



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Análise do potencial uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos para metais no Rio Grande do Sul

Autor: Letícia Pressi

Orientador: Prof. Dra. Liliana Amaral Féris

Porto Alegre, abril de 21

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aspectos e Impactos da Indústria	3
2.1.1 Atividade industrial no Rio Grande do Sul	3
2.1.2 Impactos ambientais da indústria	4
2.1.3 Efluentes industriais	6
2.2 Produção agroindustrial	9
2.2.1 Produção agrícola no Rio Grande do Sul	9
2.2.2 Geração de resíduos agroindustriais	10
2.2.3 Alternativas de reaproveitamento/reutilização	12
2.3 Adsorção	14
2.3.1 Mecanismos de adsorção	14
2.3.2 Materiais adsorventes	16
2.3.2.1 Adsorventes alternativos	17
2.4 Adsorventes derivados de resíduos agroindustriais	18
2.4.1 Resíduos sem pré-tratamento	19
2.4.2 Resíduos modificados	23
2.4.3 Comparação com adsorventes comerciais	27
2.4.4 Reaproveitamento e destinação do adsorvente exaurido	28
3 Materiais e Métodos	31
3.1 Coleta e análise de dados de geração de resíduos agroindustriais	31
3.2 Coleta e análise de dados de geração e lançamento de efluentes líquidos	34
3.3 Avaliação dos dados	35
4 Resultados	37
4.1 Panorama da produção de resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul	37
4.1.1 Produção de resíduos por tipo e ramo de atividade	37
4.1.2 Casca e demais resíduos derivados de arroz	40
4.1.3 Resíduos de cereais	42
4.1.4 Resíduos de uva	44
4.2 Geração de efluentes industriais com metais no Rio Grande do Sul	46
4.2.1 Caracterização dos efluentes brutos	46
4.2.2 Determinação da carga poluidora gerada	49

4.3	Lançamento de efluentes industriais com metais no Rio Grande do Sul	52
4.3.1	Determinação da carga poluidora	52
4.3.2	Mapeamento dos pontos de lançamento de efluentes	55
4.4	Utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos no RS	58
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	62
6	Referências	63

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à Nathali R. Batistel pelo apoio em todos os momentos, fundamental ao longo de todo percurso.

À minha orientadora, Prof. Dr. Liliana Amaral Féris, pela dedicação e ajuda na elaboração deste trabalho.

À FEPAM pela disponibilização dos dados necessários à realização deste trabalho, e aos técnicos da Divisão de Informática que auxiliaram no processo de aquisição de informações.

Por fim, à UFRGS, por proporcionar um ensino público de qualidade e pela oportunidade de formação técnica e pessoal.

Resumo

Os efluentes gerados pelas indústrias consistem em crescente preocupação de empresas e órgãos ambientais. A busca por técnicas de tratamento eficientes e sustentáveis é constante e o uso de adsorventes alternativos para remoção de contaminantes tem merecido destaque nesta área. O Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores agrícolas do Brasil, além de ter uma matriz industrial forte e diversificada. Neste contexto, o presente estudo buscou investigar a possibilidade de uso de resíduos agroindustriais gerados no Estado como adsorvente alternativo na remoção de metais presentes nos efluentes gerados pelas indústrias locais. Foram coletadas informações de geração de resíduos agroindustriais e de efluentes industriais existentes nas bases de dados da FEPAM entre os anos 2014 e 2017. Os dados foram analisados através de softwares Excel e *Grass Gis*. Os resultados encontrados mostraram que os resíduos de arroz são os mais gerados pelas agroindústrias do Estado, com uma média de 900 mil toneladas anuais, em grandes unidades localizadas principalmente na região Sul do Estado. Resíduos de grãos e de uva também têm geração média anual de 75 mil e 50 mil toneladas, respectivamente, os primeiros em unidades localizadas em quase todo o Estado, enquanto os últimos concentrados na região nordeste. Foram obtidas as concentrações médias de cobre, cromo, níquel, zinco, chumbo, manganês e cádmio nos efluentes gerados no Estado, que representam uma carga poluidora bruta total de 764 toneladas anuais. Cr e Zn são os poluentes mais presentes nos efluentes industriais, com uma geração anual média de respectivamente 266.613,2 kg.ano⁻¹ e 258.464,0 kg.ano⁻¹ entre os anos de 2014 e 2016, e os ramos de atividade ligados a metalurgia e curtimento são os maiores geradores de efluentes com estes metais. Os dados de lançamento de efluentes nos corpos hídricos revelaram que Zn, Mn e Cr são os poluentes metálicos mais despejados no meio aquático, com uma carga poluidora de 4534,6 kg.ano⁻¹, 1886,5 kg.ano⁻¹ e 1747,4 kg.ano⁻¹, respectivamente. Os resultados deste estudo indicaram uma grande remoção dos contaminantes nos efluentes industriais, mas ainda mostram uma quantidade expressiva de metais sendo despejada em rios e lagos. O mapeamento dos pontos de lançamento mostrou que a maior parte das indústrias se localiza na região metropolitana de Porto Alegre e na Serra Gaúcha. Utilizando dados de capacidade de adsorção da literatura, estimou-se que a quantidade de resíduos agroindustriais gerados no Rio Grande do Sul é suficiente para atender a demanda por material adsorvente. Ainda, os resultados indicam que os resíduos de uva são gerados na proximidade de locais de lançamento de efluentes metálicos da Serra Gaúcha, sendo uma fonte interessante de material adsorvente para a indústria local. Já os resíduos de cereais, como milho, trigo e soja, por serem distribuídos em todo o Estado, podem atender a demanda de unidades industriais do interior do Rio Grande do Sul. Com base nos resultados obtidos, pode-se direcionar os próximos estudos para avaliar a eficiência dos resíduos existentes localmente no tratamento das águas residuárias das indústrias gaúchas.

Lista de Figuras

Figura 2.2: Índice de Potencial Poluidor da Indústria no Rio Grande do Sul. Fonte: (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA - FEE, 2012)	5
Figura 2.1: Produção média de arroz (a), milho (b), soja (c), trigo (d), uva (e) e fumo (f) no RS. Fonte: Rio Grande do Sul, Secretaria do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2019... 10	
Figura 2.3: Ilustração do processo de sorção. Fonte: Adaptada de MONTANHER et al. (2007)	14
Figura 2.4: Número de publicações encontradas com as palavras-chaves “ <i>low cost</i> ”, “ <i>adsorption</i> ”, “ <i>waste</i> ”. Pesquisa em 25/05/2020 em na base de dados <i>Scopus</i> (www.scopus.com)	19
Figura 2.5: Representação esquemática do processo de regeneração de um adsorvente exaurido	28
Figura 3.1: Fluxograma representando as etapas da pesquisa realizada	31
Figura 4.1: Quantidade anual (entre 2014 e 2016) de resíduos agroindustriais gerados no RS por tipo.	38
Figura 4.2: Participação dos ramos de atividade na geração de resíduos agroindustriais .	39
Figura 4.3: Quantidade de resíduos enviados a cada forma de disposição.....	39
Figura 4.4: Locais de geração de resíduos de arroz no Rio Grande de Sul nos anos de 2014(a), 2015 (b), 2016 (c), e todos os anos (d).....	41
Figura 4.5: Destinações dadas aos resíduos de arroz	41
Figura 4.6: Locais de geração de resíduos de cereais nos anos de 2014 (a), 2015 (b), 2016 (c) e os três anos (d) no Rio Grande do Sul.....	43
Figura 4.7: Destinação dos resíduos agroindustriais derivados de cereais no RS	43
Figura 4.8: Locais de geração de resíduos de uva no Rio Grande do Sul nos anos de 2014, 2015 e 2016.	45
Figura 4.9: Tipos de destinação dada aos resíduos agroindustriais de uva	45
Figura 4.10: Pontos de lançamento de efluentes com zinco (a), cromo (b), níquel (c), manganês (d), chumbo (e), cádmio (g), cobre (h) e todos os metais (i) no RS	57
Figura 4.11: Visão ampliada das regiões Metropolitana e Serra Gaúcha	57
Tabela 4.11: Distâncias mínimas entre os pontos de lançamento de efluentes com metais e os locais de geração de resíduos agroindustriais	59

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Estimativas de taxas de geração de resíduos orgânicos para culturas anuais por hectare cultivado. Adaptada de Rio Grande do Sul, Secretaria do Meio Ambiente (2015).....	10
Tabela 2.2: Usinas termelétricas a partir de biomassa agroindustrial instaladas no RS	12
Tabela 2.3: Limites de emissão de metais pesados em corpos hídricos (em mg/L)	6
Tabela 2.4: Segmentos industriais que utilizam metais pesados. Adaptado de (MOHAN; CHANDER, 2006).....	7
Tabela 2.5: Descarga global de metais pesados em elementos-traço. Fonte: Adaptado de .Mohan e Chander, 2016	8
Tabela 2.6: Características da adsorção física e química. Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY (1997)	15
Tabela 2.7: Classificação de materiais adsorventes comuns.	16
Tabela 2.8: Classificação dos tamanhos de poros. Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY, 1997	16
Tabela 2.9: Tipos básicos de adsorventes industriais. Adaptado de (DĄBROWSKI, 2001) 17	
Tabela 2.10: Resíduos utilizados sem tratamento químico prévio como adsorventes alternativos.....	19
Tabela 2.11: Vantagens de desvantagens dos tipos de modificação existentes. Fonte: Adaptado de GAUTAN.	23
Tabela 2.12: Resíduos utilizados com tratamento químico prévio como adsorventes alternativos	24
Tabela 2.13: Comparação da capacidade de adsorção de adsorventes comerciais e derivados de resíduos agroindustriais.....	27
Tabela 3.1: Ramos de atividade agroindustriais selecionados para a aquisição de dados.	32
Tabela 3.2: Classificação utilizada para os resíduos agroindustriais obtidos	33
Tabela 3.3: Capacidades de adsorção selecionadas.....	35
Tabela 4.1: Quantidade de resíduos agroindustriais gerada anualmente (toneladas)	37
Tabela 4.2: Classificação dos empreendimentos geradores de resíduos derivados de arroz por porte de geração	40
Tabela 4.3: Classificação dos empreendimentos geradores de resíduos de cereais por porte de geração.....	42
Tabela 4.4: Classificação dos empreendimentos geradores de resíduos derivados de uva por porte de geração	44
Tabela 4.5: Dados coletados e quantidade de pontos de lançamento identificados para cada parâmetro	46
Tabela 4.6: Quantidade de empreendimento e concentração média (mg/L) de metais nos efluentes brutos gerados por cada ramo de atividade	46

Tabela 4.7: Carga poluidora (kg/ano) de metais gerada anualmente por cada ramo de atividade	49
Tabela 4.8: Total de análises coletadas por contaminante e detalhes dos dados analisados	52
Tabela 4.9: Carga poluidora anual (kg/ano) lançada por ramo de atividade para os contaminantes pesquisados	52
Tabela 4.10: Estimativa da biomassa necessária para a adsorção de metais.....	58
Tabela 4.11: Distâncias mínimas entre os pontos de lançamento de efluentes com metais e os locais de geração de resíduos agroindustriais	59

Lista de Símbolos

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

Zn – Zinco

Cu – Cobre

Hg – Mercúrio

As – Arsênio

Cr – Cromo

Mn – Manganês

Fe – Ferro

Cd - Cádmiio

C_p - carga poluidora (kg.ano^{-1})

c - concentração (mg.L^{-1})

Q - vazão de lançamento ($\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$)

Q_{tot} - quantidade de biomassa (kg)

q_{max} - capacidade de adsorção (mg.kg^{-1})

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CA – carvão ativado

CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

SIG – Sistema de Informações Geográficas

SIGECORS – Sistema de Gerenciamento e Controle de Resíduos Sólidos Industriais

SISAUTO - Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos Industriais

VBA – *Visual Basic Applicattions*

1 Introdução

A industrialização possibilitou o crescimento da sociedade e o desenvolvimento de soluções e inovações que trouxeram inúmeros benefícios para a população. Entretanto, também levou a impactos negativos sobre o uso de recursos naturais e na qualidade do meio ambiente. Um dos aspectos ambientais preocupantes é o lançamento de efluentes contendo substâncias nocivas aos ecossistemas e a saúde humana. Metais pesados podem estar presentes nos despejos de diversos ramos industriais e são conhecidos por suas características bioacumulativas e recalcitrantes no ambiente (FU; WANG, 2011).

Buscando controlar os impactos das atividades produtivas sobre o meio ambiente, órgãos reguladores determinam limites máximos de lançamento destas substâncias nos corpos hídricos. Para atingir estes padrões, as indústrias devem investir em sistemas de tratamento para remoção dos contaminantes através de processos físicos, químicos ou biológicos. As características do efluente e a pureza necessária para o efluente final impactam a escolha do método de tratamento, sua complexidade e os custos associados.

Dentre as técnicas utilizadas para a remoção de contaminantes, a adsorção é vista como um método simples e flexível, cujo custo de aplicação é usualmente inferior ao das demais técnicas (CAROLIN et al., 2017). O processo consiste na transferência do contaminante presente na fase líquida para uma fase sólida, chamada adsorvente. A capacidade de adsorção do material adsorvente depende de suas características como área superficial, porosidade e presença de sítios ativos. Pesquisas têm buscado alternativas aos adsorventes comerciais, de alto custo e nem sempre facilmente acessíveis (SAXENA et al., 2017). Materiais localmente disponíveis, como recursos naturais, resíduos agrícolas e subprodutos industriais podem ser utilizados como adsorventes alternativos, alguns com processamento mínimo (KURNIAWAN et al., 2006).

Resíduos agroindustriais são gerados em grandes quantidades nas indústrias de beneficiamento de produtos agrícolas, como secagem de grãos, produção de óleos vegetais e processamento de frutas. Além de representar uma perda na produção, seu gerenciamento inadequado pode levar a impactos na qualidade do solo, águas superficiais e águas subterrâneas. Esta biomassa residual representa um potencial recurso energético e de matéria prima para outras atividades, podendo agregar valor ao material (FORSTER-CARNEIRO et al., 2013).

Dentre as possibilidades de reutilização dos resíduos agroindustriais, seu uso como adsorvente alternativo tem sido bastante estudado (GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018, DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016). Sua estrutura naturalmente rica em compostos adsorventes já conhecidos, como taninos, lignina e celulose, os tornam opções interessantes no tratamento efluentes industriais (SULYMAN; NAMIESNIK; GIERAK, 2017). Entretanto, o uso em larga escala destes materiais como adsorventes alternativos depende não somente de sua capacidade de adsorção, mas também da disponibilidade local destes resíduos e da viabilidade econômica do processo.

O Rio Grande do Sul é um dos grandes produtores agrícolas do país, responsável por boa parte da produção brasileira de grãos, oleaginosas, legumes e frutas (RIO GRANDE DO SUL, 2019). Também possui uma agroindústria associada tradicional e bastante desenvolvida. Neste contexto, a geração de resíduos agroindustriais é significativa, estimada pelo Plano Estadual de Resíduos Sólidos (2015) em cerca de 25 milhões de toneladas anuais, que seriam destinados, majoritariamente, para reciclagem externa às

unidades. Entretanto, o Plano Estadual não identifica a composição destes resíduos gerados ou seus locais de geração.

O Rio Grande do Sul também possui uma atividade industrial importante, representando 7,1% do PIB industrial brasileiro e com um parque industrial diversificado. (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2019). Entre os ramos de atividade existentes no Estado, os setores metal-mecânico e coureiro-calçadista são bastante tradicionais e conhecidos por gerarem efluentes carregados com metais. Os despejos industriais em corpos hídricos são uma grande preocupação da sociedade gaúcha, que já vivenciou episódios marcantes de mortandade de peixes e possui três dos rios com a pior qualidade do país em sua Região Metropolitana, segundo a Agência Nacional das Águas (ANA).

1.1 Objetivos

O objetivo geral do presente estudo consistiu em verificar a viabilidade do uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos para a remoção de metais de efluentes industriais gerados no Rio Grande do Sul com base nos dados específicos do Estado.

Os objetivos específicos foram:

- I. Elaborar um diagnóstico da quantidade, tipologia e locais de geração dos resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul com base em dados da Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM);
- II. Identificar os índices de carga poluidora dos metais cromo, níquel, zinco, manganês, cobre, chumbo e cádmio gerada pelas indústrias em atividade no Rio Grande do Sul em seus efluentes brutos, assim como estimar a carga poluidora lançada por estas empresas nos corpos hídricos do Estado como efluente tratado com base em dados da FEPAM;
- III. Avaliar, com base nos resultados encontrados, a possibilidade de aplicação de resíduos agroindustriais para remoção dos contaminantes, indicando as alternativas mais factíveis diante do cenário local.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos necessários para a melhor compreensão do trabalho. Em um primeiro momento é feito um breve relato sobre aspectos e impactos da indústria, em especial a geração de efluentes industriais. Em seguida, é abordada a produção agroindustrial e o gerenciamento dos resíduos oriundos desta atividade. Após, apresenta-se o embasamento técnico sobre o processo de adsorção, para o qual propõe-se o uso dos resíduos. Por fim, faz-se um estudo da arte sobre o uso de adsorventes alternativos derivados de resíduos agroindustriais, sem tratamento prévio e após etapas de modificação de sua estrutura.

2.1 Aspectos e Impactos da Indústria

A atividade industrial apresentou papel fundamental no desenvolvimento do mundo moderno. A descoberta de novas tecnologias e a evolução dos processos de fabricação permitiu ao homem transformar drasticamente a sociedade e a sua relação com o meio. O Brasil iniciou seu processo de industrialização apenas no final do Século XIX e teve seu maior crescimento ao longo do Século XX, a partir de incentivos públicos objetivando uma menor dependência do mercado internacional. A indústria foi o motor do crescimento brasileiro até a década de 80 (SARTI; HIRATUKA, 2011).

A indústria representa 21,6% do PIB brasileiro e é responsável por 70,8% das exportações de bens e serviços, segundo levantamento da Confederação Nacional da Indústria com dados de 2019. O Brasil possui um parque industrial diversificado, sendo que os setores com maior participação no PIB industrial são alimentos, derivados de petróleo e biocombustíveis, químicos, veículos automotores e metalurgia (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2019). Grande parte da atividade industrial brasileira está concentrada nas regiões sudeste e sul.

2.1.1 Atividade industrial no Rio Grande do Sul

O processo de industrialização do Rio Grande do Sul surgiu do desenvolvimento da agricultura e da pecuária regionais, como beneficiamento e acabamento destas matérias primas (BARTMANN, 2012). A diversificação da indústria gaúcha veio com o fluxo de imigrantes, os incentivos públicos para o desenvolvimento regional e a substituição de produtos importados (DIAS PEREIRA; ARENDT, 2002). No eixo Rio Grande-Pelotas, o processo de industrialização partiu de um modelo cujo objetivo era a exportação para o mercado nacional, utilizando a infraestrutura já existente para a exportação de bens agropecuários. Já no eixo Porto Alegre-Caxias do Sul, houve a proliferação de pequenas empresas e a diversificação da produção para o abastecimento do mercado regional, resultando em uma industrialização mais eficaz (Arendt, 2010).

O Rio Grande do Sul participa com 7,1% do PIB industrial brasileiro e representa 23% do PIB estadual (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2019). Já a indústria da transformação ocupa o terceiro lugar na produção brasileira, atrás apenas de São Paulo e Minas Gerais (SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, 2019). As indústrias de alimentos, químicos, máquinas e equipamentos e derivados de petróleo e biocombustíveis são os principais setores que compõe o perfil industrial gaúcho (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2019). Segundo Arend e Cario (2010), o parque industrial gaúcho apresenta algumas especificidades resultantes de seu processo de desenvolvimento, com uma maior quantidade de indústrias tradicionais em relação à média nacional e a existência de

significativas aglomerações produtivas, especializadas em determinados gêneros por municípios.

A indústria no Estado do Rio Grande do Sul é espacialmente concentrada no eixo Porto Alegre-Caxias do Sul, apesar de alguns segmentos, como o de produtos alimentares e de vestuário, apresentarem um grau de dispersão maior pelo território gaúcho. Os segmentos metal-mecânico, moveleiro e coureiro calçadistas estão bem desenvolvidos na região da Serra e Vale dos Sinos, enquanto a indústria do fumo concentra-se na região de Santa Cruz do Sul e a indústria petroquímica destaca-se na região Metropolitana (SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, 2019). Apesar desta concentração, há uma tendência de desenvolvimento na direção norte-nordeste, puxado principalmente por indústrias de máquinas e implementos agrícolas.

O setor metalmeccânico, que engloba as indústrias metalúrgica e mecânica, apresentou grande crescimento nas últimas décadas, respondendo, segundo dados de 2014, por 25,8% do PIB industrial do Estado (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2019). O Rio Grande do Sul é o segundo estado no país em número de estabelecimentos e empregados, o que evidencia a força deste ramo produtivo. A produção de peças e equipamentos automotivos, máquinas e equipamentos e a metalurgia são os segmentos de maior relevância da atividade no Estado (SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, 2019).

A indústria do couro e calçados é uma atividade importante na matriz produtiva do Rio Grande do Sul, que representa cerca de um terço de toda indústria coureira brasileira. É um dos segmentos mais tradicionais da indústria gaúcha, e foi um dos itens de exportação mais importantes do Estado. Apesar do declínio neste ramo de atividade nos últimos anos, com perda de competitividade frente ao mercado internacional (IBGE, 2017), ele ainda representa cerca de 10% dos estabelecimentos industriais do Estado (SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, 2019).

2.1.2 Impactos ambientais da indústria

A industrialização inicialmente se desenvolveu com a premissa que os recursos naturais seriam inesgotáveis, portanto, em um momento da história em que os efeitos dos processos produtivos sobre o meio ambiente não eram prioridade. Com o desenvolvimento das sociedades, os impactos cada vez mais evidentes obrigaram as empresas a tomarem ações para minimizar os despejos poluentes no meio, em uma abordagem do tipo fim-de-tubo, ou seja, sem combater as causas, em ações apenas corretivas e não preventivas.

As preocupações com os impactos da atividade industrial no meio ambiental iniciaram nos anos 70, após a ocorrência de problemas de saúde pública e sua associação às atividades industriais (JURAS, 2015). Emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos são as causas dos impactos mais flagrantes dos processos industriais, além de impactos decorrentes de eventos não previstos, como vazamentos de produtos, acidentes e emanações não controladas. Além disso, destacam-se o uso intensivo de energia e recursos naturais, assim como o consumo de combustíveis fósseis, grandes contribuintes nas emissões dos gases de efeito estufa.

A disponibilidade e qualidade dos recursos naturais foram afetados pelo desenvolvimento da atividade industrial, como corpos hídricos, solos e o ar de zonas urbanas. No Rio Grande do Sul, o rio dos Sinos, o rio Caí e o rio Gravataí figuram na lista

dos rios com menor Índice de Qualidade das Águas (IQA) do Brasil (ÁGUAS, 2017). Ao longo das últimas décadas, diversos episódios de mortandade de peixes ocorreram no Estado, sendo que a carga poluente despejada pelas indústrias contribui para a deterioração da qualidade das águas.

Com a evolução da conscientização acerca dos impactos ambientais e da necessidade de proteção dos ecossistemas, empresários e atores do ramo industrial já consideram a preservação da qualidade do meio ambiente fundamental para a sustentabilidade do processo produtivo. Ainda, os controles e restrições impostos pela legislação e órgãos ambientais tem levado à adoção de meios de produção mais limpos e à mitigação dos impactos ambientais decorrentes da atividade industrial. Uma das metas da Agenda 2030 das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável é a melhoria da qualidade da água através da redução da poluição e minimização do despejo de produtos químicos e materiais perigosos, além da promoção de uma industrialização inclusiva e sustentável (ONU, 2015).

No Rio Grande do Sul, a concentração industrial apresenta uma maior participação das regiões Metropolitana e Serra Gaúcha no Índice de Potencial Poluidor da Indústria calculado pela Fundação de Economia e Estatística (FEE), conforme pode ser observado na Figura 2.1.

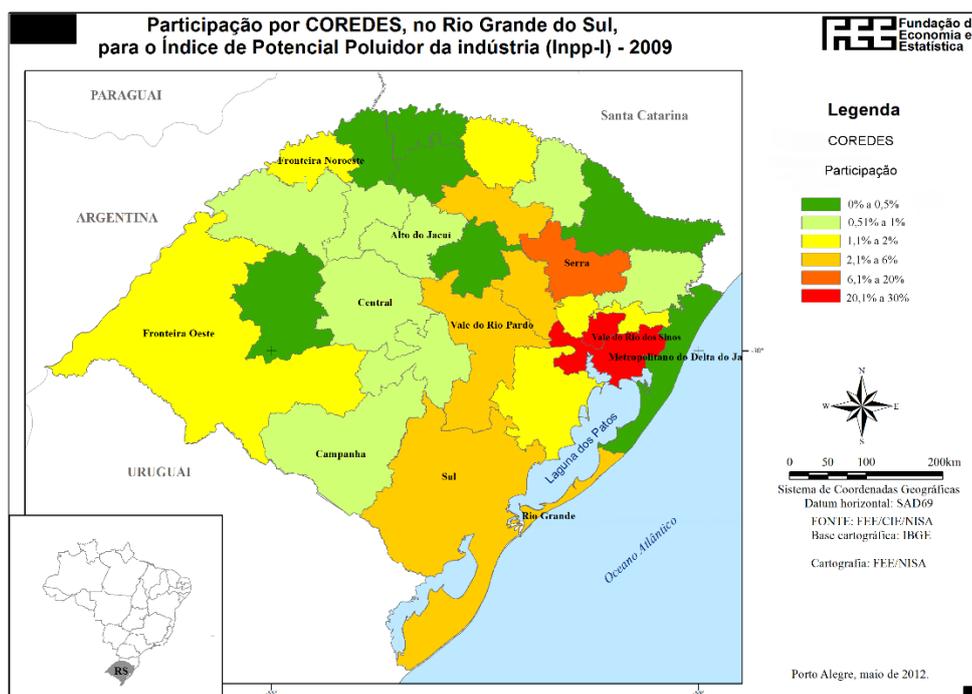


Figura 2.1: Índice de Potencial Poluidor da Indústria no Rio Grande do Sul. Fonte: (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA - FEE, 2012)

A região de Porto Alegre e Vale dos Sinos respondem cada uma por até 30% do potencial poluidor, enquanto a região da Serra Gaúcha representa até 20%. As demais regiões têm participação minoritária no índice, que sintetiza a concentração das indústrias em relação ao seu potencial poluidor e volume de produção. Portanto, este índice indica que estas regiões são mais dependentes em relação ao seu parque industrial de alto potencial de poluição.

