

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MINAS GERAIS
UNIDADE FRUTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS**

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE CARVÃO
ATIVADO OBTIDO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR:
ESTUDO POR PROCESSOS EM BATELADA E LEITO FIXO**

**Igor de Oliveira Santos
Engenheiro Ambiental**

**FRUTAL-MG
2021**

IGOR DE OLIVEIRA SANTOS

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE CARVÃO
ATIVADO OBTIDO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR:
ESTUDO POR PROCESSOS EM BATELADA E LEITO FIXO**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado de Minas Gerais, Unidade Frutal, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Stefânia Lima Oliveira Metzker

Coorientador

Dr. Alan Rodrigues Teixeira Machado

FRUTAL-MG

2021

Santos, Igor de Oliveira
S237a Adsorção de cromo hexavalente sobre carvão ativado obtido do
bagaço de cana-de-açúcar: estudo por processos em batelada e leito fixo /
Igor de Oliveira Santos. – 2021.
60 f. : il. , tab., gráficos

Orientadora: Stefânia Lima Oliveira Metzker.
Co-orientador: Alan Rodrigues Teixeira Machado.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Minas Gerais,
Unidade Frutal, 2021.

Bibliografia: 54-60

1. Curva de ruptura. 2. Regeneração do leito. I. Metzker, Stefânia
Lima Oliveira. II. Machado, Alan Rodrigues Teixeira. III. Universidade do
Estado de Minas Gerais, Unidade Frutal. IV. Título.

CDD – 664.1
CDU – 664.113

GOVENO DO ESTADO DE MINAS GERIAS

IGOR DE OLIVEIRA SANTOS

**ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO BAGAÇO DE CANA-
DE-AÇÚCAR: ESTUDO POR PROCESSOS EM BATELADA E LEITO FIXO**

Dissertação apresentada à Universidade do Estado de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, área de concentração Multidisciplinar, Linha de Pesquisa Tecnologia, Ambiente e Sociedade, para à obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de abril de 2021.

Profa. Dra Jussara Aparecida de Oliveira

UEMG João Monlevade

Prof. Dr. Alexandre Túlio Amaral Nascimento

UEMG João Monlevade

Profa. Dra. Stefânia Lima Oliveira Metzker

Orientadora



Documento assinado eletronicamente por Jussara Aparecida de Oliveira Cotta, Professora de Educação Superior, em 29/04/2021, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por Alexandre Túlio Amaral Nascimento, Professor de Educação Superior, em 29/04/2021, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



Documento assinado eletronicamente por Stefânia Lima Oliveira, Professora de Educação Superior, em 29/04/2021, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 47.222, de 26 de julho de 2017](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.mg.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 28748092 e o código CRC A63A6AFA.

Dedico este trabalho aos meus pais que sempre me
incentivaram e deram todo o suporte necessário.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de cromo hexavalente, Cr (VI), por meio de coluna de leito fixo carregada com carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar (CABC). Para tanto, a coluna foi confeccionada em tubos de policloreto de vinila com 20 cm de altura e 0,02 cm de diâmetro. O CABC foi produzido por meio da carbonização em forno mufla do bagaço de cana-de-açúcar a 300 °C, e ativação com cloreto de zinco na proporção de 1:3 de carvão:cloreto. O material obtido foi caracterizado por cálculo de área superficial do azul de metileno (S_{AM}), pH, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX) e Difração de Raios X (DRX). A capacidade adsortiva do Cr (VI) pelo adsorvente foi avaliada, primeiramente, por meio de ensaios de adsorção em batelada (bancada) juntamente com os padrões de otimização do processo de adsorção e, em seguida, em coluna de leito fixo com auxílio de uma bomba peristáltica GP-120PPA. A concentração de Cr (VI) na saída foi monitorada até que a concentração de Cr(VI) se igualasse a de alimentação, para confecção da curva de ruptura. Posteriormente a saturação, realizou-se a regeneração da coluna utilizando solução de HCl na concentração 1,0 mol.L⁻¹. Para comparação dos resultados os ensaios também foram realizados com um carvão ativado comercial da marca Dinâmica. O adsorvente CABC apresentou pH 5,88, uma morfologia irregular, com poros na estrutura fibrosa e S_{AM} de 303,5 m².g⁻¹, além de capacidade de regeneração do leito superior ao CAC. Sendo assim, o CABC se apresenta como uma alternativa viável para tratamento de efluentes contaminados com cromo hexavalente, entretanto, apresenta como ponto negativo o seu baixo rendimento de produção.

Palavras-chave: Cloreto de Zinco. Coluna. Isoterma. Regeneração.

**ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROME ON ACTIVATED CHARCOAL
OBTAINED FROM SUGARCANE BAGASSE: STUDY BY BATCH AND FIXED-BED
PROCESSES**

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate a removal of hexavalent chromium, Cr (VI), by means of a fixed bed column loaded with activated carbon from sugarcane bagasse (CABC). For this purpose, a column was made in polyvinyl chloride tubes 20 cm high and 0.02 cm in diameter. CABC was produced by carbonization in a muffle furnace of sugarcane bagasse at 300 °C, and activation with zinc chloride in the proportion of 1: 3 of coal: chloride. The material was requested by calculating the surface area of methylene blue (SAM), pH, Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Fluorescence Spectroscopy by Dispersive Energy (FRX) and X-Ray Diffraction (XRD). The adsorptive capacity of Cr (VI) by the adsorbent was evaluated, first, through batch adsorption tests (bench) together with the optimization standards of the adsorption process and, then, in a fixed bed column with the aid of a peristaltic pump GP-120PPA. The Cr (VI) concentration at the outlet was monitored until the Cr (VI) concentration was equal to the feed, to make the rupture curve. After saturation, the column was regenerated using the 1.0 mol.L⁻¹ HCl solution. In order to compare the results, the tests were also carried out with a commercial activated carbon of the Dinâmica brand. The CABC adsorbent has a pH of 5.88, an irregular morphology, with pores in the fibrous structure and SAM of 303.5 m². g⁻¹, in addition to the regeneration capacity of the bed superior to the CAC. Thus, the CABC presents itself as a viable alternative for the treatment of effluents contaminated with hexavalent chromium, however, it presents as a negative point its low production yield.

Keywords: Column. Isotherm. Regeneration. Zinc chloride.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.1.1 Objetivos específicos.....	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Agroindústria.....	15
3.2 Resíduos da agroindústria.....	17
3.3 Bagaço de cana-de-açúcar	19
3.4 Adsorção em Leito Fixo	21
3.5 Carvão Ativado.....	22
3.6 Metais Tóxicos	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 PARTE I	26
4.1.1 Coleta do bagaço de cana-de-açúcar	26
4.1.2 Teor de umidade (%) e densidade do bagaço de cana-de-açúcar.....	26
4.1.3 Preparo da fase adsorvente (carvão ativado) a partir do bagaço da cana-de-açúcar (CABC).....	27
4.2 Caracterização da fase adsorvente (CABC)	27
4.2.1 pH.....	27
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	28
4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)	28
4.2.5 Difração de Raios X (DRX)	28
4.2.6 Área superficial específica pelo método da adsorção do azul de metileno (S_{AM})	29
4.3 Adsorção do Cr (VI) pelo carvão ativado: a otimização dos parâmetros pelo método Batelada.....	29
4.3.1 Preparo do efluente sintético Cr (VI)	29
4.3.2 Efeito da concentração inicial de íons Cr (VI) na adsorção.....	29
4.3.3 Efeito do tempo de contato	30
4.3.4 Efeito do pH da solução de Cr (VI)	31
4.3.5 Influência da massa do adsorvente na adsorção.....	32
4.3.6 Modelagem matemática do processo de adsorção em batelada	32

4.4	PARTE II	33
4.4.1	Teste de adsorção na coluna de Leito Fixo	34
4.4.2	Regeneração da fase adsorvente.....	38
4.4.3	Descarte do Filtro	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Caracterização do Resíduo de Bagaço de Cana.....	39
5.2	Caracterização da fase adsorvente – CABC	39
5.2.1	pH.....	39
5.2.2	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	40
5.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	40
5.2.4	Fluorescência de Raios X (FRX)	41
5.2.5	Difração de Raios X (DRX).....	42
5.2.6	Área Superficial Específica Pelo Método da Adsorção do Azul de Metileno	42
5.3	Adsorção do Cr (VI) sobre CABC e CAC: otimização dos parâmetros pelo método batelada	43
5.3.1	Efeito da concentração inicial da solução de Cr (VI).....	43
5.3.2	Efeito do tempo de contato e do pH inicial da solução.....	45
5.3.3	Efeito da massa do adsorvente.....	46
5.3.4	Estudo do equilíbrio de adsorção nas condições otimizadas	47
5.4	Adsorção do Cr (VI) pelas fases adsorvente em coluna de leito fixo.....	48
5.5	Descarte do Filtro	51
6.	CONCLUSÃO.....	53
	REFERÊNCIAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de Coluna de Adsorção em Leito Fixo.....	34
Figura 2 – (a) Sistema de Filtração em Leito Fixo e (b) colunas de Leito Fixo	35
Figura 3 - Curva de Ruptura com os Ponto de V_{rup} e V_{sat} com seus respectivos significados	36
Figura 4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo retroespalhado com ampliação de 2000x (a) CAC; (b) CABC	40
Figura 5 - Espectro de FTIR do CABC.....	41
Figura 6 - Difratoograma obtido para o CABC.....	42
Figura 7 - (a) Isotermas de adsorção do corante AM sobre CABC e CAC. A inserção mostra a fórmula do AM; (b) Isotermas de adsorção linearizadas do corante AM sobre CABC e CAC de acordo com o modelo de Langmuir.....	43
Figura 8 - Isotermas de adsorção (a) e (b) eficiência de remoção de Cr (VI) sobre CABC e CAC.....	44
Figura 9 - Efeito do tempo (a) e do pH inicial da solução (b) na adsorção de Cr(VI) sobre CABC e CAC	45
Figura 10 - Influência da massa do adsorvente na adsorção de Cr (VI)	47
Figura 11 - Isotermas de adsorção de Cr (VI) sobre CABC e CAC	48
Figura 12 - Curvas de Ruptura do CABC e CAC obtidas para 90 min de monitoramento eluindo	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores Médio de Densidade e Umidade do Bagaço de Cana.....	39
Tabela 2 - Composição Química por FRX do CABC	41
Tabela 3 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção do Cr (VI) utilizando carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e carvão ativado comercial (CAC).....	45
Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção do Cr (VI) utilizando carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e carvão ativado comercial (CAC) e as condições otimizadas de tempo de equilíbrio (90 min), pH inicial da solução (pH 3) e massa do adsorvente (0,01 g)	48
Tabela 5 -Parâmetros para a remoção do Cr (VI) utilizando carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e carvão ativado comercial (CAC) em coluna de leito fixo preenchida com 6 gramas de carvão	50

1. INTRODUÇÃO

O consumo é uma necessidade do ser humano, que surge no nascimento e faz parte de toda a sua vida. No entanto, a fabricação de bens consumíveis ocasiona a produção de resíduos, lixo, restos ou rejeitos, uma vez que a sociedade moderna se ergueu sobre equívoco do crescimento infinito em mundo de recursos finitos. Esses produtos necessitam passar pelo processo de descarte, de modo a se transformarem em algo que não cause danos ao ambiente. Neste sentido, uma das formas de transformação é o aproveitamento, por meio da reciclagem ou da reutilização, sendo de extrema importância para a redução dos impactos gerados ao meio ambiente e à saúde humana. Por isso, a legislação brasileira impõe aos geradores a criação de programas, visando uma gestão sustentável desses resíduos.

Nesse contexto, existe a reciclagem, definida pela Lei 12.305 capítulo 2 art. 3º, que rege a Política Nacional de Resíduos Sólidos como:

“o processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sisnama (Sistema Nacional do Meio Ambiente) e, se couber, do SNVS (Sistema Nacional de Vigilância Sanitária) e do Suasa (Sistema Nacional de Vigilância Sanitária)” (BRASIL, 2012, p. 1).

Tal processo é de grande importância, uma vez que auxilia a redução do uso das fontes naturais, das quais muitas não são renováveis, e reduz a quantidade de resíduos sólidos dependentes de tratamento final (ACREPOM, 2009). Também representa uma oportunidade de produção de um subproduto, agregação de valor perdido e utilização sustentável, por meio da economia circular.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, no artigo 2º da Resolução nº 313 de 29 de outubro de 2002, conceitua resíduo sólido industrial como:

“Todo o resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi-sólido, gasoso - quando contido -, e líquido - cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (BRASIL, 2002, p.1).

Os mesmos são classificados quanto a sua origem pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, como: domiciliares, sólidos urbanos, estabelecimentos comerciais e prestadores de

serviços, industriais, serviços de saúde, construção civil, agrossilvopastoris, serviços de transportes e mineração.

Cada vez mais, esses resíduos têm despertado grande interesse e se tornado importantes no cenário ambiental, industrial, econômico e acadêmico, uma vez que grandes volumes são gerados anualmente no Brasil e no mundo. Se tratando de Brasil, podemos citar diversos resíduos como bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz, caroço de açaí, dentre outros, uma vez que o país apresenta alta potencialidade para resíduos orgânicos (RODRIGUES, 2017).

Esse tipo de material é enquadrado como resíduos agrossilvopastoris, incluindo aqueles produzidos pelas atividades agroindustriais, como processamento de couro, fibras, alimentos, madeira, produção de açúcar e álcool, etc., sendo sua produção sazonal relacionada com a maturidade da cultura e/ou oferta de matéria-prima, assim como o tipo e a quantidade variando com o tempo (VIANA; CRUZ, 2016).

Uma forma de reciclar o bagaço de cana é a sua utilização como matéria-prima do carvão ativado ou ativo (CA). O CA é um sólido hegemonicamente amorfo, processado de forma a aumentar a sua área superficial e seu volume de poros. Possui boa propriedade de adsorção, tanto em aplicações líquidas, como gasosas, portanto, é muito utilizado para purificar, filtrar, descolorir, desodorizar, declorificar, desintoxicar, entre outros usos, sendo um dos adsorventes mais utilizados (GONÇALVES, 2006).

