

ESCOLA TÉCNICA ESTADUAL PROF. ARMANDO JOSÉ FARINAZZO
CENTRO PAULA SOUZA

Ana Carolina de Campos Ribeiro
Karolini de Oliveira Carvalho
Kauan Tiano Ribeiro

REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE A
PARTIR DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR

Fernandópolis
2019

Ana Carolina de Campos Ribeiro
Karolini de Oliveira Carvalho
Kauan Tiano Ribeiro

REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE A
PARTIR DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção da Habilitação Profissional
Técnica de Nível Médio de Técnico em
Química Integrado ao Ensino Médio, no
Eixo Tecnológico de **Produção Industrial**,
à Escola Técnica Estadual Professor
Armando José Farinazzo, sob orientação
do Professor **Joel Gouveia Baptista**.

Fernandópolis
2019

Ana Carolina de Campos Ribeiro
Karolini de Oliveira Carvalho
Kauan Tiano Ribeiro

REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE A
PARTIR DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção da Habilitação Profissional
Técnica de Nível Médio de Técnico em
Química Integrado ao Ensino Médio, no
Eixo Tecnológico de **Produção Industrial**,
à Escola Técnica Estadual Professor
Armando José Farinazzo, sob orientação
do Professor **Joel Gouveia Baptista**.

Examinadores:

Alex de Lima

Tais Batista Marino

Joel Gouveia Baptista

Fernandópolis
2019

DEDICATÓRIA

A minha querida família, amigos e professores que contribuíram para nossa formação e pesquisa durante três anos, em especial ao professor Joel Gouveia Baptista, que foram grandes colaboradores e incentivadores nessa fase essencial da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, aos nossos pais: André Luís Ribeiro, Francis Angélica Tiano Ribeiro, Priscila de Campos, Kelle de Oliveira Nakamoto Carvalho, Marcelo Rufino de Carvalho, amigos e aos professores: Alex Lima, Flávia Meira Cotrim, Tais Marino e em especial, ao professor Joel Gouveia Baptista, que foram peças fundamentais para a nossa formação e realização do presente trabalho de pesquisa, servindo como alicerce para nosso desenvolvimento pessoal e profissional. Além disso, agradecemos a usina sucroalcooleira Alcoeste por auxiliar no trabalho de pesquisa.

EPÍGRAFE

“A educação é a arma mais poderosa que
você pode usar para mudar o mundo.”-
Nelson Mandela.

REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE A PARTIR DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Ana Carolina de Campos Ribeiro
Kauan Tiano Ribeiro
Karolini de Oliveira Carvalho

RESUMO: Com os processos de curtimento para tratamento do couro a partir de compostos de cromo trivalente, o descarte de resíduos das indústrias tem prejudicado o bem estar funcional do meio ambiente pelo fenômeno de bioacumulação dos metais pesados, em especial do cromo hexavalente resultado da oxidação do Cr^{+3} . Em vista dos malefícios causados pela presença de cromo hexavalente em águas residuais de curtumes, a presente pesquisa tem como objetivo a redução das concentrações de cromo contidas em efluentes, com o intuito de minimizar a acumulação de metais nos níveis tróficos e os riscos de doenças ocasionadas pelo cromo. Para tal realização, abordou-se o método de remoção por carvão ativado, devido a sua capacidade de adsorção de substâncias pela sua porosidade utilizando como matéria prima bagaço e melaço de cana de açúcar, economicamente viáveis para a região noroeste em vista da grande disponibilidade de usinas sucroalcooleiras. Para produção do carvão foram queimadas 50 gramas de bagaço e de melaço em proporção 1:0,5, que foram lavadas com água destilada para remoção de sujidades e posteriormente, manteve-se em agitação com ácido fosfórico 12 g/L para ativação e afim de verificar a adsorção realizou-se testes com azul de metileno. Nos testes, utilizou-se soluções de dicromato de potássio 250 mg/L em agitação com o carvão e a partir da curva de calibração, estipulou-se as concentrações de ânions cromato removidas. Foi constatado que o carvão apresentou baixa adsorção, mas foi possível reduzir as concentrações de cromato, contudo apresenta inviabilidade econômica para as indústrias.

Palavras-chave: Cromo hexavalente, carvão ativado, curtumes, adsorção, bioacumulação, bagaço, melaço de cana de açúcar e ânions cromato.

ABSTRACT: Along with the tanning processes to treat leather from trivalent chromium compounds, the disposal of industrial waste has been detrimental to the proper functioning of the environment due to the bioaccumulation phenomenon of heavy metals, especially hexavalent chromium resulting from the oxidation of Cr^{+3} . Bearing in mind the harm caused by the presence of hexavalent chromium in tannery wastewater, this research aims to reduce the concentrations of chromium contained in effluents in order to minimize the accumulation of metals in trophic levels and the risk of occasional diseases by chrome. For this purpose, the activated carbon removal method was approached, due to its adsorption capacity due to its porosity using as economical viable raw material, sugarcane bagasse and molasses for the

northwest region due to the high availability. of sugar and alcohol plants. For charcoal production, 50 grams of bagasse and molasses were burned in a 1: 0.5 ratio, washed with distilled water to remove dirt and subsequently stirred with phosphoric acid 12 g/L for activation in order to verify the adsorption, tests were performed with methylene blue. In the tests, potassium dichromate solutions 250 mg/L were used in stirring with charcoal and from the calibration curve the concentrations of removed chromate anions were stipulated. It was found that the coal presented low adsorption, but it was possible to reduce the chromate concentrations, however it presents economic unfeasibility for the industries.

Keywords: Hexavalent chromium, activated carbon, tannery, adsorption, bioaccumulation, sugarcane bagasse and molasses, chromate anions.

RESUMEN: Con los procesos de curtido para tratar el cuero de compuestos de cromo trivalentes, la eliminación de desechos industriales ha sido perjudicial para el bienestar funcional del medio ambiente debido al fenómeno de bioacumulación de metales pesados, especialmente el cromo hexavalente resultante de la oxidación de Cr^{+3} . En vista del daño causado por la presencia de cromo hexavalente en las aguas residuales de la curtiduría, esta investigación tiene como objetivo reducir las concentraciones de cromo contenidas en los efluentes, a fin de minimizar la acumulación de metales en los niveles tróficos y los riesgos de enfermedades causadas por cromo. Para este propósito, se abordó el método de eliminación de carbón activado, debido a su capacidad de adsorción por motivo de su porosidad utilizando como materia prima viable económica, bagazo de caña de azúcar y melaza para la región noroeste a causa de la alta disponibilidad de plantas de azúcar y alcohol. Para la producción de carbón, se quemaron 50 gramos de bagazo y melaza en una proporción de 1: 0,5, se lavaron con agua destilada para eliminar la suciedad y posteriormente se agitaron con ácido fosfórico 12 g/L para la activación y similares. Para verificar la adsorción, se realizaron pruebas con azul de metileno. En las pruebas se usaron soluciones de dicromato de potasio de 250 mg/L en agitación con carbón y, a partir de la curva de calibración, se estipularon las concentraciones de aniones de cromato eliminados. Se descubrió que el carbón presentaba una baja adsorción, pero era posible reducir las concentraciones de cromato, sin embargo, presenta inviabilidad económica para las industrias.

Contraseñas: Cromo hexavalente, carbón activado, curtiembres, adsorción, bioacumulación, bagazo, melaza de caña de azúcar y aniones de cromato.

1. INTRODUÇÃO

A evolução das tecnologias industriais ampliou a utilização de metais pesados nos processos produtivos, que tem originado graves problemas ambientais devido ao seu descarte inadequado em efluentes. A crescente preocupação com o meio ambiente faz necessário o estudo de novas técnicas para o tratamento de resíduos, apresentando viabilidade econômica e social aliados ao desenvolvimento sustentável.