2.1.3 Efluentes industriais

As indústrias utilizam água em diversas etapas de seus processos produtivos, como lavagem de pisos e equipamentos, em sistemas de controle de emissões atmosférica e processos de troca térmica. Em todas estas etapas, contaminantes são transferidos para a fase aquosa, gerando um efluente carregado em sólidos, carga orgânica, corantes e íons metálicos, que se lançados no ambiente podem causar impactos negativos. Os despejos de efluentes industriais são uma fonte de grande preocupação para empresas e órgãos reguladores. Por conterem muitas vezes substâncias com efeitos nocivos aos ecossistemas são alvo de controles legais para limitar a emissão de poluentes.

Presente em efluentes de diversas tipologias industriais, como metais-mecânicas e coureiro-calçadistas, os metais pesados representam um grande risco aos ecossistemas e à saúde humana mesmo em baixas concentrações (CAROLIN *et al.*, 2017). Ainda, suas características de bioacumulação e recalcitrância à depuração natural motivam um rigor maior no controle do lançamento destes despejos no ambiente (FU; WANG, 2011). A Tabela 2.1 mostra os padrões de lançamento de alguns metais adotados por órgãos ambientais nos Estados Unidos, pela *Environmental Protection Agency* (EPA), no Brasil, através do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), e no Rio Grande do Sul, determinados pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA), sendo estes mais restritivos que os padrões nacionais.

Tabela 2.1: Limites de emissão de metais pesados em corpos hídricos (em mg.L⁻¹)

	EPA 40 CFR subchapter N	CONAMA 430/2011	CONSEMA 355/2017
Cromo total	0,0522	1,0	0,5
Zinco total	0,252	5,0	2,0
Cobre total	0,216	1,0	0,5
Cádmio total	0,163	0,2	0,1
Níquel total	0,309	2,0	1,0
Manganês total	-	1,0	1,0
Chumbo total	0,283	0,5	0,2

Os efeitos dos metais pesados e seus compostos em humanos, animais e plantas são diversos. As principais vias de exposição dos metais para os humanos são a ingestão, através de alimentos contaminados e abastecimento de água, e a absorção pela pele e pulmão. De acordo com a OMS os metais mais tóxicos são o alumínio, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (SULAYMON; ABID; AL-NAJAR, 2009).

Processos industriais que produzem efluentes aquosos contendo outros metais pesados são apresentados na Tabela 2.2. Os metais estão presentes nas mais variadas tipologias industriais, desde indústrias de insumos básicos como aço, refino de petróleo e químicos até manufaturas de 3ª e 4ª geração. O cromo destaca-se como presente em quase todas as atividades industriais, e boa parte das indústrias utiliza múltiplas espécies de metais pesados em seu processo produtivo.

Tabela 2.2: Segmentos industriais que utilizam metais pesados. Adaptado de (MOHAN; CHANDER, 2006)

Processo industrial	Ni	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As	Cr	Mn	Fe
Automobilístico	X	X	X		X			X		X
Refinamento de petróleo	X	X	X	X			X	X		X
Papel	X	X	X	X		X		X		
Tecido								X		
Aço	X	X	X		X		X	X		X
Químicos orgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Químicos inorgânicos		X	X		X	X	X	X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plástico										X
Couro								X		
Mineração		X		X	X	X	X		X	
Galvanoplastia			X	X	X			X		
Vidro							X			

O zinco é um elemento traço essencial para a saúde humana, entretanto em excesso pode causar problemas estomacais, irritação cutânea e anemia (OYARO *et al.*, 2007). O cobre é importante para o metabolismo animal, porém sua ingestão em grande quantidade causa sérios problemas toxicológicos, podendo levar a morte (PAULINO *et al.*, 2006). Níquel acima das concentrações críticas está relacionado a problemas renais e respiratórios, além de ser um conhecido carcinogênico (BORBA *et al.*, 2006). Já o chumbo pode causar danos ao sistema nervoso central, rins, fígado e sistema reprodutivo (NASEEM; TAHIR, 2001).

Exposição crônica ao cádmio, classificado pela USEPA como provável carcinogênico, pode resultar em disfunção renal e altos níveis de exposição pode levar a morte (FU; WANG, 2011). O cromo aparece nos meios aquosos principalmente em dois estados oxidativos: Cr (III) e Cr (IV). O cromo trivalente é um micronutriente essencial para o desenvolvimento de plantas. Já o cromo hexavalente, mais solúvel, é mais tóxico, afeta a fisiologia humana, é bioacumulativo e pode causar problemas severos de saúde, desde irritação cutânea até câncer de pulmão (KHEZAMI; CAPART, 2005).

Diversas técnicas de tratamento podem ser utilizadas na remoção de metais de efluentes aquosos, como precipitação química, troca iônica, separação por membranas e adsorção (CAROLIN *et al.*, 2017). Cada tecnologia tem suas vantagens e desvantagens. A precipitação química é a tradicionalmente mais utilizada por sua simplicidade, entretanto é eficaz apenas para altas concentrações, não removendo satisfatoriamente concentrações residuais. Também há grande consumo de produtos químicos e geração de lodo a ser tratado (FU; WANG, 2011).

A troca iônica é um processo de separação com alta eficiência de recuperação de íons metálicos, além de menor geração de lodo em comparação com a precipitação. Zeólitas

naturais e artificiais têm sido bastante utilizadas em escala laboratorial, entretanto maiores pesquisas são necessárias para uso em grande escala (CAROLIN *et al.*, 2017). A regeneração da resina é uma das desvantagens, aumentando o custo operacional e gerando uma segunda linha de poluente (BILAL *et al.*, 2013).

A separação por membranas é uma tecnologia promissora para a remoção de contaminantes metálicos devido a sua alta eficiência, fácil operação e tamanho reduzido. Diferentes membranas podem ser utilizadas em processos de micro, ultra e nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise (FU; WANG, 2011). Contudo, o alto custo da membrana, além da necessidade de limpezas e manutenções periódicas diminuem a atratividade do processo (CAROLIN *et al.*, 2017).

A adsorção é percebida como um método eficiente para a remoção de metais, se tornando uma das principais técnicas empregadas (CAROLIN 2017). De fácil utilização, flexível e de projeto simples, seu custo de aplicação é relativamente mais baixo em comparação as demais técnicas. A adsorção é comumente usada no final de uma sequência de tratamento devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançado (LIM; ARIS, 2014). Ainda, esta técnica permite o emprego de diversos tipos de materiais como adsorventes, como minerais e biomassas vegetais, que possuem naturalmente a capacidade de adsorção (FOMINA; GADD, 2014). Dentre estes materiais, as biomassas residuais têm atraído bastante atenção devido ao seu baixo custo de aquisição e à valorização de resíduos de outras atividades de forma sustentável.

Ainda que existam limites legais de lançamento de efluentes contendo metais e que sejam aplicadas tecnologias de controle para remoção destes contaminantes de despejos industriais e municipais, a quantidade total destes agentes liberada para o meio ambiente é grande, atingindo água, ar e solo, conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Descarga global de metais pesados em elementos-traço. Fonte: Adaptado de Mohan e Chander (2016)

Descarga total de metais pesados em baixas concentrações (1000 toneladas métricas.ano⁻¹)			
Metal	Água	Ar	Solo
Arsênico	41	19	82
Cádmio	9,4	7,4	22
Cromo	142	30	896
Cobre	112	35	954
Chumbo	138	332	796
Mercúrio	4,6	3,6	8,3
Níquel	113	56	325
Selênio	41	3,8	41
Titânio	ND	6.4	ND
Zinco	226	132	1372
Total	827	625,2	4.496,3

O solo é o principal meio receptor dos despejos de metais, conforme ilustrado na Tabela 2.3, com descarga de mais de 4 milhões de toneladas por ano, e os contaminantes zinco, cobre, cromo e chumbo são os mais lançados no ambiente. Elementos tóxicos particularmente preocupantes incluem zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo (FU; WANG, 2011).

2.2 Produção agroindustrial

A produção de alimentos e insumos agrícolas é uma atividade essencial para o desenvolvimento e manutenção da sociedade. O crescimento populacional, o aumento na longevidade, a urbanização e o incremento da classe média trazem consigo uma maior demanda por alimentos, água e energia, estimando-se uma necessidade de expansão na produção de alimentos em 35% até 2030 (EMBRAPA, 2018).

O Brasil consta como protagonista neste cenário, tendo se tornado um dos maiores exportadores de grãos do mundo, além de possuir grande produção de frutas, verduras e oleaginosas, após a adoção de políticas públicas para aumento da produtividade agrícola, com aumento em pesquisas, expansão rural e acesso facilitado ao crédito (CHADDAD, 2016). Como resultado, a produção agrícola brasileira apresentou um grande crescimento, e aliado a modernização das cadeias produtivas do agronegócio levou a uma importância cada vez maior no PIB. Em 2016, o agronegócio representava 23,6% do PIB do Brasil e foi responsável por 45,9% das exportações brasileiras (EMBRAPA, 2018).

2.2.1 Produção agrícola no Rio Grande do Sul

O Rio Grande do Sul é considerado um dos maiores produtores agrícolas do país. Segundo dados do IBGE, o estado é o terceiro maior produtor de grãos do país, sendo o principal produtor de arroz e o segundo maior produtor de trigo. Ainda, possui grande produção de oleaginosas, legumes e frutas, sendo o maior produtor nacional de uva, pêssego e batata-doce (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

Segundo a Secretaria de Planejamento do Rio Grande do Sul (2019), o setor agropecuário representa cerca de 10% do PIB do Rio Grande do Sul. Considerando as atividades agroindustriais correlatas, esta participação chega a 30% da estrutura econômica, sendo também o setor econômico mais desconcentrado, estando presente em todos os municípios do Estado (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

A principal atividade agrícola do Estado é a produção de grãos (cereais e oleaginosas), que concentram 90% da área de lavouras temporárias. Dentre estas, o cultivo de soja, arroz, milho e trigo se destacam como as principais culturas em termos de área plantada e produção. Considerando o valor da produção, se juntam a esses produtos os cultivos de fumo, uva e maçã (RIO GRANDE DO SUL, 2015). A Figura 2.2 apresenta a quantidade produzida das principais culturas por município do Rio Grande do Sul.

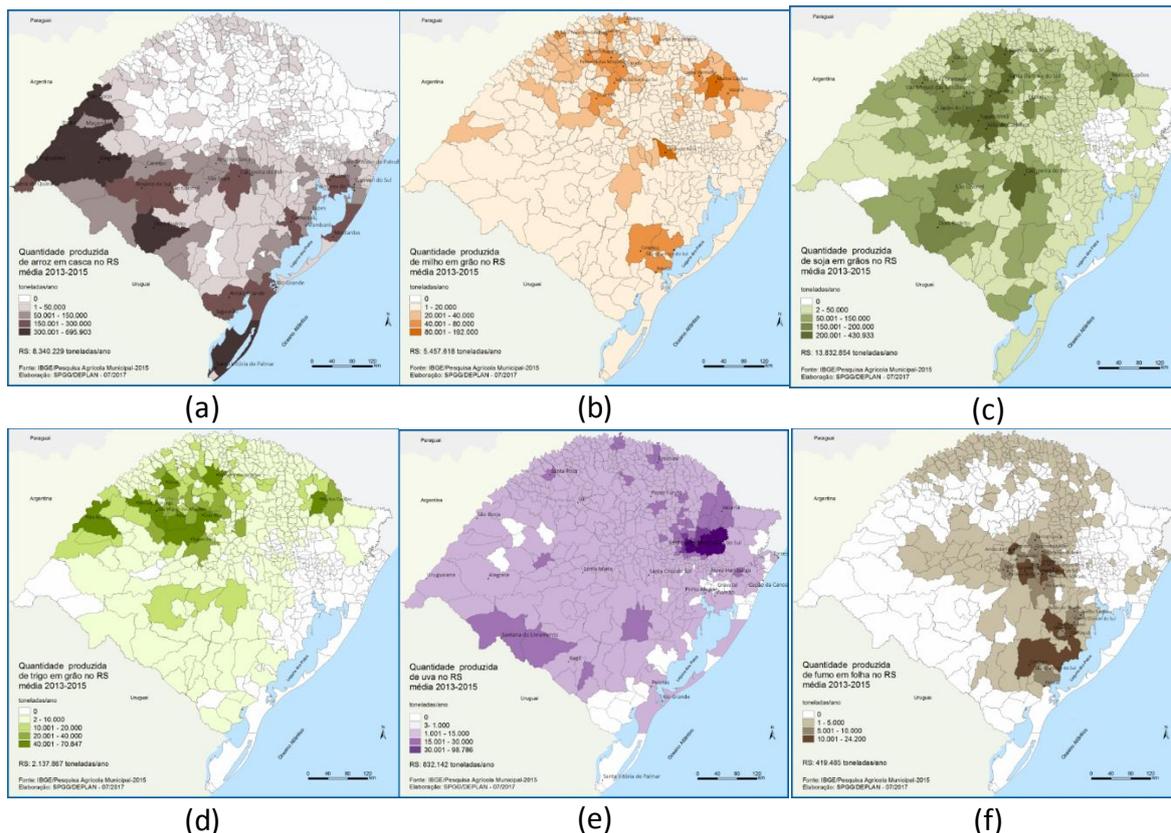


Figura 2.2: Produção média de arroz (a), milho (b), soja (c), trigo (d), uva (e) e fumo (f) no RS. Fonte: Rio Grande do Sul, Secretaria do Planejamento, Orçamento e Gestão, 2019

O cultivo da soja foi o que mais se expandiu no Rio Grande do Sul nas últimas décadas, incentivado pela demanda externa e alta dos preços, atingindo uma produção anual média de 17,4 milhões de toneladas no triênio 2016-2018. Já a cultura de arroz apresentou uma produção anual média de 8,2 milhões de toneladas no mesmo período e a produção de milho atingiu a média anual de 5,0 milhões de toneladas (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

2.2.2 Geração de resíduos agroindustriais

A geração de resíduos ocorre ao longo de toda a cadeia produtiva do agronegócio, mas principalmente no momento da colheita e eventual processamento dos produtos. Estima-se que entre 20% a 30% da safra de grãos, frutas e hortaliças colhidas no Brasil é perdida entre a colheita e o consumidor (ROSA et al., 2011). Ainda, as grandes quantidades de produção destes bens fazem com que a dimensão do volume de resíduos gerados seja também imensa. A Tabela 2.4 mostra estimativas de geração de resíduos para diferentes culturas anuais, sendo proporcional ao tipo de cultura e área cultivada.

Tabela 2.4: Estimativas de taxas de geração de resíduos orgânicos para culturas anuais por hectare cultivado. Adaptada de Rio Grande do Sul, Secretaria do Meio Ambiente (2015)

Cultura	Tipo de resíduo	Taxa de geração de resíduo (t.ha ⁻¹)
Milho	Palha	6,30 a 7,00
Soja	Palha	5,40 a 7,00
Arroz irrigado	Massa seca	7,045

Fumo	Caule	2,30
Aveia	Massa seca	10,52
Mandioca	Massa seca	5,95
Cana de açúcar	Massa seca	9,40

Os resíduos gerados, além de representarem uma perda na produção, aumentam o potencial poluidor da atividade. A disposição inadequada de resíduos pode causar poluição de solos e corpos hídricos, o que pode levar a problemas de saúde pública. A destinação adequada dos resíduos acarreta em custos ao produtor, transmitidos ao preço final, e por vezes é negligenciada na busca da maximização dos lucros (COSTA FILHO *et al.*, 2017).

Os resíduos gerados podem ser classificados conforme a Norma 10004 da ABNT em Classe I – perigosos, Classe IIA – não perigosos e não inertes e Classe IIB – não perigosos e inertes. Esta classificação deriva de características como toxicidade, inflamabilidade, explosividade e de testes padronizados de lixiviação e solubilização (ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004). Os resíduos gerados pelas atividades agrícolas e agroindustriais são, em maior volume, resíduos não perigosos, como folhas, cascas, palhas, bagaços, entre outros restos oriundos do processamento das culturas. Os resíduos orgânicos são gerados principalmente na época de colheita, já os inorgânicos são gerados ao longo de todo o ano. As agroindústrias associadas também geram resíduos com o processamento da matéria-prima (RIO GRANDE DO SUL, 2015).

É importante destacar que essa biomassa residual pode representar um potencial recurso de energia e matéria prima para outros ramos. Segundo Taherzadeh e Karimi (2007) os resíduos agrícolas são compostos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Uma composição típica é de 40-50% de celulose, 25-35% hemicelulose, 15-20% lignina (GHATAK, 2011). Podem, portanto, ser utilizados na obtenção de combustíveis, produtos químicos e materiais diversos, sendo reaproveitados em um fim mais nobre que a simples disposição final do resíduo (FORSTER-CARNEIRO *et al.*, 2013).

Bentsen, Felby e Thorsen (2014) afirmam que os resíduos agrícolas possuem diversas funções sociais, como reciclagem de nutrientes e melhoramento de solos, alimentação de animais e geração de energia. Esta biomassa residual possui um papel importante no sistema agrônômico, com impactos diretos e indiretos no solo (MUTH; BRYDEN; NELSON, 2013). Os resíduos de origem vegetal gerados na agricultura não necessitam de manejo, pois são incorporados aos solos, beneficiando os sistemas de produção, reduzindo a adição de insumos externos e controlando processos erosivos. Já os resíduos gerados pelas agroindústrias associadas são os que possuem maior controle sobre o gerenciamento, devido às exigências de fiscalização e licenciamento ambiental (RIO GRANDE DO SUL, 2015).

O Plano Nacional de Resíduos Sólidos, elaborado em versão preliminar em 2011, estimou em aproximadamente 291 milhões toneladas a geração de resíduos oriundos da agroindústria associada a agricultura a partir de dados de 2009 (BRASIL, 2011). Esta quantidade seria equivalente a um potencial energético instalado de até 23 GW.ano⁻¹. As maiores contribuições neste total são de bagaço e torta de filtro provenientes do processamento da cana-de-açúcar. Entre as dificuldades citadas para a elaboração do diagnóstico estão a falta de dados primários uniformizados e as diferenças regionais de culturas e sistemas de produção.

Já o Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul, elaborado pela Secretaria do Meio Ambiente do Estado e lançado em 2015, estimou a geração de cerca de 50 milhões de toneladas anuais de resíduos agrícolas de culturas anuais, a partir de dados de produção de 2013. Também, a partir de estimativas médias de geração de resíduos para as agroindústrias associadas, foram contabilizados 24.560.441 de toneladas de resíduos Classe II gerados em 2014. Dentre estes, 15.861.063 toneladas foram geradas por empreendimentos dos ramos de recebimento, secagem e armazenamento de grãos e sementes, o que representa cerca de 65% do total (RIO GRANDE DO SUL, 2015).

2.2.3 Alternativas de reaproveitamento/reutilização

Rosa et al. (2011) apontam diversas oportunidades de valorização dos resíduos agroindustriais. O desenvolvimento de biorrefinarias, unidade que integra a geração de energia e produtos de alto valor agregado a partir de biomassa seria uma alternativa. A conversão integral de recursos renováveis como fonte de macromoléculas como celulose, lignina, pectina, taninos, corantes naturais, entre outros, agrega valor ao produto. O conceito de biorrefinaria prega ainda a minimização de impactos ambientais e a maximização do uso do recurso renovável, considerando o ciclo de vida do produto (FERNANDO *et al.*, 2006) A partir dos resíduos é possível produzir produtos como biopolímeros, nanoceluloses, compósitos, hidrogéis, bioadesivos e outros produtos de alto valor agregado. Forster-Carneiro et al. (2013) indicam que a disponibilidade de resíduos agrícolas para o uso em biorrefinarias no país chega a 50%. As culturas com maior potencial no país seriam a cana de açúcar, a soja, o arroz e o milho.

O uso de biomassa como fonte de energia é uma das opções para mitigar o aquecimento global, sendo uma das principais fonte de energia renovável (WANG *et al.*, 2020). A biomassa pode ser oriunda de cultivos específicos para este uso ou vir dos resíduos gerados pela atividade agrícola, não competindo assim com a demanda alimentícia global. As principais fontes de biomassa utilizadas na produção de energia são bagaço de cana de açúcar, licor negro, resíduos de madeira e casca de arroz (PORTUGAL-PEREIRA *et al.*, 2015). Portugal-Pereira (2015) estima que o potencial de geração de energia a partir de resíduos agrícolas é de 141 TWh.ano⁻¹, o que é equivalente a 27% da eletricidade gerada no Brasil em 2010. Ainda, poderia diminuir em um terço a emissão de gases de efeito estufa e evitar os impactos da disposição inadequada dos resíduos no solo e da destinação dos resíduos agroindustriais em aterros sanitários.

O Brasil é líder mundial na utilização de fontes renováveis em sua matriz energética, graças à sua capacidade hidroelétrica, e tem grande potencial em expandir seu uso através da exploração da biomassa (DALPAZ *et al.*, 2020). Em 2016 foram gerados 49.236 GWh de eletricidade a partir de biomassa, correspondente a 8,5% da matriz energética do país (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018). Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), há 425 usinas termelétricas (UTE) licenciadas Brasil para a geração de energia através da queima de biomassa agroindustrial, totalizando 11.445.386 kW de potência fiscalizada, o que representa 6,64% da capacidade instalada brasileira. Destes, nove são localizados no Rio Grande do Sul, todos licenciados para a queima de casca de arroz, conforme mostrado na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**, totalizando uma potência fiscalizada de 46.645 kW.

Tabela 2.5: Usinas termelétricas a partir de biomassa agroindustrial instaladas no RS

Usina	Município	Fonte de energia	Potência instalada (kW)	Ano de início da operação
Urbano São Gabriel	São Gabriel	casca de arroz	2220	1995
Itaqui	Itaqui	casca de arroz	4200	2001
CAAL	Alegrete	casca de arroz	3825	2012
SVA	Alegrete	casca de arroz	4900	2008
São Borja	São Borja	casca de arroz	12500	2011
Camil Alimentos - Camaquã	Itaqui	casca de arroz	4000	2008
PTC SLC Alimentos	Capão do Leão	casca de arroz	5800	2015
Engenho Coradini	Dom Pedrito	casca de arroz	1200	2010
São Sepé	São Sepé	casca de arroz	8000	2019

Ferreira *et al.* (2018) estimaram o potencial de geração de energia através da produção de biogás proveniente de diversas fontes de biomassa residuais no Brasil e no estado do Paraná, identificando um cenário favorável ao seu uso. Segundo os autores, o biogás é uma alternativa para a diversificação da matriz energética do país, proporcionando a geração distribuída de energia com fontes sustentáveis, diminuindo o impacto ambiental desta atividade e o desenvolvimento econômico de comunidades isoladas. Porém, ainda há necessidade de legislação específica para regulamentação do setor e a instituição de políticas públicas de incentivo e financiamento de projetos na área.

Muth, Bryden e Nelson (2013) argumentam que a determinação de uma fonte sustentável e confiável de resíduos é um dos principais desafios das biorrefinarias emergentes. A remoção de resíduos agrícolas deve ser cuidadosa e bem planejada, de forma a não impactar na sustentabilidade do processo e na capacidade produtiva do solo. Ainda, a variabilidade temporal e espacial da disponibilidade impacta no fornecimento da matéria-prima.

É esperado para os próximos anos um aumento no consumo de biomassa, inclusive residual, na geração de energia, graças ao seu reconhecimento como combustível de carbono neutro. Em consequência, a produção de cinzas oriundas da queima deve acompanhar esse aumento, exigindo o desenvolvimento de práticas sustentáveis de reciclagem deste material (VOSHELL; MÄKELÄ; DAHL, 2018). Seu uso como fertilizante e na construção civil é bastante conhecido, sendo prática comum há séculos, e com o advento de novas tecnologias passou a ser objeto de estudo científico (MOAYEDI *et al.*, 2019).

A presença de elementos-traço é uma das restrições a serem contornadas na reutilização deste resíduo. Voshell, Mäkelä e Dahl (2018) constataram que cinzas derivadas da queima de biomassas atendem em sua maioria aos limites estabelecidos na legislação finlandesa para aplicação no solo, sendo que aqueles provenientes de biomassas não-lenhosas possuem ainda maior quantidade de macronutrientes. Moayedi *et al.* (2019) investigaram influência das características de cinzas de casca de arroz sobre seu uso como aditivo na produção de cimento, sugerindo a combinação de cinzas de diferentes fontes para um melhor resultado. Em relação à presença de metais pesados, Yin, Ahamed e Lisak (2018) demonstraram que as reações pozolânicas no cimento são suficientes para diminuir sua lixiviação, garantindo a segurança ambiental do processo.

2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa na qual um ou mais componentes, chamados adsorvatos, presentes em uma fase fluida migram para a superfície de um sólido adsorvente, onde ficam assim retidos. Os processos de adsorção são geralmente considerados vantajosos nos tratamentos de efluentes devido à facilidade de operação, simplicidade no processo e menores custos envolvidos. Além disso, esta técnica pode eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes inorgânicos e orgânicos presentes nos efluentes, e, portanto, têm uma vasta aplicação na indústria (BABEL; KURNIAWAN, 2003). As tecnologias de adsorção têm demonstrado sucesso na remoção de diversos poluentes presentes em efluentes, como o cromo (NUNES *et al.*, 2020), nitrato (ILLI, 2016), corantes (JURADO DÁVILA *et al.*, 2020), fármacos (DEL VECCHIO *et al.*, 2019; ROSSET *et al.*, 2020) e pesticidas (BORUAH *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018).

2.3.1 Mecanismos de adsorção

O processo de adsorção envolve a transferência e a distribuição de equilíbrio resultante de um ou mais solutos entre uma fase fluida e fase sólida. O sólido é chamado de adsorvente, o componente que está na fase fluida é chamado de soluto e quando adsorvido na fase sólida passa a se chamar adsorvato. Pode ser obtida a separação de diferentes solutos através da ligação de um único adsorvato ou da seletividade de um adsorvente para múltiplos solutos. A Figura 2.3 representa os diferentes elementos envolvidos e ilustra o processo de adsorção. Diferentemente do processo de absorção, também representado na Figura 2.3, a adsorção é um fenômeno superficial, ocorrendo a retenção do adsorvato da superfície externa da partícula ou na área dos poros. Além do sistema sólido-líquido, a adsorção também pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido e gás-sólido.

