser considerada devido esse micronutriente ser o íon com maior concentração presente no vinhoto (BARROS *et al.*, 2019; LEBRON *et al.*, 2020; MAGALHÃES *et al.*, 2020; QUEIROGA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2020) e, também pelo fato do processo de nanofiltração segundo López *et al.* (2020) possuir um bom desempenho em permitir a passagem de íons monovalentes e rejeitar os íons multivalentes.

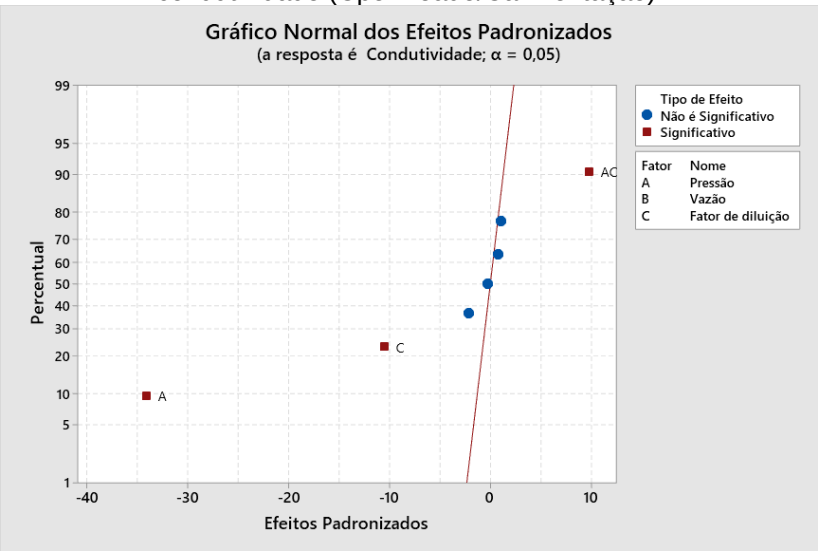
O gráfico de interação entre fatores apresentado no Gráfico 6, mostra a possível influência na variação da resposta nos níveis de um fator em função da variação de um segundo fator. A interação entre os efeitos mais significativos observados foi entre a pressão e o fator de diluição. O maior percentual de condutividade (Cpermeado/Calimentação) (79,4 %) foi obtido na menor pressão e fator de diluição adotada no planejamento fatorial. Não houve interação entre a vazão e o fator de diluição e a vazão e a pressão, como pode ser observado pelas linhas paralelas entre esses fatores obtidas no Gráfico 6.

Gráfico 6 – Efeitos de interação para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação) na fase de determinação dos fatores significativos.



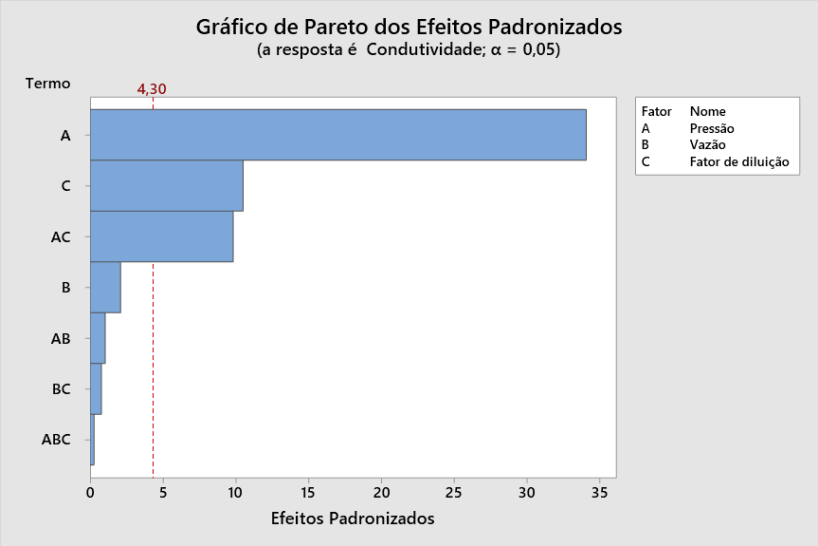
A significância dos efeitos pode ser determinada usando o gráfico de Probabilidade Normal ou o de Pareto. A distância de zero que depende do nível de significância determina a significância estatística do efeito, ou seja, os efeitos mais distantes de zero são estatisticamente mais significativos e têm maior magnitude. Para um nível de significância de 95 % (α = 0,05), observa-se no Gráfico 7 que o fator A (pressão) e C (fator de diluição) e a interação entre esses fatores apresentaram significância no processo e o fator B (vazão) e todas as outras interações entre os fatores não foram significativos.

Gráfico 7 - Gráfico de Probabilidade Normal em função dos efeitos padronizados para a resposta condutividade (Cpermeado/Calimentação).



Diante disto, o gráfico de Pareto apresentado no Gráfico 8 pode ser utilizado para corroborar as inferências obtidas no gráfico de Probabilidade Normal. As barras que denotam a pressão, fator de diluição e a interação entre esses dois fatores se estendem além da linha do valor crítico (4,30) do teste de hipótese para a significância do fator (teste t), logo a pressão, fator de diluição e a interação entre esses fatores são as variáveis estatisticamente significantes enquanto a vazão e todas as outras combinações entre as variáveis independentes não cruzaram o valor crítico mostrando que não são significativos na remoção de condutividade.

Gráfico 8 - Gráfico de Pareto em função dos efeitos padronizados para a resposta condutividade.



Os resultados alcançados mostraram que, para tratamento de vinhoto em termos de condutividade, os fatores mais significativos interferentes na NF foram a pressão e o fator de diluição. Estes fatores foram considerados auxiliares na NF, tendo em vista que o objetivo principal deste tratamento é obter um permeado rico em potássio, e foram otimizados posteriormente, com o objetivo de determinar as condições operacionais (ótimas) a serem fixadas na construção do modelo matemático polinomial da estimativa teórica de obter um permeado rico em potássio podendo servir de insumo para a indústria de fertilizantes.

Após confirmada a significância dos fatores no processo, foram determinadas as condições ótimas operacionais visando a maior eficiência da NF com relação ao objetivo proposto. Esta etapa foi conduzida através de um Planejamento Composto Central Rotacional (PCCR 2^3). A vazão não foi removida do PCCR^3, pois este parâmetro é de fácil controle e o PF^3 não é um planejamento extenso que inviabiliza a otimização com todos os fatores contemplados incialmente. A Tabela 10 apresenta os níveis (codificados/descodificados) de variação dos fatores, bem como as respostas obtidas no planejamento PCCR 2^3.

Tabela 10 – Condição dos fatores e valores da resposta escolhida do delineamento PCCR 2^3 adotado nos testes de NF.

Ensaio	Fatores Codificados/Descodificados			Condutividade (mS cm^{-1})		
	Pressão (bar)	Vazão (L min^{-1})	Fator de diluição (1x)	Alimentação	Permeado	%
1	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6	4,23	3,36	79
2	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(-1) 1,6	4,23	1,26	30
3	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6	4,40	3,29	75
4	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(-1) 1,6	4,31	1,23	28
5	(-1) 7,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4	4,31	2,41	56
6	(+1) 11,0	(-1) 2,1	(+1) 3,4	4,31	1,23	28
7	(-1) 7,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4	4,31	2,31	54
8	(+1) 11,0	(+1) 2,9	(+1) 3,4	4,20	1,17	28
9	(-1,68) 6,0	0	0	4,21	2,71	64
10	(+1,68) 12,0	0	0	4,21	1,79	43
11	0	(-1,68) 1,8	0	4,21	1,71	41
12	0	(+1,68) 3,2	0	4,21	1,73	41
13	0	0	(-1,68) 1,0	4,31	3,55	82
14	0	0	(+1,68) 4,0	4,30	1,14	27
15	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,29	1,57	37
16	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,29	1,53	36
17	(0) 9,0	(0) 2,5	(0) 2,5	4,27	1,66	39

Para verificar quais efeitos são estatisticamente significativos, para um nível de significância de 95 %, e a variação devido à inadequação do modelo (falta de ajuste), foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático conforme apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para o modelo quadrático.

Variações consideradas no modelo	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados (Aj.)	Quadrados Médios (Aj.)	F-Valor	P-Valor
Modelo	9	4751,10	527,90	3,99	0,041
Linear	3	3986,86	1328,95	10,04	0,006
Pressão	1	2545,86	2545,86	19,24	0,003
Vazão	1	4,91	4,91	0,04	0,853
Fator de diluição	1	1436,08	1436,08	10,85	0,013
Quadrado	3	526,87	175,62	1,33	0,340
Pressão*Pressão	1	291,04	291,04	2,20	0,182
Vazão*Vazão	1	4,42	4,42	0,03	0,860
Fator de diluição*Fator de diluição	1	337,29	337,29	2,55	0,154
Interação com 2 Fatores	3	237,37	79,12	0,60	0,636
Pressão*Vazão	1	2,65	2,65	0,02	0,892
Pressão*Fator de diluição	1	233,28	233,28	1,76	0,226
Vazão*Fator de diluição	1	1,45	1,45	0,01	0,920
Erro	7	926,29	132,33		
Falta de ajuste	5	921,46	184,29	76,36	0,013
Erro puro	2	4,83	2,41	*	*
Total	16	5677,38			

As variações no modelo que apresentaram p-valor = 0,000 < 0,05 possuem algum efeito sobre a resposta, ou seja, ao menos uma das variáveis na equação de regressão tem um impacto

significante na resposta. O termo quadrático da regressão confirma a existência de curvatura na superfície de resposta (p-valor = 0,000 < 0,05).

A equação de regressão em unidades não codificadas está apresentada na Equação (9).

$$Y\ (x) = 37{,}27 - 13{,}65x - 0{,}60y - 10{,}25z + 5{,}08x * x + 0{,}63y * y + 5{,}47z * z + 0{,}58x * y + 5{,}40\ x * z + 0{,}43y * z \quad \text{(Eq. 9)}$$

R^2 = 83,68 %

Em que:

$Y\ (x)$ = condutividade (%)

x = pressão (bar);

y = vazão (L min^{-1})

Z = Fator de diluição (1x).

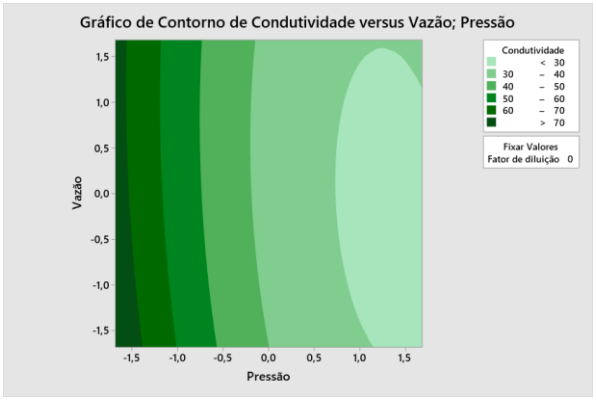
De acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado R^2, a função polinomial acima explica 83, % da variabilidade total da resposta, indicando ajuste satisfatório (> 75 %). De acordo com Muruchi, Lunario e Jimenez (2019), valores de R^2 superiores a 75 % ou 80 % indicam uma boa resposta entre a previsão do modelo e os dados experimentais.

A modelagem da superfície de resposta que é definida como um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para a modelagem e análise de problemas (MONTGOMERY, 2012), foi realizada para otimizar o processo de nanofiltração no tratamento de vinhoto. A superfície de resposta e a curva de contorno para a resposta percentual de condutividade remanescente foram obtidas visando detectar a zona de variação dos fatores do processo que influenciam na condutividade. Os resultados obtidos estão apresentados no Gráfico 8.