Entretanto, estudiosos da área relatam sobre a importância de se encontrar novos materiais para a produção de carvão. Sendo assim, o mesmo é indicado para amenizar a problemática ambiental contribuindo para a redução de resíduos, uma vez que, qualquer material rico em matéria orgânica, como lignina, madeira, hulha, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), cascas de coco, de arroz, de nozes, caroços de frutas, grão de café, entre outros, podem servir de matéria-prima para produção de CA (SILVA; LIMA; QUINÁIA, 2019, p. 675).

Dentro dessa temática, diversos trabalhos avaliaram os mais variados resíduos como, caroço de pêssego para remoção de 2-metilisoborneol (MIB) e geosina (SILVA; LIMA; QUINÁIA, 2019); palha de azevém (ANDRADE et al. 2020); produção e caracterização de CA a partir da biomassa de pimenta-do-reino (DIAS e MARTINS, 2019); bagaço de cana-de-açúcar para tratamento de efluentes de indústria têxtil (TEIXEIRA; NEVES, 2019), apresentando bons resultados.

É importante destacar que o CA pode ser utilizado para a retirada de metais tóxicos de efluentes. Quando ingeridos, esses metais começam a se acumular nos tecidos dos órgãos, causando diversas implicações extremamente indesejáveis à saúde. Entre as doenças mais frequentemente diagnosticadas, estão: enxaqueca, náuseas, diarreias, vômitos, câncer, depressão, letargia, perturbação neurológica, doença de Wilson, danos ao fígado e aos rins, dentre outras (ABREU, 2013). Lembrando que os metais são bioacumulativos e não degradam

Um metal tóxico extremamente perigoso é o cromo hexavalente, representado como Cr (VI), sendo um material extremamente cancerígeno e letal se ingerido em doses pequenas. Devido a essa alta toxicidade a Resolução do Conama nº 430 de 13/05/2011 permite um máximo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, pós tratamento do efluente contaminado.

Apesar de em sua forma trivalente ser importante para o funcionamento do organismo, a forma hexavalente é produzida em processos industriais como na fabricação de aço inoxidável, inúmeras ligas metálicas, revestimentos, pigmentos, catalisadores, tintura, curtimento, tijolos refratários, fitas magnéticas, entre outros. Dando origem à um grande volume de efluentes contendo cromo hexavalente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da utilização de CA, tendo como fonte de carbono o bagaço de cana-de-açúcar, como adsorvente em processos de adsorção em batelada e leito fixo de cromo hexavalente (Cr VI).

2.1.1 Objetivos específicos

Produzir o CA utilizando como fonte de carbono o bagaço de cana-de-açúcar;

Realizar a caracterização tecnológica do CA produzido a partir do o bagaço de cana-de-açúcar;

Verificar a eficiência de remoção do Cr (VI) em experimentos em batelada pelo CA (adsorvente) produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar;

Otimizar as principais variáveis (parâmetros) que influenciam no processo de adsorção do Cr (VI) pelo adsorvente estudado utilizando o método batelada;

Determinar a capacidade máxima de adsorção do Cr (VI) para uma coluna de leito fixo carregada com o CA produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Agroindústria

Segundo Sachs (2015), a agricultura é uma atividade econômica vital para a sobrevivência das populações e, com o atual cenário de aumento da população mundial, tende-se a se potencializar a sua produção. O Brasil ocupa o quinto lugar em área cultivada com 3,42% do total de áreas plantadas no mundo (MIRANDA, 2018), além disso, o agronegócio demonstra vital importância para o funcionamento do país sendo responsável por 34,7% do Produto Interno Bruto (PIB) no ano de 2018 (SERIGATI; POSSAMAI, 2019), sendo ainda responsável pelo emprego de 1 em cada 5 brasileiros (TECNOLOGIA DO CAMPO, 2019).

Porém, alguns autores debatem essa importância, pois, apesar de movimentar a economia do país, é também responsável por impactos negativos ao meio ambiente e a sociedade (SOUZA; MARQUES, 2017). Outro ponto negativo é abordado por Sachs (2015) onde o autor cita a existência de 9 limites planetários, sendo 8 deles intensamente afetados pelas atividades agrícolas, destacando-se o consumo de recursos hídricos, poluição química devido ao uso de agrotóxicos e perda da biodiversidade da área desmatada para utilização.

Mas, mesmo assim o agronegócio brasileiro possuiu um crescimento médio anual de 2,7% entre os anos de 1995 e 2014. Portanto, o segmento agroindustrial não acompanha os demais, com apenas 1,9% ao ano. A agroindústria é enquadrada como indústria de transformação, e vem sofrendo um processo de desindustrialização em todas as suas partes, caracterizado por um encolhimento do setor em todo Brasil, apesar de que, para a agroindústria, é menos grave (BARROS; CASTRO 2017).

Ainda assim, a produção de commodities agrícolas no Brasil é um dos principais setores industriais exportadores no país, sendo responsável por cerca de 30,9% do total de exportações, de acordo com o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio - MDIC (2018). Sendo assim, o Brasil é tido como um dos principais produtores mundiais desse tipo de produto, ficando em terceiro lugar, atrás apenas dos países da União Europeia e dos Estados Unidos (COSTA; GUILHOTO; IMORI, 2013).

Esses números da participação do Brasil no mercado internacional são graças a uma concordância entre vários fatores, como: desenvolvimento de tecnologia voltada ao clima tropical, ampliação de investimento em novos conhecimentos, disponibilidade de recursos escassos

(terras agricultáveis) e sustentação do crescimento da produtividade, tendo como estímulo o rápido aumento da demanda por alimentos, fibras e energia (MARANHÃO; VIEIRA FILHO, 2016).

Esses fatores tornam o Brasil um dos líderes mundiais em agricultura (BOLFE et al. 2017), tendo maior destaque na produção de café, cana-de-açúcar, açúcar e laranja. E, no mesmo período, os produtos mais exportados no país foram a soja, o café, o açúcar, o suco de laranja e carnes bovina e de frango (MARANHÃO; VIEIRA FILHA, 2016). Sendo que, desses produtos, a cana-de-açúcar, além de grande importância econômica, também possui uma ligação histórica com o Brasil e vem passando por uma forte expansão da sua produção devido ao fator de representar uma atividade de grande impacto na economia do país (NASCIMENTO; RODRIGUES; SCHLINDWEIN, 2015).

A sua expansão é interligada às preocupações com o aquecimento global e a provável carência dos recursos energéticos fósseis, aumentando a procura por fontes renováveis de energia. A introdução de carros flex no Brasil aumentou a demanda por etanol, ao mesmo tempo em que houve cogeração de energia elétrica a partir do bagaço de cana-de-açúcar, favorecendo a demanda por derivados de cana.

Com a melhora da tecnologia o setor é capaz de produzir excedentes de energia de até 110 kWh por tonelada de cana moída, com projeções de produção média de 13 GW para a safra de 2020/2021, representando cerca de 9,5% da matriz energética do país, podendo atingir em 2023, 19,5 GW médios correspondentes a 19% da matriz energética brasileira (TROMBETA; FILHO, 2017)

Esse desenvolvimento acarretou uma busca por novas áreas para plantios, sendo que estados já tradicionais passam por falta de terras. O amplo aproveitamento dessas áreas faz com que o valor da terra se eleve nesses estados, fazendo com que os estados com terras pouco aproveitadas, mas que possuem bastante espaço disponível com alta viabilidade para cultivo, tornem-se atraentes para investimentos, o que acaba estimulando a instalação de usinas (DEFANTE; VILPOUX; SAUER, 2018)

Prova disso é a expansão sofrida pela cana-de-açúcar nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais, Espírito Santo, norte do Paraná e estados do Centro-oeste (RIBEIRO; GALVANIN, 2017). Entre os anos de 2004 a 2014, esse aumento representou 322% só na região Centro-Oeste, aproximadamente 500% nos estados do Mato Grosso do Sul, e 456% em Goiás, apresentando o maior crescimento nesse período (CONAB, 2014).

O plantio da cana também é presente na região do Triângulo Mineiro, composta por quatro microrregiões (Frutal, Ituiutaba, Uberaba e Uberlândia) que, juntas, possuem uma área de 656.365 hectares destinados ao plantio de cana-de-açúcar. Nessa região, a cidade de maior destaque é Frutal, correspondendo a 33% da produção total do Triângulo Mineiro. Todo esse destaque se deve ao fato de a região possuir clima propício ao cultivo, ou seja, tropical e subtropical.

De modo genérico, as etapas de processamento de produtos agrícolas, assim como a cana-de-açúcar, se dividem na recepção de matéria-prima, retirada de sujeiras e cascas, desintegração e segregação dos componentes de interesse, como: suco, polpa, fécula, gérmen etc., antes de serem submetidos tradicionalmente a processos de fermentação, concentração ou secagem (WOICIECHOWSKI et al. 2019).

3.2 Resíduos da agroindústria

Em qualquer atividade humana ocorre a produção de resíduos e subprodutos, seja essa uma atividade industrial ou em residências. Esse material gerado possui amplas e variadas características em relação a quantidade e a qualidade, potencial poluidor e de recuperação, reuso e reaproveitamento (WOICIECHOWSKI et al. 2019). O reprocessamento em um novo processo produtivo, por influência direta de suas características, transforma os produtos em resíduos, subproduto ou matéria-prima (WOICIECHOWSKI et al. 2019).

Com o crescimento da conscientização ecológica, iniciado no final do Século XX, ficou explícito o desafio do homem para os próximos anos: contrabalançar a produção de bens e serviços, crescimento da economia com a igualdade social e sustentabilidade ambiental (COSTA FILHO et al. 2017).

Atualmente, esses resíduos gerados por diferentes atividades antrópicas representam um desafio enfrentado pelas cidades, principalmente nos grandes centros urbanos. Nos setores agroindustrial e alimentício, os resíduos são produzidos em grande quantidade, tanto nos estados líquidos quanto sólidos, e ambos representam perdas e problemas com a disposição e o potencial poluidor (COSTA FILHO et al. 2017) sendo classificados quanto ao seu estado, concentração, contaminação microbiana e composição química.

No Brasil, existem diferentes formas de produção agroindustrial funcionando ao mesmo tempo em que a produção agrícola. Nesse processo, na maioria das vezes, o beneficiamento está

diretamente ligado à geração de produtos e, por conseguinte, a geração de resíduos. Esses resíduos são originalmente oriundos do processamento de couro, fibras, alimentos, madeira e produção da indústria sucroalcooleira. Normalmente, sua geração é sazonal, atrelada a maturação da espécie cultivada ou oferta da matéria-prima, bem como a sua característica e a quantidade produzida são variáveis com o tempo (MATOS, 2014).

Tais produtos são divididos em dois tipos: os minimamente processados (como frutas e verduras) e aqueles em que ocorre a separação da fração de interesse (como alimentos e bioenergia). Os dois processos são geradores de bilhões de toneladas de resíduos anualmente e, a principal diferença, é que no primeiro tipo os resíduos são gerados em casa, enquanto o segundo tipo, os resíduos são gerados nas indústrias dando origem às grandes quantidades de biomassa (WOICIECHOWSKI et al. 2019).

Esses resíduos possuem um elevado custo associado ao tratamento, transporte e a sua disposição final, fato esse que acaba surtindo efeito no preço do produto final (COSTA FILHO et al. 2017), além de algumas restrições sanitárias limitando o seu aproveitamento e fazendo com que sejam encarados como um problema (WOICIECHOWSKI et al. 2019).

Porém, outro ponto de interesse é que os mesmos representam perda de biomassa e nutrientes, aumentam o potencial poluidor quando dispostos em locais inadequados, poluição de solos e recursos hídricos, quando lixiviados, e problemas à saúde pública (COSTA FILHO et al. 2017).

Sua parte sólida é constituída por sobras de processo, descartes e lixo vindo das embalagens, lodo de sistemas de tratamento de águas residuárias, além de lixo gerado no refeitório, pátio e escritório da agroindústria (MATOS, 2005). Esta indústria também é responsável por grande consumo de recursos naturais, como, por exemplo, o agronegócio brasileiro, que consome, aproximadamente, 78% da água utilizada no país (ANA, 2018) dando origem às águas residuárias como resultado da lavagem do produto, escalamento, cozimento, pasteurização, resfriamento e lavagem do equipamento de processamento e das instalações (MATOS, 2005).

No entanto, diferentemente do que ocorria no passado, quando os resíduos eram colocados em aterros sanitários ou usados sem tratamento como ração e adubos, hoje em dia são empregados conceitos de minimização, recuperação, aproveitamento de subprodutos e bioconversão, sendo cada vez mais difundidos e imprescindíveis para as cadeias agroindustriais (LAUFENBERG; KUNZ; NYSTROEM, 2003).

De acordo com a Lei 12.305 dos Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) os resíduos da produção animal e os resíduos da agroindústria são classificados quanto à sua origem, como resíduos agrossilvopastoris, incluindo os relacionados a insumos.

Apesar de não ser o resíduo produzido em maior quantidade, o bagaço de cana-de-açúcar recebe uma atenção especial devido ao seu alto potencial calorífico, sendo considerado o principal combustível dentro do processo produtivo de açúcar e álcool (KAWA, 2015).

3.3 Bagaço de cana-de-açúcar

De acordo com André Ricardo Alcarde, funcionário da AGEITEC (Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2020), o bagaço de cana-de-açúcar é classificado como:

“Resíduo fibroso da extração do caldo pelas moendas, e a sua quantidade produzida depende do teor de fibra da cana processada, apresentando, em média, 46% de fibra e 50% de umidade, resultando, aproximadamente, em 280 quilos de bagaço por tonelada de cana processada” (ALCARDE, 2020, p. 1).

Ainda sobre sua classificação, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), possui código de identificação A024 e é tido como um resíduo classe II B, ou seja, é um resíduo sólido não perigoso e não inerte, pois não possui inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade e não possui constituintes que são solubilizados em concentrações superiores ao anexo G da norma.

O bagaço recebe um destaque especial, pois possui alto potencial de reutilização dentro do próprio setor produtivo e, parte desse bagaço produzido no Brasil, é queimado na caldeira, porém a sua queima dá origem a um novo resíduo, a cinza, numa proporção de 25 kg de cinza para cada tonelada de bagaço queimado (ASSAD, 2017).