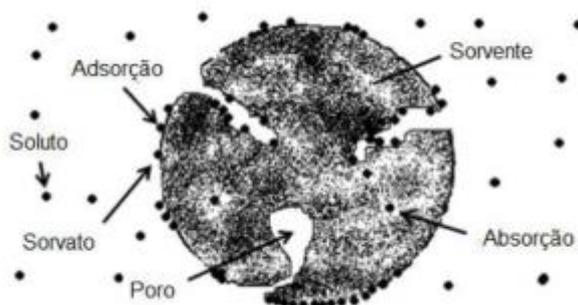


Figura 2.3: Ilustração do processo de sorção. Fonte: Adaptada de MONTANHER et al. (2007)

O fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido, uma vez que seu número de coordenação é inferior ao dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície. Assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (VASQUES, 2008).

Adsorção envolve, em geral, a acumulação (ou exaustão) de moléculas de soluto em uma interface. A acumulação por unidade de superfície é pequena. Assim, sólidos altamente porosos com área interna muito grande por unidade de volume são preferidos. A superfície dos adsorventes geralmente é fisicamente e/ou quimicamente heterogênea, e as energias de ligação podem variar consideravelmente de um sítio para outro.

A ligação que se forma entre o adsorvato e o adsorvente pode possuir diferentes origens. As moléculas que são atraídas para a superfície do adsorvente podem ser resultado da ação de forças de dispersão-repulsão (forças de Van der Waals) ou de forças eletrostáticas, estas últimas resultantes de um dipolo elétrico permanente, de um momento de quadrupolo ou, ainda, de carga elétrica de uma molécula ou grupo superficial. As forças de dispersão estão sempre presentes e na ausência de outras forças é a determinante para o equilíbrio. Se a superfície é polar o campo elétrico resultante induzirá um momento de dipolo nas moléculas, aumentando a extensão da adsorção (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

O processo que envolve as forças de Van der Waals é chamada de adsorção física ou fisissorção e na chamada adsorção química ou quimissorção estão envolvidas ligações químicas (e muitas vezes dissociação, como na catálise). Em geral o primeiro é mais adequado para o processo de regeneração do adsorvente, enquanto o segundo pode destruir a capacidade do adsorvente. A Tabela 2.6 apresenta as principais especificidades de cada mecanismo.

Tabela 2.6: Características da adsorção física e química. Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY (1997)

ADSORÇÃO FÍSICA (FISISSORÇÃO)	ADSORÇÃO QUÍMICA (QUIMISSORÇÃO)
Baixo calor de adsorção (< 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Apenas monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Apenas significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperaturas
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, podendo ser lenta, irreversível
Nenhuma transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de uma camada entre a superfície e o adsorvato

As propriedades físicas e químicas do adsorvato, como sua massa molar e o tamanho da molécula, determinam a capacidade de adsorção que será obtida no processo. Essas propriedades influenciam na quantidade de moléculas que terão acesso aos poros do sólido adsorvente, o que altera a área efetivamente disponível para adsorção. Outro fator

relevante refere-se à solubilidade do soluto na fase fluida pois ele está intimamente ligado a existência de interações hidrofóbicas. A adsorção também é influenciada pelo estado de ionização da molécula presente na solução, que é capaz de variar conforme sua constante de dissociação ácida (pKa) e o pH do meio em que ela se encontra (BABIC *et al.*, 2007; CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2014).

2.3.2 Materiais adsorventes

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura microcristalina. São utilizados em larga escala, em ordem de volume de vendas, carvão ativado, peneiras moleculares, sílica gel e alumina ativada. Podem ser classificados pela estrutura e pela característica de adsorção da água, conforme Tabela 2.7. Os adsorventes não amorfos são vantajosos pela sua estrutura cristalina e suas propriedades de peneiramento molecular. O caráter hidrofóbico (materiais com superfície não polar) e hidrofílico, (materiais com superfície polar) pode variar dependendo do adsorbato (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Tabela 2.7: Classificação de materiais adsorventes comuns.

Fonte: PERRY; GREEN; MALONEY, 1997

Característica	Amorfo	Estruturado
Hidrofóbica	Carvão ativado Polímeros	Peneiras moleculares Silicalita
Hidrofílica	Sílica gel Alumina ativada	Zeólitas comuns: 3A (KA), 4A (NaA), 5A (CaA), 13X (NaX), modernita, etc.

Dois tipos de cristal são comuns: tipo A (com aberturas formadas por 4 gaiolas de sodalita) e tipo X ou Y (com aberturas formadas por 6 sodalita gaiolas). A carga de balanceamento de cátions e suas localizações determinam tamanho de abertura em uma célula unitária de cristal. Tamanhos nominais de aberturas para o zeólitos sintéticos mais comuns são 0,3 nm para KA, 0,4 nm para NaA, 0,5 nm para CaA e 1,0 nm para NaX (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Muitos adsorventes, particularmente os adsorventes amorfos, são caracterizados por sua distribuição de tamanho de poro. A Tabela 2.8 mostra a classificação IUPAC de poros por tamanho. Microporos são poros pequenos o suficiente para que uma molécula seja atraída para ambas paredes opostas formando o poro. As funções de energia potencial para essas paredes se sobrepõem para criar um poço profundo e forte adsorção. Em mesoporos, a condensação capilar ocorre. Já os macroporos formam caminhos importantes para as moléculas se difundirem em uma partícula; para adsorção em fase gasosa, eles não se enchem com adsorbato até fase gasosa ficar saturada.

Tabela 2.8: Classificação dos tamanhos de poros. Adaptado de PERRY; GREEN; MALONEY, 1997

Tipo	Diâmetro do poro (w)	Características
Microporo	w < 2nm	Potenciais de parede sobrepostos

Mesoporo	2nm < w < 50nm	Condensação capilar
Macroporo	w > 50 nm	Maior facilidade de difusão da molécula

Muitos materiais sólidos podem ser aplicados em processos de separação por adsorção. Esses sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou, utilizado de forma regenerativa em vários ciclos tornando a técnica atraente e de baixo custo. A busca pelo adsorvente adequado é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de sorção (RUTHVEN, 1984). Os materiais adsorventes mais utilizados na indústria podem ter várias origens conforme apresentado na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Tipos básicos de adsorventes industriais. Adaptado de (DĄBROWSKI, 2001)

ADSORVENTES ORGÂNICOS	ADSORVENTES MINERAIS	OUTROS ADSORVENTES
Carvões ativados	Sílica gel	
Fibras de carvão ativado	Alumina ativada	
Peneiras moleculares	Óxidos de metais	Polímeros sintéticos
Fulerenos	Hidróxido de metais	Adsorventes compósitos
Heterofulerenos	Zeólitas	Adsorventes mistos
Materiais carbonáceos	Argilas minerais	
Biossorventes	Argilas porosas heteroestruturadas (PCH)	
	Materiais inorgânicos	

Os fatores relevantes na eficiência de um processo de adsorção são grande área superficial, distribuição de tamanho de poros, polaridade e presença de grupos funcionais (CAROLIN *et al.*, 2017). A escolha do material adsorvente adequado inclui o grau de processamento requerido e a disponibilidade deste recurso, aspectos que impactam no custo do processo. Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou resíduo industrial. Ainda, uma melhor capacidade de adsorção pode compensar o custo adicional de processamento (BAILEY *et al.*, 1999).

2.3.2.1 Adsorventes alternativos

Devido aos altos custos dos adsorventes comerciais com carvão ativado, a busca por materiais adsorventes alternativos, de baixo custo, se faz necessária para aumentar o interesse das empresas por este tratamento. Materiais disponíveis localmente, como recursos naturais, resíduos agrícolas e subprodutos industriais podem ser utilizados como adsorventes alternativos, alguns com processamento mínimo (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Ainda, etapas de tratamentos químicos e físicos para a conversão destes materiais em carvão ativado podem aumentar a eficiência do processo.

Pesquisas têm investigado vários materiais que possuem capacidades de remover contaminantes das águas a um menor custo, como quitosana, zeólitas, argila e certos resíduos industriais como cinzas, carvão e óxidos (BABEL; KURNIAWAN, 2003; DEL VECCHIO *et al.*, 2019; PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017). Ainda, resíduos agroindustriais têm sido reportados como fonte rica de materiais adsorventes (KURNIAWAN *et al.*, 2006) e biopolímeros modificados e hidrogéis têm sido investigados pela presença de uma variedade de grupos funcionais (KRSTIĆ; UROŠEVIĆ; PEŠOVSKI, 2018).

Recursos naturais localmente disponíveis, argilas e zeólitas são empregadas no tratamento de águas contaminadas com metais (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Zeólitas são alumino-silicatos tetraédricos conectados a um átomo de oxigênio e possuem cátions que equilibram as cargas negativas na estrutura. Esse material tem ganhado importância graças a suas propriedades como a capacidade de troca iônica. As argilas, também um componente inorgânico do solo, possuem capacidade de adsorção por sua grande área superficial e capacidade de troca. As cargas negativas em sua estrutura resultam em uma capacidade de atração de íons metálicos (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

O uso de adsorventes derivados de resíduos agroindustriais será explorado a seguir.

2.4 Adsorventes derivados de resíduos agroindustriais

Os resíduos sólidos são produzidos em todos os tipos de atividade humana, desde o ambiente doméstico aos grandes empreendimentos industriais e agropecuários. Nos últimos anos tem-se ampliado as discussões e pesquisas em torno do assunto, principalmente devido às novas leis e normativas que entraram em vigor na última década, incentivando a adoção de ações visando à correta gestão dos mesmos (DEUS *et al.*, 2015).

Uma das alternativas para o reaproveitamento de resíduos, agregando valor ao material e proporcionando um uso mais nobre que a simples destinação final, é a utilização como adsorvente no tratamento de águas residuárias. Um indicativo do interesse crescente neste uso é o aumento do número de publicações sobre o tema na última década, conforme apresentado na Figura 2.4.

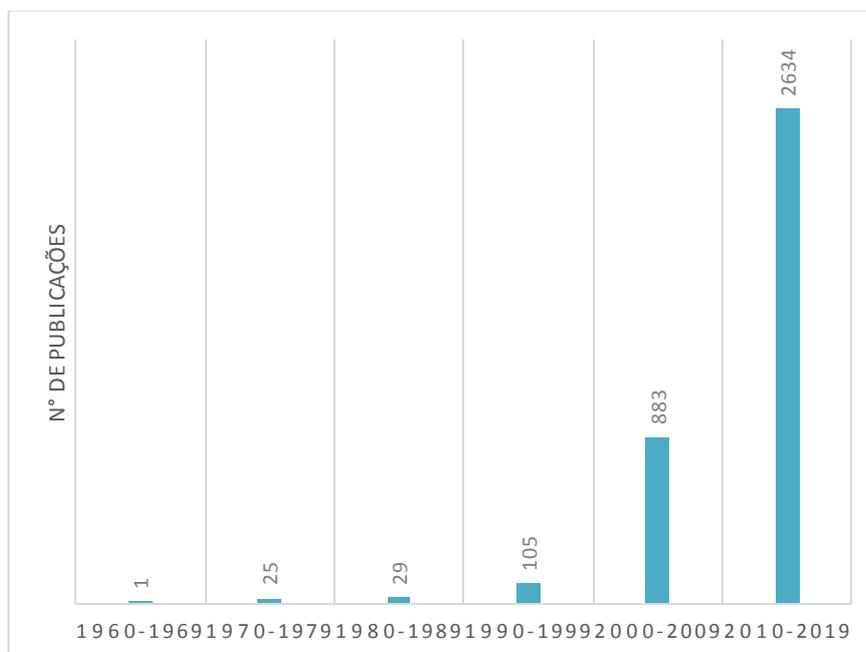


Figura 2.4: Número de publicações encontradas com as palavras-chaves “low cost”, “adsorption”, “waste”. Pesquisa em 25/05/2020 em na base de dados Scopus (www.scopus.com)

Apesar dos numerosos estudos em escala laboratorial e escala piloto acerca do uso de biosorventes, Blázquez *et al.*,(2011) argumentam que ainda não há um impacto significativo desta tecnologia em aplicações reais. Os autores afirmam que, para ser possível sua utilização em escala industrial, o adsorvente deve possuir algumas características essenciais. A capacidade de adsorção seria a mais importante, por ditar a quantidade necessária de adsorvente, porém também devem ser considerados a sua seletividade, regenerabilidade e custo.

2.4.1 Resíduos sem pré-tratamento

Resíduos agroindustriais são abundantemente disponíveis e, devido a seu grande volume e baixo valor econômico, a necessidade de disposição deste material representa um problema ambiental (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Estes materiais, normalmente oriundos de processos de transformação de matérias-primas agrícolas como beneficiamento de grãos e fabricação de produtos alimentícios, são naturalmente ricos em compostos já conhecidos pela sua capacidade de adsorção, como taninos, lignina e celulose. Essas substâncias possuem em sua estrutura química grupos funcionais como hidroxilas, metilas e carbonilas, responsáveis pela sorção dos íons metálicos (SULYMAN; NAMIESNIK; GIERAK, 2017). Por isso, sua utilização *in-natura*, sendo submetidos apenas a processos físicos como retirada de impurezas, moagem e secagem, é interessante na busca por adsorventes de baixo custo.

A Tabela 2.10 resume as publicações encontradas que utilizaram diferentes resíduos agroindustriais com processamento mínimo como adsorventes alternativos na remoção de íons metálicos.

Tabela 2.10: Resíduos utilizados sem tratamento químico prévio como adsorventes alternativos

Resíduo	Composto adsorvido	Concentração inicial do soluto (mg.L ⁻¹)	Dose de adsorvente (g.L ⁻¹)	pH inicial	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Isoterma de adsorção	Fonte
Casca de arroz	Pb (II)	-	8,0	5,0	196,4	Langmuir	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)
	Ni (II)				40,96		
Casca de trigo	Cu (II)	100-500	10-20	6,0	2,95	Langmuir	(AYDIN; BULUT; YERLIKAYA, 2008)
Casca de lentilha					17,42	Freundlich	
Casca de laranja	Cu (II)	50-500	1,0	5,0	63,30		(GUIZA, 2017)
	Pb (II)	50	2	5,5	113,5	Langmuir	(FENG <i>et al.</i> , 2011)
	Cd (II)			5,5	63,35	Langmuir	
	Ni (II)			5,5	9,82	Langmuir	
Bagaço de cana	Pb (II)	ND	8,0	5,0	244,5	Langmuir	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)
	Ni (II)				25,35		
Casca de noz pecan	Cu (II)	100	5	5,5	85,78	Sips	(VAGHETTI <i>et al.</i> , 2009)
	Mn (II)		5	5,5	97,79		
	Pb (II)		4	5,5	189,76		
Casca de banana	Cd (II)	30-80	30	3,0	5,71	Langmuir	(ANWAR <i>et al.</i> , 2010)
	Pb (II)		40	5,0	2,18		
Casca de amendoim	Cu (II)	10	10	5,0	25,4	Langmuir	(WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011)
	Cr (III)				27,86	Langmuir	
	Pb (II)	100	5	6,0	49,4	Langmuir	(ABDELFAHATTAH <i>et al.</i> , 2016)
	Cd (II)				46		
	Co (II)				25		
	Mn (II)				18		
Farelo de soja	Cu (II)	25-250	ND	5,0	53,76	Langmuir	(HUMELNICU; IGNAT; DOROFTEI, 2015)
Casca de mostarda	Zn (II)			6,5	74,07		
Caroço de azeitona	Cu (II)	10	10	5,0	1,97	Langmuir	(BLÁZQUEZ <i>et al.</i> , 2011)
	Casca de pinus		10	5,0	11,94		
Pinha	Cu (II)	10	10	5,0	6,81	Langmuir	(BLÁZQUEZ <i>et al.</i> , 2012)
Espiga de milho	Pb (II)	0,02-0,4	4	5,0	16,22	Langmuir	(TAN <i>et al.</i> , 2010)
	Cd (II)	5-120	0,1-1	6,0	5,12	Langmuir	(LEYVA-RAMOS; BERNAL-JACOME; ACOSTA-RODRIGUEZ, 2005)

Saxena *et al.*, (2017) utilizaram resíduo de casca de arroz e bagaço de cana na remoção de Pb (II) e Ni (II), Os resíduos foram lavados com água destilada, secos, moídos e

peneirados a 45 *mesh* e desgordurados. Na caracterização dos materiais, tanto a casca de arroz quanto o bagaço de cana possuíam superfícies lisas e pouco porosas, o que dificulta a adsorção. Os pesquisadores concluíram que o mecanismo primário da adsorção é a complexação dos íons metálicos na superfície do adsorvente.

Bagaço de cana moído também foi utilizado por Gupta, Gupta e Kharat (2018) em ensaios de adsorção de Cu (II). Análise de espectroscopia IV revelou a presença de grupos funcionais característicos de componentes naturais como pectina, celulose, hemicelulose e lignina. A adsorção de Cu (II) no material mostrou-se viável, atingindo uma remoção máxima de 88.9% do contaminante nas condições ótimas em ensaios com efluente sintético e 62.53% com efluente real.

Para o estudo da adsorção do Cu (II), Aydin, Bulut e Yerlikaya (2008) utilizaram casca de arroz, de trigo e de lentilha, com lavagem para remoção das impurezas, moagem e peneiramento em peneiras de abertura de 0.6 mm. Os resíduos estudados apresentaram pequena área superficial BET, porém foi detectada a presença de grupos funcionais responsáveis pela de adsorção de metais. Os autores constataram que o processo de adsorção é dependente do tempo de contato, dose de adsorvente, concentração inicial e pH da solução e temperatura. Dentre os resíduos estudados, a casca de trigo se mostrou mais eficiente na remoção dos íons de cobre.

Casca de laranja proveniente de fazendas da Tunísia foi utilizada por Guiza (2017) na adsorção de íons de Cu (II), triturada e peneirada a 0.5 mm. Espectroscopia de infravermelho revelou a presença de grupos hidroxilas, carbonilas, carboxilas e aminas e análise de MEV mostrou que o resíduo possui superfície porosa, adequada para o processo de adsorção. O autor encontrou uma capacidade máxima de adsorção de 63.3 mg.g⁻¹, resultado satisfatório para um adsorvente de baixo custo. Também foram estudados a termodinâmica e a cinética do processo de adsorção, que se mostrou um processo espontâneo e dependente do coeficiente de transferência de massa externo à partícula. (FENG *et al.*, 2011) também utilizou casca de laranja em ensaios de adsorção de íons de Ni (II), Cd (II) e Pb (II), encontrando bons resultados.

Vaghetti *et al.* (2009) estudaram a adsorção de Cu (II), Mn (II) e Pb (II) em resíduo de casca de noz pecan, que corresponde a cerca de 49% da noz. A análise de espectroscopia IV revelou a presença de grupos carboxílicos e fenólicos, característicos dos taninos presentes no material. A cinética do processo foi analisada através de quatro modelos, indicando que a adsorção deve seguir o modelo de múltipla sorção, com modelo cinético de ordem fracionária. Ensaios de regeneração mostraram a possibilidade de recuperação de até 99% dos íons metálicos adsorvidos, reforçando o uso do material como adsorvente alternativo.

A adsorção de Cu (II) e Cr (II) em casca de amendoim, moído a partículas menores que 30 µm, foi estudada por Witek-Krowiak, Szafran e Modelski (2011). Foi constatado que parâmetros como pH, concentração de adsorvente e temperatura afetam a adsorção. As condições ótimas encontradas foram pH=5.0, concentração de adsorvente = 10 mg.L⁻¹, temperatura = 20°C e tempo de contato de 1h. Os experimentos de cinética mostraram que a adsorção é um processo rápido, com o equilíbrio sendo atingido em apenas 20 minutos.

Abdelfattah *et al.* (2016) também utilizaram casca de amendoim moída em experimentos de adsorção de íons metálicos. Análises de MEV revelaram que o material

possuía estrutura porosa homogênea e espectrometria de infravermelho apontou a presença de grupos com alta eficiência na adsorção de metais. Em experimentos em batelada com soluções de íons metálicos, o adsorvente apresentou boa capacidade de adsorção. Também, em teste com um efluente real proveniente de uma indústria de metal, contendo Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e CN^- em altas concentrações, foram encontradas eficiências de remoção de 24% até 100%, sendo os melhores resultados para o íon Pb (II).

Farelo de soja e casca de mostarda foram testados como adsorventes para íons Zn (II) e Cu (II) por Humelnicu, Ignat e Doroftei (2015). Efeito da concentração inicial e pH da solução, dose de adsorvente e temperatura foram estudados, e os dados da isoterma de sorção forma de acordo com o modelo de Langmuir não linear. Ainda, os experimentos termodinâmicos mostram que a adsorção é um processo endotérmico e espontâneo.

Já Blázquez et al. (2011) escolheram caroço de azeitona e casca de pinus para realizar experimentos de adsorção de Cu (II) tanto em batelada para estudo do equilíbrio cinético quanto em coluna de adsorção para a dinâmica do processo. Estes resíduos são gerados em grande quantidade na região do Mediterrâneo e não possuem valor de mercado. Os experimentos mostraram que ambos os resíduos possuem potencial como adsorventes alternativos, em especial a casca de pinus que apresentou melhores resultados nos experimentos em coluna, com capacidade de adsorção de 8.23 mg.g^{-1} , cerca de quatro vezes superior à do caroço de azeitona (2.23 mg.g^{-1}).

Tan et al. (2010) utilizaram resíduo de espiga de milho, triturado e peneirado a 100 *mesh*, na remoção de chumbo de solução aquosa. A análise do adsorvente revelou que sua superfície é porosa com diâmetro de poro médio de 5 a 10 μm e confirmou a presença de grupamentos hidroxilas, amidas, carbonilas e carboxilas. Os experimentos revelaram que o equilíbrio foi atingido com menos de 60 minutos e a cinética seguiu o modelo de Lagergren de segunda ordem. As análises do adsorvente esgotado revelaram que o Pb (II) é retido pelos grupos hidroxilas e carbonilas.

Leyva-Ramos, Bernal-Jacome e Acosta-Rodriguez (2005) analisaram resíduo de espiga de milho e constataram que sua área superficial inferior a $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, similar a materiais não porosos. Também, possui uma maioria de sítios ácidos, devidos a seus componentes principais lignina, celulose e hemicelulose. Segundo os autores, o pH da solução diminui ao longo dos ensaios de adsorção de Cd (II), indicando que o mecanismo principal do processo é a troca iônica. A adsorção dos íons Cd (II) no resíduo mostrou-se rápida e reversível pelo aumento do pH para valores básicos.

Na Tabela 2.10 podemos observar que a maioria dos autores identificou que a isoterma de sorção de Langmuir é a que mais se adequa ao processo. Este modelo descreve a superfície como homogênea, assumindo que todos os sítios de adsorção possuem a mesma afinidade com o adsorbato e que a adsorção em um sítio não interfere no sítio adjacente (MOHAN; PITTMAN, 2006). Também, assume que a adsorção ocorre apenas em monocamada, ao contrário da isoterma de Freundlich, que supõe uma adsorção em multicamada.

Também, observa-se que o pH inicial mais favorável à adsorção de íons metálicos nestes adsorventes situa-se entre 5.0 e 6.0, levemente ácido. Em grande parte das pesquisas, a adsorção se mostrou desfavorável em pH muito ácido (abaixo de 2.0) e

reversível ao atingir pH básico (acima de 8.0). Demiral e Güngör (2016) afirmaram que a baixos pH os íons H⁺ competem com os íons metálicos pelos sítios do adsorvente, inibindo a adsorção dos contaminantes. Em pH básicos podem ser formados hidróxidos pouco solúveis dos metais (FENG *et al.*, 2011).

Os resíduos estudados apresentaram uma prevalência de sítios acídicos, com os grupos hidroxilas e carboxilas como os principais sítios responsáveis pela adsorção dos metais. Estes grupos são característicos dos componentes naturalmente presentes em resíduos agroindustriais, como a celulose, hemicelulose, lignina e taninos.

2.4.2 Resíduos modificados

Visando o aumento da capacidade de adsorção dos resíduos, os materiais podem ser submetidos a diversas etapas de tratamento químico ou convertidos em carvão ativado por tratamento térmico (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Estas etapas tendem a aumentar os custos de produção do adsorvente, seja pelo consumo de produtos químicos ou pelo gasto em energia. Entretanto, na literatura sugere-se que a melhora na capacidade de adsorção pode compensar as etapas adicionais de tratamento (BABEL, 2003).

O tratamento prévio dos resíduos pretende modificar características físico-químicas do material, como área superficial, tamanho de poros e presença de sítios ativos, que estão diretamente relacionadas à capacidade de adsorção. É possível inclusive preparar materiais com proporções específicas de micro-, meso- e macroporos. As técnicas de modificação podem ser classificadas em três grandes grupos: modificação de características químicas, físicas ou biológicas. Dentre estas, as modificações químicas são as mais frequentemente empregadas (GAUTAM *et al.*, 2014). A Tabela 2.11 apresenta as vantagens e desvantagens de cada tipo de modificação.

Tabela 2.11: Vantagens e desvantagens dos tipos de modificação existentes. Fonte: Adaptado de GAUTAM *et al.* (2014).

Tipo de modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Química	Ácido	Aumento grupos funcionais acídicos amplia a afinidade com espécies metálicas	Pode diminuir área superficial BET e volume de poros
	Básico	Aumenta a adsorção de compostos orgânicos	Pode diminuir a adsorção de íons metálicos
	Impregnação de outros materiais	Realça capacidade de oxidação catalítica	Pode diminuir área superficial BET e volume de poros
Física	Calor	Aumenta área superficial BET e volume de poros	Diminui grupos funcionais com oxigênio na superfície
Biológica	Bioadsorção	Prolonga a vida útil do adsorvente através da rápida oxidação de compostos orgânicos	Formação de biofilme pode impedir a difusão do adsorvato

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, sua modificação pode ter grande impacto na eficiência do processo. Os métodos físicos e mecânicos de tratamento são mais

simples e de menor custo, porém são normalmente menos efetivos que a modificação química (FOMINA; GADD, 2014). Dentre os tipos de tratamentos químicos encontrados na literatura, estão etapas de ativação com ácidos e bases, reações com soluções salinas e orgânicas e processos de copolimerização para inserção de grupos funcionais. Também, a carbonização do material pode ser precedida de etapas de pré-tratamento químico, com o intuito de melhorar as características do adsorvente final. A Tabela 2.12 resume as publicações revisadas que trazem o uso de resíduos modificados na adsorção de compostos metálicos.