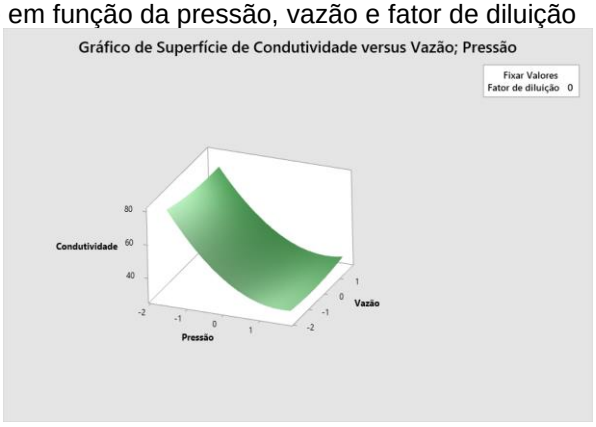
Os gráficos de contorno e superfícies de resposta foram plotados com cada par de fatores, sendo duas variáveis do processo no eixo horizontal e no eixo vertical, enquanto a terceira variável do processo foi mantida constante em um nível específico. A resposta do percentual de condutividade em função da pressão e vazão, enquanto o fator de diluição foi fixada está apresentada no Gráfico 9a.1 e 9a.2. Comparado com a vazão, a curva de superfície do efeito de pressão é mais íngreme e a densidade da linha de contorno da pressão é maior que a densidade ao longo da vazão, indicando que a pressão influencia a condutividade de forma mais significativa do que a vazão. Pode-se observar que em menores valores de pressão foi possível obter um alto percentual de condutividade e, consequentemente, alta presença de potássio no permeado da nanofiltração. Já os gráficos 9b.1 e 9b.2, mostram a resposta do percentual de condutividade em função da pressão e o fator de diluição, enquanto a vazão foi

fixada. Pode-se observar com a inclinação das curvas que esses dois fatores possuem influência na resposta, porém a pressão interfere mais consideravelmente do que o fator de diluição. Em menores valores de pressão e fator de diluição foi possível obter alta condutividade no permeado. Por último, temos a resposta do percentual de condutividade em função da vazão e fator de diluição, enquanto a pressão foi fixada (Gráfico 9c.1 e 9c.2). Segundo Song (2021), a forma da linha de contorno pode refletir intuitivamente a força do impacto da interação. Se a elipse for apresentada, a interação entre os dois fatores é mais forte e a forma circular é oposta. Ao mesmo tempo, a curva de resposta mais acentuada também indica que a interação é mais forte. As linhas de contorno (Gráfico 9c.1) interagindo com cada fator (vazão e fator de diluição) não exibiu uma forma elíptica distinta, e a curva de resposta não é muito acentuada, indicando que a interação entre os fatores não foi significativa na resposta. Diante disto, pode-se concluir com a interpretação dos Gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno (Gráfico 9), que os maiores percentuais de condutividade foram obtidos em menores valores dos fatores, portanto as condições operacionais obtidas foram de 6 bar para pressão, 1,8 L min^{-1} para vazão e sem diluição da concentração de sal da alimentação.

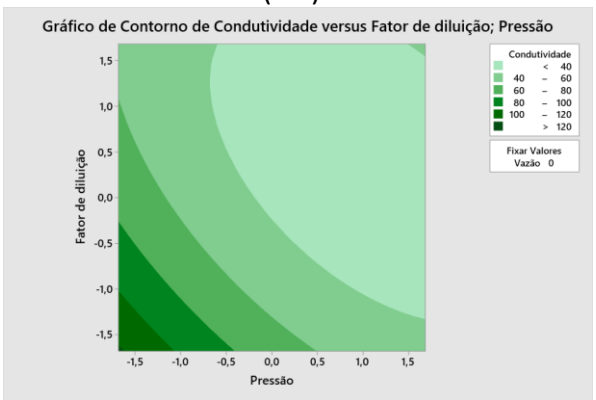
Gráfico 9 – (a.1, b.1 e c.1) Curvas de Contorno e (a.2, b.2 e c.2) Superfície de Resposta para tratamento de vinhoto em termos de condutividade em função da pressão, vazão e fator de diluição



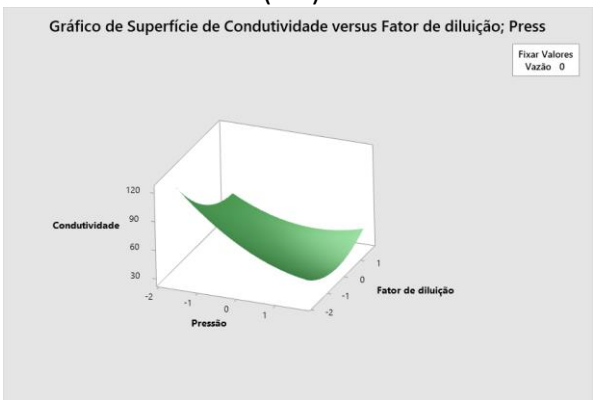
(a.1)



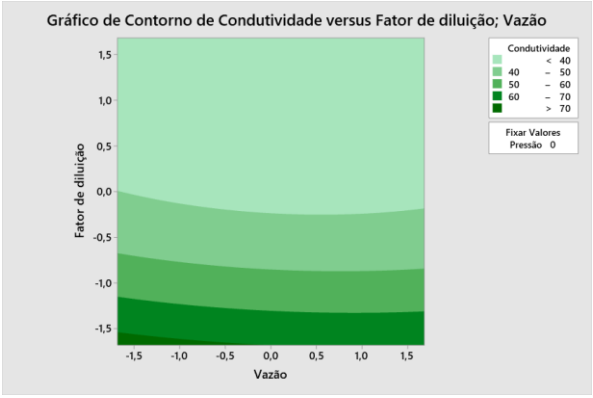
(a.2)



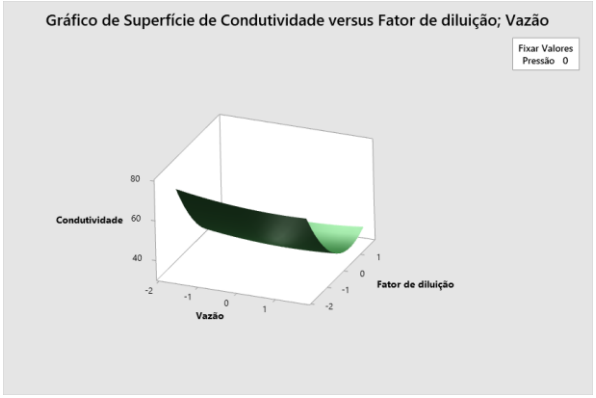
(b.1)



(b.2)



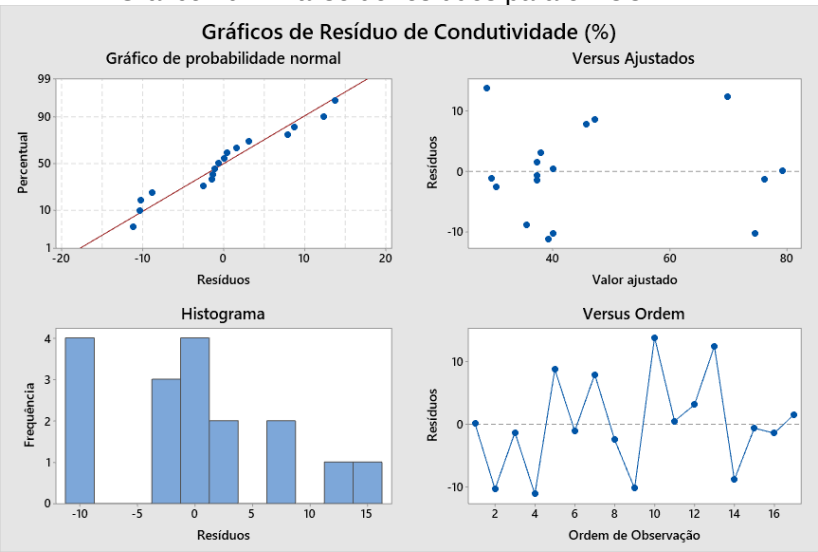
(c.1)



(c.2)

A fim de investigar melhor a validade do modelo de regressão foi plotado um gráfico de análise de resíduos conforme mostra o Gráfico 10. Segundo Cathie lee *et al.* (2014), o gráfico de Probabilidade Normal *versus* Residual é utilizado para detectar e garantir que os erros sejam normalmente distribuídos. Quando os padrões plotados mostram uma curva em forma de "S", significa que o modelo não é adequado e pode ser necessária uma alteração na resposta. Esta tendência de curva não foi observada, os pontos residuais seguem uma linha reta e os erros foram distribuídos normalmente, logo nenhuma alteração é necessária. Em relação ao gráfico de Resíduos *versus* Valores Ajustados, pode-se observar uma dispersão aleatória que conforme Krishnan *et al.* (2020) mostra consideravelmente que os modelos propostos são adequados e livres de qualquer descumprimento da suposição de independência. O Histograma confirma as informações mencionadas acima, onde foi obtido comportamento de normalidade dos resíduos para o planejamento estudado.

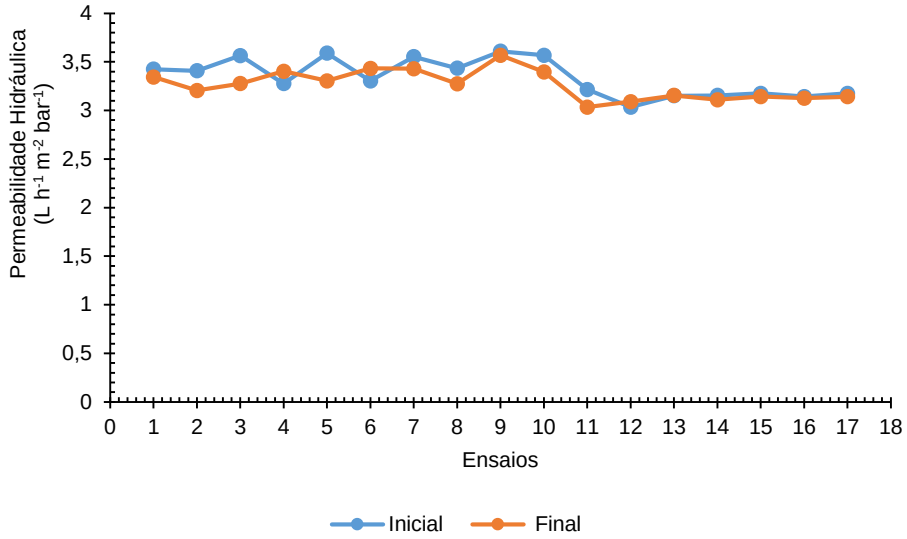
Gráfico 10 - Análise de resíduos para o PCCR 2^3.



Como pode ser observado no Gráfico 11, não houve incrustação irreversível da membrana nos 17 ensaios em duplicata do planejamento PCCR 2^3 utilizando solução concentrada

catódica sintética como solução de alimentação da NF, após a limpeza química, a qual consistiu na imersão da membrana por 30 minutos, primeiro com solução de NaOH a 0,4 % e depois com solução de ácido cítrico em pH 2,5 (Magalhães *et al.*, 2020), foi possível recuperar a permeablidade hidráulica inicial das membranas.

Gráfico 11 - Permeabilidade Hidráulica inicial e final dos experimentos PCCR 2³.



6.4 Recondicionamento da Solução eletrolítica

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados das características físico-químicas dos efluentes obtidos após a eletrodiálise e do permeado da NF. Para o ensaio realizado na ED foi utilizado no compartimento central vinhoto ultrafiltrado e nos demais compartimentos solução virgem de sulfato de magnésio e para o processo de NF foi utilizada a solução concentrada catódica obtida após a ED como solução de alimentação.