De acordo com dados da UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar, 2018), o maior produtor mundial de cana-de-açúcar é o Brasil, com um total aproximado de 641 milhões de toneladas na safra de 2017/2018. As regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste produziram um valor correspondente a 90% do total e, o restante, foram cultivadas nos estados do Norte-Nordeste (EMBRAPA, 2018).

Segundo Erico Paredes, Gerente de Meio Ambiente/Agrícola da Associação dos Produtores de Bioenergia do Mato Grosso do Sul (Biosul, 2018) no ano de 2017 houve moagem de 47 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, resultando em 11,8 milhões de toneladas de

bagaço e, quase todo esse maciço, foi queimando nas caldeiras de usinas produtoras de etanol e açúcar.

Essa queima tem como objetivo a produção de energia elétrica, esse é um processo muito conhecido, com alto índice de aproveitamento do bagaço e com baixo impacto ambiental. No entanto, existem pequenos agricultores de cana-de-açúcar objetivando a fabricação de cachaça e caldo de cana para ser comercializado em feiras e pequenos comércios. Esses agricultores não possuem uma destinação apropriada para a biomassa vegetal obtida no processo, podendo ser utilizada para produção de carvão ativado (CA) (AZEVEDO, 2016).

Esse tipo de material é chamado de adsorvente e é amplamente utilizado para tratamento de efluentes líquidos e gasosos. Contudo, a sua produção, muitas vezes, possui custos elevados carecidos pela origem da matéria-prima. Arelado a isso, é importante destacar as perdas durante a recuperação do adsorvente, tornando a sua utilização ainda mais difícil.

Aliando uma produção cada vez mais limpa com a redução de custos de produção, existe um aumento no interesse em encontrar matérias-primas alternativas e de baixo custo para fabricação de CA. Um cenário altamente viável do ponto de vista econômico e atraente em relação as propriedades finais demonstradas em alguns estudos é o uso de precursores naturais para a sua confecção, uma vez que diferentes resíduos podem ser utilizados (CARVALHO; SILVA, 2017), principalmente aqueles possuidores de celulose, que têm demonstrado potencial para adsorção de diversos poluentes e, ademais, são fonte de matéria-prima para CA devido ao seu baixo teor de cinzas e durabilidade (WERLANG et al, 2013).

De acordo com Werlang et al. (2013), pode-se citar os resíduos gerados em larga escala e baixo custo, como caule, folhas e biomassa. Os mesmos possuem diferentes características e, somados a problemática ambiental de sua descomida geração, demonstram potencial para agregação de valor.

Uma solução que vem se destacando é o uso do bagaço de cana-de-açúcar como uma fonte barata e renovável de CA, uma vez que, apesar de ser utilizado para geração de energia, ainda gera um montante significativo, algo em torno de 30 a 40% do total de bagaço produzido no país não é reaproveitado (TEIXEIRA; NEVES, 2018).

Trabalhos como esse vêm recebendo enfoque, visto que tem crescido o uso de fontes renováveis para produção de CA como fibras e restos de frutas tropicais devido a abundância de matéria-prima (SOARES et al, 2019).

Diversas pesquisas têm analisado a remoção de corante Erionyl Yellow A-R, ácido acetilsalicílico, cobre, óleo residual, azul de metileno, demonstrando que o carvão a base de bagaço de cana é eficiente para o tratamento de efluentes aquosos (SOARES et al. 2019; BONASSA; SCHNEIDER; TELEKEN, 2019; ROSA, RODRIGUES e FÁTIMA, 2019; SILVA, 2017a; SILVA, 2017b).

3.4 Adsorção em Leito Fixo

A adsorção é um método para tratamento de efluentes muito utilizada hoje em dia, com o uso de materiais adsorventes, principalmente o CA. A adsorção é caracterizada como:

“...uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente” (RUTHVEN, 1984 apud NASCIMENTO et al. 2014, p. 14).

Segundo RUTHVEN (1984) apud NASCIMENTO (2014), a contaminação química da água por vários contaminantes orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, metais tóxicos, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos), HPA's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), ânions, entre outros, evidenciou que existia a necessidade de se desenvolver novas tecnologias a fim de remover esse contaminantes, tanto em resíduos líquidos, como gasosos. Dessa forma, a adsorção se tornou um dos métodos mais utilizados, sendo importante para processos de separação e purificação nos últimos anos. A mesma tem sido estudada por pesquisadores desde o início do século e demonstrando importância tecnológica, biológica, e também aplicações industriais e de proteção ambiental, se tornando útil em múltiplos campos. Sendo assim, se consolidou como um dos processos mais eficazes para tratamento de águas e águas residuárias, utilizado na redução dos níveis de compostos tóxicos de efluentes.

De forma geral, o uso de adsorventes alternativos produzidos a partir de resíduos orgânicos é um dos métodos de remoção de poluentes aquosos mais eficazes, com baixo custo e baixa complexidade, além de possuir desempenho superior a outros métodos, pois existe a possibilidade da reutilização da água tratada. Ainda é um processo altamente flexível, simples, fácil de operar e insensível a compostos tóxicos. É muito utilizado para reduzir o mínimo possível o volume a ser descartado através da transferência dos contaminantes presentes nas águas residuárias para uma fase sólida (COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).

O processo de adsorção pode ser aplicado de duas formas: em batelada ou em contínuo (FIGUEIREDO, 2014). O processo em batelada é a unidade adsorvedora mais simples e, nessa configuração, o adsorvente fica em contato e agitação constante com a solução contendo o adsorvato até que seja atingido o equilíbrio e, quando alcançado, ocorre a separação entre o adsorvente e adsorvato para disposição final, tratamento posterior ou recuperação do adsorvente. Porém, esse é um processo geralmente aplicado em escala laboratorial por apresentar a desvantagem do volume, ou seja, não consegue tratar um grande volume, resultando em uma baixa eficiência (OLIVEIRA, 2014).

A configuração em leito fixo permite utilizar, de melhor forma, a capacidade de adsorção do material adsorvente e são mais utilizadas em escala industrial (FIGUEIREDO, 2014). A unidade operacional é constituída de coluna de leito fixo recheada de adsorvente, por onde é bombeada de forma contínua uma corrente de líquido ou gás que se deseja, podendo ter fluxo ascendente ou descendente. Esse processo acontece até que atinja a saturação do leito ou até que seja atingida a concentração desejada, sendo que, comumente, são usadas duas colunas, estando uma em operação e a outra em manutenção ou recuperação do adsorvente (OLIVEIRA, 2014).

A maioria dos estudos sobre o tema visa o uso de materiais alternativos e baixo custo para a produção de CA para substituir o carvão mineral, sendo está uma possibilidade para materiais que possuem um elevado teor de carbono em sua estrutura (COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).

3.5 Carvão Ativado

Diversos materiais podem ser utilizados para a produção do CA, desde que possuam uma alta concentração de carbono em sua estrutura. A partir do momento em que esses materiais

são calcinados, se tornam precursores do CA, e os mesmos são enriquecidos através da temperatura, sem que ocorra fusão ou abrandamento que vão impedir a formação de microporos (SILVA; LIMA; QUINÁIA, 2019).

Ao se levar em conta a sua alta capacidade de capturar as moléculas por meio de interações físicas ou químicas e elevada remoção de contaminantes, o CA se tornou um dos adsorventes mais utilizados em meios aquosos, tendo ainda o seu aproveitamento para descontaminação de efluente e a diminuição de material orgânico, em especial, os que provocam alteração de cor nos efluentes (COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).

De acordo com Costa, Furmanski e Dominguini (2015) as duas formas mais utilizadas para preparação do CA são: ativação química e ativação física. A física faz uso da pirólise/carbonização para eliminar impurezas como substâncias voláteis e, assim, obter uma estrutura composta basicamente por carbono. Já a ativação química é realizada em temperaturas mais baixas do que a física e na presença de agente ativantes, sendo que esses agentes causam a desidratação, influenciando a degeneração pirolítica, bloqueando o desenvolvimento de alcatrão e, dessa forma, melhorando o rendimento de carbono. Esse é um processo que tem como benefícios a necessidade de menor temperatura, maior rendimento e um produto final com maior área superficial específica. Porém, como mencionado por Silva, Lima e Quináia (2019), métodos de ativação são necessários apenas quando os precursores possuem uma baixa porosidade.

Entretanto, essa capacidade de adsorção é diretamente influenciada pelo tamanho de sua área superficial, pela distribuição e tamanho dos seus poros e pela existência ou não de grupos funcionais em sua superfície e, por sua vez, essas características são dependentes do método de ativação e do precursor escolhidos (SILVA; LIMA; QUINÁIA, 2019).

3.6 Metais Tóxicos

Para desenvolver suas atividades metabólicas, os organismos precisam de diferentes elementos químicos em distintas quantidades. No entanto, esses mesmos elementos podem ser altamente tóxicos quando em quantidades inadequadas. Os efeitos tóxicos nos organismos dependem de diversos fatores, como: propriedades físicas e químicas das substâncias, dose ou concentração ambiental, tempo de exposição, vias de contato, período de desenvolvimento no qual o organismo foi exposto, entre outros (CARVALHO et al. 2017).

Dessa forma, o contato contínuo de metais no ambiente representa uma possível ameaça aos ecossistemas naturais, pois possui ação direta nos organismos, podendo surgir diferentes anomalias a quem tenha contato, como: anomalias reprodutivas, desenvolvimento desordenado de células e efeito teratogênico, comprometendo as gerações seguintes (CARVALHO et al. 2017).

Além do mais, esses metais possuem grande toxicidade, são susceptíveis a bioacumulação e podem causar danos ao material genético, tornando a contaminação ambiental por esses compostos altamente preocupante (COSTA; SILVA; ROCHA, 2016).

Um desses metais é o cromo, muito usado na fabricação de pigmentos e corantes, curtumes, preparação de antissépticos, limpeza de vidraria de laboratório e como um titulante redox. Ele é encontrado em dois estados de oxidação, o primeiro é o cromo trivalente, Cr (III), sendo essa a sua forma menos tóxica e, predominantemente, nas condições ácidas e redutoras e, o segundo é o cromo hexavalente, Cr (VI), que predomina sob condições alcalina e oxidantes, e é a forma mais tóxica e móvel do cromo, sendo altamente solúvel, biologicamente reativo, altamente tóxico e genotóxico, podendo ser letal (COSTA; SILVA; ROCHA, 2016).

Segundo Costa, Silva e Rocha (2016), o cromo pode afetar o DNA com danos oxidativos, quebras de fitas duplas resultando em aberrações cromossômicas e formação de micronúcleos, adulterações nos métodos de replicação e transcrição e formação de adutos de DNA. De acordo com a Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC - International Agency for Research on Cancer), Cr (VI) é qualificado no grupo 1, significando que é cancerígeno aos humanos (IARC, 2012).

Atualmente, os principais métodos para tratamento de metais são: precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção. O mais indicado para tratamento em meios aquosos é a adsorção/troca iônica, uma vez que os outros tratamentos não conseguem remover quantidade suficiente para que o efluente se adeque a legislação vigente. Isso tem incentivado, de forma significativa, o aumento de trabalhos visando o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas para remoção dessas substâncias contidas em efluentes (OLIVEIRA, 2014).

Um desses métodos estudados consiste na instalação de colunas de adsorção ao final do processo convencional de tratamento. Após a saturação da coluna, pode-se aplicar um efluente adequado que pode ser utilizado visando a regeneração do adsorvente e, dessa forma, são produzidos pequenos volumes de soluções concentradas contendo o adsorvato. Esses pequenos

volumes são adequados para os processos convencionais de recuperações de metais (OLIVEIRA, 2014).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PARTE I – Obtenção da fase adsorvente (CA) e a otimização dos parâmetros por método batelada

A primeira parte da metodologia foi destinada a obtenção da fase adsorvente (CA) e a caracterização do mesmo a partir do bagaço da cana-de-açúcar (CABC), juntamente com a realização dos testes de adsorção por batelada, visando verificar a capacidade de adsorção do CABC e o tempo de equilíbrio entre as fases, além de estudar o efeito do pH da solução de Cr (VI) e a influência da massa do adsorvente na capacidade adsortiva.

Parte dos ensaios foram replicados com o CA comercial (CAC), da marca Dinâmica para fins de comparações entre os adsorventes estudados.

4.1.1 Coleta do bagaço de cana-de-açúcar

Para a realização dos experimentos foram utilizados, aproximadamente, 10 kg de bagaço de cana-de-açúcar, doados por uma agroindústria da região de Frutal – MG. O bagaço foi coletado e transferido para o laboratório da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG, Unidade Frutal, após passar pelo processo de moagem, a fim de retirar o caldo da cana-de-açúcar, garantindo a não degradação biológica do bagaço (ABREU, 2013). Lembrando, também, que, ao chegar ao laboratório, o bagaço foi seco em estufa até atingir massa constante.

O bagaço seco em estufa foi conduzido ao laboratório da UEMG – Unidade de João Monlevade, onde foi realizada determinação do teor de umidade e densidade, assim como a produção do CABC.

4.1.2 Teor de umidade (%) e densidade do bagaço de cana-de-açúcar

O teor de umidade foi determinado seguindo a metodologia proposta pelas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para essa determinação, foram utilizados cerca de 2,5 g da amostra de bagaço de cana-de-açúcar, que foram acondicionados em cadinho de porcelana, previamente tarados. A amostra foi submetida ao aquecimento em estufa por 24h até

massa constante e, posteriormente, foi resfriada em dessecador até temperatura ambiente para aferição da massa.

Para aferir o valor de densidade, foi pesada uma amostra do bagaço de cana-de-açúcar que, após essa etapa, foi transferido para um recipiente contendo água destilada e permaneceu em repouso até que ocorresse a decantação total do bagaço. Logo após, foi retirado apenas o bagaço e transferido para uma proveta graduada contendo água destilada, sendo a variação do volume correspondente ao volume do bagaço de cana-de-açúcar.

4.1.3 Preparo da fase adsorvente (CA) a partir do bagaço da cana-de-açúcar (CABC)

Toda a massa de bagaço (aproximadamente 5 kg em massa seca) foi calcinada em mufla por 2h, a temperatura de 300°C e, posteriormente, acondicionada em recipientes metálicos até atingir temperatura ambiente. Seguidamente, armazenado em caixas de papelão e transportados para a UEMG, Unidade Frutal, onde foi triturado manualmente usando cadinho e pistilo.