Tabela 2.12: Resíduos utilizados com tratamento prévio como adsorventes alternativos

Resíduo	Tipo de tratamento	Composto adsorvido	Concentração inicial do soluto (mg.L ⁻¹)	Dose de adsorvente (g.L ⁻¹)	pH inicial	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Isoterma	Fonte
Bagaço de cana	Ativação com ácido cítrico	Cu (II)	10	5	5	5,35	-	(GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018)
	Ativação com NaOH					2,06	-	
Casca de laranja	Copolimerização de enxerto	Cu (II)	50-500	2	6,0	289	Langmuir	(FENG; GUO; LIANG, 2009)
		Pb (II)	50	2	5,5	476,1	Langmuir	(FENG <i>et al.</i> , 2011)
		Cd (II)			5,5	293,3	Langmuir	
		Ni (II)			5,5	162,6	Langmuir	
	Ativação com KCl	Cu(II)	10-300	5	5,0	59,77	Langmuir	(GUO; LIANG; TIAN, 2011)
		Cd (II)				125,63	Langmuir	
		Pb (II)				141,84	Langmuir	
		Zn (II)				45,29	Langmuir	
	Sulfurada	Ni (II)	25-800	5	5,0	49,14	Langmuir	(LIANG; GUO; TIAN, 2011)
		Pb (II)				164	Langmuir	
		Zn (II)			80	Freundlich		
Bagaço de uva	Ativação com H ₃ PO ₄ e carbonização	Cu (II)	100	2	5	43,47	Dubinin-Radushkevich (D-R)	(DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)
Espiga de milho	Oxidação com HNO ₃ e H ₂ SO ₄ e carbonização	Cr (III)	450		5	294,44	Langmuir	(FONSECA-CORREA; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2013)
	Oxidação com HNO ₃	Cd (II)	5-120	0.1-1	6,0	19,3	Langmuir	(LEYVA-RAMOS; BERNAL-JACOME; ACOSTA-RODRIGUEZ, 2005)
	Oxidação com ácido cítrico				6,0	55,7	Langmuir	
	Hidrólise com NaOH	Pb (II)	0.02-0.4	4	5,0	43,4	Langmuir	(TAN <i>et al.</i> , 2010)
Esterificação com metanol	7,9							
Caroço de ameixa	Ativação com H ₃ PO ₄	Pb (II)	500	2	6,0	172,43	Freundlich	(PAP <i>et al.</i> , 2017)
		Cd (II)				112,74		
		Ni (II)				63,74		

Caroço de azeitona	Oxidação com H ₂ SO ₄	Pb (II)	0.15	5	NA	40,88	NA	(RONDA <i>et al.</i> , 2015)
	Oxidação com HNO ₃					95,10		
	Hidrólise com NaOH					45,21		
Casca de arroz	Redução com polietilenamina e pirólise	Cr (VI)	10-1000	1,0	5,0	435,7	Langmuir	(MA <i>et al.</i> , 2014)
Casca de banana	Pirólise	Cu (II)	200-600	2,5	6,0	75,99	Langmuir	(AHMAD <i>et al.</i> , 2018)
		Cd (II)				121,3		
		Pb (II)				247,1	Freundlich	

Buscando melhorar o desempenho do bagaço de cana como adsorvente, Gupta, Gupta e Kharat (2018) modificaram o resíduo com um tratamento com ácido cítrico e com hidróxido de sódio. A caracterização do material através de espectroscopia infravermelho (FTIR, Bruker) mostrou o deslocamento ou desaparecimento de alguns picos e o aumento de outros com o tratamento do resíduo. Os autores sugerem que essas mudanças estão associadas a alterações em grupos carboxilas e hidroxilas. Já as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que o bagaço de cana quimicamente modificado possuía uma superfície mais poroso e irregular que o resíduo virgem, aumentando a área superficial e favorecendo a adsorção. Entretanto, na comparação com o bagaço de cana não tratado, apenas o adsorvente obtido por tratamento ácido apresentou uma capacidade de adsorção superior para Cu (II).

Vários autores estudaram a modificação da casca de laranja para a fabricação de adsorventes. Feng et al. (2011) utilizaram a técnica de copolimerização de enxerto para inserir grupos funcionais na superfície da casca de laranja, utilizando acrilato de metila. Nos ensaios de adsorção, o adsorvente modificado apresentou bons resultados, com uma capacidade de adsorção 4.2, 4.6 e 16.5 vezes superior que o resíduo virgem para Pb (II), Cd (II) e Ni (II), respectivamente. Análises de espectroscopia de IR antes e depois dos ensaios de adsorção mostraram deslocamentos dos picos, atribuídos pelo autor a mudanças em íons associados a ânions carboxilatos e hidroxilatos, sugerindo que os grupos acídicos são os principais contribuintes ao sequestro dos íons metálicos.

Já Guo, Liang e Tian (2011) modificaram resíduo de casca de laranja com solução salina de KCl e testaram o adsorvente obtido na adsorção de diferentes íons metálicos, obtendo resultados satisfatórios, especialmente para Cd (II) e Pb (II). E Liang, Guo e Tian (2011) utilizaram casca de laranja sulfurada na adsorção de Pb (II) e Zn (II), obtendo capacidades de adsorção superiores ao do resíduo não tratado. Ainda, experimentos em coluna de adsorção mostraram que é possível separar seletivamente o íon Pb (II) de uma mistura binária com Zn (II).

Demiral e Güngör (2016) modificaram bagaço de uva adicionando ácido fosfórico em quatro diferentes proporções, sendo que o resíduo impregnado foi posteriormente carbonizado em um forno vertical para a fabricação de um carvão ativado. Foi constatado que a área superficial do carvão produzido aumenta com o aumento da proporção de ácido fosfórico e diminui com o aumento da temperatura de carbonização. As imagens de MEV mostram que, enquanto o bagaço de uva natural não possuía poro, a superfície do resíduo tratado era tanto mais porosa quanto maior a proporção de ácido na impregnação.

Já a espiga de milho foi base para Fonseca-Correa, Giraldo e Moreno-Piraján (2013) produzirem carvões ativados e adsorventes tratados com ácido nítrico e ácido fosfórico. Tanto a carbonização quanto os tratamentos ácidos aumentaram o teor de carbono e a acidez no material, características importantes para a adsorção de metais. As amostras carbonizadas revelaram uma estrutura microporosa e bem desenvolvida, enquanto as amostras modificadas com ácido apresentaram poros menores e com menor área superficial. O material carbonizado demonstrou a melhor capacidade de adsorção para Cr (III).

Para a adsorção de Cd (II), Leyva-Ramos, Bernal-Jacome e Acosta-Rodriguez (2005) investigaram a utilização de ácido nítrico e ácido cítrico no tratamento de resíduo de espiga de milho. A oxidação ácida do material resultou num aumento de sítios acídicos, principalmente sítios carboxílicos. O aumento na capacidade de adsorção foi de 3.8 e 10.8 para o resíduo tratado com ácido nítrico e ácido cítrico, proporções similares ao aumento na concentração de sítios carboxílicos, sugerindo que o Cd (II) é preferencialmente adsorvido nestes sítios.

Já Tan et al. (2010) modificaram a espiga de milho com hidróxido de sódio e metanol, também encontrando um aumento no número de grupos carboxílicos. Entretanto, a capacidade de adsorção diminuiu para o resíduo esterificado em comparação com o resíduo natural, enquanto houve um aumento para o resíduo hidrolisado. O autor afirma que a esterificação transformou os grupos carboxilas presentes em metil-ésteres, diminuindo a capacidade de ligação com os íons de chumbo.

Caroço de ameixa tratado com ácido fosfórico foi utilizado por Pap et al. (2017) na adsorção de Pb (II), Cd (II) e Ni (II). O resíduo quimicamente tratado foi também carbonizado em forno elétrico a 500 °C, o que reduziu o teor de oxigênio e aumentou o teor de carbono no material. O carvão produzido apresentou boa estrutura de micro e mesoporos e área superficial BET de 829 m²/g. O adsorvente mostrou boa capacidade de adsorção para os três íons pesquisados. Ainda, a influência mútua entre os íons foi testada em soluções binárias e ternárias. O íon Pb (II) foi o que apresentou menor interferência na adsorção de outros componentes, enquanto o Ni (II) revelou maior efeito inibitório na adsorção dos demais íons metálicos.

A adsorção de Pb (II) por resíduo de caroço de azeitona foi estudada por Ronda et al. (2015), que modificaram o material usando três soluções, ácido sulfúrico, ácido nítrico e hidróxido de sódio. As principais mudanças observadas no material com o tratamento foram o aumento da área superficial e no número de sítios ligantes. Em todos os casos houve um aumento significativo na capacidade de adsorção do adsorvente, principalmente para o tratamento com HNO₃. Ainda, foram realizados ciclos de sorção e dessorção, e a reutilização do adsorvente mostrou-se viável até o nono ciclo.

Pode-se observar que na maioria dos casos a realização de uma etapa adicional de tratamento, seja através de um processo químico ou térmico, foi positivo à adsorção. Os tratamentos químicos trouxeram mudanças nos grupos funcionais e sítios ativos do material favorecendo à ligação dos contaminantes. Já o tratamento térmico, com a carbonização do resíduo, atuou no aumento do teor de carbono e modificação da estrutura, produzindo carvões com maior área superficial e porosidade.

Entretanto, o custo desta etapa adicional na produção dos materiais adsorventes deve ser considerado na avaliação da viabilidade da sua utilização em escala industrial. Vukelic et al. (2018) demonstraram que a maior parte dos custos associados à produção do biosorvente eram oriundos do consumo de produto químico no tratamento.

2.4.3 Comparação com adsorventes comerciais

Para melhor compreender o potencial dos resíduos agroindustriais para a adsorção de poluentes, podemos comparar seu desempenho com o de adsorventes comerciais disponíveis no mercado. O adsorvente mais comum é o carvão ativado (CA), que pode ser proveniente de diversas fontes, como carvão vegetal, coque de petróleo e negro de fumo (MOHAN; PITTMAN, 2006). Possui alta capacidade de adsorção, com grande área superficial e porosidade, porém é também um material de alto custo, prejudicando seu uso em larga escala.

Em um estudo comparativo de adsorção, observaram que o percentual de remoção de íons Pb (II) e Cd (II) de um adsorvente derivado de caroço de cereja era superior a de um carvão ativado comercial. Porém, para o íon Ni (II), o CA comercial ainda apresentou melhor desempenho. Entretanto, a análise de custos revelou que o custo de produção do adsorvente alternativo é seis vezes inferior ao do carvão comercial, e uma análise de impacto de ciclo de vida mostrou que o adsorvente de caroço de cereja tem menor impacto ambiental, sendo uma alternativa relevante a ser estudada.

Gupta, Gupta e Kharat (2018) compararam a eficiência de adsorção de adsorventes derivados de bagaço de cana com a eficiência de um carvão ativado comercial, e verificaram que a performance do adsorvente derivado do resíduo era muito próxima a do CA comercial, sendo cerca de 2% inferior. Ainda, uma análise de custos mostrou que o adsorvente de bagaço de cana tratado com ácido é mais de dez vezes mais barato que o uso do adsorvente comercial.

A Tabela 2.13 mostra uma comparação da capacidade de adsorção de íons metálicos por alguns dos adsorventes derivados de resíduos agroindustriais comparados aos adsorventes comerciais.

Tabela 2.13: Comparação da capacidade de adsorção de adsorventes comerciais e derivados de resíduos agroindustriais

Composto adsorvido	Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Fonte
Cu (II)	CA comercial	10,0	(MACÍAS-GARCÍA <i>et al.</i> , 2017)
	Casca de noz pecan	85,78	(VAGHETTI <i>et al.</i> , 2009)
	Casca de laranja modificada	289	(FENG; GUO; LIANG, 2009)
Cd (II)	CA comercial	27,3	(ASUQUO <i>et al.</i> , 2017)
	Casca de laranja	63,35	(FENG <i>et al.</i> , 2011)
	Casca de laranja modificada	125,63	(GUO; LIANG; TIAN, 2011)
Pb (II)	CA comercial	20,3	(ASUQUO <i>et al.</i> , 2017)
	Casca de arroz	196,4	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)
	Casca de laranja modificada	476,1	(FENG <i>et al.</i> , 2011)
Cr (III)	CA comercial	185,18	(WEI <i>et al.</i> , 2018)
	Casca de amendoim	27,86	(WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011)

	Espiga de milho modificada	294,44	(FONSECA-CORREA; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2013)
Ni (II)	CA comercial	2,29	(DWIVEDI <i>et al.</i> , 2015)
	Bagaço de cana	244,5	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)
	Casca de laranja modificada	162,6	(FENG <i>et al.</i> , 2011)
Zn (II)	CA comercial	19,9	(RAMOS <i>et al.</i> , 2002)
	Casca de mostarda	63,69	(HUMELNICU; IGNAT; DOROFTEI, 2015)
	Casca de laranja modificada	80	(LIANG; GUO; TIAN, 2011)

Percebe-se que a performance de alguns materiais é inclusive superior a de carvões ativados disponíveis comercialmente. Portanto, devido a seu custo menor e maior disponibilidade, os resíduos agroindustriais revelam-se uma alternativa interessante para a adsorção de contaminantes metálicos, ensejando cada vez mais o desenvolvimento de projetos e pesquisas que visam a seu aproveitamento no tratamento de águas residuais.

2.4.4 Reaproveitamento e destinação do adsorvente exaurido

O adsorvente exaurido, carregado com íons metálicos, é considerado um resíduo perigoso e apresenta um perigo ao meio ambiente em caso de disposição inadequada, podendo liberar os compostos para o meio. Portanto, a destinação do adsorvente após sua utilização ainda representa um problema do processo que deve ser considerado para viabilizar seu uso em larga escala. Badescu *et al.* (2018) relatam três possibilidades de uso do adsorvente exaurido: regeneração e reuso em múltiplos ciclos, utilização como fertilizante em solos pobres de micronutrientes e pirólise sob condições controladas. A escolha entre qual método melhor se aplica depende do tipo de metal adsorvido e as condições do efluente tratado e das características do material adsorvente.

A regeneração é feita através do contato do adsorvente exaurido com um agente de dessorção adequado, onde ocorre a transferência do íon adsorvido para o meio e sua substituição por outro íon presente, conforme esquematizado na Figura 2.5.

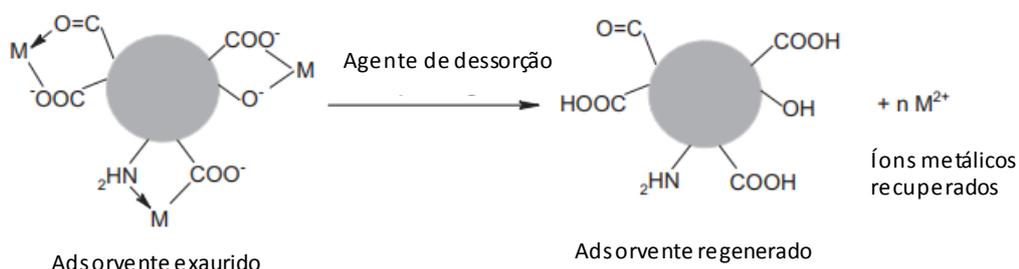


Figura 2.5: Representação esquemática do processo de regeneração de um adsorvente exaurido

A regeneração do adsorvente possibilita a recuperação do íon adsorvido, que pode ser retornado ao processo, e a reutilização do adsorvente no processo de tratamento do efluente. O reaproveitamento da biomassa diminui os custos de processo e a dependência em um fornecimento contínuo de adsorvente. Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015) argumentam que a maioria dos adsorventes apresenta um mecanismo de adsorção de troca iônica para íons catiônicos de metais pesados e que condições de acidez média a alta

são suficientes para que ocorra a dessorção dos íons. Entretanto, salienta que se deve cuidar para não danificar a estrutura do adsorvente com o meio ácido, que pode resultar em perda da biomassa e da capacidade de adsorção. Isso, e a dessorção incompleta dos íons, que também reduz a capacidade de adsorção nos ciclos seguintes, são um dos principais limitadores do uso deste processo em maior escala (BĂDESCU *et al.*, 2018).

O biossorvente carregado com metais pode ser utilizado como fertilizante em solos agrícolas, sendo fonte de macro e micronutrientes. Os resíduos agroindustriais já são naturalmente ricos em carbono, fósforo e nitrogênio, elementos essenciais ao desenvolvimento das culturas agrícolas e usualmente adicionados ao solo através da aplicação de fertilizantes (BINDRABAN *et al.*, 2015). O adsorvente exaurido, além destes componentes, pode conter também alguns micronutrientes importantes ao crescimento das plantas, como cobre, zinco, níquel, manganês, entre outros metais. Estas substâncias são adicionadas artificialmente aos fertilizantes comerciais. A incorporação deste resíduo no solo soluciona os problemas decorrentes da perda da eficiência e aumento do uso de produtos químicos com a regeneração do adsorvente, mantendo a eficiência operacional, facilidade de operação e baixo custo associado ao processo de adsorção. Esta alternativa leva a geração de um produto com maior valor agregado a partir de um resíduo, estimulando a economia circular (BĂDESCU *et al.*, 2018).

Entretanto, nem todo adsorvente exaurido pode ser utilizado na fertilização de solos. Ele deve conter apenas os elementos que são micronutrientes para as plantas. Ainda, alguns efluentes industriais possuem, além dos metais, outras substâncias orgânicas ou inorgânicas que podem ser tóxicas ao meio ambiente, contaminando o solo e água subterrânea. Para que seja elegível a esta destinação, o adsorvente deve ter sido utilizado no tratamento de um efluente bem conhecido e sem a presença de outros contaminantes (MICHALAK; CHOJNACKA, 2016). Um efluente típico que atende a esta exigência é o oriundo de processos de tratamento de superfície de peças metálicas, como galvanização, zincagem, cromagem, entre outros. As águas residuárias são geradas nas etapas de enxágue das peças entre os diferentes banhos de tratamento, e contém apenas as substâncias utilizadas, bem específicas e conhecidas (BĂDESCU *et al.*, 2018).

A pirólise dos adsorventes exauridos é uma alternativa que pode ser facilmente adaptada a maior escala, aumentando sua viabilidade econômica. A pirólise é um processo de calcinação da biomassa em temperaturas intermediárias (abaixo de 800°C) em atmosfera inerte. A pirólise vem atraindo cada vez mais atenção pois possibilita a conversão de biomassa em biocombustíveis de alta capacidade calorífica e por ser um estágio da gaseificação (MARTÍN-LARA *et al.*, 2016). Apesar de inicialmente visar a redução de volume de resíduo a ser disposto em aterros industriais, Bridgwater (2012) e Kan, Strezov e Evans (2016) demonstraram que é possível converter a biomassa em um produto de alto valor agregado através da pirólise em condições controladas.

Martín-Lara *et al.* (2016) estudaram a cinética de gaseificação da pirólise de resíduo de pinha exausto após sua utilização na adsorção de chumbo e cobre. Não foi observada influência da presença dos metais adsorvidos na cinética do processo de decomposição em atmosfera inerte. Em análise ao biochar residual da queima, constatou-se a presença de 95% do cobre e 99% do chumbo inicialmente existente na biomassa. Blázquez *et al.* (2012) encontrou resultados similares na decomposição térmica de pinha contendo cobre, concluindo que as emissões produzidas na queima são livres de compostos tóxicos, porém que se deve tomar as devidas precauções na destinação das cinzas resultantes. Badescu *et*

al. (2018) também salientam que a geração de cinzas com altos teores de metais é uma das desvantagens desta técnica, assim como o alto valor de investimento e a necessidade de cuidados extras na operação dos equipamentos para evitar acidentes ambientais.

3 Materiais e Métodos

Para a realização do estudo, foi utilizada a metodologia ilustrada na Figura 3.1 e que será detalhada neste capítulo.

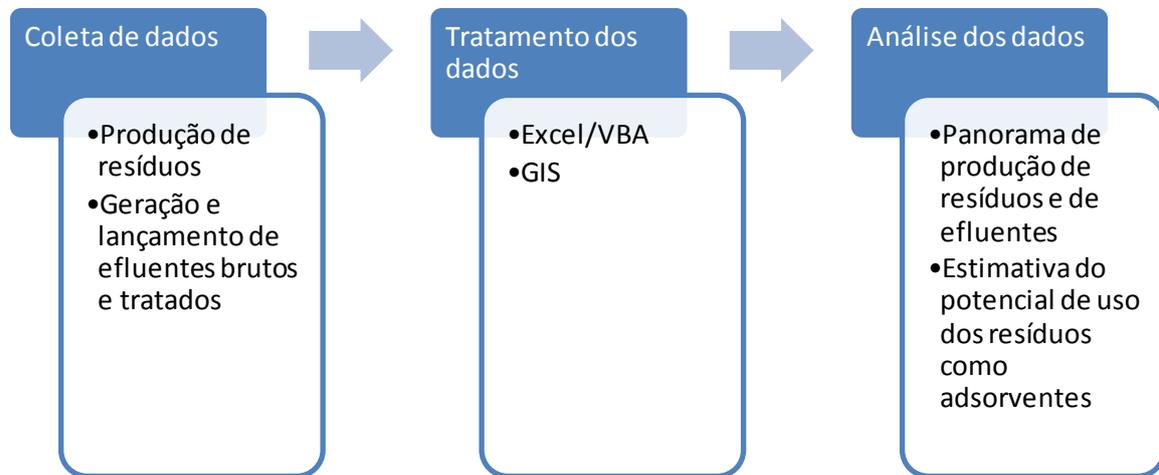


Figura 3.1: Fluxograma representando as etapas da pesquisa realizada

A primeira etapa consistiu na coleta dos dados necessários junto às bases de dados da FEPAM, de produção de resíduos agroindustriais nos anos de 2014, 2015 e 2016, de geração de efluentes industriais brutos e de lançamento de efluentes tratados. Foi necessária uma etapa de tratamento dos dados recebidos para posteriormente realizar a análise e discussão dos resultados encontrados.

3.1 Coleta e análise de dados de geração de resíduos agroindustriais

Os dados referentes à produção de resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul foram obtidos a partir do Sistema de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (SIGECORS) da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), órgão ambiental responsável pelo licenciamento ambiental no Rio Grande do Sul. O SIGECORS é um sistema de recebimento e armazenamento das planilhas de geração de resíduos que deve ser preenchido trimestralmente por todos os empreendimentos industriais licenciados pela FEPAM. O objetivo deste sistema é proporcionar o acompanhamento e monitoramento das condições de operação dos empreendimentos, através do controle da tipologia, quantidade e destinação dada aos resíduos oriundos dos processos industriais. Nestas planilhas são declaradas as quantidades de resíduos geradas, o tipo de acondicionamento utilizado para cada resíduo e a destinação dada a estes. Observa-se que, assim como todo processo de licenciamento ambiental, os dados de produção de resíduos são de acesso público, conforme previsto no Art. 2º V da Lei Federal nº 10.650 de 16 de abril de 2003.

Para a realização da pesquisa foram solicitados os dados de geração de resíduos sólidos não perigosos (Classe II) durante os anos de 2014, 2015 e 2016 para os ramos de atividade agroindustriais. Estes anos foram selecionados pois a partir de março de 2017 foram realizadas algumas alterações nos códigos utilizados para adequação à legislação federal, o que impediria a consolidação e comparação dos resultados entre os anos anteriores. Foi

selecionado um período de três anos para verificar também eventuais alterações com as diferentes safras anuais.

Os empreendimentos potencialmente poluidores ou utilizadores de recursos ambientais passíveis de licenciamento ambiental no Rio Grande do Sul são classificados conforme a Resolução CONSEMA 372/2018 em diferentes ramos de atividade, definidos por um código. A Tabela 3.1 apresenta os ramos de atividade e seus respectivos códigos selecionados para a realização da pesquisa. Foram selecionados todos os ramos de atividades agroindustriais, de processamento de grãos, vegetais e frutas.

Tabela 3.1: Ramos de atividade agroindustriais selecionados para a aquisição de dados

Ramos de atividade	Descrição
1520,10	Serraria e desdobramento sem tratamento de madeira
2611,20	Limpeza, secagem e/ou armazenagem de grãos em zona urbana
2611,30	Limpeza, secagem e/ou armazenagem de grãos em zona rural
2612,00	Torrefação e/ou moagem de grãos
2614,11	Engenho de arroz com parboilização
2614,12	Engenho de arroz sem parboilização
2616,00	Beneficiamento de sementes com utilização de agrotóxicos com fins comerciais
2680,20	Seleção e lavagem de frutas, legumes, tubérculos e/ou verduras
2692,10	Fabricação de erva mate
2694,10	Refino/preparação de óleo/gordura vegetal/animal através de extração por solventes
2694,20	Refino/preparação de óleo/gordura vegetal/animal através de processo físico
2710,10	Fabricação de cerveja/chope/malte
2710,20	Fabricação de vinhos
2710,30	Fabricação de aguardente/licores/outros destilados
2710,40	Fabricação de outras bebidas alcoólicas
2720,20	Concentradoras de sucos de frutas

O SIGECORS possui uma lista própria de códigos para classificação e nomenclatura dos resíduos, de forma a padronizar os dados preenchidos pelas empresas. Para a pesquisa, foram coletados os dados referentes aos códigos de resíduos tipicamente agroindustriais. Os tipos de resíduos solicitados foram resíduos vegetais (engaço, bagaço, mosto, casca, entre outros) (código A0999), resíduo orgânico de processo (código A0995) e casca de arroz (código A1002). Foram solicitados os dados de geração (tipo de resíduo, quantidade e coordenadas geográficas do local de geração) e de destinação (tipo de destinação e coordenadas geográficas do local de destinação) dos resíduos.