Apesar de apresentarem benefícios à saúde humana por constituírem parte essencial no metabolismo de substâncias, os metais pesados são altamente tóxicos quando em níveis excessivos. Entre seus efeitos, podem ocasionar mutações genéticas, formação de complexos com enzimas que alteram o transporte de íons essenciais e o mau funcionamento do organismo (SCHLLEMER, 2011).

Devido ao efeito acumulativo que corresponde a capacidade de aglomeração em organismos, os metais pesados tem sido uma das principais questões acerca do agravamento da condição ambiental. De acordo com o Ministério da Saúde, ainda que apresentem benefícios, são responsáveis pela contaminação de lençóis freáticos, reservatórios, rios e nascentes, além de serem ingeridos por seres aquáticos e absorvidos por plantas, que constituem a base da cadeia alimentar animal.

O cromo, que integra o grupo dos metais pesados, é amplamente utilizado em indústrias, principalmente no tratamento de couro, sendo aplicado no processo de curtimento. Nesse método, é empregado o cromo na forma de oxidação +3, que não é um composto prejudicial, porém, na presença de sais de manganês é oxidado para a forma +6, composto altamente tóxico e carcinogênico. Dessa forma, o descarte de resíduos de curtumes é realizado por meio de processos físico-químicos e biológicos, principalmente a precipitação que tem grande viabilidade econômica, mas gera lodo, substância rica em matéria orgânica e cromo, o que torna a implementação de uma nova técnica para tratamento residual acessível (ALANIS, 1999).

Pressupõe-se, todavia, que a necessidade de uma nova tecnologia para remoção de metais pesados paralelo às condições naturais da região, faz necessário o uso e desenvolvimento das reservas ambientais existentes. Partindo

desses princípios, surge a construção de um material feito com o bagaço e melaço provenientes da cana de açúcar, a fim de reter esses metais.

A indústria de cana-de-açúcar no Brasil tem como objetivo a produção de açúcar e de álcool combustível para a demanda nacional e internacional. Contudo, durante os processos para a obtenção desses produtos ocasiona a produção de resíduos, como o bagaço e o melaço. O Brasil é o maior produtor mundial da cana-de-açúcar, sendo São Paulo o mais expressivo em área colhida na safra e com a maior produtividade nacional (AGRIANUAL, 2009). Nesse contexto, observa-se a existência de grandes áreas com plantações de cana na região noroeste paulista, intensificando a utilização desses subprodutos em abundância, o que justifica a viabilidade da utilização da cana no desenvolvimento de um novo método para remoção de cromo.

Apesar desses produtos já serem utilizados, principalmente o bagaço nas usinas como geração de energia pela queima, ainda abrangem diversos aspectos econômicos e ambientais. Assim, devido à composição química da casca da cana conter quantidades significativas de silício, nota-se a capacidade de utilizá-lo como adsorvente, na produção de carvão ativado, uma vez que, possui características de formar arranjos capazes de capturar o cromo (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2006).

Ademais, um dos métodos utilizados para retenção de cromo é a adsorção química, em que é aplicado o carvão ativado como adsorvente de metais pesados, principalmente o cromo quando combinado ao silício presente na cana de açúcar. O carvão ativado (CA) é um sólido amorfo, na forma de pó ou granulado, de alto poder de adsorção, que pode ser obtido a partir de materiais como o bagaço da cana de açúcar. Portanto, esta última matéria-prima tem despertado grande interesse por ser economicamente atrativa e ser encontrada em abundância (GONÇALVES, et al, 2006).

Em suma, a partir da grande disponibilidade de plantações de cana de açúcar na região noroeste do estado de São Paulo devido às atividades econômicas relacionadas às usinas sucroalcooleiras, faz-se possível e viável a produção de carvão ativado utilizando como matéria-prima os subprodutos da cana, com objetivo de maior retenção do cromo hexavalente gerado nas indústrias de couro.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. METAIS PESADOS

Os metais pesados possuem como características: maleabilidade, ductibilidade, dureza, condutividade elétrica, brilho e elevados pontos de fusão e ebulição. São elementos químicos que possuem peso específico maior que 5g/cm^3 ou número atômico maior que 20 (CARDOSO, 2007).

Esse tipo de metal pode contaminar tanto o ser humano, quanto o meio ambiente. Devido ao fato dos seres vivos realizarem atividades metabólicas, estes precisam de pequenas quantidades de metais pesados em seu organismo, como por exemplo, o cobre, essencial para síntese de hemoglobina, o cobalto e o vanádio. Portanto, se o teor desses elementos for alto no corpo podem causar risco à saúde, pois passam a ser tóxicos (SCHLLEMER, 2011).

Uma das principais propriedades dos metais pesados são os elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Ademais, podem gerar reações químicas não metabolizáveis, gerando um poder cumulativo ao longo da cadeia alimentar ou, diretamente por meio do meio ambiente. Um dos mais afetados são os animais aquáticos, que quando em exposição a uma água contaminada por metais pesados, indiretamente, por meio da alimentação são contaminados, prejudicando, assim a cadeia alimentar (SCHLLEMER, 2011).

2.1.1. Remoção de metais pesados

A criação de métodos para a remoção de metais pesados é importante, porque esses quando descartados em ambientes aquáticos podem acarretar em problemas para a fauna e a flora. A precipitação química, a troca iônica, a osmose reversa e a eletrodialise são meios de tratamento aplicados à remoção de íons de metais pesados em líquidos (FRANCISHETTI, 2004).

2.2. CROMO

2.2.1. História e características físico-químicas

Johann Gottlob Lehmann, um famoso mineralogista e geólogo alemão, encontrou em 1796 na Rússia, o que denominou de “chumbo vermelho da Sibéria”, que após realização de pesquisas pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin foi descoberto como crocoíta, de forma molecular $PbCrO_4$, responsável pela produção de óxido de cromo (CrO_3), já em 1798 descobriu-se que a partir do aquecimento em forno de carvão do óxido, é possível isolar o cromo (SILVA; PEDROSO, 2001).

O nome, derivado do grego “chroma”, que significa cor, em consequência das diversas colorações apresentadas pelos compostos que contém cromo em sua composição, o que dá origem a cor de metais preciosos, por exemplo o verde da esmeralda. Em pesquisas do químico Tassaert, foi descoberto a presença de cromo no minério denominado cromita, de fórmula molecular $[Fe(CrO_2)_2]$, sendo uma fonte essencial de cromo na indústria (WEBELEMENTS, 2010).

Segundo Lee (1999), o cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante da crosta terrestre, próximo à abundância do cloro. O metal cromo, apresenta-se como um sólido duro, branco e brilhante, sendo um metal de ótima solubilidade em bases e ácidos fortes, além de pertencer ao grupo 6 da tabela periódica (SCHLLEMER, 2011).

Tabela 1 – Principais características físico químicas do cromo metálico

| Grandeza | Valor | Unidade |
|----------------------------------|------------|---------------------|
| Massa específica do sólido | 7140 | Kg/m ³ |
| Ponto de fusão | 1907 | °C |
| Calor de fusão | 20,5 | kJ/mol |
| Ponto de ebulição | 2671 | °C |
| Calor de vaporização | 350 | kJ/mol |
| Eletronegatividade | 1,66 | Pauling |
| Estados de oxidação | +6 +3 +2 0 | - |
| Resistividade elétrica | 12,7 | 10 ⁻⁸ Ωm |
| Condutividade térmica | 94 | W/(m°C) |
| Calor específico | 448 | J/(kg°C) |
| Coefficiente de expansão térmica | 0,49 | |

| | | |
|-------------------------|--------------------------|------------------|
| Coefficiente de Poisson | 0,21 | 10^{-5} (1/°C) |
| Módulo de elasticidade | 279 | - |
| Velocidade do som | 5940 | GPa |
| Estrutura cristalina | cúbica de corpo centrado | m/s |

Fonte: (Schllemer, 2011)

Na tabela 1 estão contidas as principais propriedades físico-químicas do cromo na forma metálica, incluindo o ponto de fusão, ebulição, entre outras informações essenciais para a identificação do composto.