O material calcinado e triturado foi submetido a uma ativação química utilizando o cloreto de zinco, de acordo com a metodologia proposta por Schettino Jr. et al. (2007). Para tanto, o carvão foi misturado com uma solução de $ZnCl_2$ (4,4 mol.L⁻¹) na proporção em massa de carvão: $ZnCl_2$ de 1:3 (m/m).

A mistura do carvão e a solução de cloreto de zinco permaneceram em contato e repouso por 1 h. Posteriormente ao repouso, a mistura foi filtrada e, a parte retida no filtro, foi seca em estufa, a 110 °C, por 18 h, e mais 1 h em mufla a 500 °C. Em seguida, o material foi imerso em água destilada e agitado por 20 min. A suspensão foi passada em papel quantitativo faixa branca. Essa etapa é necessária para que os subprodutos da ativação (carbonatos, silicatos, etc.), solúveis em água, possam ser retirados e permitir que os sítios ativos e poros fiquem livres (SCHETTINO JR, 2007). Após o término deste procedimento, o CA foi seco em estufa, a 110 °C, por 18 h.

4.2 Caracterização da fase adsorvente (CABC)

4.2.1 pH

O pH dos carvões, CABC e CA comercial (CAC) foram medidos segundo norma ASTM D3838 – 05 apud Valix, Cheung e Mckay (2004). Uma amostra de 0,5 g de CA foi aquecida em 20 mL de água destilada, por 15 min contados a partir da fervura. Posteriormente, a suspensão foi filtrada em papel de filtro qualitativo e o pH dessa solução obtida foi mensurando com o auxílio de um pHmetro digital. Essa etapa foi executada no laboratório da UEMG, Unidade Frutal/MG.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das superfícies dos carvões ativados (CABC e CAC) foram avaliadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), de baixo vácuo, da marca Hitashi, modelo TM 3000, com detectores de elétrons retroespehados (BSE) e aceleração variável (5kV e 15kV).

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais do CABC foram investigados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com uso do equipamento de Nicolet 6700 FTIR (ThermoScientific).

4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição mineral do CABC foi analisada em um espectrômetro da marca SHIMADIZU modelo EDX – 720. As condições experimentais empregadas foram: atmosfera a vácuo e colimador de 10 nm.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

O estudo sobre a cristalinidade do CABC foi realizado por meio da difração de raios X (DRX). Para obtenção do difratograma foi utilizado um tubo de raios X de cobre (Cu) com

tensão de 40,0 kV e corrente elétrica de 30,0 mA com varredura por passo de 0,020, variando de 10 a 80° na velocidade de 5 s/passos em equipamento da SHIMADZU XRD-7000.

4.2.6 Área superficial específica pelo método da adsorção do azul de metileno (S_{AM})

Foram preparadas soluções com concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 600, 800, 1000 mg.L⁻¹, todas no pH de 5,32, seguindo as recomendações de Brum *et al.* (2008). 25 mL dessas soluções ficaram em agitação constante de 140 rpm durante 24 h em contato com 0,100 g de CABC. Ao término da agitação, as soluções foram filtradas em filtro quali 15 e a concentração final de azul de metileno foi mensurada utilizando espectrofotômetro com comprimento de onda 645 nm. Em seguida, conforme o método proposto no trabalho de Stavropoulos e Zabaniotou (2005) foram determinados os valores das áreas superficiais do CABC.

4.3 Adsorção do Cr (VI) pelo CA: a otimização dos parâmetros pelo método Batelada

4.3.1 Preparo do efluente sintético Cr (VI)

A solução estoque foi preparada dissolvendo 141,4 mg de K₂Cr₂O₇ em 100 mL de água destilada, resultando em uma solução com 500 mg de Cr.L⁻¹. Todas as soluções utilizadas partiram de diluições da solução estoque.

A partir dessa etapa, todo o experimento foi conduzido no laboratório da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG, Unidade Frutal/MG.

4.3.2 Efeito da concentração inicial de íons Cr (VI) na adsorção

Inicialmente, isotermas de adsorção foram construídas utilizando-se o tempo de contato de 24h, rotação de 140 rpm e 0,1 g de CACB ou CAC como adsorvente. As concentrações iniciais das soluções, contendo os íons Cr (VI) foram de 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 e 400 mg.L⁻¹, seguindo a metodologia descrita em American Public Health Association - Apha (2005) para preparo da solução. Após o período de 24h de contato entre a solução contendo o adsorvato e o adsorvente, as soluções foram filtradas com auxílio de suporte e funil

de vidro com papel filtro quali 15, sendo que a concentração residual de cromo no filtrado foi medida seguindo o método da difenilcarbazida, também descrita no livro do Apha. A capacidade adsortiva (mg g^{-1}) e a eficiência de adsorção (%) foram obtidas por meio das equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

R (%): eficiência de adsorção (%),

C_0 : concentração inicial da solução de Cr (VI) (mg.L^{-1});

C_e : concentração final após a adsorção de Cr (VI) (mg.L^{-1});

V: volume da solução contendo o adsorvato utilizada no ensaio (mL);

m: massa do adsorvente utilizada no teste (g).

4.3.3 Efeito do tempo de contato

Os testes cinéticos foram realizados a partir de 0,1 g de CABC ou CAC em 25 mL de efluente sintético concentração de $35,35 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr (VI). O adsorvente e a solução contendo o adsorvato ficaram em contato e, em constante agitação, em uma mesa agitadora pelos períodos de 120, 90, 60, 30, 15, 5 e 1 min, em velocidade 140 rpm.

Nesta etapa do estudo, foi analisada a influência do tempo de contato, bem como a determinação do tempo de equilíbrio entre a fase aquosa e adsorvente. Esse tempo de equilíbrio foi utilizado, posteriormente, para a construção das isotermas de adsorção em condições otimizadas (4.3.6), efeito do pH (4.3.4) e efeito da massa do adsorvente (4.3.5). Foram construídas curvas do tempo *versus* a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo t (q_t), medida em mg.g^{-1} , por meio da equação 3. Ademais, curvas de R *versus* massa também foram construídas.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_0 : concentração inicial da solução de Cr (VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_e : concentração final após a adsorção de Cr (VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V : volume da solução utilizada no ensaio (mL);

m : massa do adsorvente utilizada no teste (g).

4.3.4 Efeito do pH da solução de Cr (VI)

Foram realizados experimentos com base nas mesmas condições propostas no subitem 4.3.3, ou seja, a mesma quantidade de adsorvente, volume e concentração da solução de Cr (VI), e o tempo de equilíbrio determinado com os testes cinéticos. Porém, foram utilizadas soluções com pH pré-determinado entre 2 e 8 para selecionar o valor de pH em que se promova a maior quantidade adsorvida dos íons Cr (VI) por unidade de massa de adsorvente, para valer-se no teste das isotermas de adsorção. A correção do pH foi realizada utilizando-se soluções $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl). A capacidade adsortiva e a eficiência de adsorção foram determinadas utilizando a equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_0 : concentração inicial da solução de Cr(VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_e : concentração final após a adsorção de Cr(VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

V : volume da solução utilizada no ensaio (mL);

m : massa do adsorvente utilizada no teste (g).

$$\text{Eficiência} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (5)$$

Em que:

Eficiência = eficiência de remoção de Cr (VI) (%);

C_0 : concentração inicial da solução de Cr(VI) (mg.L^{-1});

C_e : concentração final após a adsorção de Cr(VI) (mg.L^{-1});

4.3.5 Influência da massa do adsorvente na adsorção

Foram colocados 25 mL da solução trabalho, contendo $35,35 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr (VI), com pH ajustado para o que apresentou melhor resultado, de acordo com o subitem 4.3.4 supracitado. As massas de CABC ou CAC utilizadas foram 0,01 – 0,03 – 0,05 e 0,08 g e ficaram em agitação constante de 140 rpm, até atingir o tempo de equilíbrio. Foram confeccionados gráficos de q_e versus massa e R versus massa para identificar a melhor dosagem para os adsorventes.

4.3.6 Modelagem matemática do processo de adsorção em batelada

Uma nova batelada de experimentos foi realizada conforme os procedimentos descritos anteriormente, mas, com os valores otimizados do tempo de equilíbrio, pH da solução e quantidade de massa de adsorventes. De posse dos dados experimentais, foi construída a curva de concentração de equilíbrio versus q_e e, em seguida, foi realizado um estudo a respeito do equilíbrio de adsorção, ajustando-se os dados aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, conforme as equações 6 e 7 respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_m : capacidade adsortiva máxima no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio do metal (mg.L^{-1}).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_F : constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} \cdot (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$);

C_e : concentração de equilíbrio do metal (mg.L^{-1}).

n : parâmetro associado a heterogeneidade da equação de Freundlich.

Por meio dos ajustes matemáticos, apresentados pelas Equações 8 (ajuste da equação 6) e 9 (ajuste da equação 7), foi possível plotar gráficos para a determinação dos parâmetros q_m e K_L , parâmetros da equação de Langmuir, e K_F e n , parâmetros da equação de Freundlich. Ao conhecer esses parâmetros foram traçadas as isotermas para os dois modelos propostos.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e \quad (9)$$

Em que:

q_e : capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_m : capacidade adsortiva máxima no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio do metal (mg.L^{-1});

K_F : constante equilíbrio de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$).

Esses ajustes matemáticos constam em Wang, Wang e Ma (2009).

4.4 PARTE II - Adsorção do Cr (VI) pelo CA: coluna de Leito Fixo

Nessa etapa foi confeccionada a coluna de filtração a ser utilizada, seguindo o modelo apresentado na Figura 1:

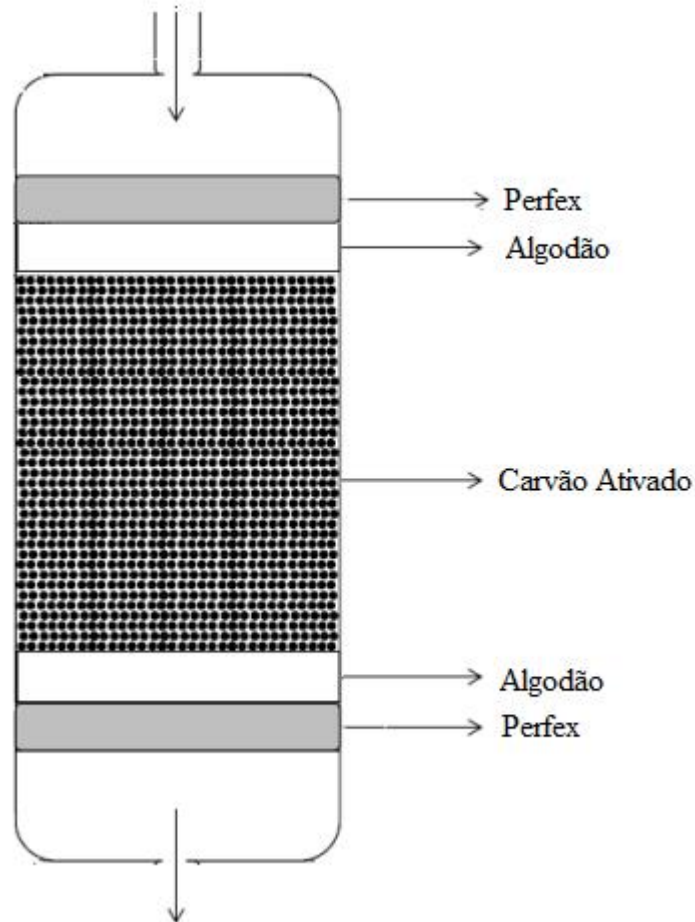


Figura 1 - Modelo de Coluna de Adsorção em Leito Fixo
Fonte: Acervo Próprio (2020).

Para analisar a adsorção em leito fixo, foi utilizado um tubo PVC de 2 cm de diâmetro e 20 cm de altura e, nas pontas, foi colado o perfex para empacotar a coluna, sendo o mesmo colocado por fora para evitar contato entre a cola e a solução sintética. Foi utilizado, aproximadamente, 0,5 g de algodão para evitar a perda do adsorvente e o interior da coluna foi preenchido com 6 g de CAB ou CAC.

4.4.1 Teste de adsorção na coluna de Leito Fixo

Foi preparada uma solução trabalho com 25 mg.L^{-1} de Cr(VI), com o pH que promoveu a maior capacidade adsorptiva. Essa solução foi bombeada passando pela coluna de leito fixo simulando uma filtração constante, com vazão de 80 L.s^{-1} . O monitoramento da concentração de saída da solução foi feito a cada 5 min até o ponto de 1 h, a partir desse ponto o monitoramento passou a ser a cada 15 min.

Para facilitar o encaixe na bomba, foi adicionada, por cima do perfex, uma adaptação de rosca de 20 mm. O perfex têm a função de empacotar a coluna de leito fixo e, para isso, ele precisa ser inerte a adsorção e permitir a passagem de líquido. O mesmo foi colado na parte externa da coluna, garantindo que a cola não entrasse em contato com as soluções e interferisse no processo de tratamento, conforme as Figuras 2 a e b.

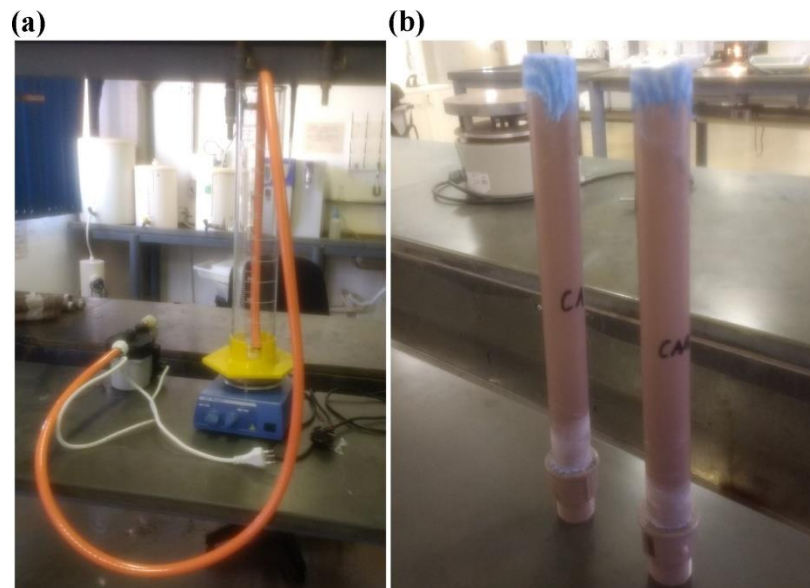


Figura 2 – (a) Sistema de Filtração em Leito Fixo e (b) colunas de Leito Fixo
Fonte: Acervo Próprio (2020).