Tabela 12 - Caracterização físico-química das correntes obtidas nos processos de ED e NF.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Vinhoto Ultrafiltrado	Eletrodiálise					Nanofiltração
			Ccat	CC	E	CA	Can	Permeado
DQO	mg L^{-1}	9.413	22	44	8.545	680	11	-
Cor	uC	1510	60	42	136	66	8	10
Turbidez	NTU	42	12	7	12	2	0,31	0,10
COT	mg L^{-1}	2.216	1	9	407	86	0	1
Carbono Total	mg L^{-1}	2.343	11	17	425	128	53	3
CI	mg L^{-1}	127	10	7	19	43	54	2
ST	mg L^{-1}	642	4.730	6.365	2.910	6.295	8.636	4.086
STF	mg L^{-1}	100	4.375	5.735	1.730	5.590	6.998	3.436
STV	mg L^{-1}	542	355	630	1.180	705	1.638	650
SST	mg L^{-1}	22	35	95	15	180	12	28
SSF	mg L^{-1}	7	10	20	10	90	2	2
SSV	mg L^{-1}	14	25	75	5	90	10	26
SDT	mg L^{-1}	620	4.695	6.270	2.895	6.115	8.624	4.058
SDF	mg L^{-1}	92	4.365	5.715	1.720	5.500	6.996	3.4340
SDV	mg L^{-1}	528	330	555	1.175	615	1.628	624
pH	-	4,6	9	6	5	6	2	8
Condutividade	mS cm^{-1}	4,8	6	7	4	7	8	5
Nitrogênio Total	mg L^{-1}	134	0,22	117	23	2	0,47	18
Nitrogênio Amoniacal	mg L^{-1}	88	2	2	65	21	4	16
Fósforo	mg L^{-1}	51	0	0,2	48	0,5	0	0,1
Potássio	mg L^{-1}	1.002	2	752	294	7	2	830
Magnésio	mg L^{-1}	96	855	1.081	89	1.237	840	339
Cálcio	mg L^{-1}	235	3	21	201	19	6	-
Sódio	mg L^{-1}	10	2	17	15	5	3	-
Sulfato	mg L^{-1}	776	3.386	5.798	424	5.080	4.503	-
Cloreto	mg L^{-1}	400	<1,00	<1,00	238,7	158,5	<1,00	<1,00

Obs. Ccat - Compartimento Catódico, CC - Compartimento Concentrado Catódico, E - Compartimento central, CA - Compartimento Concentrado Anódico, Can - Compartimento Anódico, COT - Carbono Orgânico Total, CI - Carbono Inorgânico, ST - Sólidos Totais, STF - Sólidos Totais Fixos, STV - Sólidos Totais Voláteis, SST - Sólidos Suspensos Totais, SSF - Sólidos Suspensos Fixos, SSV - Sólidos Suspensos Voláteis.

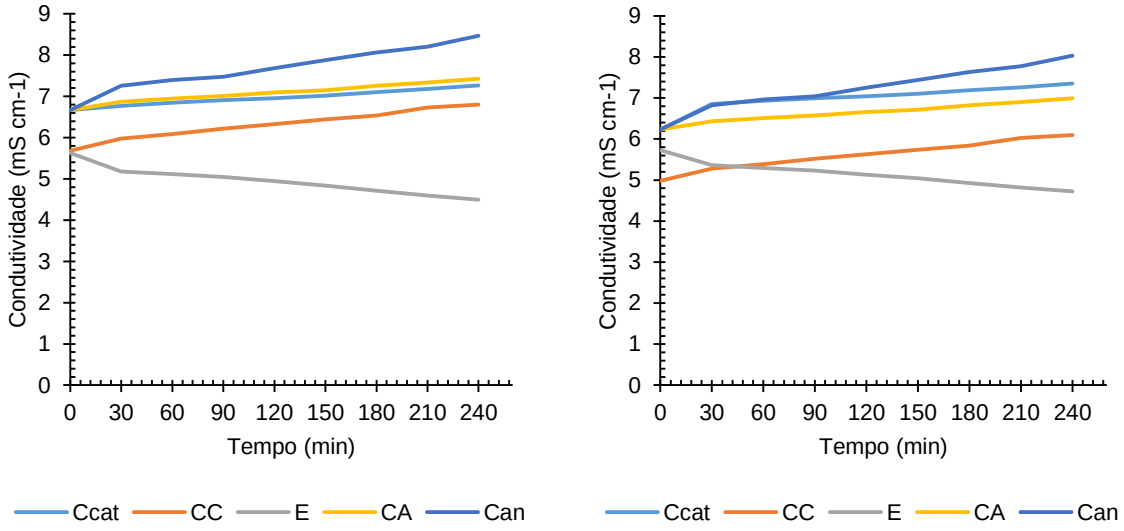
Houve uma remoção maior de DQO do compartimento central da ED para o compartimento concentrado anódico do que para o compartimento concentrado catódico (Tabela 12). Isto ocorreu devido a membrana de troca aniônica, possuir em sua estrutura grupos de íons fixos carregados positivamente, ter atraído por meio da corrente elétrica os compostos orgânicos carregados negativamente. Segundo Barros *et al.* (2020), a matéria orgânica do vinhoto varia tanto em relação à carga (geralmente a maioria com carga negativa ou não carregada) quanto a massa molecular, devido ser composta por uma ampla variedade de compostos orgânicos carregados (álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos e açúcares) que pertencem a categorias diferentes e, consequentemente, grupos funcionais bastante distintos.

Como esperado, foi possível obter a dessalinização do vinhoto de cana-de-açúcar no compartimento central da ED em termos do íon potássio e a maior concentração desse composto no compartimento concentrado catódico. A recuperação de potássio foi de 75 % (Tabela 12), uma recuperação semelhante de 72 % desse micronutriente foi encontrada nos resultados obtidos por Barros *et al*. (2019), utilizando a mesma configuração de membranas (uma membrana catiônica monovalente seletiva e as demais membranas não monosseletivas), corrente limite de 80 mA e $MgSO_4$ como solução eletrolítica.

A integração dos processos de eletrodiálise e nanofiltração foi avaliada considerando o recondicionamento da solução eletrolítica (sulfato de magnésio e vinhoto ultrafiltrado) da ED e o potencial do permeado da NF como insumo para fertilizantes. No primeiro recondicionamento da solução eletrolítica, o compartimento concentrado catódico foi alimentado com solução virgem de sulfato de magnésio e vinhoto ultrafiltrado respectivamente. Já no segundo e terceiro recondicionamentos o compartimento concentrado catódico foi alimentado com a solução concentrada dos ensaios de nanofiltração, 1 e 2 respectivamente.

Durante os ensaios de 4 horas na ED, foi monitorada a condutividade de todos os compartimentos, a cada 30 minutos, este monitoramento permitiu verificar o comportamento da condutividade nos compartimentos da ED, conforme apresentado no Gráfico 12.

Gráfico 12 – Média da condutividade nos compartimentos da ED (a) recondicionamento utilizando sulfato de magnésio e (b) recondicionamento utilizando vinhoto ultrafiltrado



(a) (b)

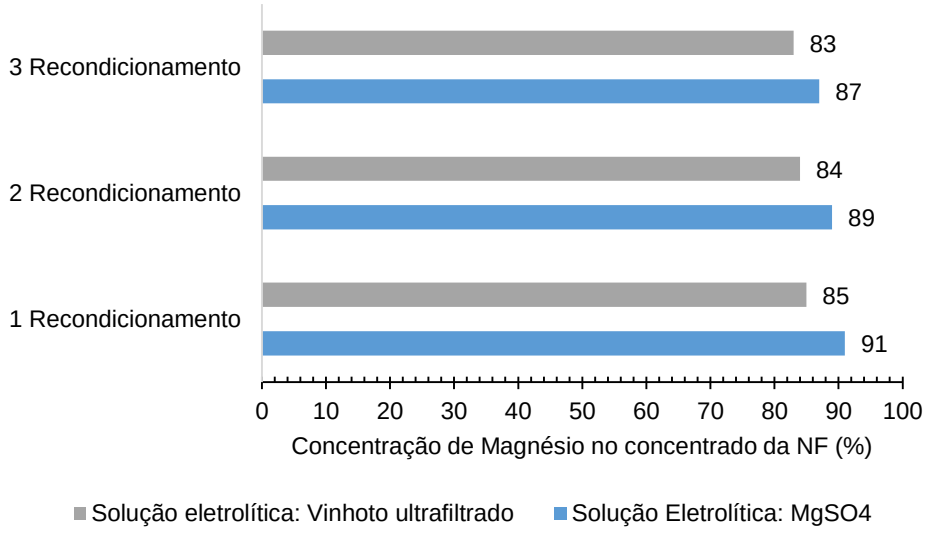
Houve uma diminuição da condutividade no compartimento central (E) da ED e um aumento na condutividade para os demais compartimentos (Ccat, CC, CA e Can) tanto para o recondicionamento utilizando sulfato de magnésio (Gráfico 12a) como solução eletrolítica quanto para o recondicionamento utilizando vinhoto ultrafiltrado (Gráfico 12b). Comportamento esperado, uma vez que os experimentos realizados na ED tiveram a finalidade de obter um vinhoto diluído, principalmente em termos de K^+, no compartimento central, adequando-o para a fertirrigação, como também em obter uma solução concentrada catódica rica neste elemento. Este perfil de condutividade nos compartimentos da ED também foi obtido nos estudos de Buzzi (2013) e Benvenuti (2012), os quais também utilizaram uma

célula de ED com cinco compartimentos para recuperação de ácido sulfúrico e níquel respectivamente.

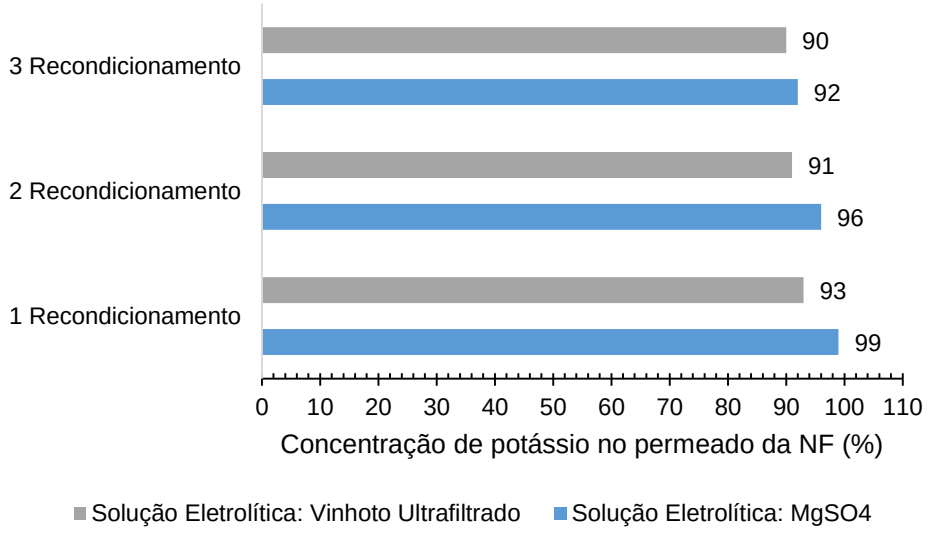
Já o aumento na condutividade nos compartimentos ânodo (Can) e cátodo (Ccat) (Gráfico 12), pode ser explicado, segundo Buzzi (2013) e Benvenuti (2012), pelas reações que ocorrem nos eletrodos, a liberação de íons OH^- no cátodo e a formação de íons H^+ no ânodo fornecem um pH alcalino para a solução Ccat e um pH ácido para a solução Can. Este comportamento de pH foi obtido para ambos os recondicionamentos das soluções eletrolíticas, utilizando sulfato de magnésio foram obtidos pH médios de 9,36 e 2,27 para as soluções Ccat e Can respectivamente. E utilizando vinhoto ultrafiltrado foram obtidos pH médios de 9,16 e 2,28 para as soluções Ccat e Can, respectivamente.