2. 2. 2. Ocorrências e aplicações

O cromo não é encontrado na natureza na forma elementar, apenas combinada, e naturalmente em diversos ambientes, estando presente em névoas vulcânicas, poeira, solo, animais, plantas e rochas. O principal minério de cromo e mais abundante é a cromita, extraída principalmente na África do Sul (BRANDÃO, 2013).

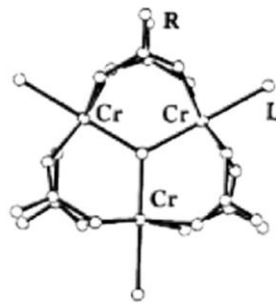
O cromo pode ser dividido em duas formas de obtenção segundo Navarrete (1985): naturais e antropogênicas. Nas formas antropogênicas, o metal é obtido a partir de extrações feitas do minério cromita, em indústrias químicas, indústrias de curtimento de couro e outros usos menos habituais. As formas naturais concentram-se na sua presença no solo, que permitem a existência do metal em alimentos e em seres vivos (BRANDÃO, 2013).

Sua aplicação está amplamente vinculada à metais de eletrodeposição como revestimentos sobre peças metálicas, além da utilização agregada a ligas de ferro e metais não-ferrosos, com extensas aplicações na indústria. Em suma, sua utilização também é vinculada à fabricação de aços especiais e na indústria de couro no processo de curtimento (LEE, 1999).

O cromo teve extensas aplicações como corantes em pinturas e no século XIX, foi empregado como aditivos em aço, visando maior resistência à corrosão e em processos de cromagem. Atualmente, a maior parte de processos vinculados ao consumo de cromo concentra-se nas indústrias químicas e materiais

refratários (RODRIGUES, 2007). Os estados de oxidação do cromo são diversos, variando de (+1 a +6), sendo os mais comumente encontrados os estados +3 e +6 (figura 1), por sua importância no metabolismo e formação de complexos (LEE, 1999).

Figura 1: Estrutura do cromo hexavalente



Fonte: (FERREIRA, 2000).

De acordo com pesquisas realizadas pela National Academy of Science, os íons Cr^{+3} e Cr^{+6} formam ciclos complexos de oxidação e redução no ambiente, sendo a forma tetravalente oxidada para +6 na presença de óxidos de manganês. A forma hexavalente é reduzida na presença de compostos orgânicos e carbônicos do solo, como por exemplo, o ferro II (Fe^{+2}) e estanho (Sn^{+2}) (SCHLLEMER, 2011).

As reações das espécies de Cr^{+3} aumentam quando os minerais cristalinos sem interação e de forma estrutural irregular são convertidos para formas orgânicas poliméricas, ou seja, formadas por diversas ligações entre monômeros e precipitadas por hidróxidos. A redução e oxidação do cromo +3 no meio ambiente ocorrem espontaneamente devido as propriedades físico-químicas dos compostos. O cromo +3 pode ser alterado quando o pH do solo se encontra abaixo de 5, possibilitando a formação de uma multiplicidade de compostos (ALANIS, 1999).

2.2.3. Toxicidade

Segundo Gomes (2005), o cromo no estado de oxidação +3 é um composto essencial no metabolismo de seres vivos, constituindo o centro de

biomoléculas que se encontram em quantidades inferiores no organismo. Portanto, são considerados menos tóxicos, irritantes e corrosivos do que a forma hexavalente.

A função do íon Cr^{+3} no nosso organismo relaciona-se ao metabolismo de substâncias essenciais para o bom funcionamento do corpo, os ácidos graxos, colesterol e glicose. Desta forma, constituem parte primordial para o funcionamento do corpo, uma vez que o fígado necessita de glicose para produzir energia para os músculos e para síntese de insulina. Além disso, o cérebro se nutre de glicose e sua ausência pode causar graves distúrbios mentais (GOMES, 2005).

Os alimentos constituem uma fonte de cromo em doses necessárias para o metabolismo de substâncias no nosso organismo, porém, em quantidades excessivas constituem riscos toxicológicos, uma vez que o corpo absorve apenas o essencial (GIANNETTI et al, 2011). Alimentos integrais são uma ótima forma de ingerir cromo, como por exemplo, arroz e farinha integral, além disso ostras, queijos, nozes, leveduras de cerveja, entre outros constituem fonte do composto (ALVES, 2006). De acordo com Casarett (1986), a exposição à compostos de cromo hexavalente solúveis constituem maior risco à saúde, uma vez que podem causar câncer, portanto são mais perigosos do que a forma trivalente.

Portanto, a toxicidade do cromo está relacionada ao estado de oxidação do composto, sendo os estados Cr^{+3} e Cr^0 não carcinogênicos, mas na forma hexavalente o cromo é um elemento tóxico e apresentam carcinogenicidade para os humanos. Entre as várias formas de absorção do cromo, a principal ocorre por via respiratória (CHEIS, 2013). Em elevadas concentrações o cromo hexavalente, devido a sua absorção por via respiratória podem ocasionar perfurações no septo nasal, irritação do trato respiratório, além de problemas em outras regiões do corpo, como ulcerações, efeitos renais, hepáticos, hematológicos, gastrintestinais, riscos de câncer e outros (SILVA; PEDROZO, 2001).

Funcionários de indústrias que tem entre seus componentes do processo o cromo estão expostos aos dois estados de oxidação, trivalente e hexavalente, por isso já foram registrados muitos casos de trabalhadores de curtumes acometidos por câncer na bexiga e em casos mais sérios, o aumento da mortalidade por câncer de pulmão, pâncreas e estômago. Além disso, a inalação prolongada de cromatos em pó pode ocasionar irritações como congestão na laringe, enfisema, faringites, entre outros (GOMES, 2005). Atualmente, a grande maioria dos casos de intoxicações pelo contato com o cromo se deve pela absorção

acidental devido ao tempo de exposição, do que pela ingestão do metal pelos alimentos ou como eventual contaminante (ALANIS, 1999).

Além de problemas causados pelo contato com o cromo hexavalente, por ser um metal pesado que tem entre seus efeitos o potencial de acumular-se no organismo, ocasiona danos genéticos. De acordo com estudos realizados pela OMS – Organização Mundial da Saúde - sobre a mutagenicidade do cromo a curto prazo, constatou-se danos no DNA (SCHLLEMER, 2011).

O cromo entra nas células devido a presença de um sistema específico denominado transporte de ânions, em que íons negativamente carregados, como por exemplo, o sulfato (SO_4^{2-}), são celularmente internalizados e posteriormente reduzidos para se ligarem a um componente celular para sua disseminação no meio. O cromo se liga ao DNA dentro do plasma e é reduzido para Cr^{+3} , essa transferência de elétrons reduz significativamente a sua toxicidade, em decorrência da modificação da geometria do composto. O cromato apresenta forma tetraédrica como a do íon sulfato, o que possibilita a passagem livre pela célula sem ocasionar danos; já os cromatos podem proporcionar danos ao DNA e doenças. Quando o cromo hexavalente é reduzido ao íon Cr^{+3} , na qual a estrutura é octaédrica, as interações são completamente modificadas, o que torna o composto menos tóxico (HECKMANN, 2010).

A toxicidade de um composto não depende exclusivamente da dose em que se concentra no organismo, além disso, são consideradas as formas de exposição, como por exemplo, via respiratória, cutânea, entre outros, as propriedades físico-químicas do composto e a fragilidade individual (NATIONAL RESEARCH COUNCIL / CANADÁ, 1974).