O algodão foi utilizado com intuito de fixar o CABC dentro da coluna. No entanto, se mostrou também como um regulador de vazão do sistema. Quando utilizada uma quantidade superior a 0,5 g, tanto na parte superior, quanto na inferior, ou usado sem antes descamá-lo, o mesmo foi capaz de impedir completamente a passagem da solução. Foram usados também 6 g de CA, sendo o suficiente para preencher a coluna sobrando apenas o espaço do algodão.

A bomba usada foi da marca Inova Bombas modelo GP-120PPA, funcionando com vazão de 80 mL.s^{-1} . No entanto, a partir do momento em que foi adicionada a coluna, a mesma ofereceu resistência à passagem da solução, ocasionando redução na vazão, porém, essa redução

passou por variações durante todo o processo com valor médio de $0,315 \text{ mL}^{-1}$ variando em $\pm 0,299 \text{ mL.s}^{-1}$.

Esse processo de eluição foi feito até que a concentração da solução de saída fosse igual à da solução de entrada, ou seja, 25 mg.L^{-1} , garantindo a total saturação da coluna para posterior regeneração. A fim de padronizar o processo, optou-se por utilizar o mesmo tempo para todos os ciclos. O primeiro ciclo de saturação durou 90 min, e, sendo assim, todos os demais foram monitorados por esse tempo, mesmo que saturassem em intervalos menores.

Durante o monitoramento foram retiradas amostras para aferição da concentração, seguindo o mesmo método descrito nos experimentos em batelada. A partir dos valores de concentração foram gerados gráficos de “ C/C_0 ” versus V_{tratado} , como mostra a Figura 3, sendo possível obter os valores V_{ruptura} , $V_{\text{saturação}}$.

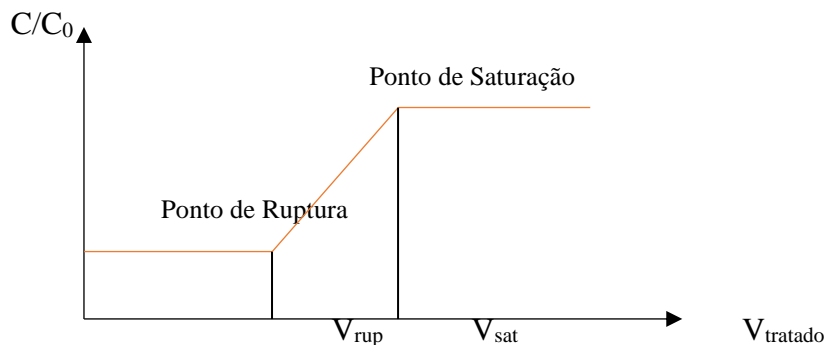


Figura 3 - Curva de Ruptura com os Ponto de V_{rup} e V_{sat} com seus respectivos significados
Fonte: Acervo Próprio (2020).

O primeiro parâmetro calculado foi a velocidade superficial relacionando a vazão da bomba com a área da seção transversal da coluna de leito fixo, equação 10 (Araújo, 2017).

$$\mu_0 = \frac{Q}{A} \quad (10)$$

Em que:

μ_0 = velocidade superficial (mL.s^{-1});

Q = vazão da bomba (mL.s^{-1});

A = área da seção transversal da coluna (cm^2).

A “LUB” representa a porcentagem do leito que não será utilizada, conseqüentemente representando quanto de carvão não foi utilizado no processo (MCCABE, SMITH, HARRIOTT, 1993), e é determinada pela equação 11 (ARAÚJO, 2017).

$$LUB = \left(\frac{V_{sat} - V_{rup}}{V_{sat}} \right) * 100\% \quad (11)$$

Em que:

LUB = porcentagem do leito que não foi utilizada (%);

V_{sat} = volume total de efluente tratado até a completa saturação da coluna (L), $C_0 = C$;

V_{rup} = volume em que o efluente sai com a concentração máxima do poluente (mL), no nosso estudo foi adotado o volume em que a $C/C_0 = 0,002$ ou seja $C \geq 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

O t_{res} , chamado de tempo de contato ou também tempo de residência, representa o tempo em que uma unidade volumétrica permanece em contato com o leito durante o escoamento, sendo descrito pela equação 12 (ARAÚJO, 2017).

$$t_{res} = \frac{V_{leito}}{Q} \quad (12)$$

Em que:

t_{res} = tempo em que uma unidade volumétrica permanece em contato com o leito (min);

V_{leito} = volume da coluna de leito fixo (cm^3);

Q = vazão volumétrica (ml.s^{-1}).

A capacidade adsortiva da coluna foi obtida através do V_{sat} usando na equação 13 (ARAÚJO, 2107).

$$q_{col} = \frac{C_0 V_{sat}}{m} \quad (13)$$

Em que:

q_{col} = capacidade adsortiva da coluna (mg.g^{-1});

C_0 = concentração da solução tratada (mg.L^{-1});

V_{sat} = volume total de efluente tratado até a completa saturação da coluna (L), $C_0 = C$

m = massa de CA dentro da coluna (g).

A eficiência do leito é descrita como tempo em que ocorreu a máxima adsorção sem que haja a presença de Cr (VI) na saída, sendo calculado pela equação 11 (NEVES et al. 2019).

$$n = \left(\frac{t_{rup}}{t_{sat}} \right) * 100 \quad (14)$$

Em que:

n = eficiência do leito (%);

t_{rup} = tempo necessário para atingir o ponto de ruptura (min);

t_{sat} = tempo necessário para atingir o ponto de saturação (min).

4.4.2 Regeneração da fase adsorvente

Após a coluna de leito fixo atingir o seu ponto de saturação, foram realizados estudos de dessorção para regeneração do filtro. Para tal, foi produzida uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi eluída e monitorada da mesma forma que a solução contendo Cr (VI). No primeiro ciclo foi necessário apenas 35 min para sua regeneração, sendo, então, adotado esse intervalo para as demais regenerações.

4.4.3 Descarte do Filtro

Foi realizado um levantamento de dados baseados em trabalhos publicados e legislação vigente, a fim de demonstrar como deve ser o tratamento e/ou disposição final de resíduos contaminados com Cr (VI), para que, ao final do trabalho, o material que foi contaminado com Cr (VI) não cause maiores danos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Resíduo de Bagaço de Cana

Na Tabela 1 podem ser observados os valores médios de densidade e umidades obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar. Ao analisar a umidade, observa-se que o valor médio é de 49,82 %, sendo este valor próximo ao informado pela empresa, que é de 50 % e coerente com o informado em outras pesquisas (CARVALHO et al. 2019; CASTRO; SILVA; SANTOS, 2019; RESENDE et al. 2019). Segundo CARVALHO et al. (2019) os teores de umidade mais comuns variam entre 45 e 50 %, sendo raro observar valores abaixo de 44 %. Entretanto, o valor obtido nesta pesquisa pode ser prejudicial ao processo de produção de CA, visto que, umidades superiores a 50 % podem dificultar a queima eficiente do bagaço.

Tabela 1 - Valores Médio de Densidade e Umidade do Bagaço de Cana

Tratamento	Densidade (g.L ⁻¹)	Umidade (%)
Bagaço de cana-de-açúcar	80,92 (11,41)	49,82 (0,99)

*valores de desvio padrão entre parênteses

Para a densidade, observa-se que o valor médio obtido foi de 80,92 g.L⁻¹, abaixo do encontrado na literatura (PEGO, BIANCHI E VEIGA, 2019; PONTE *et al.* 2019), podendo estar relacionado com o baixo rendimento na obtenção de CA, como demonstrado por Figueiredo, Botari e Botari (2017), sendo que matéria-prima menos densa resulta em menor rendimento na produção de CA.

5.2 Caracterização da fase adsorvente – CABC

5.2.1 pH

O CABC obtido possui pH de 5,88, sendo considerado levemente ácido. Entretanto, o CAC possui pH de 7,58, sendo bem próximo da neutralidade. Esse é um parâmetro que pode influenciar as interações eletrostáticas que regem a adsorção (ARAÚJO et al. 2018). O mesmo observou que, se um CA possui caráter básico, significa que no processo de ativação ocorreu a formação de grupos com essa característica. Este fato pode explicar o efeito da ativação

promovido nos CABC, induzindo a formação de grupos de caráter ácido como os grupos oxigenados (ABREU, 2013).

5.2.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Na Figura 4 podem ser observadas as imagens obtidas por MEV para caracterizar a superfície e a morfologia do CABC e do CAC.

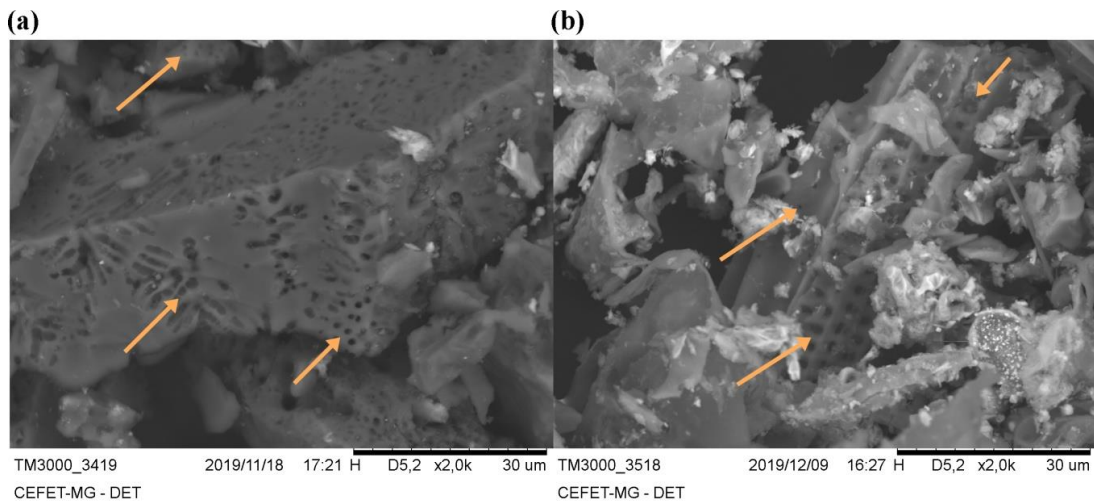


Figura 4 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo retroespalhado com ampliação de 2000x (a) CAC; (b) CABC

Foi possível observar que ambos os carvões apresentam uma superfície irregular e porosa. É sabido que a remoção dos poluentes é potencializada em superfícies porosas, uma vez que os poros representam o volume disponível para que ocorra o processo de adsorção (BRANDÃO, 2018).

5.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de avaliar os grupos funcionais na superfície do CABC foi realizada a análise por FTIR. O espectro obtido é mostrado na Figura 5. Observa-se uma banda próxima a 1600 cm^{-1} que pode ser relacionada às vibrações do grupo C=C aromáticos, possivelmente atribuídos à formação de produtos da carbonização com anéis aromáticos em suas estruturas. As bandas registradas na região próxima à região de 1240 cm^{-1} indicam a presença de grupos de C-O, enquanto na região entre $900\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a deformação C-H de compostos aromáticos. Também vale a pena mencionar que a ausência de bandas próximas a 2900 cm^{-1}

indica uma carbonização completa do bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que nesta região são encontradas bandas referentes ao estiramento assimétrico de CH₂ e CH característicos da celulose e outros compostos orgânicos (PEREIRA et al. 2008).

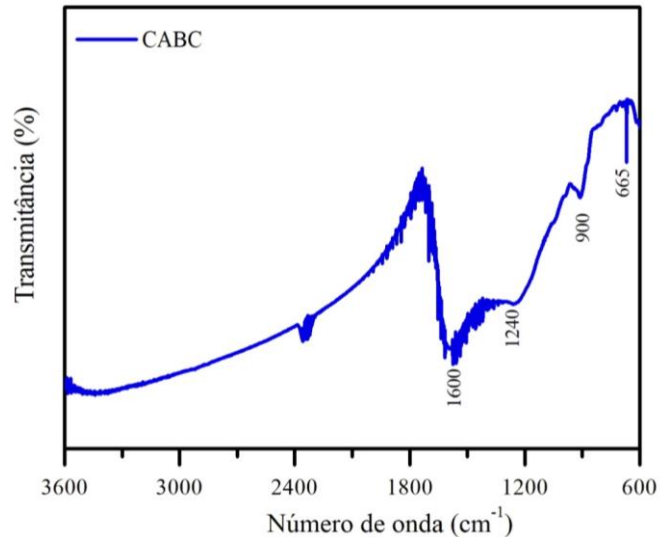


Figura 5 - Espectro de FTIR do CABC

5.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

O resultado da análise química por FRX, apresentada na forma de óxidos, para o CABC é mostrado na Tabela 2. Destaca-se a presença do óxido de zinco (ZnO) e cloro (Cl) que, juntos, representam 88 % do total obtido. Tanto o zinco (Zn), encontrado no óxido de zinco, quanto o cloro (Cl), provavelmente, têm origem no cloreto de zinco (ZnCl₂) usado no processo de ativação química. Os demais constituintes são comumente encontrados em amostras de carvão (FALLAVENA et al. 2011).

Tabela 2 - Composição Química por FRX do CABC

Óxidos	Porcentagem (%)
ZnO	68,777
Cl	19,349
SiO ₂	4,746
Fe ₂ O ₃	3,560
Al ₂ O ₃	1,666
TiO ₂	0,724
SO ₃	0,670
P ₂ O ₅	0,507

5.2.5 Difração de Raios X

A Figura 6 mostra o difratograma do CABC e tal técnica foi utilizada para avaliar a cristalinidade do CABC.