Ao final de cada recondicionamento, foi possível obter um concentrado de NF rico em Mg^{2+} tanto para o lote de recondicionamento utilizando o sulfato de magnésio como solução eletrolítica (91, 89 e 87 % para o 1º, 2º e 3º recondicionamento) quanto para o lote de recondicionamento utilizando o vinhoto ultrafiltrado (85, 84 e 83 % para o 1º, 2º e 3º recondicionamento) (Gráfico 13). Não houve discrepância dos percentuais de concentração de magnésio obtidos no concentrado da NF para ambas as soluções eletrolíticas. A substituição do sulfato de magnésio pelo vinhoto ultrafiltrado no compartimento concentrado catódico da ED não interferiu no desempenho dos processos (ED e NF), pois foi possível obter ao final do lote de ambos os recondicionamentos da solução eletrolítica um permeado com 92 e 90 % de potássio utilizando sulfato de magnésio e vinhoto ultrafiltrado respectivamente.

Gráfico 13 – (a) Porcentagem de concentração de magnésio no concentrado da NF e no (b) Porcentagem de concentração de potássio no permeado da NF



(a)



(b)

De acordo com o teste de Kruskal-Wallis para múltiplas amostras independentes realizado no *Software Statistica 10*, com nível de significância de 95 %, foram encontradas diferenças significativas para remoção de potássio e magnésio somente entre o terceiro recondicionamento utilizando vinhoto ultrafiltrado com o primeiro recondicionamento utilizando sulfato de magnésio como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da ED. Esta diferença encontrada na remoção de potássio é de se esperar, pelo fato, que quando se utiliza sulfato de magnésio como solução eletrolítica no primeiro recondicionamento nenhuma fonte de potássio é adicionada, ao contrário quando se utiliza o vinhoto ultrafiltrado, esse efluente contém em sua composição a presença deste elemento. Em relação ao magnésio a diferença não foi acentuada. Portanto, a combinação dos processos de separação por membranas, ED e NF, apresentou desempenho estável ao longo dos três recondicionamentos realizados tanto para o lote de recondicionamento utilizando sulfato de magnésio quanto para vinhoto ultrafiltrado (Gráfico 13).

Não houve incrustação irreversível da membrana de NF (Duracid) nos três recondicionamentos utilizando sulfato de magnésio e vinhoto ultrafiltrado como solução eletrolítica (Tabela 13). Foi possível recuperar as condições iniciais da membrana com as etapas de limpeza periódicas (solução de NaOH 0,4 % e solução de ácido cítrico em pH 2,5) de modo a garantir a continuidade dos processos e prolongar a vida útil das membranas, evitando a formação de incrustação permanente e eventuais gastos desnecessários relacionados à substituição frequente das membranas.

Tabela 13 - Incrustação da membrana NF Duracid.

Recondicionamento	Permeabilidade Hidráulica (L h^{-1} m^{-2} bar^{-1})			
	Sulfato de Magnésio		Vinhoto Ultrafiltrado	
	Inicial (água destilada)	Final - após limpeza química (água destilada)	Inicial (água destilada)	Final - após limpeza química (água destilada)
1	3,32	3,01	4,58	4,28
2	4,09	3,70	4,22	3,91
3	4,88	4,43	4,31	4,17

A demanda de insumo virgem de $MgSO_4$ e água destilada no compartimento concentrado catódico da ED sem o recondicionamento, com recondicionamento utilizando $MgSO_4$ e vinhoto ultrafiltrado como solução eletrolítica está apresentada na Tabela 14. Para tratar 6 L de vinhoto bruto no compartimento central da ED sem o recondicionamento, com recondicionamento utilizando $MgSO_4$ e vinhoto ultrafiltrado foram necessários 6, 3 e 2 L de água destilada e 138,93 e 46,31 g de insumo virgem de $MgSO_4$ respectivamente. Houve uma pequena diferença nas porcentagens da concentração de potássio no permeado da NF para ambos os recondicionamentos, logo não foi necessário, a adição de insumo virgem de $MgSO_4$ na solução concentrada obtida na NF utilizada na segunda e terceira batelada do recondicionamento utilizando $MgSO_4$ e nas três bateladas utilizando vinhoto ultrafiltrado.

Tabela 14 - Estimativa dos quantitativos volumétricos de água destilada e de insumo virgem de $MgSO_4$ demandados no compartimento concentrado catódico da ED.

	Batelada	Demanda		Economia	
		Água destilada (mL)	Insumo virgem de $MgSO_4$ (g)	Água destilada (mL)	Insumo virgem de $MgSO_4$ (g)
Sem recondicionamento	1	2.000	46,31	-	-
	2	2.000	46,31		
	3	2.000	46,31		
Recondicionamento utilizando $MgSO_4$	1	2.000	46,31	3.090	92,62
	2	400	-		
	3	510	-		
Recondicionamento utilizando vinhoto ultrafiltrado	1	-	-	5.010	138,93
	2	480	-		
	3	540	-		

A Usina de Bambuí Bioenergia S/A, localizada no Centro Oeste de Minas Gerais, a qual forneceu o vinhoto, produz por dia 1.100 m³ de etanol, esta produção corresponde a geração de 16.500 m³ de vinhoto por dia (1 L de etanol – 15 L de vinhoto). Com a economia de insumo virgem de $MgSO_4$ e água destilada obtida para as três bateladas em ambos os recondicionamentos da solução eletrolítica (Tabela 16) foi possível estimar a economia anual. Para os recondicionamentos utilizando $MgSO_4$ e vinhoto ultrafiltrado a economia anual de água destilada e insumo virgem de $MgSO_4$ foram de 3.011.250,00 e 5.018.75,00 m³ e 92.967.335,00 e 139.450.987,50 Kg respectivamente. Diante dos resultados o vinhoto ultrafiltrado é a melhor opção para ser utilizado como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da ED, pois além de não ter afetado no desempenho dos processos

(ED-NF), ou seja, foi possível obter um concentrado da NF rico em Mg^{2+} e um permeado rico em K^{+}, apresentou também a melhor economia anual de insumo virgem de $MgSO_4$ e água destilada.

6.5 Potencial de aplicação do vinhoto diluído na fertirrigação e do permeado como insumo para fertilizantes

Embora a fertirrigação, na qual o vinhoto é bombeado por canais e aspergido sobre os canaviais, seja a alternativa mais utilizada pelas usinas sucroalcooleiras para disposição final do vinhoto, a concentração de potássio presente neste efluente limita a taxa de sua aplicação. Conforme estabelecido na norma P4.231/2006, a aplicação de vinhoto nos solos agrícolas é limitada em função da extração média pela cultura em 185 Kg K_2O ha^{-1}. A combinação da UF-ED, em que a UF foi utilizada como pré-tratamento da ED (mitigando a incrustação das membranas), gerou no compartimento central da ED um vinhoto diluído em termos de potássio. Com a finalidade de analisar o risco para a estrutura do solo com o descarte do vinhoto diluído, foram quantificados os valores de SAR e PAR (Tabela 15).

Tabela 15 - Valores de PAR, SAR e VARmax para o vinhoto bruto e vinhoto diluído obtido no compartimento central da ED.

Efluente	PAR (meq L^{-1})	SAR (meq L^{-1})	Condutividade dS cm^{-1}	VARmax (m^3 ha^{-1})
Vinhoto bruto	8,38	0,23	4,520	481,26
Vinhoto diluído após ED	2,59	0,19	3,563	1.710,41

Apesar de não existir limites adequados desses valores na legislação, segundo Arienzo *et al* (2012), o efluente que apresentar valores de SAR e PAR inferiores a 5 meq L^{-1}, possuem poucos efeitos adversos de sódio ou potássio no solo. Outra referência para o grau de restrição de uso foi apresentada por Matos e Matos (2017), por meio de uma classificação, relacionando a condutividade elétrica e o parâmetro SAR, mais ampla e que não leva em consideração as particularidades de cada solo (Tabela 16). De acordo com os autores uma baixa condutividade elétrica associada a uma alta SAR pode ocasionar problemas ao solo.

Tabela 16 - Grau de restrição de uso de águas residuárias no solo.

SAR (meq $L^{-1})^{0,5}$	Condutividade (dS cm^{-1})		
	Forte	Leve a moderado	Nenhum
0-3	<0,2	0,2-0,7	>0,7
03-6	<0,3	0,3-1,2	>1,2
06-12	<0,5	0,5-1,9	>1,9
12-20	<1,9	1,9-2,9	>2,9
20-40	<2,9	2,9-5,0	>5,0

Fonte: Adaptado de Matos e Matos (2017).

O valor de PAR para o vinhoto bruto de 8 meq L^{-1} ultrapassou o limite máximo recomendado na literatura (<5 meq L^{-1}), porém ao aplicar a combinação de UF-ED para tratar este efluente bruto foi obtido um vinhoto diluído em termos de potássio no compartimento central da ED com valor de PAR de 2,59 meq L^{-1}, estes resultados obtidos justificam a importância da integração desses processos para possibilitar a aplicação do efluente diluído em maiores volumes por meio da fertirrigação. Em relação aos parâmetros SAR e a condutividade elétrica, o vinhoto diluído não apresentou restrição de uso no solo (Tabela 16), pois foram encontrados valores de 0,19 meq L^{-1} e 3,56 dS cm^{-1} (Tabela 15) respectivamente. Com a redução considerável de potássio do vinhoto bruto para o vinhoto diluído, a taxa máxima de aplicação do vinhoto (VARmax) aumentou de 481 m^3 ha^{-1} para 1.710 m^3 ha^{-1} (Tabela 15), isso significa que a VARmax pode ser aproximadamente 4 vezes maior para o vinhoto diluído.

A integração da ED-NF utilizando vinhoto ultrafiltrado como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da ED gerou um permeado rico em potássio (92 % concentração de potássio no permeado da NF) que pode ser utilizado para a produção de fertilizante de liberação lenta (k-estruvita) essencial para a produtividade das culturas agrícolas, além de gerar lucro pela substituição de fertilizantes minerais. Barros *et al.* (2020) investigaram diferentes soluções eletrolíticas utilizadas no processo de ED [sulfato de magnésio ($MgSO_4$) 0.047, sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,03M, nitrato de amônio (NH_4NO_3) 0,05M e sulfato de potássio (K_2SO_4) 0,027M] para recuperação de potássio. O uso de $MgSO_4$ apresentou os melhores resultados, uma eficiência na recuperação do K^+ de 72 %, com o menor consumo de energia (0,4 kWh m^{-3}) e consumo específico de energia [0,6 kWh (kg K^+) $^{-1}$] em comparação com as outras soluções eletrolíticas. Os autores também investigaram a integração da ED com precipitação para o tratamento do vinhoto, visando a produção de K-estruvita. As condições ideais utilizadas para obter a precipitação K-struvita foram uma solução eletrolítica de $MgSO_4$, em pH 10 e razão molar Mg:K:P de 2:1:2. Os resultados mostraram que a combinação de ED com precipitação pode produzir 4,4 e 3,9 kg de K-estruvita por m^3 de vinhaça tratada. Diante dos resultados obtidos no estudo de Barros *et al.* (2020), é possível comprovar o alto potencial do permeado obtido da integração da ED-NF para produção de K-estruvita.

7 CONCLUSÃO

A técnica de ultrafiltração apresentou desempenho satisfatório com relação à retenção da matéria orgânica em termos de sólidos suspensos totais (93 % SST e 96 % SSV) presente no vinhoto bruto, justificando assim o seu uso como pré-tratamento para a eletrodiálise.