2.2.4. Legislação

Visando o bem-estar funcional do meio ambiente, surgiram as legislações ambientais que tem como objetivo a preservação do meio e o estabelecimento de parâmetros para regulamentação do lançamento de metais pesados aos efluentes. A CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente –

estabeleceu a Resolução nº 357, de 3 de abril 2008, sobre as condições acerca do lançamento de resíduos e a classificação dos corpos de água (BRASIL, 2006).

Segundo parâmetros estabelecidos pela Resolução 357/05 o valor máximo em mg/L^{-1} de cromo lançado em efluentes é de 0,1 mg/L para o composto na forma de oxidação +6 e 1 mg/L para o cromo trivalente, ou seja, nessas quantidades não apresentam riscos para a saúde humana e para o meio ambiente (SCHLLEMER, 2011).

2.2.5. Cromo na indústria de couro

O cromo é utilizado para produção de couros leves desde o começo do século, como por exemplo, vaqueta, napas e outros (CLAAS & MAIA, 1994). O cromo é utilizado na indústria de couro no processo de curtimento, no qual as fibras da pele tornam-se totalmente imputrescíveis, ou seja, não apodrecem. Entre os reagentes utilizados com maior frequência estão: tanino vegetal, taninos sintéticos, sais de alumínio, zircônio e cromo (ALANIS, 1999).

No curtimento ao cromo, os couros são produzidos em um único banho de sulfato básico de cromo, absorvendo sais de cromo na proporção de 3 a 7% do seu peso. Os sais de cromo nesse processo contêm de 1,5 a 5% de Cr_2O_3 (óxido de cromo III) (BRAILE & CAVALCANTI, 1979). A vantagem desse processo consiste no fato da redução do tempo de curtimento a menos um dia, além de conferir maior resistência do couro ao calor e ao desgaste, o que contribui para sua viabilização. Para o maior reaproveitamento do cromo na indústria é utilizado o processo de alto esgotamento do cromo, pela adição de compostos complexantes, como o formiato de sódio (CLAAS & MAIA, 1994).

2.2.6. Remoção de cromo

O cromo pode ser removido por diversos processos químicos e físicos, entre eles estão: troca iônica, precipitação, ultra filtração, osmose reversa,

eletrodialise e adsorção em carvão (ALANIS, 1999). Alguns métodos de tratamento para a remoção de cromo hexavalente são mais caros, pois demandam grande quantidade de energia e reagentes químicos, tornando-se, assim, métodos alternativos (DALCIN, 2009).

Dentre estes processos, o mais utilizado é por precipitação química, ou seja, ocorre a formação de um precipitado químico que pode ser removido posteriormente por filtração ou centrifugação. O método consiste basicamente em duas fases, sendo a primeira constituída da redução do íon hexavalente na forma Cr^{+3} , em pH baixo, seguida da precipitação em base. Esse processo é amplamente empregado em indústrias devido a sua facilidade operacional, apesar de conter valores limitados para remoção de cromo e ter como subproduto a formação de lodo, o que eleva a sua periculosidade, pelas concentrações de cromo (ALANIS, 1999).

2.2.7. Ação do cromo na água

O cromo em águas subterrâneas quanto à concentração e a mobilidade são representadas a partir da valência dominante, ou seja, aquelas mais estáveis, determinadas pelas propriedades físicas e químicas da água, principalmente pelas condições de pH e Eh (potencial de oxidação-redução). Os íons Cr^{+3} predominam em condições de pH ácido e Eh baixo, estando presente no ambiente em cátions, como Cr^{3+} e ânions $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$. Em ambientes de pH básico e potencial de oxidação-redução elevados, o composto predominante é a forma hexavalente, em ânions nas formas de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . O cromo na forma trivalente é encontrado em pequenas quantidades em análises de águas subterrâneas, uma vez que forma óxidos e hidróxidos insolúveis. Quando o íon trivalente é oxidado para a forma Cr^{+6} a solubilidade do composto se eleva, sendo encontrado com maior facilidade (BERTOLO, OSHIMA, BOUROTTE, 2009).

As atividades ligadas à indústria de curtumes, mineração, metal e tratamento de madeira, de manufaturas de pigmento, entre outras, são as maiores responsáveis pela contaminação por cromo em águas subterrâneas, além das provenientes de rochas (BERTOLO, OSHIMA, BOUROTTE, 2009).

2.3. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado possui como características físico-químicas: se apresenta na forma de pó ou granulado, não possui estrutura atômica definida, é composto de micro cristais e não grafítico de carbono, produzido para desenvolver porosidade interna, com maior área superficial e volume de poros. O CA é conhecido devido ao seu alto poder de adsorção em aplicações tanto em fase líquida quanto gasosa, por causa dessa propriedade é possível utiliza-lo para purificação, descoloração, declorificação e desintoxicação (GONÇALVES, et al, 2006).

Devido a sua capacidade de coletar gases, líquidos e impurezas selecionadas no interior de seus poros, esse material é amplamente utilizado na remoção de compostos orgânicos e sintéticos presentes em efluentes, por sistemas de filtração. Além disso, o carvão ativado é 100 vezes mais poroso do que o carvão comum (figura 2), o que explica o fato de ser utilizado em processos de purificação, fator que depende da área superficial do material (ALVES, 2006).

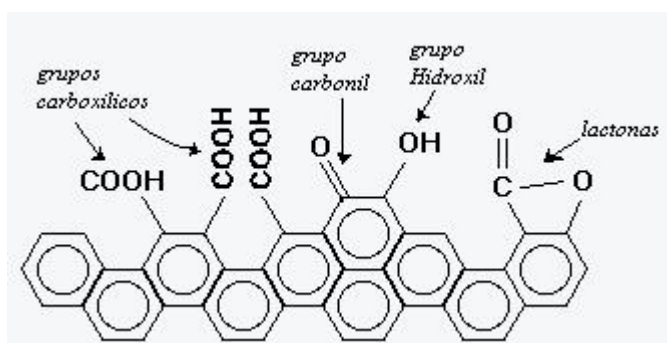
Figura 2: Diferença entre carvão comum e carvão ativado



Fonte: (MUCCIACITO, 2009).

A estrutura do carvão ativada (figura 3) é composta por cadeias aromáticas condensadas, além de outros compostos como o oxigênio, nitrogênio, grupos funcionais como o ácido carboxílico e outros que dependem do ativante utilizado (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI).

Figura 3: Estrutura do carvão ativado



Fonte: (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI).

2.3.1. Matéria-prima

Para a produção do carvão ativado são necessários compostos com alto teor de carbono. As matérias-primas que podem ser utilizadas são: carvão mineral (antracito, betuminoso e bignito), bagaço da cana-de-açúcar, casca de coco, madeiras (de alta e baixa densidade), resíduos de petróleo, turfa, ossos de animais e resíduos agroindustriais. No entanto, o bagaço da cana-de-açúcar, um subproduto das indústrias sucroalcooleiras é o que gera mais interesse para a produção do CA, pois é um insumo encontrado em abundância e economicamente atrativo (GONÇALVES, et al, 2006).