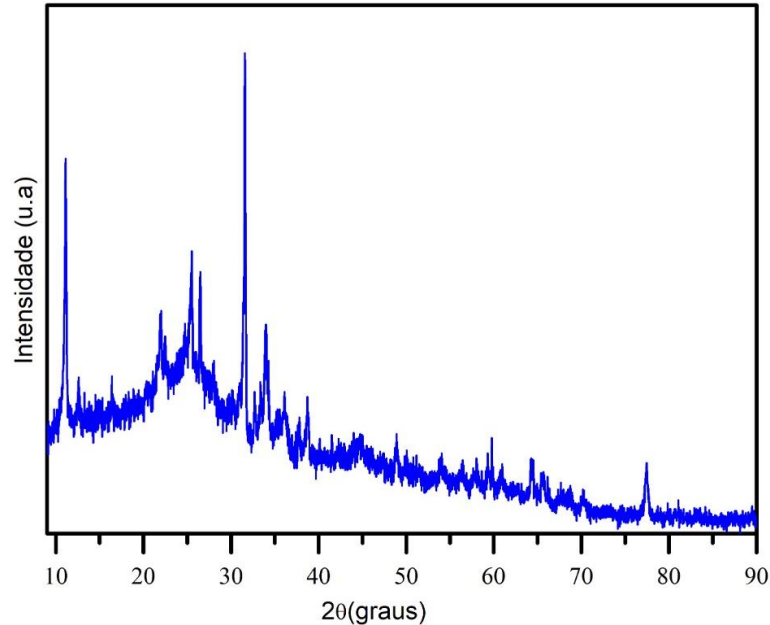


Figura 6 - Difratograma obtido para o CABC

Observou-se a presença de picos de difração que podem ser atribuídos aos compostos inorgânicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar, bem como aos derivados do processo de ativação química com $ZnCl_2$.

5.2.6 Área Superficial Específica Pelo Método da Adsorção do Azul de Metileno

As capacidades adsorptivas para o corante azul de metileno do CABC e do CAC foram determinadas para estimar as áreas superficiais específicas destes adsorventes. A diferença de remoção entre o CABC e o CAC pode ser observada na Figura 7a. Observou-se que, em baixas concentrações, entre 10 e 250 $mg.L^{-1}$, as capacidades adsorptivas são próximas para ambos os materiais. Já na faixa de concentração entre 500 e 1000 $mg.L^{-1}$, a remoção do CABC foi superior à do CAC. Essa diferença pode ser explicada por dois fatores, o primeiro é a diferença na origem dos carvões utilizados, e o segundo é o tamanho da área superficial do carvão, que segundo

Silva, Lima e Quináia, (2019), são dois fatores que exercem influência direta no potencial de adsorção.

O q_m para o cálculo da área foi obtido a partir da divisão $1/b$, sendo o b o coeficiente angular da equação da reta dos gráficos C_e/q_e , representados na Figura 7b, e a área do azul de metileno considerada foi de $1,93 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$. Desta forma, as áreas encontradas foram de $303,5$ e $222,6 \text{ m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$, para o CABC e CAC, respectivamente. A área do CABC é 25% superior ao CAC, demonstrando maior potencial para a retenção de poluentes, o que também pode explicar o q_m superior, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, portanto, quanto maior for a área superficial do sólido, maior será a adsorção (RAMOS et al. 2017).

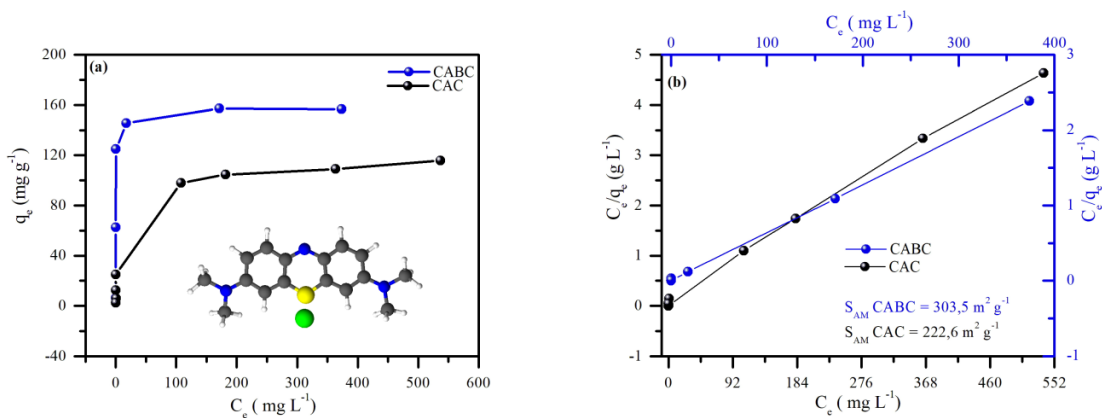


Figura 7 - (a) Isotermas de adsorção do corante AM sobre CABC e CAC. A inserção mostra a fórmula do AM; (b) Isotermas de adsorção linearizadas do corante AM sobre CABC e CAC de acordo com o modelo de Langmuir

5.3 Adsorção do Cr (VI) sobre CABC e CAC: otimização dos parâmetros pelo método batelada

5.3.1 Efeito da concentração inicial da solução de Cr (VI)

A Figura 8 mostra os dados experimentais do efeito da variação da concentração inicial de Cr (VI) em relação à capacidade adsortiva (Figura 8a) e a eficiência de adsorção (Figura 4b) para os adsorventes CABC e CAC. O perfil para as isotermas do CABC e CAC revela a formação de camadas durante o processo de adsorção. Esse formato de curva experimental já havia sido demonstrando anteriormente por Sánches (2017). Também vale a pena mencionar que esse formato se aproxima da isoterma Tipo IV do modelo Brunauer, proposto em 1938, esse perfil de isoterma é típico de sólidos macro porosos (TEXEIRA; COUTINHO; GOMES,

2001). Se analisarmos o modelo proposto por Giles em 1960, pode-se dizer que se enquadraria no tipo S4. Isotermas desse tipo são côncavas possuindo forma parecida a de um “S” e, muitas vezes, apresentam um ponto de inflexão (ALMEIDA, 2010).

Os valores para eficiência de remoção (%) (Figura 8b) mostraram que o CABC foi capaz de remover uma maior quantidade de Cr (VI), quando comparado com o CAC, em todas as concentrações analisadas, com eficiência de remoção variando entre 31 a 71 % no CABC, contra variações de 10 a 35 %, no CAC.

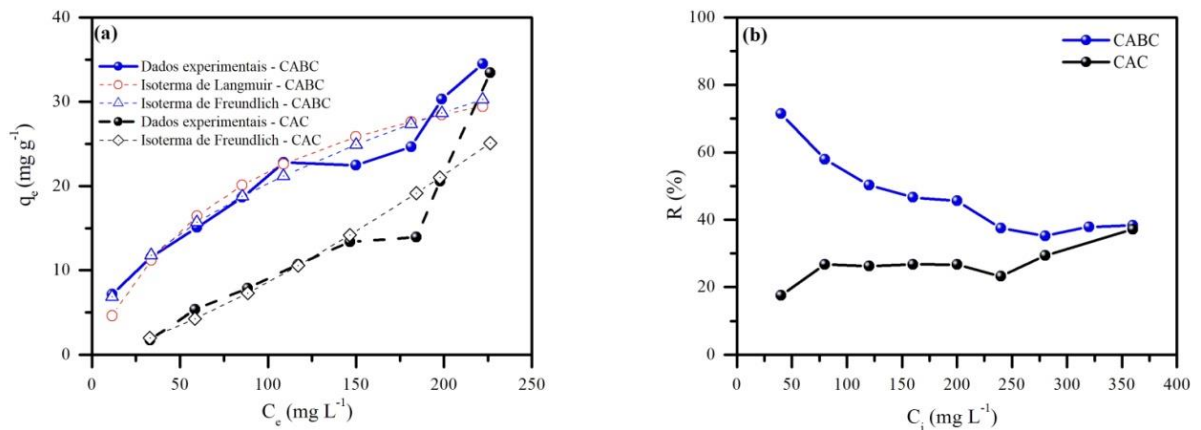


Figura 8 - Isotermas de adsorção (a) e (b) eficiência de remoção de Cr (VI) sobre CABC e CAC

Os parâmetros para os modelos matemáticos de adsorção estão descritos na Tabela 3. Os valores registrados para os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores para o modelo de isoterma de Freundlich, isto é, os dados experimentais se ajustam melhor a esse modelo matemático. Observa-se ainda que CABC apresenta maior afinidade com o Cr (VI) em relação ao CAC, pois o valor para o parâmetro n é superior, bem como um valor superior para o K_F . Também vale a pena mencionar que o q_m obtido para o CABC, com o modelo de isoterma de Langmuir, foi de 41,411 mg.g⁻¹. Já para o CAC não foi possível realizar esse cálculo, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) mostrou baixa correlação. Entretanto, o valor experimental registrado para o CAC foi de 33,43 mg.g⁻¹.

Tabela 3 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção do Cr (VI) utilizando CA de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e CA comercial (CAC)

Adsorventes	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)*(L mg ⁻¹) ^{1/n}	1/n	R^2
CABC	0,011	41,511	0,875	2,033	0,500	0,974
CAC	*	*	0,475	0,020	1,31635	0,953

* Os valores < 0, assim, sem sentido físico

5.3.2 Efeito do tempo de contato e do pH inicial da solução

Em ambos os carvões (CABC e CAC) foi observado um comportamento semelhante em relação ao tempo de contato (Figura 9a), atingindo o equilíbrio de adsorção aos 90 min. Este valor já foi adotado anteriormente por Souza et al. (2009), ao estudarem a adsorção de Cr (VI) em CA granular comercial (CAG). Para o CABC, intervalos de tempo entre 30 e 120 min, demonstram valores bem próximos. No entanto, ocorre um leve aumento até o tempo de 90 min, após esse tempo um platô é alcançado. No CAC, após 90 min o valor da capacidade adsorptiva sofreu uma ligeira redução. Dessa forma, pode-se concluir que, para adsorção do Cr (VI) o tempo necessário para que atinja o equilíbrio é de 90 min, estando de acordo com os dados encontrados na literatura (SOUZA et al. 2009).

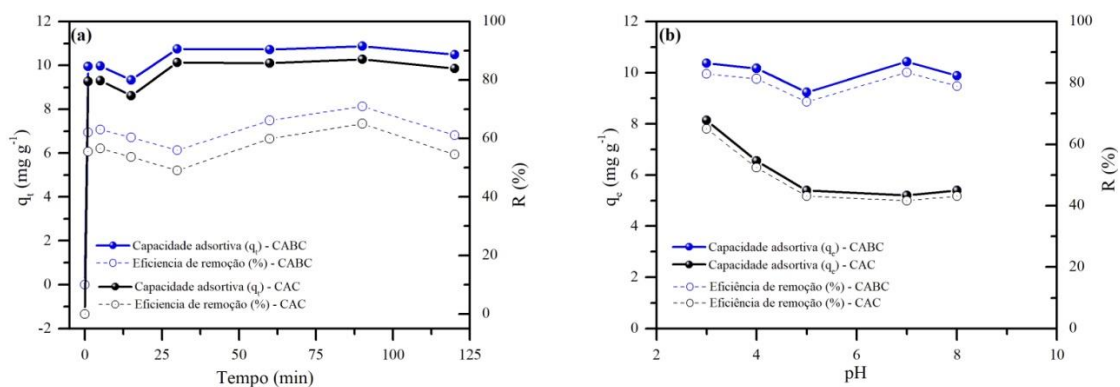


Figura 9 - Efeito do tempo (a) e do pH inicial da solução (b) na adsorção de Cr(VI) sobre CABC e CAC

Conforme apresentado na Figura 9b, a capacidade adsorptiva (q_e , mg.g⁻¹) e a eficiência de remoção (R, %) para o CABC apresentaram apenas uma ligeira variação em função do pH

inicial da solução, mas, esses parâmetros foram mais afetados quando o adsorvente avaliado foi o CAC. Observa-se, também, que ambos os adsorventes tiveram melhores desempenho quando o pH inicial da solução estava em 3. Esses valores diferem da literatura, onde foi encontrado que o pH ideal para remoção Cr (VI) utilizando CA granular seria o pH 6, por apresentar maior q_e (SOUZA *et al.* 2009). Os autores ressaltam a importância do pH para a remoção do Cr (VI), uma vez que o mesmo induz a formação de cargas superficiais favoráveis a remoção do analito estudado, bem como dita a sua forma iônica em solução. Em meios ácidos, o meio aquoso possui mais cargas superficiais positivas, o que facilita a atração eletrostática com as espécies de Cr presentes na solução, sendo as espécies HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ encontradas em maior quantidade. Também vale a pena mencionar o estudo de Gomes (2019) que resalta a massa como um agente influenciador da forma iônica encontrada em solução, e cita que, para concentrações de cromo inferiores a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e pH entre 1,0 e 6,5, a forma dominante é o íon hidrogeno cromato (HCrO_4^-).

5.3.3 Efeito da massa do adsorvente

Outro parâmetro importante de otimização do processo de adsorção é a quantidade de adsorvente utilizada. Ao analisar a Figura 10, é possível observar que, a eficiência de adsorção (R, %) é proporcional a massa de adsorvente utilizada, resultado já esperado e que é explicado por Fidelis *et al.* (2018) e também por Rosa *et al.* (2017), sendo que, quanto maior a massa, maior a área superficial para que ocorra a adsorção. No entanto, quanto maior a R, menor foi a capacidade adsortiva ($q_e, \text{mg.g}^{-1}$) apresentada para ambos os carvões (CABC e CAC), visto que, apesar de haver mais sítios livres para Cr (VI) ocupar, a concentração inicial da solução foi a mesma (GOMES; CECHINEL, 2018).