O processo de otimização da nanofiltração permitiu um melhor aproveitamento deste tratamento ao efluente em estudo. Dentre as membranas de NF avaliadas, a membrana Duracid foi a que apresentou os resultados mais alinhados ao objetivo proposto, uma menor retenção de potássio (26 %) e uma maior retenção de magnésio (92 %) em um tempo de operação de 2 horas. O emprego da técnica de planejamento de experimentos para otimizar as condições operacionais (pressão, vazão e concentração de sal da alimentação) da NF mostrou que a pressão e a concentração de sal da alimentação apresentaram efeitos significativos para obter um permeado com alta condutividade e consequentemente rico em potássio. As condições operacionais de pressão de 6 bar, vazão de 1,8 L min^{-1} e sem diluição da concentração de sal da alimentação, produziram um alto percentual de condutividade remanescente (85 %).

A eletrodiálise se mostrou necessária e eficaz, pois foi possível obter um vinhoto concentrado rico em potássio no compartimento concentrado catódico da ED e um vinhoto diluído em termos de potássio no compartimento central. Os resultados revelaram que utilizando uma configuração mista (uma membrana seletiva monovalente catiônica e a outra não monosseletiva) e sulfato de magnésio como solução eletrolítica, o processo de ED foi capaz de recuperar após 8 horas e com uma corrente de 80 mA, 75 % de potássio. E o vinhoto diluído não apresentou restrição de uso no solo (2, 59 meq L^{-1} de PAR e 0,19 meq L^{-1} de SAR). Pode ser aplicado um volume 4 vezes maior que o vinhoto bruto por meio da técnica de fertirrigação sem comprometer as necessidades da cana-de-açúcar, a qualidade do solo e as águas subterrâneas.

A substituição do sulfato de magnésio pelo vinhoto ultrafiltrado no compartimento concentrado catódico da ED não interferiu no desempenho dos processos (ED e NF), pois foi possível obter ao final do lote de ambos os recondicionamentos da solução eletrolítica um permeado de NF rico em potássio 92 e 90 % e um concentrado de NF rico em magnésio com 89 e 84 % utilizando sulfato de magnésio e vinhoto ultrafiltrado, respectivamente. O permeado pode ser utilizado para produzir fertilizantes de liberação lenta (K-estruvita) de alto valor agregado e escasso, substituindo os fertilizantes minerais e com isto gerando lucros para as usinas sucroalcooleiras. E o concentrado utilizando vinhoto ultrafiltrado como solução eletrolítica apresentou concentração de magnésio o suficiente para não ser necessária a introdução de

sulfato de magnésio no compartimento concentrado catódico da ED, gerando assim economia de insumo virgem de sulfato de magnésio e água destilada no processo de ED. Portanto, o vinhoto ultrafiltrado é a melhor opção para ser utilizado como solução eletrolítica no compartimento concentrado catódico da ED, pois além de não ter afetado no desempenho dos processos (ED-NF), apresentou também a melhor economia anual de insumo virgem de $MgSO_4$ (139.450.987,50 Kg) e água destilada (5.018.75,00 m^3).

Não houve incrustação irreversível da membrana de nanofiltração com a substituição da solução eletrolítica de sulfato de magnésio (3,97 e 3,84 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} inicial e final) pelo vinhoto ultrafiltrado (4,27 e 4,22 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1} inicial e final) no compartimento concentrado catódico da ED, um fator satisfatório para o sistema, pois custos desnecessários relacionados à substituição de membranas podem ser evitados.

Um estudo de viabilidade econômica dos processos envolvidos neste trabalho é sugerido para pesquisas futuras, pois os resultados apontam reduções de custos com produtos químicos, água de reposição e com o transporte associado à disposição final do vinhoto diluído nos canaviais de cana-de-açúcar por meio da fertirrigação. A otimização do modelo após a eliminação dos fatores não significativos também é recomendada, pois seria uma boa conduta do ponto de vista de viabilidade do estudo.

8 REFERÊNCIAS

ABIQUIM, A. B. da I. Q.-. O Desempenho da Indústria Química Brasileira. . [S.l.], 2018. Disponível em: https://abiquim-files.s3-us-west-2.amazonaws.com/uploads/guias_estudos/Livreto_Desempenho_da_Indústria_Química_Brasileira_R4_-_Abiquim_DIGITAL_1.pdf. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

ABOU-SHADY, A. "Recycling of polluted wastewater for agriculture purpose using electrodialysis: Perspective for large scale application", Chemical Engineering Journal, v. 323, p. 1–18, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.083.

AGUIAR, A., ANDRADE, L., GROSSI, L., *et al.* "Acid mine drainage treatment by nanofiltration: A study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing", Separation and Purification Technology, v. 192, n. February 2017, p. 185–195, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.043.

AGUIAR, A. O., ANDRADE, L. H., RICCI, B. C., *et al.* "Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions", Separation and Purification Technology, v. 170, p. 360–369, 2016. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.07.003.

AGUIAR, A, O. Nanofiltration and reverse osmosis evaluation in gold acid mine drainage treatment aiming water reuse. 2015. 97 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-AEUP4H. Acesso em: 17 de set. de 2019.

AL-AMSHAWEE, S., YUNUS, M. Y. B. M., AZODDEIN, A. A. M., *et al.* "Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review", Chemical Engineering Journal, v. 380, n. July 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122231.

AL-ZOUBI, H. S., AL-THYABAT, S. S. "Grubenwasseraufbereitung in einem Phosphatbergwerk in Jordanien mittels Flotation und Nanofiltration", Mine Water and the Environment, v. 31, n. 3, p. 214–224, 2012. DOI: 10.1007/s10230-012-0197-1.

AL JAWAD, H., RABILLER-BAUDRY, M., LOULERGUE, P., *et al.* "On the impact of ethanol on the rejection and transfer mechanism during ultrafiltration of a charged macromolecule in water/ethanol", Environmental Technology (United Kingdom), v. 0, n. 0, p. 1–56, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2018.1552724.

ALVENTOSA-DELARA, E., BARREDO-DAMAS, S., ZURIAGA-AGUSTÍ, E., *et al.* "Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt", Separation and Purification Technology, v. 129, p. 96–105, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.001.

ALVES, P. R. L., NATAL-DA-LUZ, T., SOUSA, J. P., *et al.* "Ecotoxicological characterization of sugarcane vinasses when applied to tropical soils", Science of the Total Environment, v. 526, p. 222–232, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.03.150.

AMARAL, M. C. S., ANDRADE, L. H., NETA, L. S. F., *et al.* "Microfiltration of vinasse: Sustainable strategy to improve its nutritive potential", Water Science and Technology, v. 73, n. 6, p. 1434–1441, 2016. DOI: 10.2166/wst.2015.606.

AMARAL, M. C. S., MORAVIA, W. G., LANGE, L. C., *et al.* "Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment", Journal of Environmental Science

and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 51, n. 8, p. 640–649, 2016. DOI: 10.1080/10934529.2016.1159874. .

ANA, Agência Nacional de Águas. Manual de Conservação e Reuso de água na agroindústria sucroenergética. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, [s.n.], 2009. Disponível em: https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/manual-de-conservacao-e-reuso-de-agua-na-agroindustria-sucroenergetica/. Acesso em: 17 de set. de 2019.

ANDA. "Principais indicadores do setor de fertilizantes", p. 1, 2021. Disponível em: http://anda.org.br/estatisticas/. Acesso em: 09 de out. de 2021.

ANDRADE, L, H. Evaluation of membrane separation process for the treatment of gold mining effluent. 2016. 179 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-ABYNBC/1/tese___revis_o.pdf. Acesso em: 17 de set. de 2019.

ANDRADE, L. H. Universidade Federal De Minas Gerais Nanofiltração Visando O Reúso. 2011. 231 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. Disponível em: http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/987M.PDF. Acesso em: 17 de set. de 2019.

ANDRADE, L. H., AGUIAR, A. O., PIRES, W. L., *et al.* "Nanofiltration and reverse osmosis applied to gold mining effluent treatment and reuse", Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 34, n. 1, p. 93–107, 2017. DOI: 10.1590/0104-6632.20170341s20150082. .

ANDRADE, L. H., RICCI, B. C., GROSSI, L. B., *et al.* "Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability", Chemical Engineering Journal, v. 323, p. 545–556, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.116.

ANFAVEA. Anuário da indústria automobilística brasileira. 2021. Disponível em: https://anfavea.com.br/anuario2021/anuario.pdf. Acesso em: 10 de nov. de 2021.

ANM, Agência Nacional de Mineração. Informe Mineral 1º/2018. Brasília, [s.n.], 2018. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_1_2018.pdf. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

ANM, Agência Nacional de Mineração. Informe mineral 2°/2019. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/informes/informe-mineral-2019-2o-semestre. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

ARIENZO, M., CHRISTEN, E. W., JAYAWARDANE, N. S., *et al.* "The relative effects of sodium and potassium on soil hydraulic conductivity and implications for winery wastewater management", Geoderma, v. 173–174, p. 303–310, 2012. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.12.012.

ARIENZO, M., CHRISTEN, E. W., QUAYLE, W., *et al.* "A review of the fate of potassium in the soil-plant system after land application of wastewaters", Journal of Hazardous Materials, v. 164, n. 2–3, p. 415–422, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.095. .

ARSLANOĞLU, H., TÜMEN, F. "Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc organic waste using thermal processing", Process Safety and Environmental Protection, v. 147, p. 1077–1087, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.025.

BAEZ-SMITH, C. "Anaerobic Digestion of Vinasse for the Production Of Methane in the Sugar Cane Distillery", SPRI Conference on Sugar Processing, p. 268–287, 2006. Disponível em: http://www.spriinc.org/buton7r06.html%5Cnhttp://www.smithbaez.com/Download page files/MethaneProductionfromVinasse.pdf. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

BAKER, R. W., "Ion Exchange Membrane Processes - Electrodialysis". Membrane Technology and Applications, [S.l: s.n.], 2004a. p. 417–451. DOI: 10.1002/9781118359686.ch10.

BAKER, R. W., "ULTRAFILTRATION". Membrane Technology and Applications, 2. ed. Menlo Park - Califórnia, John Wiley & Sons, Ltd., 2004b. p. 237–274.

BARBOSA, E. A. A., ARRUDA, F. B., PIRES, R. C. M., *et al.* "Cana-de-açúcar fertirrigada com vinhaça e adubos minerais via irrigação por gotejamento subsuperficial: ciclo da cana-planta", Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 16, n. 9, p. 952–958, 2012. DOI: 10.1590/s1415-43662012000900005.

BARRERA, E. L., *et al.* The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: A review on dynamic modeling with vinasse as model substrate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 8, p. 1405–1420, 2013. DOI: 10.1002/jctb.4071.

BARROS, L. B. M. Feasibility study of electrodialysis for vinasse desalting and potassium recovery. 2018. 95 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/RAOA-BBJNUQ/1/disserta__o_laura_braz_monteiro_de_barros.pdf. Acesso em: 17 de set. de 2019.

BARROS, L. B. M., BRASIL, Y. L., SILVA, A. F. R., *et al.* Potassium recovery from vinasse by integrated electrodialysis – precipitation process: Effect of the electrolyte solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104238, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104238.

BARROS, L. B. M., ANDRADE, L. H., DREWES, J. E., *et al.* "Investigation of electrodialysis configurations for vinasse desalting and potassium recovery", Separation and Purification Technology, v. 229, n. July, p. 115797, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115797.