2.3.2. Adsorção

Fenômeno em que átomos, moléculas ou íons (adsorvido) ficam aderidos na superfície de um sólido (adsorvente) devido a forças atrativas, diferentemente da absorção, que se define como a propriedade de assimilar algo (figura 4). A fisissorção, ou adsorção física é quando as forças de van der Waals são aquelas atuantes na adsorção, não há ligação química unindo o adsorvido e o adsorvente, não ocorrendo alterações na natureza das espécies envolvidas. Já a quimissorção, ou adsorção química é quando as forças eletrostáticas são aquelas que atuam na adsorção, ligações químicas unem o adsorvido e o adsorvente (UPA,

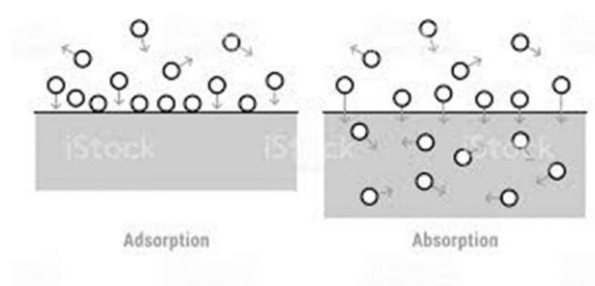
2019). Além disso, nesse processo o adsorbato sofre alterações químicas e dissocia-se em partes independentes, o que torna possível a união ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997; FURLAN, 2008).

O carvão ativado é amplamente aplicado na área do Controle de poluição e na Purificação de Produtos naturais e sintéticos. No entanto, ele deve estar na forma granular, de pó ou extrudados como peletas nas mais diversas granulometrias (SOARES, 2001).

O CA é utilizado na remoção de compostos inorgânicos em áreas como da indústria metalúrgica, na química analítica e no tratamento de água e efluentes, no chamado de terceiro estágio (BUENO, CARVALHO, 2006). Seu alto poder de adsorção promove a remoção de compostos sintéticos e naturais, como: herbicidas, pesticidas, agentes responsáveis por odor e sabor, corantes, solventes, metais, gases dissolvidos e desinfetantes, etc. Além da característica de adsorvente de substâncias inorgânicas, no tratamento da água potável, ele tem a função de substrato para fixação de microrganismos que consomem compostos biodegradáveis (SOARES, 2001).

Quando o carvão ativado é aplicado no tratamento de água na forma de pó, ele é adicionado na água a ser tratada. Posteriormente, é retirado da água, com outros sólidos em suspensão com o auxílio de floculantes, por meio da filtração. Já quando usado na forma granular ou paletizada, a água a ser tratada é passada por um leito de carvão, em muitos casos, a vantagem é que o CA saturado pode ser termicamente reativo para reuso (SOARES, 2001).

Figura 4: Diferença entre absorção e adsorção



Fonte: (BARBULAT, 2018).

2.3.3. Ativantes

Ativantes são definidos como compostos capazes de aumentar a área superficial do carvão a partir de reações em torno do material, responsáveis pelo processo de ativação do carvão (MORAIS, 2014). Além disso, a eficiência da adsorção, processo realizado pelo carvão ativado, depende da área superficial do adsorvente, estipulada a partir de ativantes, uma vez que, o adsorbato fica retido na superfície do adsorvente (BORBA, 2006).

Segundo Macedo (2005), muitas substâncias são utilizadas como ativantes na produção de carvão ativado, entre hidróxidos, como exemplo o hidróxido de potássio (KOH), cloretos, como o cloreto de alumínio ($AlCl_3$) e carbonatos, por exemplo o carbonato de potássio (K_2CO_3) e ácidos, em especial o ácido fosfórico (H_3PO_4). Esse composto aumenta consideravelmente a área superficial do carvão, o que justifica a sua aplicação na indústria química para esta finalidade (MOPOUNG, 2008).

2.4. BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

A cana-de-açúcar é mundialmente conhecida por suas características peculiares e funções. Averigua-se, todavia, que com ela se faz dois produtos fundamentais para a economia mundial: o açúcar, indispensável para alimentação humana, e o álcool, utilizado tanto em bebidas alcoólicas, quanto como combustível para abastecer os carros, denominado etanol.

O principal objetivo, na indústria de cana-de-açúcar no Brasil, é a demanda nacional e internacional da produção de açúcar e de álcool combustível. Contudo, a obtenção desses produtos proporcionou durante a produção a geração de resíduos, chamados de subprodutos, tais como o bagaço da cana. O bagaço de cana-de-açúcar (figura 5) é um subproduto lignocelulósico, obtido pelo processo de moagem da cana. Infere-se, nesse contexto, que de acordo com os dados do IEA (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2006) a produção e plantio tiveram um

aumento de 450 milhões de toneladas entre o período de 2006 a 2016, o que facilita o encontro e presença desse subproduto na região noroeste paulista.

Além disso, deve-se levar em consideração alguns fatores capaz de auxiliar ou impedir sua transformação em carvão ativado, tais como o teor de umidade, a densidade, a granulometria, a análise imediata, o teor de silício, o teor de extrativos e teor de lignina (BELINI, 2012).

Figura 5: Bagaço de cana de açúcar



Fonte: (ROSA, 2003).

2.5. MELAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

O melaço (figura 6) é um subproduto do processo de fabricação do açúcar e álcool nas indústrias de cana-de-açúcar. Nada mais é que o caldo de cana-de-açúcar concentrado pela evaporação da água (extração do açúcar) até que atinja um teor de sólidos (Brix) desejado. Infere-se, que nesse subproduto contém açúcares redutores e parte da sacarose não cristalizada, dando uma forma de emulsão (MELAÇO DE CANA, 2018).

Figura 6: Melaço de cana de açúcar



Fonte: (BELEZA E SAÚDE)

2.6. SILÍCIO

Depois do oxigênio (O₂), o silício é o segundo composto mais abundante na terra, estando presente em 28% do planeta, sendo encontrado na composição dos solos, tais como quartzo, tridimite e cristobalite, além disso é um elemento químico da família 4A inerte. É sólido quebradiço e pardo na forma amorfa e cinza-escuro com brilho metálico na forma cristalina. É resistente a maioria dos ácidos, logo não reage durante o processo de ativação do carvão. Além disso, as plantas absorvem o Si da solução do solo na forma de ácido monossilícico Si(OH)₄ (TISDALE, 1993).

Quanto a esse fator, é válido ressaltar que de acordo com Rajj & Camargo (1973) as gramíneas são as plantas que mais acumulam silício da terra. Isso é intensificado visto que o silício em sua forma de silicato compõe um índice alto de porcentagem da argila, composto presente principalmente em latossolo vermelho. Infere-se nesse contexto que a estrutura física da cana salienta a absorção de silício em suas folhas e conseqüentemente sua maior porcentagem presente no bagaço.

A cana é uma planta acumuladora de silício, o que confere diversos benefícios a essa espécie, como por exemplo, o aumento da eficiência da fotossíntese e maior resistência ao ataque de pragas, entre outros que garantem a maior produtividade da cana (SOUSA, KORNDÖRFER, BATISTA, 2010). A quantidade de silício existente e presente na matéria da cana possui grande interferência na adsorção do cromo, sendo que o silício em suas moléculas forma um arranjo molecular capaz de reter o cromo. Não obstante, o processo conhecido como silicotermia é capaz de reduzir metais dos óxidos-metálicos, ou seja, o silício passa a ser um agente redutor ao ser exposto a altas temperaturas (ROSENQVIST, 1974).

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido inicialmente a partir de pesquisas bibliográficas para produção de carvão ativado utilizando como matéria-prima o bagaço e melaço de cana-de-açúcar para verificação da sua atividade na redução das concentrações de cromo hexavalente fundamentadas em trabalhos acadêmicos, revistas *on-line*, livros e publicações em sites. Além disso, foi realizada a pesquisa e prática experimental para a produção do carvão com bagaço recolhido da indústria utilizando como ativante o ácido fosfórico (H_3PO_4), baseado em metodologias desenvolvidas em artigos acadêmicos sobre o carvão ativado. Para a coleta dos dados e eficiência dos resultados, foram utilizados métodos para determinação da adsorção do carvão a partir da retenção de azul de metileno e de dicromato de potássio, em concentrações equivalentes as utilizadas no processo de curtimento em indústrias coureiras. Por fim, foram realizadas análises da eficiência do carvão produzido com e sem a adição de melaço.