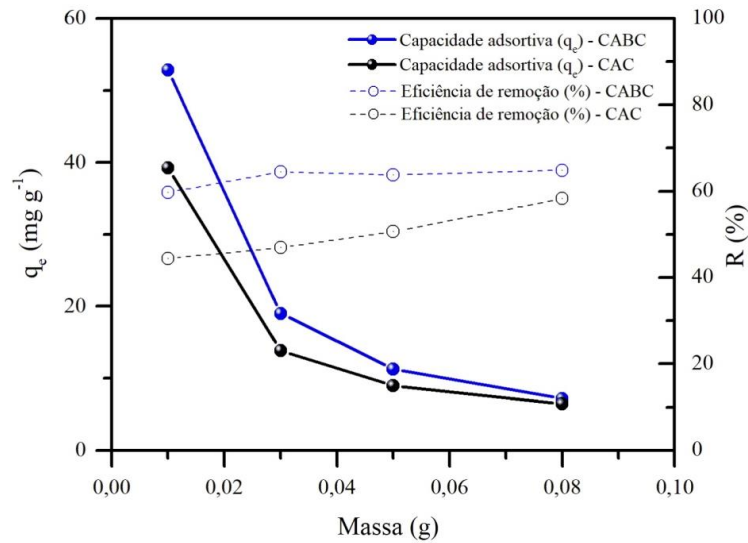


Figura 10 - Influência da massa do adsorvente na adsorção de Cr (VI)

Sendo assim, é possível concluir que com a massa de 0,08 g a eficiência de remoção (R, %) foi maior, mas demonstrou a menor capacidade adsortiva (q_e , mg.g⁻¹), enquanto a massa de 0,01 g apresentou comportamento oposto, ou seja, tem a menor eficiência de remoção (R, %), demonstrando possuir maior capacidade adsortiva (q_e , mg.g⁻¹).

5.3.4 Estudo do equilíbrio de adsorção nas condições otimizadas

Após o estudo de algumas variáveis do processo de adsorção em batelada, realizou-se um novo ensaio para investigar o efeito da concentração inicial de Cr (VI), mas considerando as condições ótimas, isto é, tempo de equilíbrio igual a 90 min, pH inicial da solução igual 3 e massa de adsorvente igual 0,01 g. O resultado é mostrado na Figura 11.

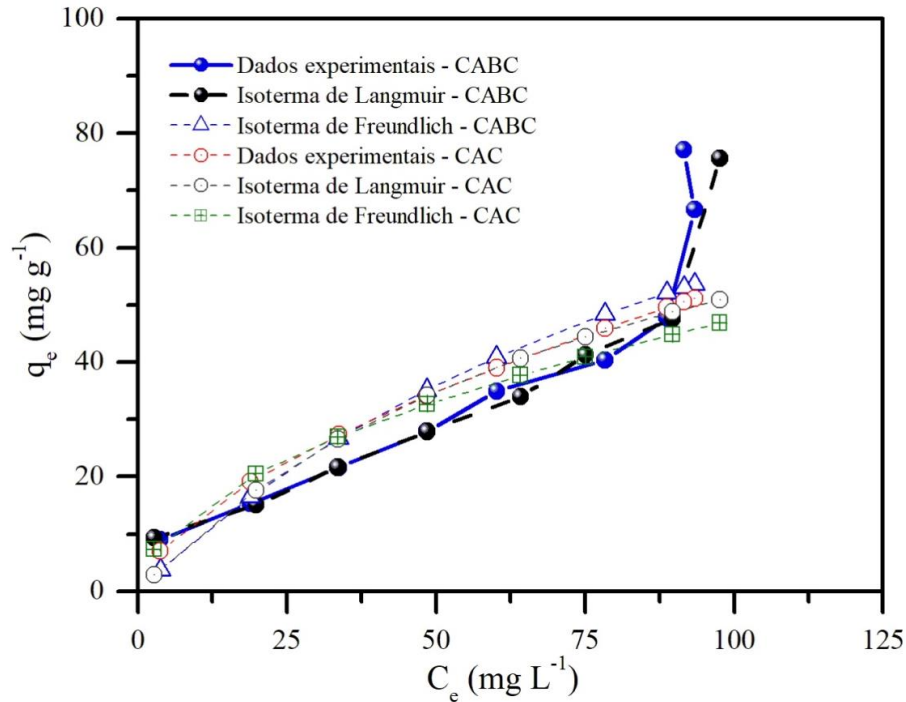


Figura 11 - Isotermas de adsorção de Cr (VI) sobre CABC e CAC

Os perfis registrados para as curvas das isotermas experimentais não foram alterados, indicando que o processo ocorreu da mesma forma descrita no subitem 5.4.1. Já as curvas obtidas com o CAC tiveram uma leve mudança no formato.

Novamente, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. Deve-se ainda destacar que os ajustes com o modelo de isoterma de Langmuir apresentaram valores baixos para os coeficientes de determinação (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a remoção do Cr (VI) utilizando CA de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e CA comercial (CAC) e as condições otimizadas de tempo de equilíbrio (90 min), pH inicial da solução (pH 3) e massa do adsorvente (0,01 g)

Adsorventes	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	K_L (L mg ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	R^2	KF (mg g ⁻¹)*(L mg ⁻¹) ^{1/n}	1/n	R^2
CABC	0,008	124,378	0,326	3,122	0,616	0,873
CAC	0,011	98,328	0,413	4,340	0,519	0,848

* Os valores < 0, assim, sem sentido físico.

5.4 Adsorção do Cr (VI) pelas fases adsorventes em colunas de leito fixo

A Figura 12 apresenta as curvas de ruptura obtidas durante o monitoramento das colunas de leito fixo. Nas curvas foram obtidos os V_{rut} e V_{sat} , sendo o V_{rut} considerado o ponto em que a concentração da solução de saída foi superior a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (máximo permitido em efluente contendo Cr (VI) segundo a Resolução do Conama nº 430 de 13/05/2011), enquanto o V_{sat} é o ponto em que a concentração de saída foi igual a concentração de entrada.

Considerando a vazão volumétrica da bomba, a solução operou em uma velocidade superficial de $6,366 \text{ mL.s}^{-1}$, sendo assim, cada unidade volumétrica da solução se manteve em contato com a coluna por aproximadamente 3 min. Inicialmente, é possível apontar o CABC como um potencial adsorvente, pois mostrou, também, a capacidade de ser regenerado 2 vezes, isto é, pode ser aplicado em 3 ciclos completos. Já o CAC apresentou apenas 1 regeneração, tendo apenas 2 ciclos completos, mostrando ter menor vida útil em relação ao CABC.

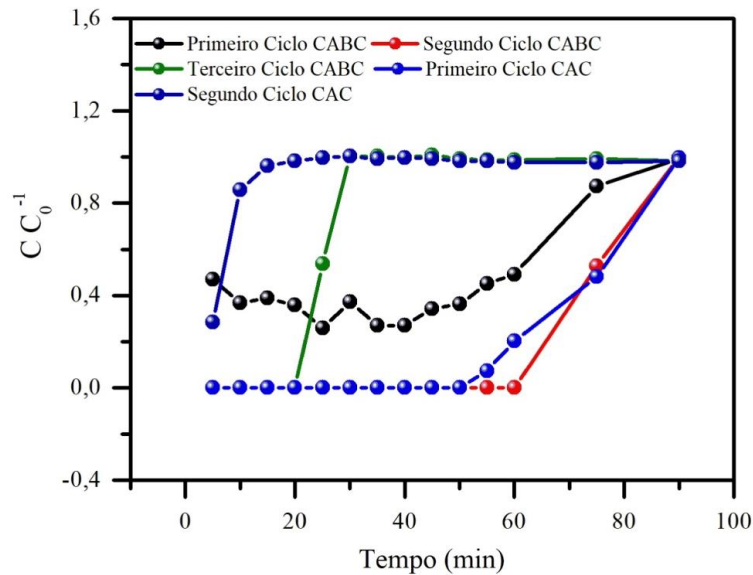


Figura 12 - Curvas de Ruptura do CABC e CAC obtidas para 90 min de monitoramento eluindo solução de 25 mg.L^{-1} de Cromo VI

Os parâmetros de operação da coluna foram organizados na Tabela 5, visando melhor comparação entre os resultados obtidos.

Tabela 5 - Parâmetros para a remoção do Cr (VI) utilizando CA de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) e CA comercial (CAC) em coluna de leito fixo preenchida com 6 gramas de carvão

Primeiro ciclo							
Amostras	$V_{rup}(L)$	$V_{sat}(L)$	$T_{sat}(min)$	$T_t(min)$	$q_{col}(mg.g^{-1})$	LUB(%)	Eficiência do Leito (%)
CABC	0,154	2,921	5	90	17,282	94,727	5,555
CAC	0,760	1,100	55	75	6,508	30,909	73,333
Segundo ciclo							
CABC	1,147	1,257	75	90	7,437	8,750	83,333
CAC	0,130	0,170	5	10	1,005	23,529	90
Terceiro ciclo							
CABC	0,355	0,388	25	30	2,295	8,505	83,333
CAC	*	*	*	*	*	*	*

* não foi realizado o ciclo, pois a coluna não apresentou capacidade de regeneração no ciclo anterior

Nos 3 ciclos realizados com o CABC, o primeiro foi o que apresentou menor V_{rup} , mas obteve os maiores valores de V_{sat} e maior q_{col} . No entanto, apresentou os piores resultados, em se tratando de LUB e eficiência de leito. Importante ressaltar que, q_{col} foi dependente do V_{sat} , pois, quanto maior o V_{sat} , maior o q_{col} . Porém, a medida que o valor reduziu, houve uma tendência de aumentar a eficiência do leito e diminuir a da LUB, fator importante para evitar desperdício de adsorvente.

A mesma tendência foi observada no CAC, sendo a sua capacidade de regeneração quase nula, o que explica a queda no valor de q_{col} ser mais acentuada, quando comparamos com a queda apresentada pelo CABC, bem como o mesmo ser capaz de ser regenerado apenas 1 vez.

Quando comparados os ciclos entre os diferentes adsorventes, o CABC demonstrou maior capacidade de tratamento, porém, não significa que apresenta maior eficiência. Um padrão observado, que já era esperado, é o fato de que, no decorrer dos ciclos, houve a redução no V_{sat} , bem como q_{col} , uma vez que o processo de regeneração não é capaz de remover 100% do Cr (VI) adsorvido pela coluna.

É importante lembrar que como citado na metodologia a coluna de leito fixo preenchida ofereceu resistência a passagem da solução, sendo assim não foi possível controlar a vazão, o que ocasionou variações notáveis de volume coletado durante o monitoramento, podendo ser o motivo da falta de padrão nos T_{sat} e T_r .

Não fizemos nenhum estudo concreto sobre esse fato por não ser o foco do trabalho, mas se analisarmos de acordo com os breves experimentos feitos no laboratório podemos citar

dois possíveis motivos. O primeiro foi a quantidade de algodão, pois quantidades superiores a 0,5 g (em cada extremidade da coluna) ou ele inteiro impediram completamente a passagem da solução e inferiores permitiram lixiviação do carvão. O segundo foi a espessura da coluna utilizada de 20 mm (a menor disponível para venda), no entanto, foram realizados experimentos com 25 e 32 mm e, em ambos os casos, apresentaram menor interferência na vazão, porém, apresentaram lixiviação independentemente da quantidade de algodão.

5.5 Descarte do Filtro

Segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), resíduos contendo cromo hexavalente são classificados como resíduos classe I, que são considerados resíduos perigosos, pois o cromo confere toxicidade a esses materiais, sendo, em sua maioria, de fontes não específicas.

Quando mal geridos, influenciam direto no “passivo ambiental” entrando diretamente no valor do negócio ou dos produtos comercializados. No Brasil, além de perder valor e até mesmo inviabilizar o negócio, em alguns casos, a gestão incorreta de resíduos é crime, podendo acarretar multas e prisão de responsáveis (SEBREA – RJ, 2006).

De modo geral, houve um desmonte das políticas ambientais de forma sistêmica e orquestrada desde, especialmente 2019 (VALE et al. 2019), ao passo em que a sociedade tem se tornado mais consciente, ao mesmo tempo em que o empresário tem notado a importância destes assuntos e vem buscando soluções adequadas, acarretando, em muitos casos, ganhos financeiros significativos para o seu negócio, além de evitar uma possível exposição ao passivo ambiental, sendo, essas técnicas baseadas na redução na fonte, substituição de matéria-prima, reutilização e reciclagem (SEBREA – RJ, 2006).

O seu manejo é regulamentado pelos órgãos estaduais, sendo que, as empresas dependem de prévia autorização para transporte, armazenamento, depósito, guarda e processamento de resíduos perigosos (Lei 18031, 2009).

A mesma legislação considera, como tempo máximo de armazenamento, 150 dias, com um volume máximo a ser armazenado previsto em cadastro, não podendo ultrapassar o valor estipulado para o período de 180 dias.

O destino final para esses resíduos são os aterros industriais, porém, desde que encontre tecnologia viável para a sua reutilização ou reciclagem, fica proibida a sua disposição final. É

necessária a apresentação de um plano de reutilização e reciclagem de resíduos no prazo de 180 dias, em caso de geração, e 360 dias, em caso de passivo ambiental.

O descumprimento dessas normas gera consequências, como advertência, multa simples, multa diária, apreensão de animais, produtos, instrumentos, petrechos, equipamentos ou veículos de qualquer natureza utilizados na infração, suspensão parcial ou total de atividade, restritiva de direitos, embargo de obra ou atividade, demolição de obra.

Devido a esses fatores, existem mais trabalhos científicos visando o aproveitamento dos resíduos perigosos, dentre eles o Cr (VI), do que mostrando a sua disposição final em aterros industriais, uma vez que essas práticas têm se mostrado eficientes servindo como fonte de renda para os empresários.

Sendo assim, visando o descarte de forma correta, todo material perigoso produzido no laboratório é enviado para uma empresa escolhida por licitação e essa empresa fica encarregada de tratar e, caso necessário, encaminhar para o descarte final do material.

Desta forma, todo material contaminado durante o estudo está armazenado em caixas ou embalagens plásticas em local apropriado no próprio laboratório, aguardando a licitação para que possa prosseguir com o processo.

6. CONCLUSÃO

O carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar (CABC) demonstra ser uma alternativa viável para tratar efluente contaminados com Cr (VI), pois, apesar de baixo rendimento de produção, apresenta maior capacidade de adsorção, em comparação ao carvão ativado comercial (CAC), além de características texturais favoráveis ao processo, como, por exemplo, sua maior área superficial.