BASSO, C. J., SANTI, A. L., LAMEGO, F. P., *et al.* "Vinhaça como fonte de potássio: Resposta da sucessão aveia-preta/milho silagem/milho safrinha e alterações químicas do solo na Região Noroeste do Rio Grande do Sul", Ciencia Rural, v. 43, n. 4, p. 596–602, 2013. DOI: 10.1590/S0103-84782013000400006. .

BENNETT, A. M. Potential for Potassium Recovery as K-Struvite. 2015. 99 f. 2015. DOI: 10.14288/1.0166487.

BENVENUTI, T. Avaliação da eletrodiálise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel. 2012. 130f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/60652/000862611.pdf?sequence=1. Acesso em: 13 de set. de 2019.

BOTELHO, R. G., TORNISIELO, V. L., DE OLINDA, R. A., *et al.* "Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment", Toxicological and Environmental Chemistry, v. 94, n. 10, p. 2035–2045, 2012. DOI: 10.1080/02772248.2012.738516. .

BRASIL. Lei 6.134, de 2 de junho de 1988. Dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo e dá outras providências. 1988. Assembleia

Legislativa do Estado de São Paulo. Disponível em: https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1988/lei-6134-02.06.1988.html. Acesso em: 7 de jan. de 2020.

BRASIL. Portaria do Ministério do Interior nº 323 de 29 de novembro de 1978. Proíbe lançamento de vinhoto em coleções de água. 1978. Disponível em: http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/bra25137.pdf. Acesso em: 7 de jan. de 2020.

BRIÃO, V. B., TAVARES, C. R. G. "Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration", Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 29, n. 2, p. 393–407, 2012. DOI: 10.1590/S0104-66322012000200019.

BRUGGEN, B. VAN DER, GEENS, J., "Nanofiltration". In: LI, N. N., FANE, A. G., HO, W. S. W., *et al.* (Org.), Advanced membrane technology and applications, 1. ed. New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. p. 271–295. DOI: 10.1002/9780470276280.

BUZZI, D.C. Aplicação da eletrodiálise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico. 2012. 137f. Universidade de São Paulo. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-19072013-111743/. Acesso em: Acesso em: 13 de set. de 2019.

CAMPIONE, A., GURRERI, L., CIOFALO, M., *et al.* "Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications", Desalination, v. 434, n. December 2017, p. 121–160, 2018. DOI: 10.1016/j.desal.2017.12.044.

CANDIDO, C., LOMBARDI, A. T. "Growth of Chlorella vulgaris in treated conventional and biodigested vinasses", Journal of Applied Phycology, v. 29, n. 1, p. 45–53, 2017. DOI: 10.1007/s10811-016-0940-2.

CARDIN, C. A., DOS SANTOS, C. H., ESCARMÍNIO, M. A. "Impacts of vinasse and methods of sugarcane harvesting on the availability of K and carbon stock of an Argisol", Revista Ceres, v. 63, n. 1, p. 95–102, 2016. DOI: 10.1590/0034-737X201663010013.

CARMO, J. B., FILOSO, S., ZOTELLI, L. C., *et al.* "Infield greenhouse gas emissions from sugarcane soils in brazil: Effects from synthetic and organic fertilizer application and crop trash accumulation", GCB Bioenergy, v. 5, n. 3, p. 267–280, 2013. DOI: 10.1111/j.1757-1707.2012.01199.x.

CARPANEZ, T.G., MOREIRA, V.R., MAGALHÃES, N.C., ASSIS.I.R., et al. " Integrated membrane-based processes to obtain organo-mineral fertilizer, water, and energy from surggane vinasse. Separation and Purification Tecnology, v.302, p.1221180, 2022. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2022.122180.

CATHIE LEE, W. P., MAH, S. K., LEO, C.P., Wu, T.Y., *et al.* Phosphorus removal by NF90 membrane: Optimisation using central composite design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 4, p. 1260–1269, 2014. Doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.011>.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. "Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola." p. 1–12, 2006. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf. Acesso em: 7 de jan. de 2020

CHANG, E. E., YANG, S. Y., HUANG, C. P., *et al.* "Assessing the fouling mechanisms of high-pressure nanofiltration membrane using the modified Hermia model and the resistance-in-

series model", Separation and Purification Technology, v. 79, n. 3, p. 329–336, 2011. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.03.017.

CICERI, D., MANNING, D. A. C., ALLANORE, A. "Historical and technical developments of potassium resources", Science of the Total Environment, v. 502, p. 590–601, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.013.

CONAMA. Resolução CONAMA Nº 002, de 5 de junho de 1984_Dispõe sobre a poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool. 1984. Publicado no Boletim de Serviço nº 921, de 20/7/84, do Ministério do Interior. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=2. Acesso em: 7 de jan. de 2020.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 1, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe da necessidade de se estabelecerem as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto como um dos instrumentos da Políti. 1986. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Disponível em: www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8902. Acesso em: 7 de jan. de 2020.

COPAM, N. Deliberação Normativa COPAM nº 164, de 30 de março de 2011. Estabelece normas complementares para usinas de açúcar e destilarias de álcool, referentes ao armazenamento e aplicação de vinhaça e águas residuárias no solo agrícola. 2011. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=142793. Acesso em: 11 de jan. de 2020.

CORAZZA, R. I. Impactos Ambientais da Vinhaça: Controvérsias Científicas e Lock-in na Fertirrigação. XLIV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural - “Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento”. Fortaleza, 2006. Disponível em:https://www.researchgate.net/publication/239938272_Impactos_ambientais_da_vinhaca_controversias_cientificas_e_lock-in_na_fertirrigacao. Acesso em: 17 de set. de 2019.

CORBATÓN-BÁGUENA, M., ÁLVAREZ-BLANCO, S., VINCENT-VELA, M. C. "Fouling mechanisms of ultrafiltration membranes fouled with whey model solutions", Desalination, v. 360, p. 87–96, 2015. DOI: 10.1016/j.desal.2015.01.019.

CORTEZ, L., MAGALHÃES, P. S. G., HAPPI, J. "Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização.", Revista Brasileira de Energia, v. 2, n. 2, p. 1–17, 1992. Disponível em: https://sbpe.org.br/index.php/rbe/article/view/45/45. Acesso em: 17 de set. de 2019.

COUTO, C. F., MARQUES, L. S., BALMANT, J., *et al.* "Hybrid MF and membrane bioreactor process applied towards water and indigo reuse from denim textile wastewater", Environmental Technology (United Kingdom), v. 39, n. 6, p. 725–738, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2017.1310307.

COUTO, C. F., MORAVIA, W. G., AMARAL, M. C. S. "Integration of microfiltration and nanofiltration to promote textile effluent reuse", Clean Technologies and Environmental Policy, v. 19, n. 8, p. 2057–2073, 2017. DOI: 10.1007/s10098-017-1388-z.

DATAGRO. Proporção da frota flex consumidora de etanol. 2021. Disponível em: http://portal.datagro.com/pt/sugar-etanol/2/analysis/32999/33016/50688/proporcao-da-frota-flex-consumidora-de-etanol?max=&min=&q=.

DA SILVA, A. P. M., BONO, J. A. M., PEREIRA, F. de A. R. "Fertigation with vinasse in sugarcane crop: Effect on the soil and on productivity", Revista Brasileira de Engenharia

Agricola e Ambiental, v. 18, n. 1, p. 38–43, 2014. DOI: 10.1590/S1415-43662014000100006.

DE BARROS, R. P., VIÉGAS, P. R. A., DA SILVA, T. L., *et al.* "Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça", Pesquisa Agropecuaria Tropical, v. 40, n. 3, p. 341–346, 2010. DOI: 10.5216/pat.v40i3.6422.

DE JAEGHER, B., LARUMBE, E., DE SCHEPPER, W., *et al.* "Colloidal fouling in electrodialysis: A neural differential equations model", Separation and Purification Technology, v. 249, n. February, p. 116939, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116939.

DE JESUS, G. C., GASPAR BASTOS, R., ALTENHOFEN DA SILVA, M. "Production and characterization of alginate beads for growth of immobilized Desmodesmus subspicatus and its potential to remove potassium, carbon and nitrogen from sugarcane vinasse", Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, v. 22, n. September, p. 101438, 2019. DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101438.

MAGALHÃES, L. M., MACHADO, V. R., ETHUR, E. M., *et al.* "Application of electrodialysis to the treatment of effluent from the agate dyeing industry with nitrate and chromium ions", Quimica Nova, v. 39, n. 10, p. 1200–1205, 2016. DOI: 10.21577/0100-4042.20160137.

DECLOUX, M., BORIES, A., LEWANDOWSKI, R., *et al.* "Interest of electrodialysis to reduce potassium level in vinasses. Preliminary experiments", Desalination, v. 146, n. 1–3, p. 393–398, 2002. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00520-9.

DO PRADO, E. A. F., VITORINO, A. C. T., DE OLIVEIRA, W. H., *et al.* "Índice de dispersão de agregados de um Latossolo Vermelho distroférrico cultivado com cana sob aplicação de vinhaça", Semina:Ciencias Agrarias, v. 35, n. 4, p. 2347–2356, 2014. DOI: 10.5433/1679-0359.2014v35n4Suplp2347.

ESPAÑA-GAMBOA, E. I., MIJANGOS-CORTÉS, J. O., HERNÁNDEZ-ZÁRATE, G., *et al.* "Methane production by treating vinasses from hydrous ethanol using a modified UASB reactor", Biotechnology for Biofuels, v. 5, n. November, 2012. DOI: 10.1186/1754-6834-5-82.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética: Matriz Energética. 2020. Banco Interamericano de Desarrollo. Disponível em: http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica. Acesso em: 16 de jan. de 2021.

FERREIRA, T. M., CHANG, H. K., SOTO, M. A. A. "Avaliação da aplicação de vinhaça em solo arenoso da Formação Rio Claro", Águas Subterrâneas, v. 32, n. 3, p. 354–363, 2018. DOI: 10.14295/ras.v32i3.29208.

FERSI, C., DHAHBI, M. "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse", Desalination, v. 222, n. 1–3, p. 263–271, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.171. .

FOUREAUX, A. F. S. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by. 2018. 92 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018. Disponível em: http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1258M.PDF. Acesso em: 17 de set. de 2019.

FUESS, Lucas T., RODRIGUES, I. J., GARCIA, M. L. "Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization", Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 52, n. 11, p. 1063–1072, 2017. DOI: 10.1080/10934529.2017.1338892.

FUESS, Lucas Tadeu, GARCIA, M. L. "Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation", Journal of Environmental Management, v. 145, p. 210–229, 2014. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.07.003.

FUESS, Lucas Tadeu, GARCIA, M. L., ZAIAT, M. "Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion", Science of the Total Environment, v. 634, p. 29–40, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.326.

FVG, Fundação Getúlio Vargas. Boletim de Conjuntura do Setor Energético: Nova tecnologia propõe ganho de rendimento na produção de etanol e menor geração da vinhaça. Rio de Janeiro, [s.n.], 2018. Disponível em: https://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/boletim_janeiro-2018.pdf. Acesso em: 17 de set. de 2019.

GALUCHI, T. P. D. Montagem e caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas. 2010. 79 f. Universidade de São Paulo, 2010. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-17032011-084822/publico/Dissertacao_Thales_Pires_Dias_Galuchi.pdf. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

GARCIA-VASQUEZ, W., GHALLOUSSI, R., DAMMAK, L., *et al.* "Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite", Journal of Membrane Science, v. 452, p. 104–116, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.035.

GE, L., WU, B., Li, Q., *et al.* Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation. *Journal of Membrane Science*, v. 498, p. 192–200, 2016. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.10.001.

GHAEDI, A. M., PANAHIMEHR, M., NEJADET, A. R.S.*, et al.* Factorial experimental design for the optimization of highly selective adsorption removal of lead and copper ions using metal organic framework MOF-2 (Cd). *Journal of Molecular Liquids*, v. 272, n. Cd, p. 15–26, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.051.