4. DESENVOLVIMENTO

Procedimentos para produção de carvão ativado utilizando como matéria prima o bagaço e melaço de cana-de-açúcar a partir do ácido fosfórico como ativante e teste de adsorção em solução de azul de metileno para verificação da eficiência do carvão e análise da redução de concentração em dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

4.1. MATERIAIS E REAGENTES:

Tabela 2 - Materiais e reagentes utilizados em todo o desenvolvimento da pesquisa

| MÉTODO | MATERIAIS | REAGENTES |
|--------|-----------|-----------|
|--------|-----------|-----------|

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| QUEIMA DE BAGAÇO E MELAÇO | Almofariz Balança semi-analítica Béquer Bico de Bunsen Bomba de vácuo Cadinho Colher Dessecador Espátula Estufa Filtro de papel Funil de Buchner Kitassato Pinça Pistilo Placa de Petri Rolha Tela de amianto Termômetro Tripé | Água destilada Bagaço Melaço |
| ATIVAZÃO | Agitador magnético Balança semi-analítica Balão volumétrico Bico de Bunsen Bomba de vácuo Dessecador Erlenmeyer Espátula Filtro de papel Funil de Buchner Kitassato Peixinho Pera Pipeta volumétrica 1 mL Rolha Tela de amianto Termômetro Tripé | Ácido fosfórico 85% Água destilada Carvão |
| TESTE DE ADSORÇÃO | Agitador magnético Balança semi-analítica Balão volumétrico Béquer Centrífuga de bancada Peixinho Proveta | Água destilada Azul de metileno 0,2% Carvão ativado |

**REMOÇÃO DE CROMO
HEXAVALENTE**

Agitador magnético
Balança semi-analítica
Balão volumétrico
Béquer
Bomba a vácuo
Centrífuga de bancada
Cubeta
Erlenmeyer
Espátula
Espectrofotômetro
Funil de Buchner
Kitassato
Papel de filtro
Peixinho
Pipeta de Pasteur
Rolha

Água destilada
Dicromato de potássio
Carvão ativado

Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

4.2. QUEIMA DE BAGAÇO E MELAÇO

Primeiramente, pesou-se 50 gramas de bagaço de cana de açúcar, transferiu-se para a cápsula de alumínio para queimar com o auxílio do Bico de Bunsen (figura 7) e macerou-se o carvão obtido. Depois, aqueceu-se 220 mL de água destilada para a lavagem do carvão feito com bagaço até alcançar a temperatura de 90°C, na proporção de 1 grama de carvão a cada 100 mL de água destilada para realizar a lavagem de forma a retirar as impurezas obtidas pela queima. Adicionou-se o carvão em um funil de Buchner contendo papel de filtro, transferiu-se a água aquecida e filtrou-se em sistema à vácuo (figura 8). Repetiu-se o mesmo processo utilizando 25 gramas de melaço misturado com 50 gramas de bagaço, em proporção de 1:0,5 para teste de maior eficiência de adsorção de partículas de cromo.

Figura 7: Bagaço calcinado



Fonte: (Dos próprios autores, 2019)

Figura 8: Carvão de melação em lavagem



Fonte: (Dos próprios autores, 2019)

4.2.1. RESULTADO

Figura 9: Carvão de bagaço de cana



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

Figura 10: Carvão de bagaço e melação



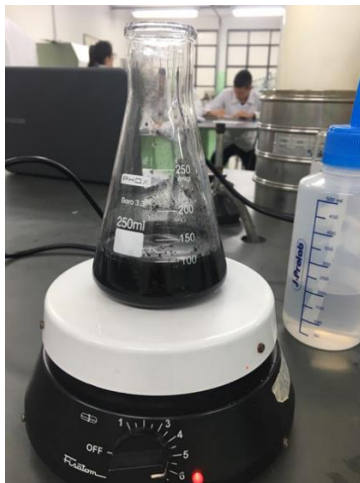
Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

4.3. ATIVAÇÃO

Preparou-se uma 250 mL de solução de H_3PO_4 (ácido fosfórico) 12g/L utilizando a substância em concentração de 85%, adicionou-se em um erlenmeyer

contendo o carvão e manteve-se em agitação por 30 minutos em um agitador magnético com rotação máxima (figura 11). Posteriormente, montou-se um sistema de filtração a vácuo para separação do carvão ativado da solução de H_3PO_4 e realizou-se novamente o processo de lavagem com água destilada aquecida à $90^\circ C$ para retirada de excesso de ativante na mesma proporção de 1 grama de carvão a cada 100 mL de água destilada. Repetiu-se o mesmo processo com o carvão feito com bagaço e melaço de cana de açúcar.

Figura 11: Carvão em agitação com ácido fosfórico



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

4.4. TESTE DE ADSORÇÃO EM AZUL DE METILENO:

Preparou-se uma solução de 250 mL de azul de metileno 50 mg/L (figura 12) e manteve-se em agitação por 24 horas 100 mL de solução e 1 grama de carvão. Posteriormente, deixou-se cinco dias a solução em descanso depois de 24 horas de agitação para a decantação e separação do líquido e do carvão. Para acelerar o processo de decantação, levou-se a solução para realizar a centrifugação na indústria de álcool Alcoeste, localizada no município de Fernandópolis-SP. Realizou-se a centrifugação por cinco minutos com rotação de 3600 rpm. Repetiu-se o mesmo processo com o carvão de bagaço e melaço.

Figura 12: Solução de azul de metileno 50 mg/L



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

4.4.1. RESULTADO

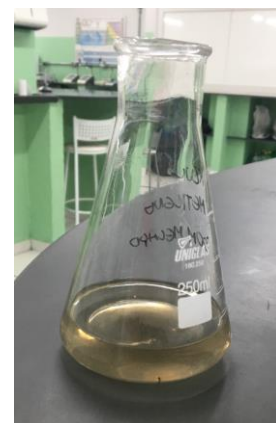
De acordo com os resultados apresentados na figura, percebe-se a retenção da coloração do azul de metileno em ambos os testes, e a partir de análises qualitativas pela observação da cor, nota-se a eficiência do carvão na remoção de azul de metileno pela descoloração total após agitação. Entretanto, vale ressaltar que no teste realizado com carvão feito de bagaço e melação de cana de açúcar apresentou-se coloração amarronzada, o que indica a interferência do melação e conseqüentemente, menor viabilidade nos resultados de verificação de cor, como mostra as figuras 13 e 14.

Figura 13: Azul de metileno e carvão de bagaço



Fonte: (Dos próprios autores, 2019)

Figura 14: Azul de metileno e carvão com bagaço e melação



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

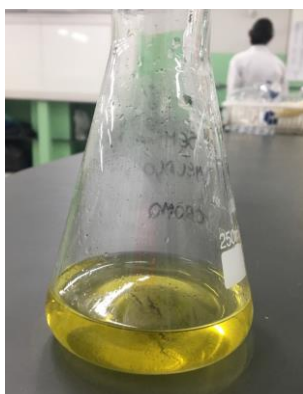
4.5. REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CROMO

Preparou-se uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) de concentração 1 g/L e realizou-se sucessivas diluições até obter concentrações de 0,8, 0,6, 0,4 e 0,2 g/L, posteriormente, colocou-se as soluções no espectrofotômetro e mediu-se a absorvância de cada uma para produzir a curva de calibração do dicromato. Depois, preparou-se uma solução de dicromato de potássio 250 mg/L em concentrações equivalentes a da indústria de couro segundo Hayrton (2019) e manteve-se em agitação por 24 horas com o carvão.