Durante os ensaios em batelada, o modelo matemático mais adequado para avaliar a adsorção do Cr (VI) pela fase adsorvente foi o de Freundlich. Outro ponto importante foi a constatação das condições ótimas de se realizar os ensaios, sendo elas: pH 3, tempo para atingir o equilíbrio entre as fases de 90 min e massa de carvão ativado (CA) de 0,01 g, aumentando o $q_{\text{máx}}$ de ambos os adsorventes estudados.

Nos ensaios em colunas de leito fixo, o CABC apresentou melhores resultados em relação ao CAC, sendo capaz de remover maior quantidade Cr (VI), além de tratar maior volume de solução contendo o adsorvato e possuir maior capacidade de regeneração do leito.

Sendo assim, o CABC demonstra eficácia no tratamento de efluentes, sendo superior ao CAC estudado, além do mais, é uma forma de amenizar a problemática ambiental, agregando valor ao bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. B. **Preparação de carvão ativado de bagaço de cana de açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd(II) e Cu(II)**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.

ACREPOM. **O que é Reciclagem?** ARAÇATUBA. 2009. Disponível em: http://acrepom.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=48&Itemid=55#:~:text=A%20reciclagem%20%C3%A9%20termo%20genericamente,o%20metal%20e%20o%20pl%C3%A1stico. Acesso em: 04 set. 2020.

ALCARDE, A. R. **Árvore do conhecimento Cana-de-açúcar**. 2020. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html. Acesso em: 04 set. 2020.

ANDRADE, T. *et al.* Adsorção de corante têxtil utilizando carvão ativado produzido a partir da palha de azevém. *In: ANAIS DO SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO*, 10.,2020, Santana do Livramento. **Anais [...]**. Santana do Livramento: SIEPE 2020.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAÚJO, L. *et al.* Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. **Engenharia Ambiental e Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 6, p. 1131-1142, 2018

ASSAD, L. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 69, n. 4, p. 1, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AZEVEDO, M. M. **Persistência e sorção/dessorção de herbicidas em solo condicionado com carvão de cana-de-açúcar**. 2016. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

BARCELLOS, D. C. *et al.* Desempenho de um forno de carbonização semi-contínuo tipo container para produção de carvão vegetal. **Biomassa e Energia**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 183-189. 2004.

BARROS, G. S. C.; CASTRO, N. R. Produto interno bruto do agronegócio e a Crise Brasileira. **Revista de Economia e Agronegócio**. Piracicaba, v. 15, n. 2 p. 155-162, 2017.

BOLFE, É. L. *et al.* Matopiba: análise do uso da terra e a produção agrícola. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO - SBSR*, 18., 2017, Santos. **Anais** [...]. Santos: INPE, 2017. p. 1676-1683.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; TELEKEN, J. G. Avaliação do potencial das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar no tratamento de óleo residual. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 34, n. 2, p. 209-216, 2019.

BRANDÃO, I. B. **Otimização e estudo da adsorção de corante azul de metileno utilizando carvão ativado subproduto da pirólise do lodo de esgoto**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura recursos hídricos Brasil**. Brasília: DF, 2018.

BRASIL. **Lei n. 12.305/10**, de 18 de maio de 2012. Política nacional de resíduos sólidos. PNRS. 2. ed. Brasília, 18 maio. 2012.

BRUM, S. S. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

CARVALHO, A. H. S. *et al.* Influência da umidade do bagaço da cana-de-açúcar no sistema de cogeração de energia. **SITEFA**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 445-456, 2019.

CARVALHO, M. M. *et al.* Estudo da toxicidade de metais (zinco e cádmio) sobre *Ceriodaphnia dubia*, por multivias de exposição e recuperação biológica de descendentes. **Engenharia Ambiental e Sanitária**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 5, p. 961-968, 2017.

CARVALHO, S. C.; SILVA, S. N. Produção de carvões ativados de resíduos vegetais e sua utilização para tratamento de águas industriais. *In: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE*, 9., 2017, Santana do Livramento. **Anais** [...]. Santana do Livramento. 2017. p. 1-6.

CASTRO, B.S.; SILVA, A. M. B.; SANTOS, P. M.. Aplicação de controle fuzzy na combustão de bagaço de cana-de-açúcar em caldeiras. *In: ENCONTRO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AGROINDUSTRIAIS*, 3., 2019, Uberaba. **Anais** [...]. Uberaba: 2019. p. 1-6.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Indicadores da agropecuária**. ano XXII, n. 4, 2014. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento. 2014.

CONAMA, **Resolução nº 313**, de 29 de outubro de 2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais”; publicada no Diário Oficial da União em 22/11/2002; Brasília, DF.

CONAMA, **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA”; publicada no Diário Oficial da União em 16/05/201; Brasília, DF.

CORRÊA, M. S. *et al.* Efeito do tempo de contato e massa de carvão ativado do caroço de açaí (1,2mm) na adsorção de corante catiônico. **Ciências Ambientais e o Desenvolvimento Sustentável na Amazônia** 3, Curitiba, p. 182-190, 2018.

COSTA, C. C.; GUILHOTO, J. J. M.; IMORI, D. Importância dos setores agroindustriais na geração de renda e emprego para a economia brasileira. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, v. 51, n. 4, p. 797-814, 2013.

COSTA FILHO, D.V *et al.* Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. *In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS*, 2., 2017, Sertão Pernambucano. **Anais [...]**. Sertão Pernambucano: Cointer, 2017. p. 1-8.

COSTA, M. H. P.; SILVA, P. C. C.; ROCHA, C. A. M. Efeitos do cromo hexavalente sobre o crescimento de raízes e ciclo celular no meristema da ponta da raiz de *Allium cepa*. **Biota Amazônia**, [s. l.], v. 6, n. 3 p. 40-44, 2016.

COSTA, P. D. de; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n.4, p. 1271-1285, 2015.

DEFANTE, L. R.; VILPOUX, O.; SAUER, L. Evolução da Produção de Cana-De-Açúcar no Estado de Mato Grosso do Sul. **IGepec**. Toledo, v. 22, n. 1, p. 150-169, 2018.

DIAS, J. T. V.; MARTINS, Raimunda F. S. **Produção e caracterização do carvão ativado a partir da biomassa da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.)**. 2019. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Energias Renováveis) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Capanema, 2019.

EMBRAPA. Informação Tecnológica. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

FALLAVENA, V. L. V. *et al.* Avaliação de métodos de determinação do teor de matéria mineral em carvões brasileiros. *In: SALÃO DA INICIAÇÃO CIÉNTIFICA PUCRS*, 7., 2011, Ipiranga. **Anais [...]**. Ipiranga: PUCRS, 2011, p. 1-3.

FIDELIS, M. Z. Aplicação de bentonita no processo de adsorção para remoção de chumbo. *In: SIBESA*, 14., 2018, Ponta Grossa. **Anais [...]**. Ponta Grossa, 2018, p. 1-8.

FIGUEIREDO, A. C. F.; BOTARI, A; BOTARI, J. C. Remoção de cloridrato de metilamina por adsorção utilizando carvão ativado obtido da borra a partir de Café. *In: SAFETY, HEALTH AND ENVIRONMENT WORLD CONGRESS*, 17., 2017, Vila Real. **Anais [...]**. Vila Real, 2017. p. 1-13.

FIGUEIREDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

GOMES, L. M. F. **Obtenção e caracterização de bioadsorventes a partir de algas marinhas para remoção de cromo hexavalente em solução aquosa**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. **Chromium (VI) Compounds**. Volume 100C Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz**. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. ed., São Paulo: IMESP, v. 1, p. 21-22 e 27-28, 1985.

LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 167-198, 2003.

MARANHÃO, R L. A.; VIEIRA FILHO, J. E. R. A dinâmica do crescimento das exportações do agronegócio brasileiro. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**. Brasília, p. 1-40. nov. 2020.

MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos agroindustriais**. Fundação Estadual do Meio Ambiente. Viçosa, Minas Gerais: ed. UFV, 2005.

MATOS, A. T. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos**. 1. Ed. Viçosa: Editora UFV, 2014.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª Edição ed. [s. l.], 1993.

MINAS GERAIS. **Lei n. 18031**, de 12 de janeiro de 2009. Política Estadual de Resíduos Sólidos. Belo Horizonte, MG, 2009.

MIRANDA, E. Potencial Agrícola e Ambiental: áreas cultivadas no brasil e no mundo. **Agroanalysis**, [s. l.] p. 25-27. 2018.

NASCIMENTO, M. R. R. do; RODRIGUES, W. O. P.; SCHLINDWEIN, M. M. Reflexos do setor canavieiro para o crescimento econômico da microrregião de dourados em Mato Grosso do Sul. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, Lavras, v. 17, n. 2, 2015, p. 149–162, 2015.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (Ufc), 2014.

NEVES, C. V. Otimização da Eficiência de uma Coluna de Leito Fixo Para Adsorção do Corante Reativo Azul 5g Pela Escama de Peixe. *In: CONRESOL*, 2., 2019, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu: Ibeas, 2019. p. 1-5.

OLIVEIRA, L. R. **Remoção de Alumínio em Sistema Contínuo em Coluna de Leito Fixo com Carvão Ativado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PAREDES, E. **Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar**. 2018.

PEGO, M. F. F.; BIANCHI, M. L.; VEIGA, T. R. L. A. Avaliação das propriedades do bagaço de cana e bambu para produção de celulose e papel. **Revista de Ciências Agrária**. Lavras, v. 62, p. 1-11, 2019.

RAMOS, J.P. *et al.* Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de Obtenção do Silício Metálico. **Revista Virtual de Química**. Niterói, v. 9, n. 2, p. 751-763, 2017.

RESENDE, J. F. *et al.* Estudo de pré-tratamentos para disponibilização de açúcares redutores a partir do bagaço de cana-de-açúcar. **Brazilian Journal Of Development**. Curitiba, v. 5, n. 10, p. 19219-19227, 2019.

RIBEIRO, H. V.; GALVANIN, E. A. S. Índice de expansão da cultura de cana-de-açúcar na bacia hidrográfica Paraguai/Jauquara/MT. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [s. l.] v.8, n.2, p.167-175, 2017.

RIO DE JANEIRO - SEBRAE. 2006. **Manual de Gerenciamento de Resíduos Sólidos**.

RODRIGUES, J. C. W. *et al.* Utilização de resíduos agrícolas na produção de mudas de rúcula (*Eruca sativa*) e alface (*Lactuca sativa*). **Cadernos de Agroecologia**, [s.l.], v. 11, n. 2 2017.

ROSA, I. A.; RODRIGUES, M. C. M.; PAULO, S. F. Remoção de azul de metileno em biocarvões de casca de arroz e de bagaço de cana-de-açúcar. **Sustentare**. [s. l.], v. 3, n. 1 p. 64-74, 2019.

SÁNCES, B. J. C. **Síntesis de materiales organo-cerámicos funcionalizados para la captación de cromo hexavalente en agua**. 2017. Tesis (Maestro en Ciencias en Química) – Universidad de Guadalajara, Guadalajara, 2017.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1553-1668, 2007.

SERIGATI, F. C.; POSSAMAI, R. Um Novo Indicador Para a Agroindústria. **Agroanalysis**, [s. l.], v. 39, n. 5, 2019.

SILVA, G. S. P.; LIMA, L. S. de; QUINÁIA, S. P. Remoção dos compostos MIB e geosmina de água de abastecimento usando carvão ativado de caroço de pêssego. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 39, n. 5, p. 673-685, 2019.

SOARES, L. A. *et al.* Otimização da adsorção do erionyl yellow A-R em carvão ativado do bagaço da cana-de-açúcar por meio de planejamento experimental. **Brazilian Journal Of Development**. Curitiba, v. 5, n.12, p. 28781-28797, 2019.

SOUZA, L. C. A. B.; MARQUES, C. A. Agro é tech, agro é pop? Racionalidades expressas por professores do ensino técnico agrícola brasileiro. **Revista Dynamis**, Blumenau, v. 23, n. 1, p. 58-76, 2017.

SOUZA, R. S. *et al.* Adsorção de Cromo (VI) por Carvão Ativado Granular de Soluções Diluídas Utilizando um Sistema Batelada sob pH Controlado. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 39, n. 3, 2009.

STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Elsevier**, [s. l.], v. 82, n. 1-2, p. 79-85, 2005.

SUTHERLAND, C.; CHITTOO, B. S.; VENKOBACHAR, C. Application of ANN Predictive Model for the Design of Batch Adsorbers - Equilibrium Simulation of Cr(VI) Adsorption onto Activated Carbon. **The Open Civil Engineering Journal**. [s. l.], v. 13, p. 69-81, 2019.
TECNOLOGIA DO CAMPO. **Agroindústria: conheça um pouco mais desse segmento**. 2019.

TEIXEIRA, C. C.; NEVES, M. T. Análise do Melhor Método de Ativação de Carvão Ativado de Bagaço de cana-de-açúcar Para Adsorção de Corante Têxtil. **SIMPAC**, 9., 2019, Viçosa. **Anais [...]**, Viçosa, 2019, p. 262-268.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.

TROMBETA, N. C.; CAIXETA FILHO, J. V. Potencial e disponibilidade de biomassa de cana-de-açúcar na região centro-sul do Brasil: indicadores agroindustriais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Brasília, v. 55, n. 3, p. 479-496, 2017.

VALE, M. *et al.* The COVID-19 pandemic as an opportunity to weaken environmental protection in Brazil. **Biological Conservation**, [s. l.], v. 255, p. 1-9, 2021.

VALIX, M.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v. 56, p. 493-501, 2004.

VIANA, L. G.; CRUZ, P. S. Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais. *In*: CONGRESSO BAIANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 4., 2016, Cruz das Almas. **Anais [...]**. Cruz das Almas, 2016, p. 1-3.

WANG, F. Y., WANG, H., MA, J. W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, p. 300-306, 2010.

WERLANG, E. B. *et al.* Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.

WOICIECHOWSKI, A. L. *et al.* Emprego de Resíduos Agroindustriais em Bioprocessos Alimentares. *In:* _____. **Biotecnologia de Alimentos**, [s. l.], 2019, p.143-171.