Os dados obtidos a partir de consulta à base de dados do SIGECORS foram salvos em uma planilha eletrônica. Com o software Microsoft Excel e a utilização de macros em linguagem VBA, foi realizado o tratamento e análise das informações. O *Visual Basic for Applications* (VBA) consiste em uma linguagem de programação incorporada em aplicações da Microsoft que permite a execução de códigos dentro da própria aplicação. Através da construção de módulos, que são conjuntos de procedimentos a serem executados em uma

sequência lógica, foi possível analisar a grande quantidade de dados recebidos. Foram construídos códigos para a seleção dos dados de interesse, classificação quanto ao tipo de resíduo, quanto ao ramo de atividade e ao tipo de destinação final dada, assim como para a totalização das quantidades obtidas.

A partir das operações realizadas por cada ramo de atividade selecionado, foi feito um refinamento da classificação dos tipos de resíduos, possibilitando uma categorização mais precisa dos tipos de resíduos gerados por cada indústria. A especificação dos resíduos utilizada encontra-se na Tabela 3.2. Os resíduos foram então classificados por tipo, ramo de atividade e por destinação final dada, obtendo-se o perfil da geração de resíduos agroindustriais no Estado.

Tabela 3.2: Classificação utilizada para os resíduos agroindustriais obtidos

Ramos de atividade	Tipos de resíduos		
	A0999	A1002	A0995
1520,10	Serragem, cavacos, restos de madeira	Casca de arroz	Serragem, cavacos, restos de madeira
2611,20	Casca de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2611,30	Casca de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2612,00	Casca de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2614,11	Casca de arroz	Casca de arroz	Resíduo de arroz (impurezas, casquinhas, películas)
2614,12	Casca de arroz	Casca de arroz	Resíduo de arroz (impurezas, casquinhas, películas)
2616,00	Casca de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2680,20	Impurezas, resíduos orgânicos	Casca de arroz	Resíduos de frutas (cascas, folhas, engaços)
2692,10	Resíduos de erva mate	Casca de arroz	Resíduos de erva mate
2694,10	Resíduo de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2694,20	Resíduo de cereais	Casca de arroz	Resíduo de cereais
2710,10	Resíduo de levedura/mosto/bagaço	Casca de arroz	Resíduo de cereais (cascas, impurezas, películas)
2710,20	Resíduo vegetal de uva (engaço, bagaço, mosto, casca, etc)	Casca de arroz	Resíduo vegetal de uva (engaço, bagaço, mosto, casca, etc)
2710,30	Resíduo de levedura/mosto/bagaço	Casca de arroz	Resíduo de cereais (cascas, impurezas, películas)
2710,40	Resíduo de levedura/mosto/bagaço	Casca de arroz	Resíduo de cereais (cascas, impurezas, películas)

2720,20	Resíduos de frutas (cascas, folhas, engaços, bagaços)	Casca de arroz	Resíduos de frutas (cascas, folhas, engaços)
----------------	-------------------------------------------------------------	----------------	----------------------------------------------------

Após a coleta e triagem dos dados, foi utilizado o software *Grass Gis 7.6.0* para o georreferenciamento dos locais de produção de resíduos. O software *Grass Gis 7.6.0* consiste em um programa livre de Sistema de Informações Geográficas (SIG, ou GIS na sigla em inglês) que permite o mapeamento, visualização e análise de dados georreferenciados. A partir dos dados consolidados, foram criados arquivos a serem inseridos como vetores de dados no software, contendo as coordenadas geográficas dos pontos, tipos e quantidades de resíduos gerados. Para melhor visualização, os pontos foram classificados a partir da quantidade total de resíduo gerada, ou seja, quanto maior a geração, maior o tamanho do marcador utilizado para demarcar o ponto de geração.

Os dados geoespaciais utilizados para a referência do sistema foram obtidos da Base Cartográfica do Rio Grande do Sul, fornecida gratuitamente pela Secretaria de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado, que contempla as informações cartográficas do território gaúcho (RIO GRANDE DO SUL, 2018). A base cartográfica foi elaborada em uma escala 1:25 000 (um para vinte cinco mil), permitindo uma boa resolução espacial. Deste modo, com os conjuntos de dados obtidos, foram gerados os mapas dos locais de geração dos principais resíduos agroindustriais gerados no Estado.

3.2 Coleta e análise de dados de geração e lançamento de efluentes líquidos

Os dados de geração e lançamento de efluentes industriais foram obtidos através de consulta ao Sistema de Automonitoramento de Efluentes Líquidos Industriais (SISAUTO) da FEPAM. O SISAUTO consiste em um sistema de controle e monitoramento periódico dos sistemas de tratamento de efluentes gerados pelas atividades industriais licenciadas pela FEPAM. As empresas devem preencher planilhas contendo os resultados de análise de seus efluentes brutos e tratados. A periodicidade de realização e entrega das análises é determinada pela Resolução CONSEMA nº 01/1998 e depende da tipologia da atividade e vazão de lançamento de efluente licenciada. Portanto, a quantidade de análises disponíveis é proporcional à vazão de lançamento, quanto maior a vazão maior a quantidade de dados existentes.

Para a realização da pesquisa foram solicitados os dados de resultados de análise de efluentes brutos e tratados referentes aos anos de 2016 e 2017. Este foi o período selecionado pois a partir de fevereiro de 2018, com a publicação da Resolução CONSEMA 372/2018, a competência de licenciamento de alguns ramos de atividade industriais foi repassada aos municípios, portanto deixando de apresentar seus resultados de análise de efluente no sistema estadual. Foram consultadas as informações referentes aos pontos de lançamento de efluentes contendo os seguintes metais: cobre, chumbo, cromo, cádmio, níquel, zinco e manganês. Foram coletados dados do empreendimento gerador, ramo de atividade, coordenadas geográficas, vazão e local de lançamento e concentração. Não houve restrição quanto ao ramo de atividade, sendo coletados todos os dados existentes para cada parâmetro.

Os dados foram separados por contaminante e para os pontos de lançamento que continham mais de um resultado de análise foi calculada uma média simples dos valores.

Com os dados de concentração média e vazão de lançamento, foi calculada a carga poluidora anual através da Equação 3.1:

$$C_p = c \cdot Q \cdot \frac{264}{1000} \quad (3.1)$$

onde C_p é a carga poluidora ($\text{kg}\cdot\text{ano}^{-1}$), c é a concentração de contaminante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Q é a vazão máxima diária de lançamento ($\text{m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$) e $\frac{264}{1000}$ é um fator de conversão das unidades, considerando-se o lançamento em 22 dias por mês e 12 meses por ano.

Os resultados de carga poluidora foram georreferenciados, sendo salvos em arquivos de vetores de dados e inseridos no software *Grass Gis 7.6.0* para elaboração dos mapas de pontos de lançamento para cada um dos contaminantes pesquisados, assim como foi realizado para os dados de geração de resíduos. Da mesma forma, para uma melhor visualização dos resultados, os marcadores utilizados foram dimensionados conforme a ordem de grandeza da carga poluidora de cada ponto.

3.3 Avaliação dos dados

Para obter estimativas do potencial uso de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos, foram comparados os dados obtidos para a produção dos resíduos e os dados de lançamento de efluentes pelas indústrias, previamente analisados conforme metodologia já descrita.

A partir da carga poluidora encontrada para cada metal, calculada conforme descrito na seção 3.2, e a capacidade de adsorção foi estimada a quantidade de biomassa necessária (Q_{tot}) para remover os metais presentes nos pontos de lançamento existentes no Rio Grande do Sul conforme a Equação 3.2:

$$Q_{tot} = \frac{C_p}{q_{max}} \quad (3.2)$$

onde q_{max} é a capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e Q_{tot} está em toneladas.

As capacidades de adsorção utilizadas para realizar a o cálculo da Equação 3.2 foram selecionadas entre os artigos encontrados na revisão bibliográfica e estão apresentados na Tabela 3.3. Foram selecionadas capacidades de adsorção reportadas para os resíduos produzidos no Estado de forma a possibilitar a comparação da quantidade necessária com a disponibilidade local do resíduo.

Tabela 3.3: Capacidades de adsorção selecionadas

Contaminante	Tipo de resíduo	Capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referência
Cádmio	Bagaço de uva	75,61	(SARDELLA <i>et al.</i> , 2015)
	Engaço de uva	58,2	
	Casca de arroz	21,28	(PYRZYNSKA, 2019)
	Caule de trigo	11,60	(TAN; XIAO, 2009)
Chumbo	Bagaço de uva	399,5	(SARDELLA <i>et al.</i> , 2015)
	Engaço de uva	358,1	
	Palha de arroz	42,55	(DAI <i>et al.</i> , 2018)
	Casca de arroz	196,4	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)

Cobre	Bagaço de uva	31,25	(DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)
	Casca de trigo	17,42	(AYDIN; BULUT; YERLIKAYA, 2008)
	Casca de arroz	2,95	
Cromo	Resíduos de uva	99,32	(CHAND <i>et al.</i> , 2009a)
	Casca de arroz	94,86	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)
	Palha de trigo	86,84	(CHAND <i>et al.</i> , 2009b)
Manganês	Casca de arroz	7,7	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)
Níquel	Casca de arroz	40,96	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)
	Resíduo de soja	39,77	(BULGARIU; BULGARIU, 2018)
Zinco	Palha de trigo	3,6	(GORGIEVSKI <i>et al.</i> , 2013)
	Casca de arroz	7,47	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)

Para uma análise geoespacial dos dados, foram considerados a distância mínima média entre os pontos de lançamento de efluentes e os locais de geração de resíduos. Todos os dados coletados continham as informações das suas coordenadas geográficas de localização e quando inseridos no software de informações geográficas, devidamente referenciado com a Base Cartográfica do Rio Grande do Sul, possibilitaram o cálculo da distância entre os diversos pontos através de função *v.distance*, própria do software *Grass Gis*. Esta função é utilizada para encontrar os elementos mais próximos entre dois vetores de dados. Ou seja, para cada ponto integrante do vetor contendo os pontos de lançamento de efluentes, a função procura dentro do outro vetor, contendo os pontos de geração de resíduos, qual está mais próximo e retorna a distância encontrada. As distâncias calculadas são lineares entre os dois pontos. A partir das distâncias mínimas foram calculadas as distâncias médias entre os dois conjuntos.

4 Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos. Inicialmente é apresentada o panorama da produção de resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul, depois a caracterização da geração e lançamento de efluentes industriais contendo metais no Estado e finalmente a discussão da utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos no cenário regional.

4.1 Panorama da produção de resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul

4.1.1 Produção de resíduos por tipo e ramo de atividade

Os resultados obtidos para o total de resíduos agroindustriais gerados em 2014, 2015 e 2016 encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Quantidade de resíduos agroindustriais gerada anualmente (toneladas)

Tipo de resíduo	2014	2015	2016	Média
Casca de arroz	798.421,1	863.810,9	1.048.028	903.419,9
Resíduo de cereais	53.280,0	38.410,4	25.537,9	39.076,1
Resíduo vegetal de uva	49.829,3	63.571,3	32.831,6	48.744,1
Resíduo de arroz	18.539,7	23.553,2	17.251,2	19.781,4
Casca de cereais	38.343,7	20.087,3	49.954,8	36.128,6
Resíduo de levedura/mosto bagaço	1.220,6	5.377,2	3.048,8	3.215,5
Impurezas, resíduos orgânicos	53,0	1.991,4	75,9	706,8
Resíduos de frutas	10.665,3	12.584,1	6.133,8	9.794,4
Resíduos de erva mate	1.924,0	0	0	641,3
Serragem, cavacos, restos de madeira	0	740,0	1.510,0	750,0

Pode-se observar que a casca de arroz é o principal resíduo agroindustrial gerado no Estado, apresentando uma média anual de 903 mil toneladas produzidas no Estado entre 2014 e 2016. Assim como para os demais resíduos, observou-se uma grande variação anual, a qual pode estar relacionada às mudanças nas safras anuais das culturas ou divergências na declaração dos dados. As declarações de produção de resíduos de erva mate e de serragem e restos de madeira tiveram registros nulos em dois dos anos pesquisados, levando a uma média de geração menor. Esses ramos de atividades são de menor potencial poluidor, conforme disposto da Resolução CONSEMA 288/2014, vigente à época dos anos pesquisados, e são majoritariamente licenciados pelos municípios. Portanto não são declarados seus dados de produção de resíduos no sistema de controle estadual, o que pode explicar a ausência de registros em 2015 e 2016, para resíduos de erva-mate, e 2014 para resíduos de madeira.

O Plano Estadual de Resíduos Sólidos estima a geração de casca de arroz em 1,2 milhão de toneladas por ano, a uma taxa de geração de 20% do total de arroz produzido (SEMA, 2015). Esta estimativa está um pouco acima dos valores encontrados, que ficaram entre 800 mil e 1,1 milhão de toneladas, porém deve-se considerar que os dados obtidos se referem apenas aos empreendimentos licenciados pela FEPAM. Observa-se que os empreendimentos menores, cujo licenciamento é de competência municipal, não declaram suas informações ao SIGECORS.

Outros tipos de resíduos que apresentaram grande produção são os derivados de cereais (casca de cereais e outros resíduos como impurezas, películas e casquinhas), com média de 75 mil toneladas por ano, e os resíduos de uva (engajo, bagaço, casca), com geração anual média de cerca de 50 mil toneladas. Os demais tipos de resíduos apresentaram volume de bem inferior aos três principais resíduos, com quantidades menores que 10 mil toneladas anuais. A Fundação Estadual de Economia e Estatística (2015) identificou que o cultivo de grãos representa 90% da produção agrícola do Estado, sendo cultivado em larga escala para atender tanto ao mercado interno como externo, portanto deve representar também a maior quantidade de resíduos agroindustriais gerados.

Agregando as quantidades encontradas para resíduos semelhantes (casca e demais resíduos de arroz, cascas e demais resíduos de cereais), apresentadas na Tabela 4.1, observa-se na Figura 4.1 a predominância dos resíduos de arroz no total de resíduos agroindustriais gerados no Estado. Além de ser uma das culturas mais cultivadas no Rio Grande do Sul, o arroz também é possui uma alta taxa de geração de resíduos sólidos, na ordem de 10 toneladas por hectare por ano (BENTSEN; FELBY; THORSEN, 2014).

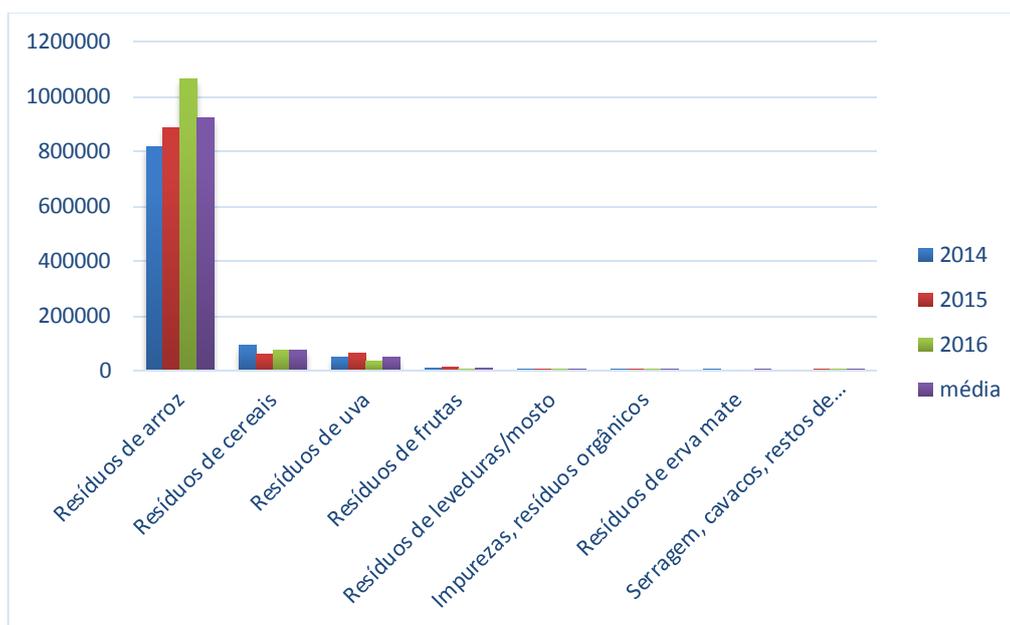


Figura 4.1: Quantidade anual (entre 2014 e 2016) de resíduos agroindustriais gerados no RS por tipo.

A quantificação de resíduos por ramo de atividade é apresentada Figura 4.2.

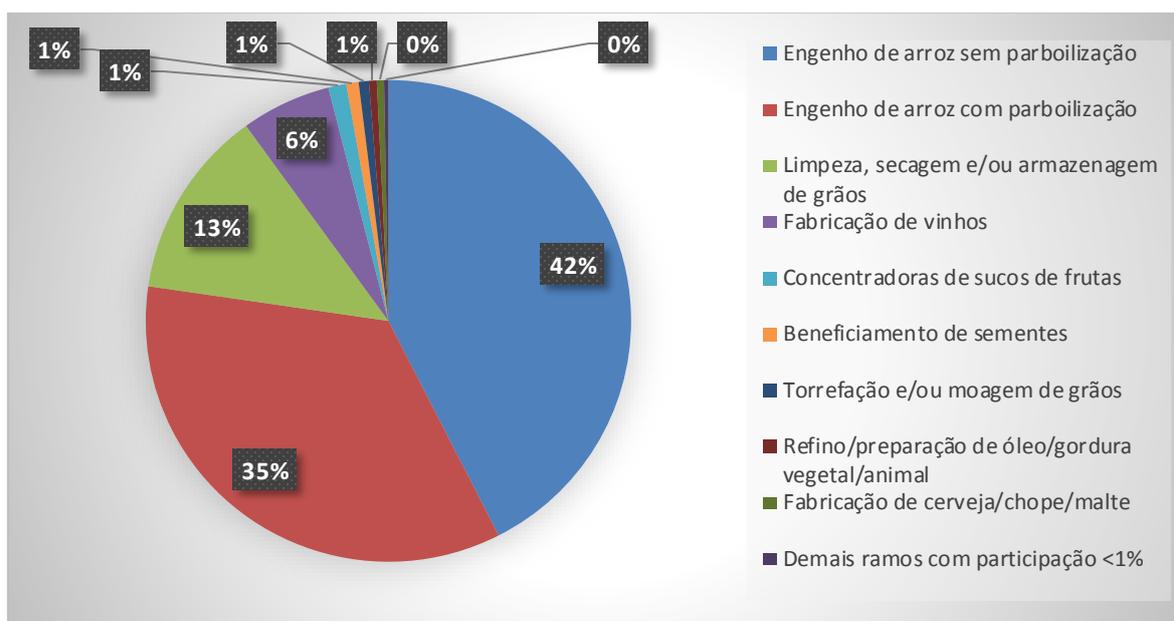


Figura 4.2: Participação dos ramos de atividade na geração de resíduos agroindustriais

Observa-se na Figura 4.2, que os engenhos de arroz são responsáveis pela maior parte dos resíduos agroindustriais gerados no Estado, respondendo por mais de 75% do total de geração, em linha com os resultados por tipo de resíduo apresentados na Tabela 4.1. Na sequência encontram-se as demais indústrias de beneficiamento de grãos e cereais (13%), vinícolas (6%) e indústrias de sucos, beneficiamento de sementes, torrefação e moagem de grãos, refino/fabricação de óleos vegetais e fabricação de cerveja/malte, todas com participação de 1% cada.

A Figura 4.3 mostra a distribuição dos resíduos por tipo de destinação dada.

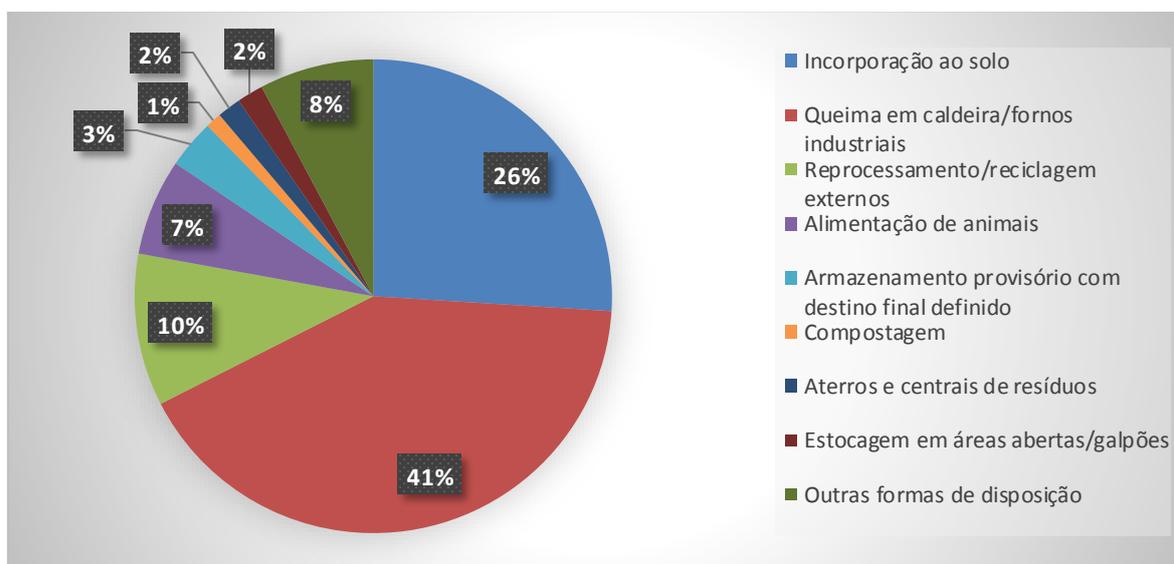


Figura 4.3: Quantidade de resíduos enviados a cada forma de disposição

A queima em caldeira ou fornos e a incorporação ao solo são as duas principais destinações dadas aos resíduos agroindustriais, com 41% e 26%, respectivamente. Ainda, 10% dos resíduos são enviados para reprocessamento externos não especificados e 7% são utilizados na alimentação de animais.

Os itens 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4 detalham os resultados encontrados para os três principais tipos de resíduos agroindustriais encontrados no Rio Grande do Sul: resíduos derivados de arroz, de cereais e de uva, respectivamente.

4.1.2 Casca e demais resíduos derivados de arroz

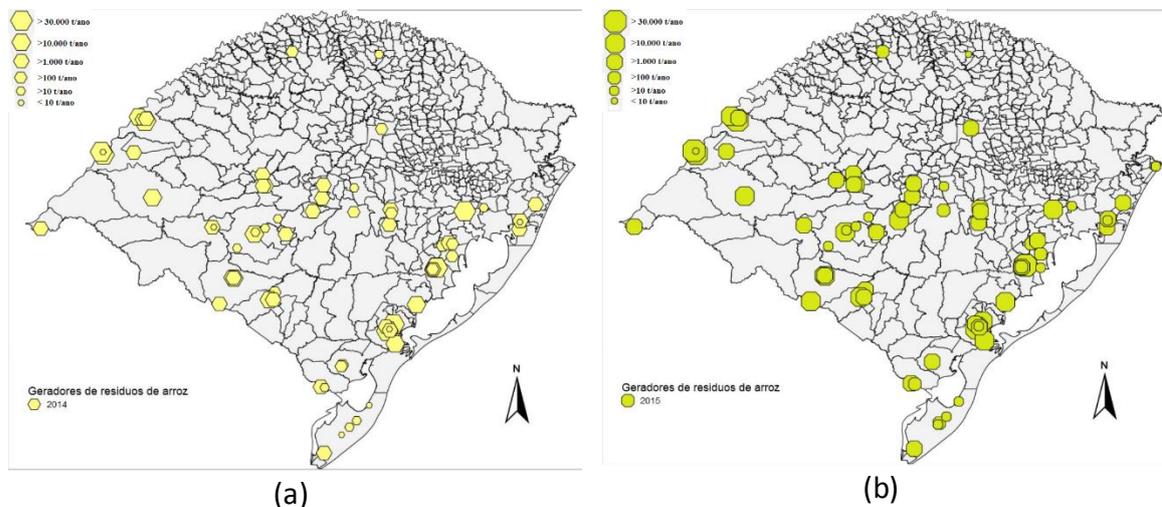
A classificação das unidades geradoras de resíduos de arroz por quantidade de resíduos geradas é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Quantificação dos empreendimentos geradores de resíduos derivados de arroz por porte de geração

Quantidade de resíduos gerada (t)	2014	2015	2016
Menos que 10	8	4	7
Entre 10 e 100	12	16	11
Entre 100 e 1.000	17	11	14
Entre 1.000 e 10.000	34	40	36
Entre 10.000 e 30.000	7	11	8
Mais que 30.000	8	6	7
Total de empreendimentos	86	88	83

Foram encontrados 86, 88 e 83 empreendimentos que declararam no SIGECORS a produção de resíduos de arroz em 2014, 2015 e 2016, respectivamente. Destaca-se que a maior parcela das unidades apresenta geração entre 1.000 e 10.000 toneladas de resíduos por ano. Ainda, há cerca de 15 empreendimentos com geração superior a 10.000 toneladas de resíduos por ano, sendo metades destes com geração acima de 30.000 toneladas anuais, correspondentes a unidades de porte excepcional que concentram boa parte da produção gaúcha do grão.

A Figura 4.4 mostra os pontos de geração de resíduos de arroz (cascas, películas e demais impurezas), no estado do Rio Grande do Sul.



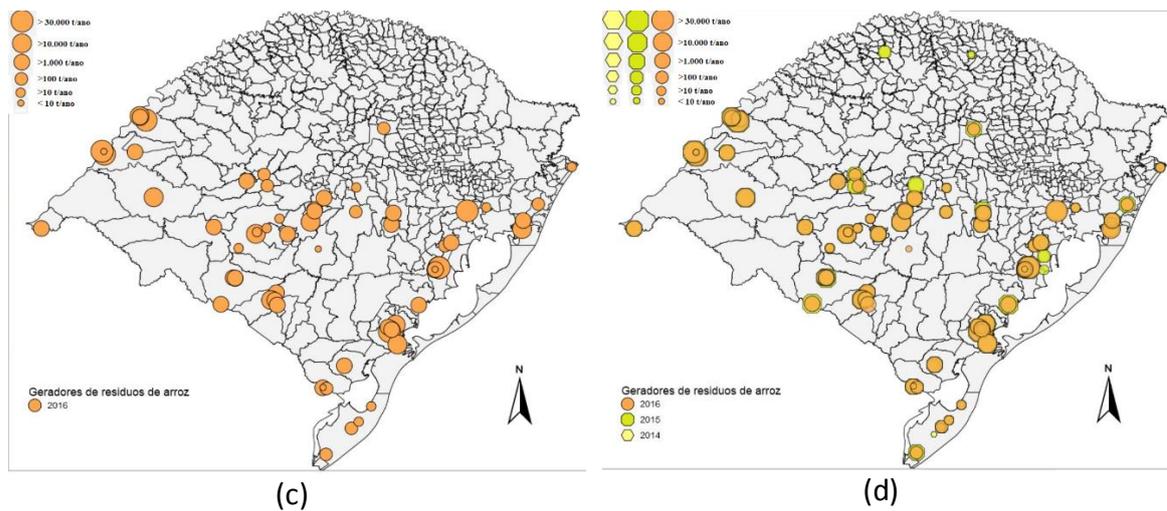


Figura 4.4: Locais de geração de resíduos de arroz no Rio Grande de Sul nos anos de 2014(a), 2015 (b), 2016 (c), e todos os anos (d)

Em comparação com a Figura 2.2(a) verifica-se que os locais mapeados estão de acordo com as regiões produtivas de arroz, concentrando-se na metade sul e região litorânea do Estado. Os maiores geradores estão localizados na fronteira oeste do Estado, junto à Argentina, e na região sudeste junto à Lagoa dos Patos, próximo à cidade de Pelotas e ao porto de Rio Grande, importante forma de escoamento da produção agrícola do Estado.