GHERASIM, C. V., KŘIVČÍK, J., MIKULÁŠEK, P. "Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions", Chemical Engineering Journal, v. 256, p. 324–334, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.094. .

GÜLER, E., VAN BAAK, W., SAAKES, M., *et al.* "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis", Journal of Membrane Science, v. 455, p. 254–270, 2014. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.12.054. .

HABERT, A. C., PIACSEK, C., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais., 2006.

HAROLD F. REETZ. Fertilizers and their Efficient Use. 1. ed. Paris, [s.n.], 2016. v. 53.

HU, L., YU, J., LUO, H., *et al.* "Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation", Chemical Engineering Journal, v. 382, p. 123001, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123001.

HUANG, H., LI, J., LI, B., *et al.* "Comparison of different K-struvite crystallization processes for

simultaneous potassium and phosphate recovery from source-separated urine", Science of the Total Environment, v. 651, p. 787–795, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.232..

IRFAN, M., WANG, Y., XU, T. "Novel electrodialysis membranes with hydrophobic alkyl spacers and zwitterion structure enable high monovalent/divalent cation selectivity", Chemical Engineering Journal, v. 383, n. August, p. 123171, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123171.

ITO, H., KAWAGUCHI, N., SOMEYA, S., *et al.* "Experimental investigation of electrolytic solution for anion exchange membrane water electrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 36, p. 17030–17039, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.143.

JAGTAP, N. S., BOYER, T. H. "Urine collection in a multi-story building and opportunities for onsite recovery of nutrients and non-potable water", Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 4, p. 103964, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103964.

JANKE, L., LEITE, A. F., BATISTA, K., *et al.* "Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability", Bioresource Technology, v. 217, p. 10–20, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.01.110.

JAROSZEK, H., DYDO, P. "Potassium nitrate synthesis by electrodialysis-metathesis: The effect of membrane type", Journal of Membrane Science, v. 549, n. November 2017, p. 28–37, 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.062. .

JIANG, C., CHEN, H., ZHANG, Y., *et al.* "Complexation Electrodialysis as a general method to simultaneously treat wastewaters with metal and organic matter", Chemical Engineering Journal, v. 348, n. May, p. 952–959, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.022.

JIANG, Z. P., LI, Y. R., WEI, G. P., *et al.* "Effect of Long-Term Vinasse Application on Physico-chemical Properties of Sugarcane Field Soils", Sugar Tech, v. 14, n. 4, p. 412–417, 2012. DOI: 10.1007/s12355-012-0174-9.

JUNG, J., RYU, J., YU, Y., *et al.* "Characteristics of organic fouling, reversibility by physical cleaning and concentrates in forward osmosis membrane processes for wastewater reclamation", Chemosphere, v. 245, p. 125787, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125787.

KHUMALO, N., NTHUNYA, L., DERESE, S., *et al.* "Water recovery from hydrolysed human urine samples via direct contact membrane distillation using PVDF/PTFE membrane", Separation and Purification Technology, v. 211, p. 610–617, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.10.035.

KIM, Y., WALKER, W. S., LAWLER, D. F. "Competitive separation of di- vs. mono-valent cations in electrodialysis: Effects of the boundary layer properties", Water Research, v. 46, n. 7, p. 2042–2056, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2012.01.004.

KRISHNAN, S., SUZANA, B. N., WAHID, Z. A., *et al.* Optimization of operating parameters for xylose reductase separation through ultrafiltration membrane using response surface methodology. *Biotechnology Reports*, v. 27, 2020. DOI: 10.1016/j.btre.2020.e00498.

KRZYSZTOFORSKI, J., HENCZKA, M. "Porous membrane cleaning using supercritical carbon dioxide. Part 1: Experimental investigation and analysis of transport properties", Journal of Supercritical Fluids, v. 136, p. 12–20, 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.01.027.

LAFI, R., GZARA, L., LAJIMI, R. H., *et al.* "Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process", Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 132, p. 105–113, 2018. DOI: 10.1016/j.cep.2018.08.010.

LANZERSTORFER, C. "Potential of industrial de-dusting residues as a source of potassium for fertilizer production – A mini review", Resources, Conservation and Recycling, v. 143, n. September 2018, p. 68–76, 2019. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.12.013.

LATIFIAN, M., LIU, J., MATTIASSONA, B. "Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties", Environmental Technology (United Kingdom), v. 33, n. 24, p. 2691–2697, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2012.676073. .

LE, V. G., VU, C. T., SHIH, Y. J., *et al.* "Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process", Chemical Engineering Journal, v. 384, p. 123282, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123282.

LEBRON, Y. A. R., MOREIRA, V. R., FURTADO, T. P. B., *et al.* "Vinasse treatment using hybrid tannin-based Coagulation-Microfiltration-Nanofiltration processes: Potential energy recovery, technical and economic feasibility assessment", Separation and Purification Technology, v. 248, n. April, p. 117152, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117152.

LEJARAZU-LARRAÑAGA, A., MOLINA, S., ORTIZ, J. M., *et al.* "Circular economy in membrane technology: Using end-of-life reverse osmosis modules for preparation of recycled anion exchange membranes and validation in electrodialysis", Journal of Membrane Science, v. 593, n. July 2019, p. 117423, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117423.

LI, X., ZHU, W., WU, Y., *et al.* "Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization", Separation and Purification Technology, v. 144, p. 1–7, 2015. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.01.035.

LIMA, F. de A., SANTOS-JUNIOR, A. C. dos, MARTINS, L. C., *et al.* "Revisão sobre a toxicidade e impactos ambientais relacionados à vinhaça , efluente da indústria sucroalcooleira", CADERNOS UniFOA, n. 32, p. 27–34, 2016. DOI: ISSN: 1809-9475 e-ISSN: 1982-1816.

LÓPEZ, J., REIG, M., VECINO, X., *et al.* "Comparison of acid-resistant ceramic and polymeric nanofiltration membranes for acid mine waters treatment", Chemical Engineering Journal, v. 382, p. 122786, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122786.

LUIZ, A., MCCLURE, D. D., LIM, K., *et al.* "Potential upgrading of bio-refinery streams by electrodialysis", Desalination, v. 415, n. February, p. 20–28, 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2017.02.023.

MAGALHÃES, N. C., SILVA, A. F. R., CUNHA, P. V. M., *et al.* "Role of nanofiltration or reverse osmosis integrated to ultrafiltration-anaerobic membrane bioreactor treating vinasse for the conservation of water and nutrients in the ethanol industry", Journal of Water Process Engineering, v. 36, n. May, p. 101338, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101338.

MAGALHÃES, N. C. Application of Membrane-Based Integration Treatment Processes for Domestic and Industrial Wastewater. 2019. 196 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2019. Disponível em: https://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1247M.PDF. Acesso em: 17 de abr. de 2020.

MARQUES, S. S. I., NASCIMENTO, I. A., DE ALMEIDA, P. F., *et al.* "Growth of Chlorella

vulgaris on sugarcane vinasse: The effect of anaerobic digestion pretreatment", Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 171, n. 8, p. 1933–1943, 2013. DOI: 10.1007/s12010-013-0481-y.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C., BUZZI, D. C., GARCÍA-GABALDÓN, M., *et al.* "Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis", Desalination, v. 343, p. 120–127, 2014. DOI: 10.1016/j.desal.2013.11.031.

MATOS, A. T.; MATOS, M. P. Disposição de Águas Residuárias no Solo e em Sistemas Alagados Construídos. Viçosa: UFV, ed. 1, p. 371, 2017. ISBN: 9788572695732.

MEHTA, C. M., KHUNJAR, W. O., NGUYEN, V., *et al.* "Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 45, n. 4, p. 385–427, 2015. DOI: 10.1080/10643389.2013.866621.

MONDAL, M., DE, S. "Treatment of textile plant effluent by hollow fiber nanofiltration membrane and multi-component steady state modeling", Chemical Engineering Journal, v. 285, p. 304–318, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.005.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*. 8. ed. New York: Wiley, 2012. v. 2. Disponível em: <http://cataleg.uab.cat/record=b1764873~S1*cat>.

MORAES, B. S., JUNQUEIRA, T. L., PAVANELLO, L. G., *et al.* Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? *Applied Energy*, v. 113, p. 825–835, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.07.018.

MORAES, B. S., PETERSEN, S. O., ZAIAT, M., *et al.* Reduction in greenhouse gas emissions from vinasse through anaerobic digestion. *Applied Energy*, v. 189, n. 2017, p. 21–30, 2017. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.12.009.

MORAES, M. L. de, BACCHI, M. R. P. "Etanol: Do início às fases atuais de produção". Revista de Política Agrícola, v. 23, n. 4, p. 5–22, 2014. Disponível em: https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/950#:~:text=Em%202003%2C%20inicia%2Dse%20o,regi%C3%B5es%20que%20n%C3%A3o%20as%20tradicionais. Acesso em: 17 de set. de 2019.

MORAVIA, W. G., AMARAL, M. C. S., LANGE, L. C. "Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system", Waste Management, v. 33, n. 1, p. 89–101, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.08.009.

MORAVIA, W. G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. 262 f. 2010. Disponível em: http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/412D.PDF. Acesso em: 17 de set. de 2019.

MOTA, V. T., SANTOS, F. S., AMARAL, M. C. S. "Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance", Bioresource Technology, v. 146, p. 494–503, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.110.

MUKHERJEE, R., MONDAL, M., SINHA, A., *et al.* "Application of nanofiltration membrane for treatment of chloride rich steel plant effluent", Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 1–9, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2015.10.038.

MURUCHI, L.; LUNARIO, L. D.; JIMENEZ, Y. P. Application of central composite design to the partition of perrhenate anion in aqueous two phase system Na 2 MoO 4 + PEG 4000 + H 2 O. *Journal of Molecular Liquids*, v. 279, p. 67–76, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.123.

MUTTON, M. J. R.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M. A. Termo de Referência para o Workshop Tecnológico sobre Vinhaça. In: Workshop tecnológico sobre vinhaça. FCAV/UNESP – Campus de Jaboticabal, 2007, Jaboticabal.

NICOCHELLI, L. M., NASCENTES, R., LIMA, E. B. N. R., *et al.* "Sorption of potassium in soil submitted to application of vinasse", Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental, v. 16, n. 7, p. 754–760, 2012. DOI: 10.1590/S1415-43662012000700008.

ONU, Organizações das Nações Unidas. Perspectivas globais Reportagens Humanas: COP26. Disponível em: https://news.un.org/pt/tags/cop26. Acesso em: 07 de jan. de 2022.

ONU, Organização das Nações Unidas. População mundial deve ter mais 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos. 2019. ONU News. Disponível em: https://news.un.org/pt/story/2018/06/1625911. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

OUMA, J., SEPTIEN, S., VELKUSHANOVA, K., *et al.* "Characterization of ultrafiltration of undiluted and diluted stored urine", Water Science and Technology, v. 74, n. 9, p. 2105–2114, 2016. DOI: 10.2166/wst.2016.384.

PANT, D., ADHOLEYA, A. "Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review", Bioresource Technology, v. 98, n. 12, p. 2321–2334, 2007. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.09.027.

PAULINO, J., ZOLIN, C. A., BERTONHA, A., *et al.* "Exploratory study of the stillage use along the time. II. Characteristics of the sugarcane crop", Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental, v. 15, n. 3, p. 244–249, 2011. DOI: 10.1590/S1415-43662011000300004.

PAZUCH, F. A., NOGUEIRA, C. E. C., SOUZA, S. N. M., *et al.* "Economic evaluation of the replacement of sugar cane bagasse by vinasse, as a source of energy in a power plant in the state of Paraná, Brazil", Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 76, n. February, p. 34–42, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.047.