Após a agitação, realizou-se a centrifugação por cinco minutos a 3600 rpm na indústria Alcoeste para separação do soluto e solvente e filtrou-se em sistema de filtração a vácuo para remoção de pequenas partículas de carvão restantes na solução. Posteriormente, colocou-se a amostra centrifugada no espectrofotômetro e mediu-se a absorvância em comprimento de onda de 425 nm segundo Oliveira (2013). Repetiu-se o mesmo processo com o carvão preparado com bagaço e melão.

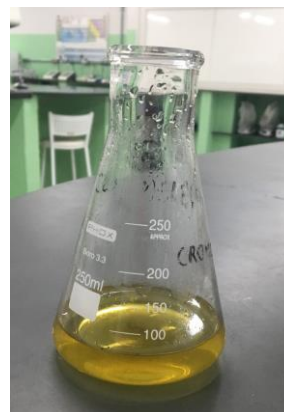
4.5.1. RESULTADO

Figura 15: Dicromato de potássio e carvão sem melão após agitação e centrifugação



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

Figura 16: Dicromato de potássio e carvão com melão após agitação



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

Tabela 3 - Valores de concentração e absorvância das soluções de dicromato de potássio

| CONCENTRAÇÃO g/L | ABSORVÂNCIA |
|------------------|-------------|
| 0,2 g/L | 0,315 |
| 0,4 g/L | 0,548 |
| 0,6 g/L | 0,938 |
| 0,8 g/L | 1,256 |
| 1 g/L | 1,596 |

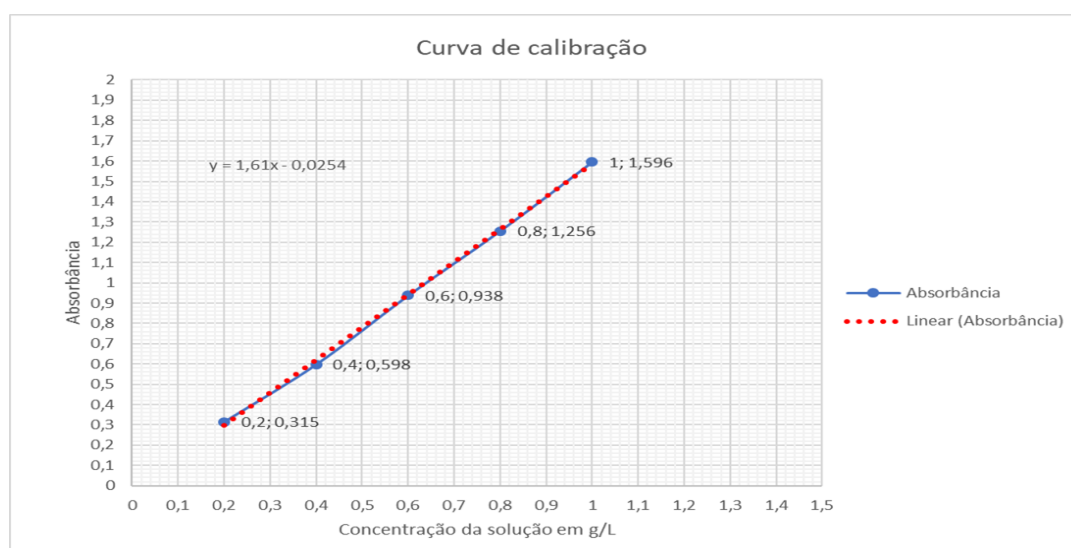
Fonte: (Dos próprios autores, 2019)

Tabela 4 – Absorvância da soluções preparadas em laboratório para teste com o carvão ativado

| Soluções | Absorvância |
|---|-------------|
| Solução primária | 0,465 |
| Solução após tratamento com carvão de bagaço | 0,410 |
| Solução após tratamento com carvão de melação | 0,479 |

Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

Gráfico 1 - Curva de calibração do dicromato de potássio



Fonte: (Dos próprios autores, 2019).

Fórmula:

$$y = 1,61x - 0,0254 \text{ (equação da reta)}$$

Solução Primária:

$$0,465 = 1,61 \cdot x - 0,0254$$

$$x = \mathbf{0,30459627 \text{ g/l}}$$

Solução de dicromato após tratamento com carvão de bagaço:

$$0,410 = 1,61 \cdot x - 0,0254$$

$$x = \mathbf{0,27043478 \text{ g/l}}$$

Solução de dicromato após tratamento com carvão de bagaço e melaço:

$$0,479 = 1,61 \cdot x - 0,0254$$

$$x = \mathbf{0,4947764 \text{ g/l}}$$

Cálculo de eficiência do carvão de bagaço:

$$0,30459627 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,27043478 \text{ ----- } x$$

$$x = \mathbf{88,78\%}$$

Ânion cromato adsorvido: **11,22%**

Cálculo de eficiência do carvão de melaço:

$$0,30459627 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,4947764 \text{ ----- } x$$

$$x = \mathbf{162,43\%}$$

A partir dos resultados apresentados na tabela e no gráfico, além dos cálculos nota-se a diminuição, mesmo que pouco significativa, da concentração da solução de dicromato de potássio mantida em agitação com o carvão ativado em comparação com a solução preparada inicialmente e sem tratamento com carvão, de concentração 0,25 g/L. Vale salientar ainda, que o melaço presente no carvão, aumentou a absorbância da solução e conseqüentemente a concentração, uma vez que são grandezas diretamente proporcionais.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente pesquisa apresentou resultado satisfatório, uma vez que, foi possível reduzir as concentrações de ânions cromato de 0,30459627 g/L para 0,27043478 g/L a partir da produção de carvão de bagaço utilizando como ativante o ácido fosfórico em concentração de 12 g/L, apesar da baixa adsorção alcançada com rendimento de apenas 11,22%, sendo desta forma, economicamente inviável para a indústria, já que não foi possível reduzir as concentrações de cromo a 0,1 mg/L, valor máximo permitido em efluentes como estipulado pela Resolução 357/05.

Vale salientar que, o carvão produzido com bagaço e melaço de cana de açúcar apresentou absorvância maior do que a solução de 250 mg/L preparada segundo parâmetros de concentração dos curtumes para tratamento do couro, o que indica que o resultado dos testes com carvão produzido a partir do bagaço e melaço foram insatisfatórios, uma vez que, a concentração e absorvância são grandezas diretamente proporcionais, ou seja, pode-se concluir que o melaço escureceu a solução, o que alterou a absorção de luz e, conseqüentemente, a concentração da solução.

Destarte, propõe-se continuações para o presente trabalho, em vista da sua importância social, econômica e principalmente ambiental, a partir da realização de novos testes em diversas concentrações de dicromato de potássio para verificar a eficiência do carvão de bagaço e com sulfato de cromo III, substância utilizada para o tratamento do couro, além da pesquisa de novos ativantes para o carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALANIS, J. C. **Estudo do reaproveitamento de Cromo (III) em indústrias de curtimento de couro**. 1999. 91 p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia dos Alimentos) – Faculdade de Engenharia dos Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H.; GIANNETTI, B.F.; VENDRAMETO, O.
Apostila do Laboratório de Físico-Química Teórica e Aplicada Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista. Disponível em:
<<http://www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>> Acesso em: abr. 2019.

ALVES, C.R. R. **Obtenção de uma liga de ferro-cromo de alto teor de carbono a partir das cinzas da incineração das aparas de couro.** 2007. 103 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia mineral/ Metalurgia extrativa) – Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ALVES, D. **Capacidade Adsorptiva de Carvão Ativado.** Disponível em:
<docsity.com/pt/carvão-ativado>. Acesso em: nov. 2019.

ALVES, L. **Carvão ativado.** Disponível em:
<<https://brasilescola.uol.com.br/quimica/carvao-ativado.htm>>. Acesso em: set. 2019.