A destinação final informada pelos geradores de resíduos de arroz é apresentada na Figura 4.5.

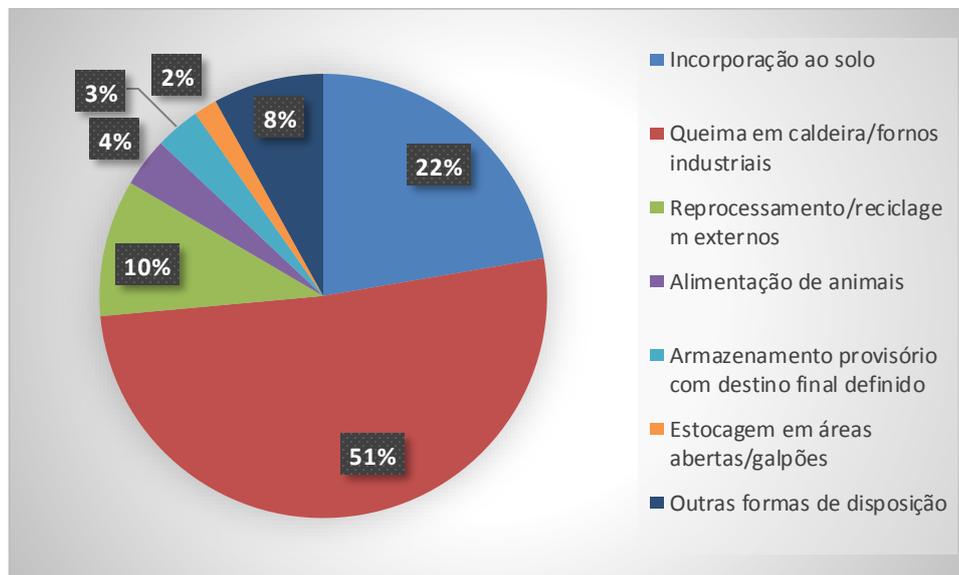


Figura 4.5: Destinações dadas aos resíduos de arroz

Constata-se que cerca de metade (51%) dos resíduos de arroz gerados são utilizados na produção de energia através da queima, em unidades próprias ou em usinas termelétricas (UTE) interligadas ao Sistema Interligado Nacional (SIN). Ainda, 22% dos resíduos de arroz são incorporados em solo agrícola e 10% são destinados para processamento externo. O resultado ressalta a importância deste resíduo como fonte de energia alternativa, devido à grande disponibilidade desta biomassa residual.

4.1.3 Resíduos de cereais

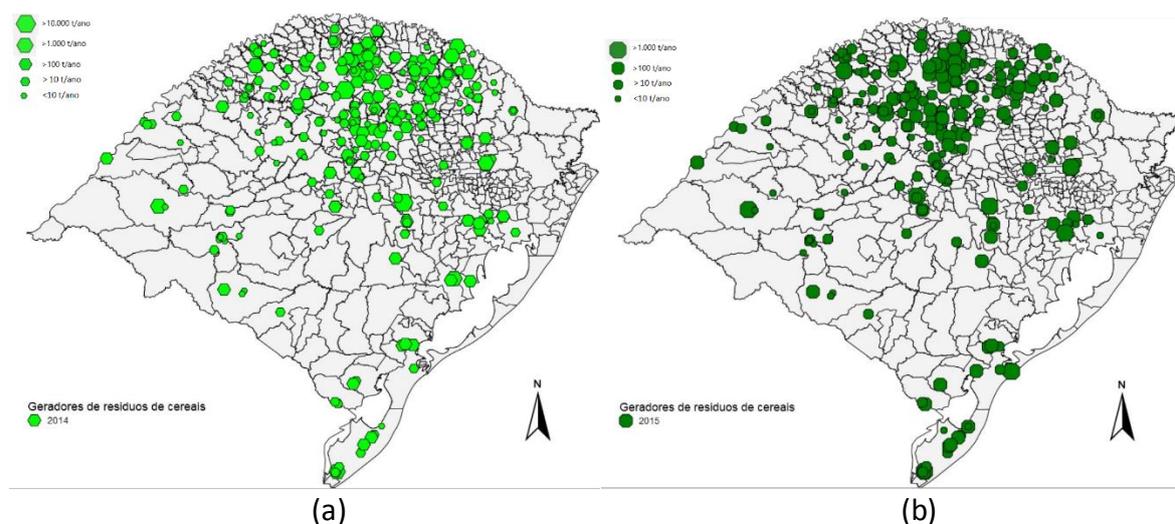
O perfil de geração de resíduos das unidades de processamento de cereais é apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Quantificação dos empreendimentos geradores de resíduos de cereais por porte de geração

Quantidade de resíduos gerada (t)	2014	2015	2016
Menos que 10	55	62	38
Entre 10 e 100	120	92	93
Entre 100 e 1.000	66	71	70
Entre 1.000 e 10.000	13	12	12
Mais que 10.000	1	0	1
Total de empreendimentos	255	237	214

Percebe-se que, diferentemente dos empreendimentos de beneficiamento de arroz, há grande quantidade de pequenas unidades de beneficiamento de grãos. Cerca de dois terços dos empreendimentos possuem geração de resíduos inferior a 100 toneladas anuais, inclusive com quantidade significativa de empreendimentos de porte mínimo gerando menos de 10 toneladas de resíduos por ano. Ainda, há cerca de 70 unidades de porte médio, gerando até 1.000 toneladas de resíduos de cereais por ano. Apenas cerca de 5% dos empreendimentos tem geração superior a 1.000 toneladas anuais. Em 2014 e 2016 um único empreendimento declarou geração superior a 10.000 toneladas, e em 2015 não houve geração superior a 10.000 toneladas em um único local.

Os locais de geração de resíduos agroindustriais provenientes de cereais no Rio Grande do Sul são mostrados na Figura 4.6.



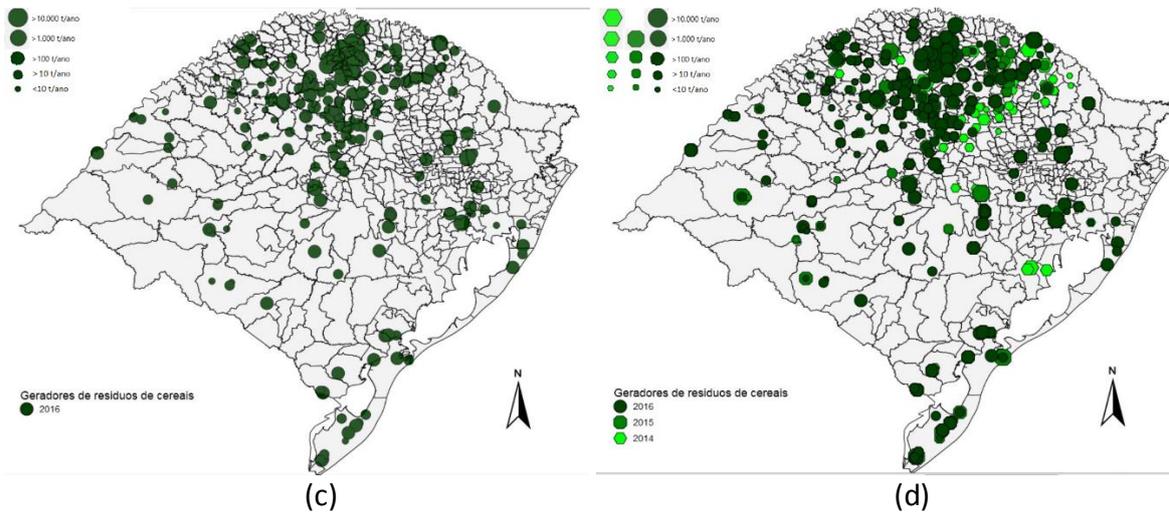


Figura 4.6: Locais de geração de resíduos de cereais nos anos de 2014 (a), 2015 (b), 2016 (c) e os três anos (d) no Rio Grande do Sul

Observa-se que há geração destes resíduos por todas as regiões do Estado, notadamente na metade norte, onde concentram-se as culturas de milho e trigo. Esta parcela dos resíduos, por falta de especificidade do cadastro do SIGECORS, engloba resíduos oriundos de diversas culturas, não sendo possível determinar exatamente quais os tipos de resíduos gerados em cada local. Entretanto, comparando-se os mapas obtidos com a Figura 2.2, observa-se que os locais de geração de resíduos de cereais correspondem a regiões com produção significativa de milho, soja e trigo.

A destinação dada aos resíduos de cereais gerados é apresentada na Figura 4.7.

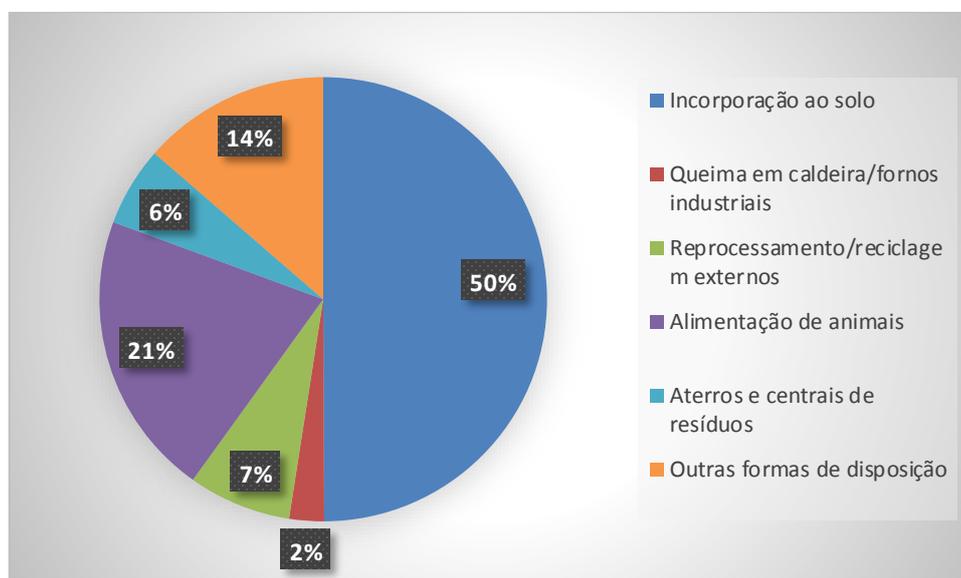


Figura 4.7: Destinação dos resíduos agroindustriais derivados de cereais no RS

Metade dos resíduos agroindustriais oriundos de cereais gerados no Rio Grande do Sul é destinada para incorporação em solo, enquanto cerca de um quinto é utilizada na alimentação de animais. Ainda, pequena parcela é enviada para processamento externo e aterros e centrais de resíduos. A utilização desta biomassa como fonte de energia através da sua queima é muito pequena, respondendo por apenas 2% do total de resíduos gerados.

4.1.4 Resíduos de uva

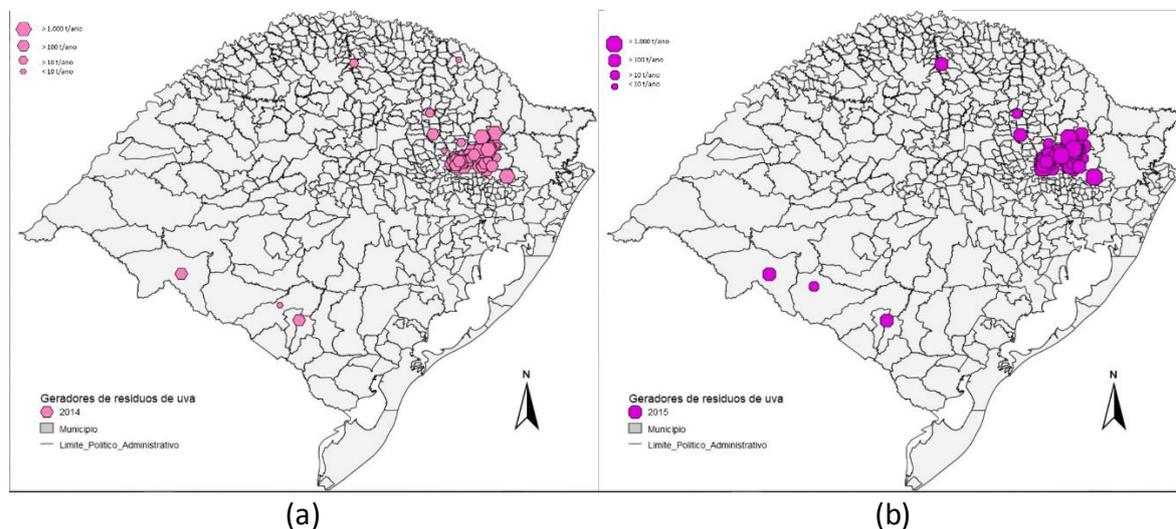
Foram encontrados 117, 125 e 108 empreendimentos que declararam geração de resíduos de uva no Rio Grande do Sul em 2014, 2015 e 2016, respectivamente, conforme visto na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Classificação dos empreendimentos geradores de resíduos derivados de uva por porte de geração

Quantidade de resíduos gerada (t)	2014	2015	2016
Menos que 10	17	16	14
Entre 10 e 100	32	39	39
Entre 100 e 1.000	54	56	48
Entre 1.000 e 10.000	14	14	7
Mais que 10.000	0	0	0
Total de empreendimentos	117	125	108

A maior parcela das unidades é de porte pequeno e médio, com geração entre 10 e 1.000 toneladas. Cerca de 15% são de geradores de porte mínimo, com geração inferior a 10 toneladas anuais, assim como de grandes unidades com geração superior a 1.000 toneladas anuais. Não há empreendimentos com geração superior a 10.000 toneladas por ano.

Os empreendimentos geradores de resíduos de uva (casca, bagaço, engaço, mosto) estão mapeados na Figura 4.8.



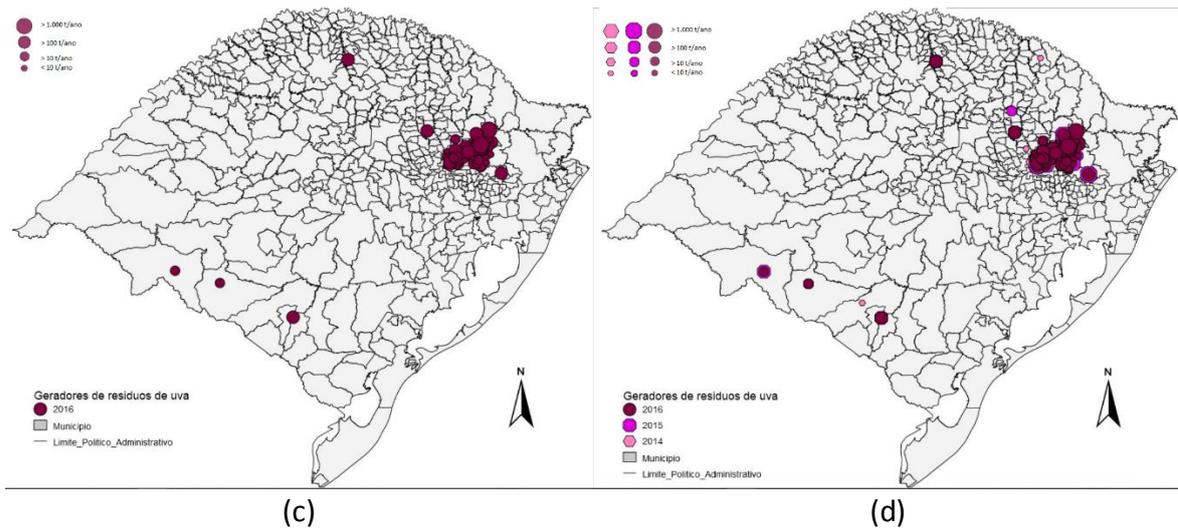


Figura 4.8: Locais de geração de resíduos de uva no Rio Grande do Sul nos anos de 2014, 2015 e 2016.

Observa-se que a geração deste resíduo se concentra na região da Serra Gaúcha, com alguns pontos de menor geração no sul e norte do estado. Ao contrário dos demais resíduos agroindustriais, sua geração é bem concentrada em uma pequena região, que responde por quase a totalidade do volume gerado. O resultado encontrado está de acordo com a Figura 2.1 (e), que apresenta dados regionalizados do cultivo de uva no Rio Grande do Sul. Conforme mostrado na Figura 4.1, a geração média anual destes resíduos é próxima a 50 mil toneladas.

A Figura 4.9 apresenta os tipos de destinação dada aos resíduos derivados de uva.

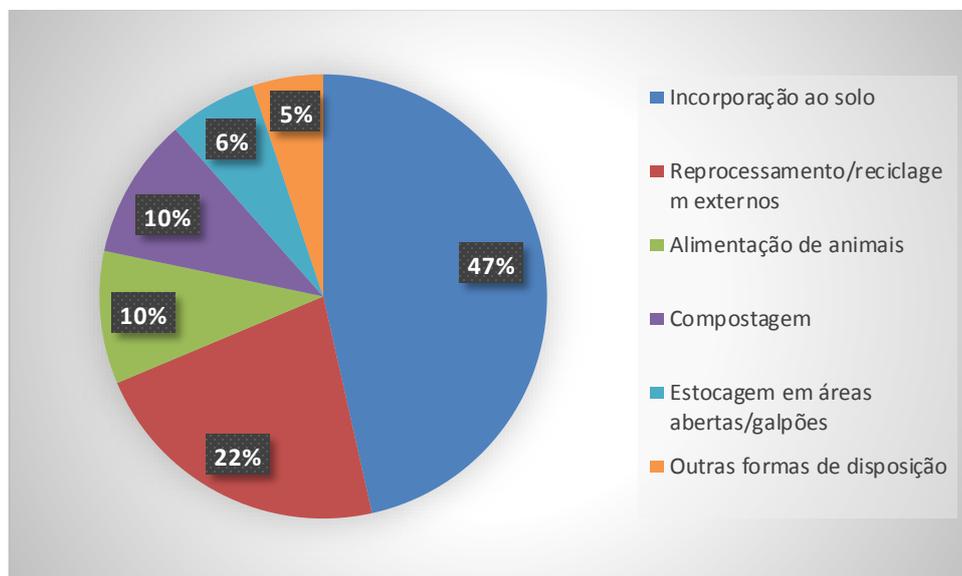


Figura 4.9: Tipos de destinação dada aos resíduos agroindustriais de uva

Verifica-se que a principal destinação dada aos resíduos agroindustriais derivados de uva é a incorporação ao solo, recebendo cerca de metade (47%) do total gerado. Este tipo de destinação é facilitado pela localização das vinícolas, normalmente situadas em meio às áreas de cultivo. Entretanto, aproximadamente um quinto (22%) dos resíduos gerados é enviado para reprocessamento externo, enquanto 10% são utilizados na alimentação

animal e 10% vão para unidades de compostagem. Não há quantidade significativa deste resíduo sendo encaminhada para queima em fornos e caldeiras.

4.2 Geração de efluentes industriais com metais no Rio Grande do Sul

Foram coletados dados de resultados de análise de efluentes brutos declarados pelas empresas para a estimação da quantidade de geração da efluentes. Os dados coletados estão detalhados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Quantidade de pontos de lançamento identificados para cada metal analisado

Contaminante	Quantidade de análises	Nº pontos de geração identificados
Cobre	316	134
Cromo total	665	198
Níquel	516	160
Zinco	785	194
Chumbo	234	85
Manganês	187	58
Cádmio	90	43
Total	2793	872

A maior quantidade de análises identificada é referente aos metais zinco e cromo total, que também são os contaminantes presentes em um maior número de pontos de lançamento. Em seguida, aparecem o níquel e cobre na quantidade de análises realizadas, enquanto o cádmio é o parâmetro menos frequente no monitoramento dos efluentes brutos gerados.

4.2.1 Caracterização dos efluentes brutos

Os resultados de análise obtidos foram triados e separados por ponto de lançamento, organizando-se uma lista de pontos de geração com todas as análises existentes em cada ponto. Com esses dados, foi calculada a concentração média dos contaminantes em cada ponto de geração. A partir dos resultados obtidos, os empreendimentos foram selecionados por ramo de atividade, possibilitando a caracterização dos efluentes gerados por cada tipo de atividade em termos de concentrações médias. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Quantidade de empreendimento e concentração média (mg.L⁻¹) de metais nos efluentes brutos gerados por cada ramo de atividade

Ramos de atividade	Nº de empreendimentos	Cobre	Cromo total	Níquel	Zinco	Chumbo	Manganês	Cádmio
Fabricação de vidro e cristal	1	0,135	-	-	-	-	-	-
Indústria siderúrgica	2	8,010	0,055	0,042	6,010	19,24	1,133	0,002
Produção de fundidos	3	1,119	0,901	0,817	0,219	2,370	0,025	5,200

Fabricação de produtos metalúrgicos	33	73,00	4,402	552,8	763,2	0,032	221,9	-
Funilaria, estamperia e latoaria	2	3,118	30,08	154,0	43,00	0,384	-	0,004
Fabricação de máquinas, aparelhos, utensílios, peças e acessórios	55	74,07	264,9	54,01	17,75	0,914	2,855	0,003
Fabricação de material elétrico /eletrônico	2	0,250	0,389	0,290	23,75	3,500	1,950	-
Fabricação, montagem e reparação de veículos	6	13,91	1,506	3,337	548,0	0,067	4,124	0,936
Indústria de móveis	12	9,664	68,67	468,8	17,02	0,430	1,170	0,001
Indústria de papel e celulose	3	0,022	0,019	0,015	0,446	0,028	1,514	0,004
Indústria da borracha	3	0,028	0,072	0,336	3,279	0,088	1,349	0,004
Curtimento e outras preparações de couros e peles	45	-	45,39	0,052	1,774	0,073	1,295	-
Indústria química	3	936,0	117,2	526,3	6,510	0,068	-	0,002
Fabricação de biocidas e agrotóxicos	1	0,006	-	-	1,530	-	0,150	-
Fabricação de produtos derivados do processamento de petróleo	4	0,024	0,006	0,013	0,487	0,002	0,090	0,0003
Refinaria de petróleo	2	0,060	0,014	0,022	0,366	0,012	0,314	0,005
Recuperação/ refino de solventes e óleos	3	0,009	0,015	0,019	1,423	0,051	0,142	0,020
Industria de produtos farmacêuticos e veterinários	1	-	-	-	0,638	-	0,044	-
Beneficiamento de fibras têxteis/ tecelagem	4	0,051	0,006	0,019	0,153	0,151	0,137	0,004
Indústria de calçado e vestuário	6	82,34	2,175	239,0	24,76	0,018	-	0,004

Engenho de arroz	1	2,350	0,025	0,165	0,167	0,037	6,005	0,007
Indústria de laticínios	1	4,610	0,018	0,010	0,079	0,010	0,100	0,001
Refino/preparação de óleo/gordura vegetal/animal	1	0,011	0,019	0,032	0,096	0,008	0,187	0,0002
Fabricação de bebidas	5	0,668	0,007	-	0,497	0,007	-	0,002
Indústria editorial e gráfica	4	6,233	0,060	-	0,168	0,005	-	-
Fabricação de joias, bijuterias e enfeites diversos	10	87,53	1,932	409,9	111,6	0,019	-	-
Lavanderia para roupas e artefatos industriais	3	10,40	0,778	-	1,880	1,018	-	-
Serviços de tratamento de superfície	29	336,9	49,39	28,47	795,7	0,378	0,815	-
Tratamento e destinação de resíduos sólidos industriais	4	0,051	11,36	0,216	0,566	0,010	-	0,008
Tratamento centralizado de efluentes líquidos industriais	3	1,526	7,147	14,23	70,47	1,522	2,518	0,003

As indústrias de fabricação de máquinas, aparelhos, utensílios e acessórios são as que geram um efluente mais carregado em cromo ($264,9 \text{ mg.L}^{-1}$), além de possuir concentrações importantes de cobre ($74,07 \text{ mg.L}^{-1}$), níquel ($54,01 \text{ mg.L}^{-1}$) e zinco ($17,75 \text{ mg.L}^{-1}$). Já os empreendimentos de serviços de tratamento de superfície apresentam a maior concentração média de zinco ($795,7 \text{ mg.L}^{-1}$) e possuem altas concentrações de cobre ($336,9 \text{ mg.L}^{-1}$), cromo ($49,39 \text{ mg.L}^{-1}$) e níquel ($28,47 \text{ mg.L}^{-1}$). Os efluentes gerados na indústria siderúrgica são bastante carregados em chumbo ($19,24 \text{ mg.L}^{-1}$), com concentrações menores dos demais metais. A maior concentração de cobre é encontrada na indústria química ($936,0 \text{ mg.L}^{-1}$), junto a uma alta concentração de níquel ($526,3 \text{ mg.L}^{-1}$) e cromo ($117,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

A fabricação de produtos metalúrgicos gera um efluente com grandes quantidades de metais, sendo o zinco ($763,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e o níquel ($552,8 \text{ mg.L}^{-1}$) predominantes. As indústrias de móveis produzem um efluente com alta concentração de níquel ($468,8 \text{ mg.L}^{-1}$), além de concentração significativa de cromo total ($68,67 \text{ mg.L}^{-1}$) e zinco ($17,02 \text{ mg.L}^{-1}$). Já a indústria de couros gera um efluente com grande quantidade de cromo ($45,39 \text{ mg.L}^{-1}$), mas sem concentrações altas dos demais metais.