PINO, L., VARGAS, C., SCHWARZ, A., *et al.* "Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration", Chemical Engineering Journal, v. 345, n. January, p. 114–125, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.070.

PRADO, R. D. M., CAIONE, G., CAMPOS, C. N. S. "Filter cake and vinasse as fertilizers contributing to conservation agriculture", Applied and Environmental Soil Science, v. 2013, n. Table 1, 2013. DOI: 10.1155/2013/581984.

PUGLIESE, L., LOURENCETTI**,** C., RIBEIRO, M. L. "Impactos ambientais na produção do etanol brasileiro: do campo à indústria", Revista Brasileira Multidisciplinar - ReBraM, v. 20, n. 1, p. 143–165, 2017. DOI: 10.25061/2527-2675/ReBraM/2017.v20i1.472.

QUEIROGA, J. A., SOUZA, D. F., NUNES, E. H. M., *et al.* "Preparation of alumina tubular membranes for treating sugarcane vinasse obtained in ethanol production", Separation and Purification Technology, v. 190, n. June 2017, p. 195–201, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.08.059.

RADMANESH, F., RIJNAARTS, T., MOHEB, A., *et al.* Enhanced selectivity and performance of heterogeneous cation exchange membranes through addition of sulfonated and protonated Montmorillonite. [S.l: s.n.], 2019. v. 533. Doi:10.1016/j.jcis.2018.08.100.

REIS, B. G. Toward high temperature and low ph gold mining effluent reclamation bY different membrane separation processes. 2018. 175 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-B9EGBE/1/tese_doutorado_beatriz_gasparini_reis_final_smarh.pdf. Acesso em: 17 de set. de 2019.

RESENDE, A. S., XAVIER, R. P., DE OLIVEIRA, O. C., *et al.* "Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil", Plant and Soil, v. 281, n. 1–2, p. 339–351, 2006. DOI: 10.1007/s11104-005-4640-y.

RIBEIRO, P. H. P., LELIS NETO, J. A., TEIXEIRA, M. B., *et al.* "Distribuição de potássio aplicado via vinhaça em latossolo vermelho amarelo e nitossolo vermelho", Revista Brasileira de Agricultura Irrigada, v. 8, n. 5, p. 403–410, 2014. DOI: 10.7127/rbai.v8n500257.

RICCI, B. C. Avaliação do uso de processos de separação por membranas na remoção de metais, recuperação de ácido sulfúrico e na geração de água de reúso a partir de efluente de indústria de mineração de ouro. 2010. 121 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Disponível em: http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1130M.PDF. Acesso em: 17 de set. de 2019.

ROLIM, M. M., LYRA, M. R. C. C., DUARTE, A. M. S., et al. "Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da água freática", Revista Ambiente e Agua, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014. DOI: 10.4136/1980-993X.

ROMANHOLO FERREIRA, L. F., AGUIAR, M. M., MESSIAS, T. G., *et al.* "Evaluation of sugar-cane vinasse treated with Pleurotus sajor-caju utilizing aquatic organisms as toxicological indicators", Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 74, n. 1, p. 132–137, 2011. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2010.08.042.

RÖMHELD, V., KIRKBY, E. A. "Research on potassium in agriculture: Needs and prospects", Plant and Soil, v. 335, n. 1, p. 155–180, 2010. DOI: 10.1007/s11104-010-0520-1. .

ROTTA, E. H. Eletrodiálise aplicada na recuperação de fósforo a partir de solução com baixo teor de fosfato. 2018. 104 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2018. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/178524>. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

ROTTIERS, T., DE LA MARCHE, G., VAN DER BRUGGEN, B., *et al.* "Co-ion fluxes of simple inorganic ions in electrodialysis metathesis and conventional electrodialysis", Journal of Membrane Science, v. 492, p. 263–270, 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.066.

RUIZ, L. M., PEREZ, J. I., GÓMEZ, A., *et al.* "Ultrasonic irradiation for ultrafiltration membrane cleaning in MBR systems: Operational conditions and consequences", Water Science and Technology, v. 75, n. 4, p. 802–812, 2017. DOI: 10.2166/wst.2016.566. .

SANTOS, F. S., RICCI, B. C., FRANÇA NETA, L. S., *et al.* "Sugarcane vinasse treatment by two-stage anaerobic membrane bioreactor: Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, biogas production and membrane fouling", Bioresource Technology, v. 245, p. 342–350, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.126.

SANTOS, S. C., ROSA, P. R. F., SAKAMOTO, I. K., *et al.* "Organic loading rate impact on biohydrogen production and microbial communities at anaerobic fluidized thermophilic bed reactors treating sugarcane stillage", Bioresource Technology, v. 159, p. 55–63, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.051.

SAWADOGO, B., KONATÉ, Y., LESAGE, G., *et al.* "Brewery wastewater treatment using MBR coupled with nanofiltration or electrodialysis: Biomass acclimation and treatment efficiency", Water Science and Technology, v. 77, n. 11, p. 2624–2634, 2018. DOI: 10.2166/wst.2018.232.

SCARAZZATO, T. Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodiálise. 2013. 114 f. Universidade de São Paulo, 2013. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-11072014-102330/pt-br.php. Acesso em: 12 de nov. de 2019.

SELVARAJ, H., ARAVIND, P., SUNDARAM, M. "Four compartment mono selective electrodialysis for separation of sodium formate from industry wastewater", Chemical Engineering Journal, v. 333, p. 162–169, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.150.

SILVA, A. F.R., RICCI, B. C., KOCH, K., *et al.* "Dissolved hydrogen sulfide removal from anaerobic bioreactor permeate by modified direct contact membrane distillation", Separation and Purification Technology, v. 233, n. March 2019, p. 116036, 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116036.

SILVA, A. F. R., MAGALHÃES, N. C., CUNHA, P. V. M., *et al.* "Influence of COD/SO42− ratio on vinasse treatment performance by two-stage anaerobic membrane bioreactor", Journal of Environmental Management, v. 259, n. December 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.110034. .

SILVA, A., JUAN, G. C. L. R., VIANA, L. M., *et al.* "RESPOSTA DA CULTURA DO MILHO À APLICAÇAO DE VINHAÇA COMO FONTE DE POTÁSSIO", Revista Ciências Exatas e da Terra e Ciências Agrárias, v. 14, n. 1, p. 40–46, 2019. DOI: ISSN 1981-092X.

SILVA, S. C., MORAVIA, M. C. S. A., COUTO, C. F. "Combined Process of Ultrafiltration and Nanofiltration for Vinasse Treatment With and Without Pre-Coagulation", Journal of Water Process Engineering, v. 36, n. May, p. 101326, 2020. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101326.

SILVA, N. C. M., MORAVIA, W. G., AMARAL, M. C. S., *et al.* "Evaluation of fouling mechanisms in nanofiltration as a polishing step of yeast MBR-treated landfill leachate", Environmental Technology (United Kingdom), v. 40, n. 27, p. 3611–3621, 2019. DOI: 10.1080/09593330.2018.1482568.

SIVALOGANATHAN, P., MURUGAIYAN, B., APPAVOU, S., *et al.* "Effect of Dilution of Treated Distillery Effluent (TDE) on Soil Properties and Yield of Sugarcane", American Journal of Plant Sciences, v. 04, n. 09, p. 1811–1814, 2013. DOI: 10.4236/ajps.2013.49222.

SOOBADAR, A., NG KEE KWONG, K. F. R. "Impact of High Rates of Vinasse on Some Pertinent Soil Characteristics and on Sugarcane Yield in Mauritius", Journal of Sustainable Agriculture, v. 36, n. 1, p. 36–53, 2012. DOI: 10.1080/10440046.2011.620226.

SOSA-FERNANDEZ, P. A., POST, J. W., LEERMAKERS, F. A. M., *et al.* "Removal of divalent ions from viscous polymer-flooding produced water and seawater via electrodialysis", Journal of Membrane Science, v. 589, n. July, p. 117251, 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117251.

SOUZA, J. K. C., MESQUITA, F. O., NETO, J. D., *et al*. Fertirrigação com vinhaça na produção de cana-de-açúcar. Agropecuária Científica no Semi-Árido, v. 11, n. 2, p. 7–12, 2015. Disponível em: http://revistas.ufcg.edu.br/acsa/index.php/ACSA/article/view/532. Acesso em: 17 de set. de 2019.

SOTO, M. F., *et al.* BOD and COD removal in vinasses from sugarcane alcoholic distillation by Chlorella vulgaris: Environmental evaluation. *Biochemical Engineering Journal*, v. 176, n. September, p. 1–8, 2021. DOI: 10.1016/j.bej.2021.108191.

SU, Y. N., LIN, W. S., HOU, C. H., *et al.* "Performance of integrated membrane filtration and electrodialysis processes for copper recovery from wafer polishing wastewater", Journal of Water Process Engineering, v. 4, n. C, p. 149–158, 2014. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.09.012.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-açúcar. Histórico de Produção e Moagem 2020/2021. Disponível em: https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2493&safra=2020%2F2021&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR. Acesso em: 11 de jan. de 2022.

UYEDA, C. A., DE MIRANDA, J. H., DUARTE, S. N., *et al.* "Influence of vinasse application in hydraulic conductivity of three soils", Engenharia Agricola, v. 33, n. 4, p. 689–698, 2013. DOI: 10.1590/S0100-69162013000400008.

VAN DER BRUGGEN, B., KONINCKX, A., VANDECASTEELE, C. "Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration", Water Research, v. 38, n. 5, p. 1347–1353, 2004. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.008.

VAN HAANDEL, A. C. "Integrated energy production and reduction of the environmental impact at alcohol distillery plants", Water Science and Technology, v. 52, n. 1–2, p. 49–57, 2005. DOI: 10.2166/wst.2005.0497.

VANZELLA. "Processo fermentativo na indústria sucroalcooleira", Acta Iguazu, v. 3, n. 1, p. 50–58, 2014. DOI: ISSN: 2316-4093.

VILAR, D. S., CARVALHO, G. O., PUPO, M. M. S., *et al*. "Vinasse degradation using Pleurotus sajor-caju in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment", Separation and Purification Technology, v. 192, p. 287–296, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.10.017.

WANG, Z., LI, Y., SONG, P., *et al.* "NaCl cleaning of 0.1 Mm polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane fouled with humic acid (HA)", Chemical Engineering Research and Design, v. 132, p. 325–337, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.01.009.

WHITE, N., Maria MISOVICH, M., YAROSHCHUK, A., *et al.* Coating of Nafion membranes with polyelectrolyte multilayers to achieve high monovalent/divalent cation electrodialysis selectivities. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 7, n. 12, p. 6620–6628, 2015. DOI: 10.1021/am508945p.

WU, X., ZHU, H., LIU, Y., *et al.* "Cr(III) recovery in form of Na_2CrO_4 from aqueous solution using improved bipolar membrane electrodialysis", Journal of Membrane Science, v. 604, n. January, p. 118097, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118097.

ZHANG, C., XU, K. N., LI, J. Y., *et al.* "Recovery of Phosphorus and Potassium from Source-Separated Urine Using a Fluidized Bed Reactor: Optimization Operation and Mechanism

Modeling", Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 56, n. 11, p. 3033–3039, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04819.

ZHANG, L., JIA, H., WANG, J., *et al.* "Characterization of fouling and concentration polarization in ion exchange membrane by in-situ electrochemical impedance spectroscopy", Journal of Membrane Science, v. 594, n. August 2019, p. 117443, 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117443.

ZHANG, W., MIAO, M., PAN, J., *et al.* "Separation of divalent ions from seawater concentrate to enhance the purity of coarse salt by electrodialysis with monovalent-selective membranes", Desalination, v. 411, p. 28–37, 2017. DOI: 10.1016/j.desal.2017.02.008.