BARBULAT, D. **Esquema de adsorção e absorção.** Disponível em:
<<https://pt.depositphotos.com/177261522/stock-illustration-scheme-absorption-adsorption.html>>. Acesso em: out. 2019.

BARROS, M. A. S. D. **O elemento cromo e suas características.** Disponível em:
<https://static.fecam.net.br/uploads/424/arquivos/370238_CONTRARRAZOES_ECOLOGICA_II.pdf>. Acesso em: abr. 2019.

BELEZA E SAÚDE. **Conheça os benefícios do melado da cana.** Disponível em:
<<https://belezaesauade.com/melado/>>. Acesso em: out. 2019

BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. Geol. USP, **Sér. cient.**, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 47-62, junho 2009.
Disponível em:
<<http://www.ppegeo.igc.usp.br/index.php/GUSPSC/article/viewFile/1147/1077>>.
Acesso em: mai. 2019.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Água Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB. p. 233-275, 1979.

BRANDÃO, C. A. **Remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais**. 2013. 132 p. Dissertação (Pós-Graduação) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**. Brasília, DF, 2006.

BUCK, G. **Método de identificação de silício solúvel em fertilizantes**. 14/05/10. 68f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

BUENO, C. I. C; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Quim. Nova**, Vol. 30, n. 8, 1911-1918, 2007. Disponível em: <<http://unesp.homolog.scielo.br/pdf/qn/v30n8/a22v30n8.pdf>>. Acesso em: set. 2019.

CARDOSO, M. **Ácido fosfórico**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/acido-fosforico/>>. Acesso em: set. 2019.

CARDOSO, M. **Metais pesados**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/metais-pesados/>>. Acesso em: jun. 2019.

CASARETT, I. J.; DOULL'S, W. H. **Toxicology: The Basic Science of Poisons**. 3 ed. New York: Macmillan Pub. 275 p,1986.

CHEIS, D. **Os danos que o cromo hexavalente pode causar a saúde**. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>>. Acesso em: mai. 2019.

CLAAS, I. C; MAIA, R. A. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**. Porto Alegre: SENAI. 255 p., 1994.

COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp.** 2000. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

COSTA, C. et al. **Deposição de sílica e teor de nitrogênio e silício em arroz**. 18/05/12. 10 pág. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Grande Dourados, Londrina, 2013.

DALCIN, M. G. **Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo**. 2009. 84f. Dissertação – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

FOGAÇA, J. R. V. **Silício**. Disponível em:
<<https://alunosonline.uol.com.br/quimica/silicio.html>>. Acesso em: set. 2019.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva**. 2004. 91f. Dissertação – Instituto Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FÚRIGO, A. et al. **Pré-tratamentos de melaço de cana-de-açúcar e água de maceração de milho para a bioprodução de carotenoides**. 10/4/07. 7 pág. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

GODECKE, M. V; RODRIGUES, M. A. S; NAIME, R. H. Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa. **GODECKE et al.**, Cascavel, v. 7, n. 7, p. 1357-1378, mar/ago. 2012. Disponível em:
<<https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/5779/3600>>. Acesso em abr. 2019.

GOMES, M. R; ROGERO, M. M; TIRAPEGUI, J. Considerações sobre o cromo, insulina e exercício físico. **Rev. Bras. Med. Esporte**, São Paulo, v. 11, n. 5, p. 262-266, set/out. 2005. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbme/v11n5/27585.pdf>>. Acesso em abr. 2019.

GONÇALVES, C. G. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar**. 2006. 6 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) -

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioissorção em algas marinhas**. 2001. 232 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HAYRTON. **A sustentabilidade da indústria do couro**. Disponível em: <<https://revistaadnormas.com.br/2019/03/26/a-sustentabilidade-da-industria-do-couro/>>. Acesso em: out. 2019.

HECKMANN, B. H. **Utilização de esponja de aço para tratamento de resíduos contendo cromo hexavalente**. 2010. 73f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

KIELING, A. G; MORAES, C. A. M; BREHM, F. A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Est. Tec.**, São Leopoldo, v. 5, n° 3; p. 351-362, set/dez. 2009. Disponível em: <https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/42799627/Utilizacao_de_cinza_de_casca_de_arroz_na_r20160218-28794-1x1c9lm.pdf?response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DUtilizacao_de_cinza_de_casca_de_arroz_na.pdf&X-Amz-Algorithm=AWS4-HMAC-SHA256&X-Amz-Credential=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A%2F20190621%2Fus-east-1%2Fs3%2Faws4_request&X-Amz-Date=20190621T154717Z&X-Amz-Expires=3600&X-Amz-SignedHeaders=host&X-Amz-Signature=55184c66dbd5d8df82469641f07c28f1e000a3a571fdb15fc414ac0beff0596c>. Acesso em abr. 2019.

LEE, J. D., **Química inorgânica não tão concisa**. 5.ed. Tradução: Henrique E. Toma, et al. São Paulo: Blucher, 1999.

MAMEDES, D. **Produção de adsorvente a partir da casca de batata para a remoção do corante direct Black 22 de efluentes industriais sintéticos**. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/329483331E>>. Acesso em: nov. 2019.

MAUAD, M., et. al. Teores de silício no solo e na planta de arroz de terras altas com diferentes doses de adubação silicatada e nitrogenada. **Rev. Bras. Ciênc. Solo** vol.27, n.5, set/out, 2003. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-06832003000500011&script=sci_arttext>. Acesso em: set. 2019.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). **Acolhimento e classificação de risco nos serviços de urgência**. Brasília: Ministério da Saúde, 2009.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (*cocosnuciferalinn*) utilizando H_3PO_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes**. 2014. 58 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

OLIVEIRA, D. F.; et al. **Determinação de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) em solução aquosa: aplicação dos limites de detecção e quantificação do método de análise**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/4/2921-13505.html>>. Acesso em: set. 2019.

PEREIRA, H. et al. **Avaliação de fontes e de extratores de silício no solo**. 30/10/06. 9 pág. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Centro de Ciências Agrárias e Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2006.

ROSA, M. **Brasileiro descobre que bagaço de cana pode purificar água**. Disponível em: <<https://ciclovivo.co.br/planeta/desenvolvimento/brasileiro>> . Acesso em: nov. 2019.

SAMPAIO, C. G. **Estudo químico bioquímico das sementes de *Morinda citrifolia* Linn (NONI) e suas aplicações**. 2010. >. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SCHLLEMER, M. A. **Precipitação química e encapsulamento no tratamento e destinação de resíduos líquidos contendo cromo**. 2011. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Comissão de Diplomação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2011.

SILVA, C. S.; PEDROZO, Maria F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Série cadernos de referência ambiental, v.5. Salvador: CRA, 2001.

SOARES, G. Á. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 154 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOUSA, R. T. X; KORNDÖRFER, G. H. B.; BATISTA, D. R. W. Aproveitamento de silício proveniente de escória siderúrgica por cultivares de cana-de-açúcar.

Bragantia, vol. 69, núm. 3, 2010, p. 669-675. Disponível em:

<<https://www.redalyc.org/pdf/908/90816059019.pdf>>. Acesso em: nov. 2019.

SOUZA, L. A. **Filtração por carvão ativado**. Disponível em:

<<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/filtracao-por-carvao-ativado.htm>>.

Acesso em: set. 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI. **Carvão ativo**. Disponível em: <https://ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php>. Acesso em: nov. 2019.

VIEIRA, P. M. C. **Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de crômio**. 2009. 80 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2009.

WEBELEMENTS.

Disponível

em:

<<http://www.webelements.com/chromium/history.html>>. Acesso em: mar. 2019.

ZARDO, A. et al. **Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como “filler” em compostos de fibrocimento.. In: I CONFERÊNCIA LATINO-AMERICANA DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEL X ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO**. 18-21, 2004, São Paulo. 2004.