O cádmio é gerado em concentrações superiores aos padrões de lançamento apenas nos ramos de produção de fundidos ($5,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e fabricação, montagem e reparação de veículos ($0,936 \text{ mg.L}^{-1}$). Para os demais ramos em que há análises deste parâmetro, as concentrações são muito baixas. O manganês é gerado em alta concentração somente na fabricação de produtos metalúrgicos ($221,9 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo ainda gerado em médias concentrações em outras atividades como engenhos de arroz ($6,005 \text{ mg.L}^{-1}$) e fabricação de veículos ($4,124 \text{ mg.L}^{-1}$).

As indústrias de processamento de petróleo geram efluentes com baixas concentrações de metais. As unidades de fabricação de produtos petroquímicos não geram concentrações acima dos padrões legais de lançamento de efluentes, enquanto que para as refinarias de petróleo apenas o parâmetro chumbo está acima do padrão de lançamento. Os ramos de recuperação/refino de solventes, fabricação de produtos farmacêuticos, fabricação de biocidas, beneficiamento têxtil, refino de óleos vegetais e animais e fabricação de bebidas também não geram efluentes com concentrações de metais acima dos valores permitidos na legislação vigente.

Percebe-se que a concentração de metais varia grandemente entre os diferentes ramos de atividade, podendo chegar a valores bastante elevados, até mil vezes acima dos limites legais para lançamento. São grandes quantidades de contaminantes cujo tratamento é bastante custoso e tecnicamente complexo. Também, comparando com os intervalos de concentração inicial encontrados na literatura, verifica-se que os efluentes de alguns ramos são mais concentrados que as soluções utilizadas nas pesquisas existentes, o que pode dificultar seu tratamento por adsorção somente. Entretanto, esta técnica ainda pode ser utilizada como uma etapa complementar de tratamento, após uma etapa inicial de remoção de contaminantes.

4.2.2 Determinação da carga poluidora gerada

Com a caracterização dos efluentes gerados através das concentrações médias de metais, foi calculada a carga poluidora anual lançada em cada ponto de geração. As cargas poluidoras foram agrupadas por ramo de atividade e os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Média da carga poluidora (kg.ano^{-1}) de metais gerada anualmente por cada ramo de atividade

Ramos de atividade	Cobre	Cromo total	Níquel	Zinco	Chumbo	Manganês	Cádmio	Total
Fabricação de vidro e cristal	74,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	74,5
Indústria siderúrgica	1.193,2	485,5	2.126,1	6.963,7	2.473,5	626,4	5,2	13.873,6
Produção de fundidos	156,9	130,4	141,9	2,9	269,8	0,3	362,4	1.064,6
Fabricação de produtos metalúrgicos	33.380,0	1.162,3	32.055,1	95.831,0	0,2	2.884,6	0,0	165.313,3
Funilaria, estamparia e latoaria	15,9	1.256,0	6.481,3	1.573,5	2,0	0,0	0,0	9.328,6

Fabricação de máquinas, aparelhos, utensílios, peças e acessórios	9.680,0	118.791,9	53.574,1	44.457,8	461,9	1.000,0	47,4	228.013,0
Fabricação de material elétrico /eletrônico	0,8	3,1	3,0	188,1	11,1	15,4	0,0	221,5
Fabricação, montagem e reparação de veículos	2.329,0	92,1	534,6	2.360,1	2,4	369,6	45,5	5.733,3
Indústria de móveis	356,6	6.128,9	20.448,1	2.185,7	4,1	12,7	0,0	29.136,2
Indústria de papel e celulose	0,0	0,0	0,0	118,5	0,1	1,9	0,0	120,6
Indústria da borracha	0,2	0,6	2,7	416,4	0,7	105,4	0,0	525,9
Curtimento e outras preparações de couros e peles	0,0	121.942,5	17,2	37,6	6,9	273,5	0,0	122.277,8
Indústria química	86,5	2.437,9	4.401,9	30,9	0,3	0,0	0,0	6.957,5
Fabricação de biocidas e agrotóxicos	0,6	0,0	0,0	145,4	0,0	14,3	0,0	160,2
Fabricação de produtos derivados do processamento de petróleo	9,0	2,5	4,1	306,4	1,5	64,0	0,3	387,8
Refinaria de petróleo	324,3	81,2	86,0	3.043,0	57,7	1.076,8	41,8	4.710,8
Recuperação/ refino de solventes e óleos	0,2	0,4	0,3	67,4	1,2	3,1	0,8	73,4
Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários	0,0	0,0	0,0	13,8	0,0	1,0	0,0	14,8
Beneficiamento de fibras têxteis/tecelagem	2,8	1,3	0,6	21,5	4,7	32,7	0,1	63,7
Indústria de calçado e vestuário	17.378,5	386,7	20.117,5	6.185,9	0,6	0,0	0,2	44.069,3
Engenho de arroz	395,2	4,2	27,7	28,1	6,2	1.009,9	1,2	1.472,6
Indústria de laticínios	194,7	0,7	0,4	3,3	0,4	4,2	0,0	203,9
Refino/preparação de óleo/gordura vegetal/animal	0,3	0,6	1,0	2,9	0,2	5,6	0,0	10,6
Fabricação de bebidas	4,3	0,1	0,0	1.638,5	0,2	0,0	0,1	1.643,3
Indústria editorial e gráfica	16,5	0,2	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	17,9
Fabricação de joias, bijuterias e enfeites diversos	2.552,9	38,2	2.578,1	292,7	0,0	0,0	0,0	5.461,8

Lavanderia para roupas e artefatos industriais	261,1	113,8	0,0	198,5	102,6	0,0	0,0	676,0
Serviços de tratamento de superfície	8.973,3	12.405,3	5.229,1	81.907,6	5,0	10,5	0,0	108.530,8
Tratamento e destinação de resíduos sólidos industriais	2,6	624,3	11,0	135,0	0,5	0,0	0,4	773,8
Tratamento centralizado de efluentes líquidos industriais	96,8	522,7	1.517,5	10.306,3	641,7	95,6	0,1	13.180,7
	77.486	266.613	149.359	258.464	4.055	7.607	505	764.091

A maior carga poluidora gerada é de cromo, com 266.613 kg.ano⁻¹. O zinco é a segunda maior carga poluidora, com uma geração anual de 258.464 kg.ano⁻¹. Níquel (149.359,3 kg.ano⁻¹) e cobre (77.486 kg.ano⁻¹) também são gerados em grande quantidade no efluentes industriais. Já o manganês (7.607 kg.ano⁻¹), chumbo (4.055 kg.ano⁻¹) e cádmio (505 kg.ano⁻¹) são gerados em menor quantidade, porém ainda representam quantidades importantes de poluentes.

As indústrias de fabricação de máquinas, aparelhos e acessórios são responsáveis pela maior carga poluidora bruta de metais, com uma geração de 228.013 kg.ano⁻¹, sendo que mais da metade deste valor corresponde ao cromo (118.791 kg.ano⁻¹). A indústria metalúrgica é a segunda maior geradora de efluentes com metais, com uma carga anual de 165.313 kg, sendo 95.831 kg.ano⁻¹ de zinco. Já o ramo de curtimento e preparações de couro responde por uma geração anual de 122.277 kg.ano⁻¹ de metais em seus efluentes, sendo que a quase totalidade deste é de cromo (121.942 kg.ano⁻¹), o que corresponde à maior geração deste metal no Estado.

A maior quantidade de resíduo de cobre é gerada pela indústria metalúrgica (33.380,0 kg.ano⁻¹), assim como para o zinco (95.831,0 kg.ano⁻¹) e o manganês (2.884,6 kg.ano⁻¹), o que reflete o alto potencial poluidor destas indústrias. O cádmio é gerado em maior quantidade nas unidades de produção de fundidos (362,4 kg.ano⁻¹), enquanto a maior parte do chumbo é proveniente da indústria siderúrgica (2.473,5 kg.ano⁻¹). Já cerca de um terço do níquel é gerado nas empresas de fabricação de máquinas e aparelhos (53.574,1 kg.ano⁻¹).

Outro ramo que se destaca pela grande carga poluidora produzida é o de serviços de tratamento de superfície, com uma geração de 108.530 kg/ano. Dentre esses, há grande quantidade de zinco (81.907 kg.ano⁻¹), além de cargas significativas de cromo (12.405 kg.ano⁻¹), cobre (8.973 kg.ano⁻¹) e níquel (5.229 kg.ano⁻¹). Estes resultados estão de acordo com as constatações feitas através da Tabela 4.6, que mostram que os efluentes gerados por esse ramo possuem altas concentrações de metais.

Já as unidades de refinaria de petróleo, apesar de apresentarem baixas concentrações de metais, ainda representa uma carga poluidora expressiva de 4710 kg.ano⁻¹. Isso demonstra que este ramo gera grandes volumes de efluente, o que leva a quantidades importantes de metais apesar de estarem presentes em concentrações mais baixas. O ramo

Indústria siderúrgica	85,9	93,0	95,0	1150,1	564,8	456,1	4,8	2449,8
Produção de fundidos	0,4	0,1	0,0	1,6	0,1	0,9	0,0	3,0
Fabricação de produtos metalúrgicos	63,0	59,5	148,1	213,1	0,7	58,1	0,0	542,6
Funilaria, estamparia e latoaria	0,0	2,0	6,8	1,8	0,0	0,0	0,0	10,6
Fabricação de máquinas, aparelhos, utensílios, peças e acessórios	215,7	170,7	119,1	346,1	8,8	21,5	0,1	882,1
Fabricação de material elétrico /eletrônico	2,7	1,9	1,0	12,2	0,0	0,7	0,0	18,5
Fabricação, montagem e reparação de veículos	0,7	7,5	1,3	13,2	0,6	3,2	0,2	26,7
Indústria de móveis	1,6	201,1	11,0	21,2	0,0	0,2	0,0	235,1
Indústria de papel e celulose	0,0	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	2,6
Indústria da borracha	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	7,8	0,0	10,9
Curtimento e outras preparações de couros e peles	0,4	868,6	1,6	0,2	1,3	33,4	0,4	905,9
Indústria química	0,0	0,7	0,6	1,0	0,1	0,0	0,0	2,4
Fabricação de biocidas e agrotóxicos	1,7	0,0	0,0	11,6	0,0	21,9	0,0	35,2
Refinaria de petróleo	56,1	37,2	62,0	598,8	50,3	547,6	5,1	1357,0
Recuperação/ refino de solventes e óleos	0,2	0,0	0,0	7,1	0,1	0,0	0,0	7,4
Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0	0,7	0,0	3,4
Fabricação de artefatos de material plástico	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Beneficiamento de fibras têxteis/ tecelagem	12,5	33,1	0,8	6,0	1,9	40,3	0,0	94,7
Indústria de calçado e vestuário	4,4	1,1	5,2	16,7	0,0	0,0	0,0	27,4
Engenho de arroz	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	21,8	0,0	21,8

Fabricação de bebidas	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,7
Indústria do tabaco	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,7
Indústria editorial e gráfica	0,2	0,2	0,0	0,5	0,1	0,0	0,0	1,0
Fabricação de joias, bijuterias e enfeites diversos	1,5	0,6	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2
Lavanderia para roupas e artefatos industriais	10,6	14,4	0,0	13,5	23,1	0,0	0,0	61,6
Serviços de tratamento de superfície	8,0	98,3	36,9	842,6	0,2	0,9	0,0	986,9
Tratamento e destinação de resíduos sólidos industriais	3,5	20,2	7,7	16,7	0,7	68,8	0,1	117,6
Tratamento centralizado de efluentes líquidos industriais	117,7	137,1	193,5	1252,0	22,0	602,4	9,1	2333,8
	588,7	1747,4	691,7	4534,6	675,3	1886,5	19,9	12063,2

Verifica-se que o zinco é, dentre os elementos analisados, o poluente metálico mais lançado nos corpos hídricos do Rio Grande do Sul, a uma taxa de 4534,6 kg.ano⁻¹. Em seguida aparecem o manganês (1886,5 kg.ano⁻¹) e o cromo total (1747,4 kg.ano⁻¹). Os demais são lançados a uma taxa inferior a uma tonelada por ano.

Comparando-se com os resultados de efluente bruto apresentados na Tabela 4.7, percebe-se uma grande redução da carga poluidora gerada. O níquel, o cromo e o cobre apresentam uma redução superior a 99% da carga gerada, indicando uma grande eficiência no tratamento destes efluentes. Zinco e cádmio também apresentam redução satisfatória, acima de 95%. Já para o chumbo e o manganês o percentual de remoção é menor, de 83% e 75% respectivamente, indicando uma maior dificuldade no tratamento destes contaminantes.

Os ramos de atividade de indústria siderúrgica (2449,8 kg.ano⁻¹) e as centrais de tratamento de efluentes industriais (2333,8 kg.ano⁻¹) são os que possuem maior carga poluidora anual. O resultado demonstra o alto potencial poluidor do ramo siderúrgico que, apesar de contar com apenas duas unidades no Estado, representa o maior despejo de metais, indicando o grande volume e periculosidade de efluente produzido. Já para as centrais de tratamento de efluentes, deve-se destacar que, além das empresas que recebem efluentes de diversas indústrias, vendendo o serviço de tratamento, se incluem também neste ramo as duas estações de tratamento operadas pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN). Estas recebem exclusivamente os efluentes gerados no Polo Petroquímico de Triunfo e do Polo Automotivo de Gravataí. Portanto, parte das cargas brutas geradas pelo ramo petroquímico e automotivo está englobado no ramo de tratamento centralizado de efluentes, o que explica os altos valores de carga poluidora apresentados.

Além de representar a maior carga poluidora total, a indústria siderúrgica representa os maiores despejos de chumbo ($564,8 \text{ kg.ano}^{-1}$) do Estado. Já as indústrias de fabricação de máquinas e equipamentos representam o maior aporte de cobre ($215,7 \text{ kg.ano}^{-1}$), enquanto as centrais de tratamento de efluentes respondem pela maior carga poluidora de zinco ($1252,0 \text{ kg.ano}^{-1}$), manganês ($602,4 \text{ kg.ano}^{-1}$), níquel ($193,5 \text{ kg.ano}^{-1}$) e cádmio ($9,1 \text{ kg.ano}^{-1}$). Podemos destacar a grande predominância do contaminante cromo nos efluentes oriundos dos curtumes de couros ($898,6 \text{ kg.ano}^{-1}$), responsáveis por metade da carga poluidora do cromo no Estado.

O alto potencial poluidor das refinarias de petróleo é evidenciado, que mesmo com apenas duas unidades no RS, é responsável por grande quantidade de despejos de efluentes com metais, principalmente zinco ($598,8 \text{ kg.ano}^{-1}$) e manganês ($547,6 \text{ kg.ano}^{-1}$). Os ramos de fabricação de máquinas, aparelhos e utensílios diversos, indústria de móveis e as empresas de serviços de tratamento de superfície, que se servem de etapas de galvanoplastia, zincagem e tratamentos eletrolíticos com metais, também contribuem com alta carga poluidora, principalmente de cromo e zinco.

Já a indústria química, que apresentou valores altos de concentração média de alguns metais, representa uma carga poluidora bastante baixa em comparação com os demais ramos de atividade. Isto demonstra que apesar das altas concentrações, os efluentes são gerados em pequenos volumes, não impactando muito na carga poluidora lançada no ambiente. Também os ramos de fabricação de vidros, fabricação de artefatos plásticos, indústria do tabaco e indústria gráfica não representam grande aporte de metais no lançamento de efluentes no Rio Grande do Sul.

4.3.2 Mapeamento dos pontos de lançamento de efluentes

Os resultados de carga poluidora de cada ponto de lançamento foram inseridos no software de informações geoespaciais para mapeamento, gerando os mapas da Figura 4.10.

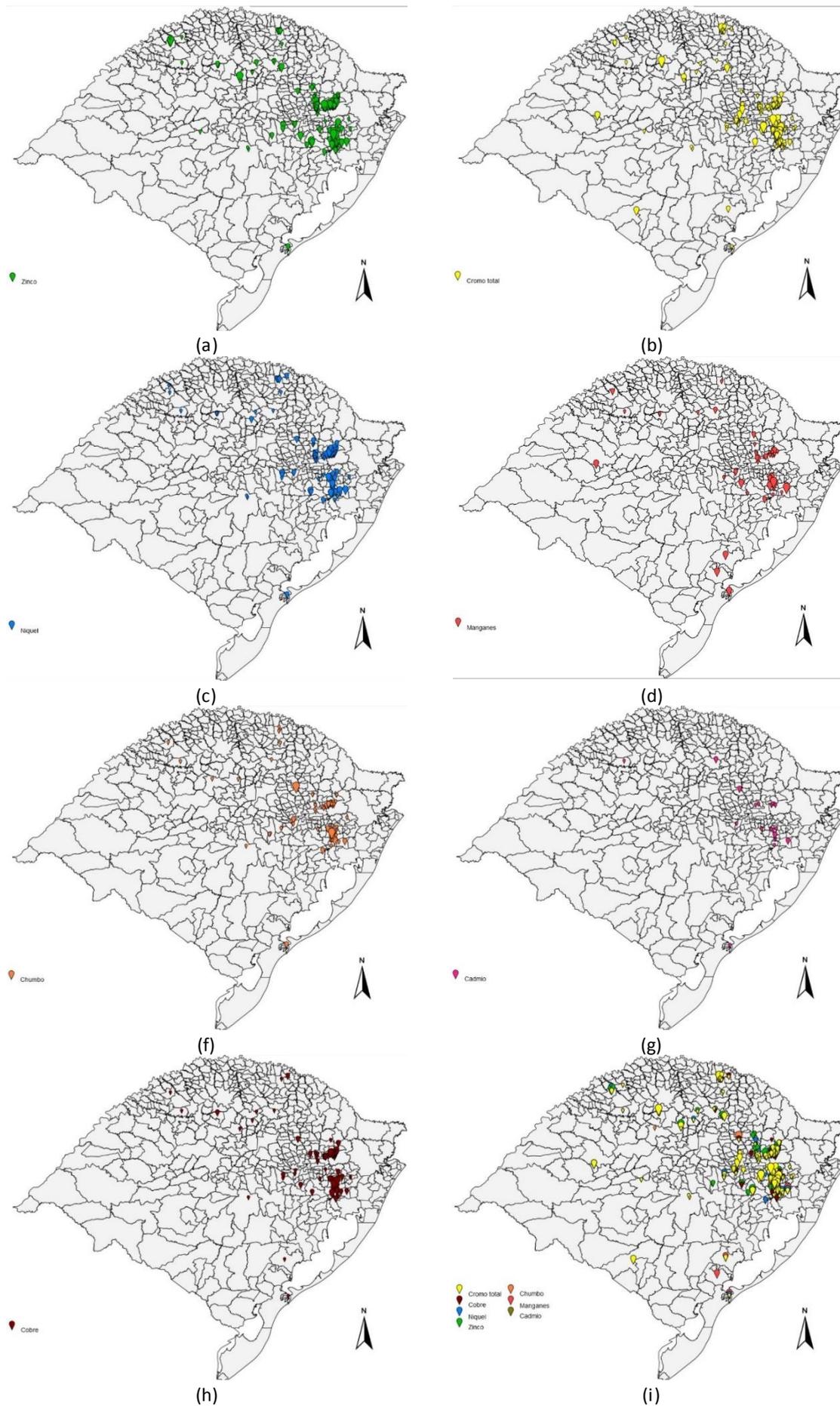


Figura 4.10: Pontos de lançamento de efluentes com zinco (a), cromo (b), níquel (c), manganês (d), chumbo (e), cádmio (g), cobre (h) e todos os metais (i) no RS

Observa-se que a maioria dos pontos de lançamento concentra-se nas regiões Metropolitana e Serra Gaúcha para todos os poluentes analisados. Isto condiz com o perfil industrial dessas regiões, com a existência de um polo metalmeccânico na região de Caxias do Sul e o tradicional setor coureiro-calçadista da região metropolitana de Porto Alegre. São observados ainda pequenos focos locais como nas regiões de Erechim, Lajeado e Santa Rosa, que possuem parque industrial bem desenvolvido, e em Rio Grande, onde localiza-se uma das duas refinarias do Estado.

Pode-se observar também, tanto através da Tabela 4.9 quanto da Figura 4.10, que os efluentes lançados possuem normalmente mais de um tipo de contaminante metálico, as vezes com um mais preponderante que os outros. Portanto a escolha do tipo de tratamento, e no caso da adsorção o tipo de adsorvente, a ser utilizado deve considerar as interações entre as substâncias existentes. A Figura 4.11 apresenta uma visão ampliada da região de maior concentração de pontos de lançamento de efluentes com metais para uma melhor visualização.

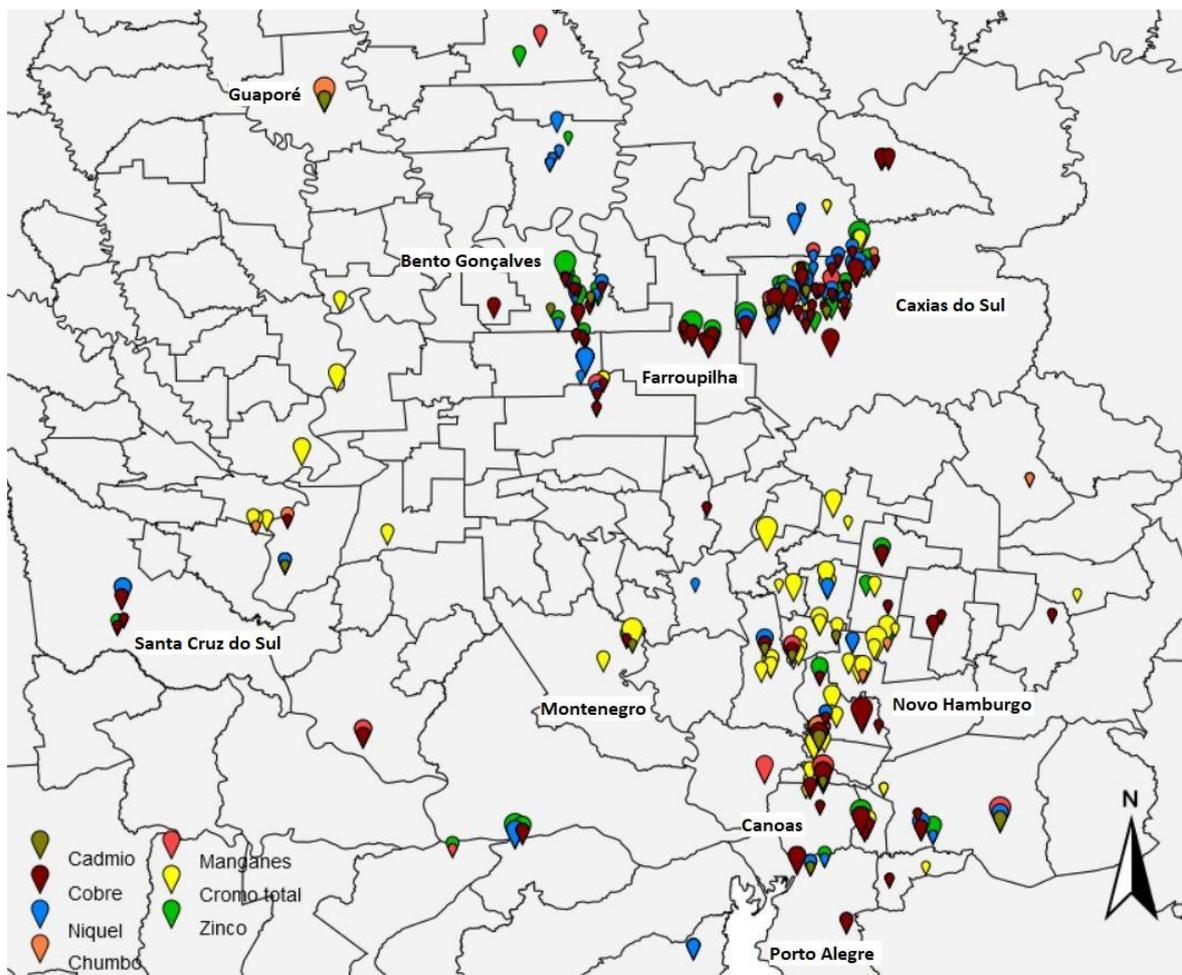


Figura 4.11: Visão ampliada das regiões Metropolitana e Serra Gaúcha

Percebe-se a grande concentração de empreendimentos na área urbana de Caxias do Sul e a maior quantidade de empreendimentos ao longo das principais rodovias do Estado. Ainda, verifica-se a grande quantidade de empresas no Vale do Sinos, conhecido por

episódios críticos de poluição com mortandade de peixes e pela má qualidade de seu corpo hídrico principal devido à alta carga de poluentes.

A região da Serra Gaúcha apresenta grande quantidade de pontos de lançamento contendo cobre, níquel e zinco, condizente com o perfil industrial da região, marcada pelas indústrias de máquinas e equipamentos. Já a região do Vale do Sinos é marcada por pontos de lançamento contendo cromo, característico dos efluentes de curtumes. Aproximando-se da região metropolitana de Porto Alegre, tem-se um perfil variado de pontos de lançamento, com todos os tipos de metais pesquisados, resultado de um parque industrial diverso.

4.4 Utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos no RS

Para estimar a quantidade de biomassa necessária para a remoção total dos contaminantes foram utilizados os resultados encontrados para a quantidade de contaminantes gerados anualmente pela atividade industrial no estado e a capacidade de adsorção dos adsorventes. Esta avaliação está apresentada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Estimativa da biomassa necessária para a adsorção de metais

Contaminante	Quantidade de contaminante (kg)	Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Fonte	Biomassa necessária (ton)	Biomassa disponível (ton)
Cromo	266.613,2	resíduos de uva	99,32	(CHAND <i>et al.</i> , 2009a)	2.684,4	48.744
		casca de arroz	94,86	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)	2.810,6	422.932
		palha de trigo	86,84	(CHAND <i>et al.</i> , 2009b)	3.070,2	39.076
Níquel	149.359,3	casca de arroz	40,96	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)	3.646,5	422.932
		resíduo de soja	39,77	(BULGARIU; BULGARIU, 2018)	3.755,7	39.076
Cobre	77486,6	bagaço de uva	31,25	(DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)	2.479,6	48.744
		casca de trigo	17,42	(AYDIN; BULUT; YERLIKAYA, 2008)	4.448,1	36.128
		casca de arroz	2,95	(AYDIN; BULUT; YERLIKAYA, 2008)	26.266,6	422.932
Zinco	258.464,0	palha de trigo	3,6	(GORGIEVSKI <i>et al.</i> , 2013)	71.795,6	39.076
		casca de arroz	7,47	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)	34.600,3	422.932
Chumbo	4.055,5	bagaço de uva	399,5	(SARDELLA <i>et al.</i> , 2015)	10,2	48.744

		engajo de uva	358,1		11,3	48.744
		palha de arroz	42,55	(DAI <i>et al.</i> , 2018)	95,3	19.781
		casca de arroz	196,4	(SAXENA <i>et al.</i> , 2017)	20,6	422.932
Manganês	7.607,4	casca de arroz	7,7	(SHAMSOLLAHI; PARTOVINIA, 2019)	988,0	422.932
Cádmio	505,6	bagaço de uva	75,61	(SARDELLA <i>et al.</i> , 2015)	6,7	48.744
		engajo de uva	58,2		8,7	48.744
		casca de arroz	21,28	(PYRZYNSKA, 2019)	23,8	422.932
		caule de trigo	11,60	(TAN; XIAO, 2009)	43,6	39.076

Observa-se que a quantidade de biomassa necessária é bastante inferior à biomassa efetivamente disponível para quase todos os casos, sendo, portanto, possível sua utilização para este fim. Apenas para o caso de utilização de resíduos de cereais (palha de trigo) para a adsorção de zinco não haveria biomassa suficiente para remover a totalidade dos contaminantes, devido à grande carga poluidora produzida deste metal e também à baixa capacidade de adsorção reportada na literatura para este resíduo. Entretanto, considerando que os padrões legais de lançamento de efluentes permitem o despejo de baixas quantidades de contaminantes não há a necessidade de remoção total do poluente, portanto as quantidades de biomassa estão superestimadas. Ainda, é bastante improvável o uso de apenas o tratamento por adsorção para a remoção de metais, uma vez que esta técnica é mais indicada como um processo complementar após etapas primárias de tratamento, que já removem parcialmente a carga de contaminantes.

Os trabalhos encontrados na literatura apresentam resultados bastante interessantes na remoção de cromo, chumbo e cádmio, o que leva a quantidades menores de resíduos utilizados na adsorção. Já para o zinco, as capacidades de adsorção menores elevam a quantidade de biomassa necessária para a retenção do contaminante. Não foram encontrados estudos do uso de alguns dos resíduos agroindustriais predominantes no Rio Grande do Sul para certos contaminantes, como no caso de resíduos de uva na adsorção de níquel, zinco e manganês. Considerando os bons resultados obtidos para os demais metais, seria interessante estender as pesquisas para estes contaminantes, bastante presentes nos efluentes gerados no Rio Grande do Sul.

As médias das distâncias lineares mínimas entre os pontos de lançamento de efluentes com contaminantes metálicos e as fontes de geração de resíduos agroindustriais podem ser visualizadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Distâncias mínimas entre os pontos de lançamento de efluentes com metais e os locais de geração de resíduos agroindustriais

Contaminante	Resíduo	Distância mínima média (km)	Maior distância mínima (km)	Menor distância mínima (km)
Cromo	Resíduos de uva	37,32	176,5	0,2

	Resíduos de arroz	64,9	190,4	0,9
	Resíduos de cereais	10,5	51,5	0,4
Níquel	Resíduos de arroz	73,8	174,9	0,9
	Resíduos de cereais	8,7	49,9	0,4
Cobre	Resíduos de uva	32,9	176,5	0,3
	Resíduos de arroz	67,3	167,3	1,4
	Resíduos de cereais	10,4	51,5	0,4
Zinco	Resíduos de uva	34,0	176,5	0,1
	Resíduos de arroz	72,9	190,4	0,9
	Resíduos de cereais	9,3	49,9	0,3
Chumbo	Resíduos de uva	41,4	176,5	0,3
	Resíduos de arroz	65,9	166,6	0,9
	Resíduos de cereais	10,3	48,9	0,4
Manganês	Resíduos de arroz	64,9	166,6	0
Cádmio	Resíduos de uva	41,4	176,5	0,5
	Resíduos de arroz	58,7	132,9	11,9
	Resíduos de cereais	9,6	35,3	0,6

Verifica-se que para todos os contaminantes, resíduos de cereais são os que possuem fonte de geração mais próximos, com distâncias médias variando de 8,7 a 10,5 km. Isto condiz com a presença generalizada e descentralizada deste tipo de resíduo no Estado, já verificada na Figura 4.6.

Os resíduos de arroz se apresentaram como os mais distantes dos locais com lançamento de efluentes com metais, com distâncias mínimas de até 190,4 km. Devido a sua concentração na metade sul do Estado, e a um menor número de unidades produtivas, o transporte e uso destes resíduos é dificultado. Entretanto, há algumas unidades mais próximas das principais zonas industriais do Estado, como no Litoral Norte e região Centro Sul, o que ocasiona uma distância média não muito elevada. Ainda, este é o tipo de resíduo agroindustrial mais presente no Estado, com disponibilidade muito superior a uma eventual demanda, o que pode diminuir muito os custos de sua aquisição.

Já os resíduos de uva são gerados bastante próximos de uma das principais zonas industriais do Rio Grande do Sul, a Serra Gaúcha, apresentando as menores distâncias mínimas, o que facilitaria seu uso pelos empreendimentos industriais. Porém, como sua geração é bastante concentrada, seu distanciamento a outras regiões do Estado eleva a média das distâncias. Os resíduos de uva poderiam ser uma fonte interessante de

adsorvente alternativos para as indústrias locais da região, considerando que os resultados encontrados na literatura indicam uma boa afinidade e eficiência no uso desta biomassa como adsorvente para contaminantes metálicos.

Os resultados indicam que a disponibilidade de resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul pode ser aproveitada como fonte de adsorventes alternativos para a indústria local, existindo a demanda por métodos de tratamento de efluentes e remoção de íons metálicos das águas residuárias. Resultados da literatura indicam que os resíduos agroindustriais possuem capacidade de adsorção de íons metálicos. Dado a sua disponibilidade e proximidade aos pontos de lançamento de efluentes, estudos sobre a capacidade de adsorção de resíduos de cereais, como soja, trigo e milho, podem ser conduzidos para obter resultados mais precisos da viabilidade do processo.

Ainda, considerando a proximidade e concentração dos locais de geração dos resíduos de uva, o que pode reduzir custos logísticos, e os bons resultados encontrados na literatura para a adsorção de alguns metais, trabalhos futuros sobre o uso deste resíduo na indústria local podem ser bastante interessantes. Dado o perfil das indústrias da região, com a predominância de cobre, níquel e zinco, pesquisas adicionais da adsorção simultânea destes contaminantes são necessárias.

Por fim, resíduos de arroz, por sua elevada geração no Estado e predominância perante os demais resíduos agroindustriais, também devem ser considerados. Apesar de seus principais locais de geração estarem mais afastados dos grandes centros industriais gaúchos, existem algumas unidades próximas capazes de oferecer grande quantidade de biomassa residual e sua utilização como adsorvente dificilmente impactaria significativamente no volume total gerado anualmente. Ainda, considerando que a principal destinação dada aos resíduos de casca de arroz é a queima para geração de energia, algumas pesquisas indicam que a presença de metais adsorvidos não impacta no processo de queima. Portanto estes resíduos ainda poderiam ao final do processo ser utilizados na geração de energia.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foi elaborado um panorama da produção de resíduos agroindustriais no Rio Grande do Sul. Os dados obtidos revelaram a predominância dos resíduos derivados de arroz, com uma média de geração anual de 903 mil toneladas. Em seguida aparecem os resíduos de cereais, com média anual de 75 mil toneladas, e resíduos de uva, com geração média de 50 mil toneladas por ano. Os dados indicam que 41% dos resíduos são enviados para queima em caldeiras ou fornos, enquanto 26% são incorporados ao solo. Os resíduos de arroz são em sua maior parte gerados em grandes engenhos, localizados principalmente na metade sul do Estado, enquanto os resíduos de cereais são produzidos em unidades menores de beneficiamento, em grande número na metade norte do Rio Grande do Sul. Já os resíduos de uva estão bastante concentrados na região da Serra Gaúcha, em empreendimentos de pequeno e médio porte.

A caracterização dos efluentes oriundos das indústrias gaúchas revelou concentrações brutas de metais bastante elevadas em ramos ligados a metalurgia e siderurgia, tratamento de superfície, indústria química e de móveis. Constatou-se que o cromo possui a maior carga poluidora bruta, com 266 toneladas de metal gerados a cada ano em efluentes industriais, seguido do zinco, com 258 toneladas anuais. As indústrias metalúrgicas, de fabricação de máquinas e aparelhos, de serviços de tratamento de superfície e de curtimento possuem as maiores cargas poluidoras brutas do Rio Grande do Sul.

Os dados dos efluentes tratados revelaram que zinco, manganês e cromo são os contaminantes metálicos mais lançados nos corpos hídricos do Estado, com uma carga poluidora de 4534,6 kg.ano⁻¹, 1886,5 kg.ano⁻¹ e 1747,4 kg.ano⁻¹, respectivamente. A indústria siderúrgica e as centrais de tratamento de efluentes possuem as maiores cargas poluidoras. A análise geoespacial dos dados mostrou a maior presença de pontos de lançamento de efluentes no eixo entre a Região Metropolitana e a Serra Gaúcha. Observou-se grande quantidade de pontos de lançamento contendo cobre, níquel e zinco na Serra Gaúcha, enquanto há predominância de efluentes contendo cromo no Vale do Sinos.

A estimativa da biomassa necessária para a remoção total dos contaminantes metálicos presentes nos despejos industriais no Rio Grande do Sul mostrou que a biomassa residual existente no Estado seria suficiente para atender a esta demanda. Os resultados indicam que os resíduos de uva gerados na Serra Gaúcha seriam uma alternativa interessante no tratamento de efluentes das indústrias da região, por sua proximidade e potencial capacidade de adsorção, podendo ser aprofundadas as pesquisas sobre sua capacidade de remoção de níquel, zinco e cobre. Os resíduos de cereais, cuja geração é bastante dispersa no Estado, podem representar uma opção interessante para indústrias locais. Já os resíduos de arroz, devido a sua abundância e possível reutilização na geração de energia, também devem ser considerados, apesar de sua geração estar mais concentrada na metade sul do Estado. Os resultados encontrados podem direcionar os trabalhos futuros na avaliação dos resíduos localmente disponíveis na adsorção dos contaminantes presentes nas águas residuárias das indústrias do Estado.

6 Referências

ABDELFATTAH, Ibrahim; ISMAIL, Adel A; SAYED Fathy Al; ALMEDOLAB, Ali; ABOELGHAIT, K. M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [S. l.], v. 6, p. 176–183, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.10.007>

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 - Resíduos Sólidos: Classificação**. [S. l.: s. n.]

ÁGUAS, Agência Nacional de. **Indicadores de Qualidade**. [s. l.], 2017. Disponível em: ana.gov.br/panorama-das-aguas/qualidade-da-agua/indicadores-de-qualidade. Acesso em: 19 ago. 2019.

AHMAD, Zahoor; GAO, Bin; MOSA, Ahmed; YU, Haowei; YIN, Xianqiang; BASHIR, Asaad; GHOVEISI, Hossein; WANG, Shengsen. Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 180, p. 437–449, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.133>

ANWAR, Jamil; SHAFIQUE, Umer; SALMAN, Muhammad; DAR, Amara; ANWAR, Shafique. Bioresource Technology Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 6, p. 1752–1755, 2010.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>

AREND, Marcelo; CARIO, Silvio Antonio Ferraz. Desenvolvimento e desequilíbrio industrial no Rio Grande do Sul: uma análise secular evolucionária. **Economia e Sociedade**, [S. l.], v. 19, n. 2, p. 381–420, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-06182010000200007>

ASUQUO, Edidiong; MARTIN, Alastair; NZEREM, Petrus; SIPERSTEIN, Flor; FAN, Xiaolei. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 679–698, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>

AYDIN, Haluk; BULUT, Yasemin; YERLIKAYA, Çiğdem. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 87, n. 1, p. 37–45, 2008. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.01.005>

BABEL, S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water : a review. [S. l.], v. 97, p. 219–243, 2003.

BABIC, Sandra; HORVAT, Alka J.M.; MUTAVDZIC PAVLOVIC, Dragana; KASTELAN-MACAN, Marija. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. **TrAC- Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 26, n. 11, p. 1043–1061, 2007. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>

BĂDESCU, Iulia Simona; BULGARIU, Dumitru; AHMAD, Iftikhar; BULGARIU, Laura. Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 224, n. April, p. 288–297, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.066>

BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., AND ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Wat. Res.**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8)

BARTMANN, Tatiana. Industrialização e imigração no rio grande do sul: um estudo historiográfico. **XI Encontro Estadual de História**, [S. l.], p. 1095–1102, 2012.

BENTSEN, Niclas Scott; FELBY, Claus; THORSEN, Bo Jellesmark. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 40, p. 59–73, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2013.09.003>. Acesso em: 16 mar. 2019.

BILAL, Muhammad; SHAH, Jehanzeb Ali; ASHFAQ, Tayyab; GARDAZI, Syed Mubashar Hussain; TAHIR, Adnan Ahmad; PERVEZ, Arshid; HAROON, Hajira; MAHMOOD, Qaisar. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 263, p. 322–333, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.071>

BINDRABAN, Prem S.; DIMKPA, Christian; NAGARAJAN, Latha; ROY, Amit; RABBINGE, Rudy. **Revisiting fertilisers and fertilisation strategies for improved nutrient uptake by plants**. [S. l.]: Springer Verlag, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00374-015-1039-7>

BLÁZQUEZ, G.; MARTIN-LARA, M. A.; DIONISIO-RUIZ, E.; TENORIO, G.; CALERO, M. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 17, n. 5–6, p. 824–833, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.08.003>

BLÁZQUEZ, G.; MARTIN-LARA, M. A.; DIONISIO-RUIZ, E.; TENORIO, G.; CALERO, M. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 1741–1750, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.018>

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R.G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>

BORUAH, Purna K.; SHARMA, Bhagyasmeeta; HUSSAIN, Najrul; DAS, Manash R. Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. **Chemosphere**, [S. l.], v. 168, p. 1058–1067, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.103>

BRASIL. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. **Ministério do Meio Ambiente**, [S. l.], p. 103, 2011. Disponível em:

http://www.mma.gov.br/estruturas/253/_publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf%0Awww.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm

BRASIL. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>

BRASIL. Lei Federal 10.650 de 16 de abril de 2003. **Dispõe sobre o acesso público aos dados e informações existentes nos órgãos e entidades integrantes do Sisnama**.

Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/2003/L10.650.htm

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BULGARIU, Laura; BULGARIU, Dumitru. **Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261>

CABRERA-LAFAURIE, Wilman A.; ROMÁN, Félix R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, Arturo J. Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 899–906, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.02.008>

CAROLIN, C. Femina; KUMAR, P. Senthil; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. Janet; NAUSHAD, Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>

CHADDAD, Fábio. **The Economics and Organization of Brazilian Agriculture: Recent Evolution and Productivity Gains**. [S. l.]: Elsevier, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2014-0-00991-4>

CHAND, Rumi; NARIMURA, Kenji; KAWAKITA, Hidetaka; OHITO, Keisuke. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 163, p. 245–250, 2009 a.

CHAND, Rumi; WATARI, Takanori; INOUE, Katsutoshi; TORIKAI, Toshio; YADA, Mitsunori. Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr(VI) adsorption. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 65, p. 331–336, 2009 b.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Perfil da Indústria Brasileira**. [S. l.], 2019. Disponível em: industriabrasileira.portaldaindustria.com.br/#/industria-total. Acesso em: 10 jul. 2019.

COSTA FILHO, Djalma V.; SILVA, Adjair; SILVA, Priscila; SOUSA, Francisco. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. **II Congresso Internacional das Ciências Agrárias COINTER - PDVAgro**, [S. l.], 2017. Disponível em: <https://cointer-pdvagro.com.br/wp-content/uploads/2018/02/APROVEITAMENTO-DE-RESÍDUOS-AGROINDUSTRIAIS-NA-ELABORAÇÃO-DE-SUBPRODUTOS.pdf>

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)

DAI, Yingjie; SUN, Qiya; WANG, Wensi; LU, Lu; LIU, Mei; LI, Jingjing; YANG, Shengshu; SUN, Yue; ZHANG, Kexin; XU, Jiayi; ZHENG, Wenlei; HU, Zhaoyue; YANG, Yahan; GAO, Yuewen; CHEN, Yanjun; ZHANG, Xu; GAO, Feng; ZHANG, Ying. **Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>

DALPAZ, Ricardo; KONRAD, Odorico; CANDIDO, Carlos da Silva Cyrne; PANIS, Henrique Barzotto; HASAN, Camila; GUERINI FILHO, Marildo. Using biogas for energy cogeneration: An analysis of electric and thermal energy generation from agro-industrial waste. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [S. l.], v. 40, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100774>

DEL VECCHIO, Paola; HARO, Nathalia K.; SOUZA, Fernanda Siqueira; MARCILIO, Nilson Romeu; FERIS, Liliana A. Ampicillin removal by adsorption onto activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 79, n. 10, p. 2013–2021, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2019.205>. Acesso em: 13 jul. 2020.

DEMIRAL, Hakan; GÜNGÖR, Cihan. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 124, p. 103–113, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.084>

DEUS, Rafael Mattos; APARECIDA, Rosane; BATTISTELLE, Gomes; HENRIQUE, Gustavo; SILVA, Ribeiro. Resíduos sólidos no Brasil : contexto , lacunas e tendências. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 685–698, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020040129347>

DIAS PEREIRA, José Maria; ARENDT, Marcelo. O desenvolvimento da indústria gaúcha no século XX. **1º Encontro de Economia Gaúcha**, [S. l.], p. 1–20, 2002.

DWIVEDI, Amarendra Dhar; DUBEY, Shashi Prabha; SILLANPAA, Mika; KWON, Young Nam; LEE, Changha. Distinct adsorption enhancement of bi-component metals (cobalt and nickel) by Fireweed-derived carbon compared to activated carbon: Incorporation of surface group distributions for increased efficiency. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 281, p. 713–723, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.004>

EMBRAPA. Visão 2030 - o futuro da agricultura brasileira. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, [S. l.], p. 212, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/10180/9543845/Visão+2030+-+o+futuro+da+agricultura+brasileira/2a9a0f27-0ead-991a-8cbf-af8e89d62829>

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2018 - ano base 2017. **Ministério Minas E Energia**, [S. l.], p. 249, 2018. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anuario2018vf.pdf>

FENG, Ningchuan; GUO, Xueyi; LIANG, Sha; ZHU, Yanshu; LIU, Jianping. Biosorption of

heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>

FENG, Ningchuan; GUO, Xueyi; LIANG, Sha. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 164, n. 2–3, p. 1286–1292, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.096>

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S; CHANDRAPAL, C; MURALI, N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. **Energy & Fuels**, [S. l.], v. 20, p. 1727–1737, 2006.

FERREIRA, L. R. A.; OTTO, R. B.; SILVA, F. P.; DE SOUZA, S. N.M.; DE SOUZA, S. S.; ANDO Junior, O. H. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p 440-455, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.034>. Acesso em: 23 ago. 2020.

FOMINA, Marina; GADD, Geoffrey Michael. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 160, p. 3–14, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>

FONSECA-CORREA, Rafael; GIRALDO, Liliana; MORENO-PIRAJÁN, Juan Carlos. Trivalent chromium removal from aqueous solution with physically and chemically modified corncob waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 101, p. 132–141, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.019>

FORSTER-CARNEIRO, T.; BERNI, M. D.; DORILEO, I. L.; ROSTAGNO, M. A. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 77, p. 78–88, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.007>

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, [S. l.], v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA - FEE. Potencial Poluidor da Indústria no RS: Análise dos Dados 2002–2009. [S. l.], 2012.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA - FEE. **Características da agropecuária do RS**. [S. l.], 2015. Disponível em: <https://www.fee.rs.gov.br/sinteseilustrada/caracteristicas-da-agropecuaria-do-rs/>. Acesso em: 16 mar. 2019.

GAUTAM, Ravindra Kumar; MUDHOO, Ackmez; LOFRANO, Giusy; CHATTOPADHYAYA, Mahesh Chandra. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.019>

GHATAK, Himadri Ray. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 8, p. 4042–4052, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.034>

GORGIEVSKI, Milan; BOZIC, Dragana; STANKOVIC, Velizar; ŠTRBAC, Nada; ŠERBULA, Snežana. **Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.025>

GUIZA, Sami. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, [S. l.], v. 99, p. 134–140, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>

GUO, Xue Yi; LIANG, Sha; TIAN, Qing Hua. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Using Modified Orange Peel as Adsorbent. **Advanced Materials Research**, [S. l.], v. 236–238, n. September 2015, p. 237–240, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.237>

GUPTA, Meenal; GUPTA, Harsh; KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology and Innovation**, [S. l.], v. 10, p. 91–101, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.02.003>

HUMELNICU, D.; IGNAT, M.; DOROFTEI, F. Agricultural by-products as low-cost sorbents for the removal of heavy metals from dilute wastewaters. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S. l.], v. 187, n. 5, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4454-1>

IBGE. **Pesquisa Industrial Mensal Produção Física – Regional**. Brasília: SIDRA - Banco de Tabelas Estatísticas, 2017.

ILLI, Julia. Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HDTMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato. **Dissertação de mestrado**, [S. l.], 2016.

JURADO DÁVILA, Ivone; ROSSET, Morgana; PEREZ LOPEZ, Oscar; AMARAL FERIS, Liliana. Removal of reactive red 120 in aqueous solution using mg-hydrotalcites as adsorbents solids: Kinetics and isotherms. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 443–453, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.20937/RICA.53539>. Acesso em: 13 jul. 2020.

JURAS, I. A. G. Os impactos da indústria no meio ambiente. [S. l.], 2015. Disponível em: http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/21119/politicas_setoriais_ganeron.pdf?s

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>

KHEZAMI, Lotfi; CAPART, Richard. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. **Journal of hazardous materials**, [S. l.], v. 123, n. 1–3, p. 223–231, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.012>. Acesso em: 19 out. 2019.

KRSTIĆ, Vesna; UROŠEVIĆ, Tamara; PEŠOVSKI, Branka. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering**

Science, v. 192, p. 273-287, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; CHAN, Gilbert Y.S.; LO, Wai hung; BABEL, Sandhya. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 366, n. 2–3, p. 409–426, 2006. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001>

LEYVA-RAMOS, R.; BERNAL-JACOME, L. A.; ACOSTA-RODRIGUEZ, I. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 41–49, 2005. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.005>

LIANG, Sha; GUO, Xueyi; TIAN, Qinghua. Adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by sulfured orange peel. **Desalination**, [S. l.], v. 275, n. 1–3, p. 212–216, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.001>

LIM, Ai Phing; ARIS, Ahmad Zaharin. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 87, p. 50–61, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.019>

MA, Ying; LIU, Wu Jun; ZHANG, Nan; LI, Yu Sheng; JIANG, Hong; SHENG, Guo Ping. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 169, p. 403–408, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.014>

MACÍAS-GARCÍA, A.; GÍMEZ CORZO, M.; ALFARO DOMÍNGUEZ, M.; ALEXANDRE FRANCO, M.; MARTÍNEZ NAHARRO, J. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 328, p. 46–55, 2017. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.036>

MARTÍN-LARA, M. A.; BLAZQUEZ, G.; RONDA, A.; CALERO, M. Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 96, p. 613–624, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.026>

MICHALAK, Izabela; CHOJNACKA, Katarzyna. The potential usefulness of a new generation of agro-products based on raw materials of biological origin. **Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 97–120, 2016. Disponível em:
<http://www.hortorumcultus.actapol.net/volume15/issue6/abstract-97.html>. Acesso em: 20 out. 2019.

MOAYEDI, Hossein; AGHEL, Babak; ABDULLAHI, Mu'azu Mohammed; NGUYEN, Hoang; SAFUAN A RASHID, Ahmad. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117851, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117851>

MOHAN, Dinesh; CHANDER, Subhash. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite — A low cost sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1545–1553, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.053>

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E A; ROLLEMBERG, M C; LEWINSKY, A A. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, [S. l.], p. 51–78, 2007.

MUTH, D. J.; BRYDEN, K. M.; NELSON, R. G. Sustainable agricultural residue removal for bioenergy: A spatially comprehensive US national assessment. **Applied Energy**, [S. l.], v. 102, p. 403–417, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.028>

NASEEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb(ii) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. **Water research**, [S. l.], v. 35, n. 16, p. 3982–3986, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00130-0](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00130-0). Acesso em: 19 out. 2019.

NUNES, Keila Guerra Pacheco; BATISTEL, Nathali Ribeiro; BARBOSA, Dafne; ROSA, Ivan Reis; DAVILA, Ivone Vanessa Jurado; FERIS, Liliana Amaral. Adsorção de cromo hexavalente usando rejeito de beneficiamento de carvão em modelo de batelada e coluna de leito fixo. **Acta Brasiliensis**, v. 4, n. 2, p. 121, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.22571/2526-4338209>. Acesso em: 13 jul. 2020.

ONU. **Agenda 2030**. [s. l.], 2015. Disponível em: nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/. Acesso em: 19 out. 2019.

OYARO, Nathan; JUDDY, Ogendi; MURAGO, Elizabeth N. M.; GITONGA, Eric. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. **Journal of Food Agriculture and Environment**, v. 5, 2007.

PAP, Sabolč; ŠOLEVIC KNUDSEN, Tatjana; RADONIC, Jelena; MALETIC, Snežana; IGIC, Saša M.; TURK SEKULIC, Maja. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 162, p. 958–972, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.083>

PAULINO, Alexandre T.; MINASSE, Flavienne A S; GUILHERME, Marcos R.; REIS, Adriano V.; MUNIZ, Edvani C.; NOZAKI, Jorge. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 301, n. 2, p. 479–487, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.032>

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. **Chemical Engineers' Handbook**. 7ª edição ed. [S. l.]: McGraw-Hill, 1997. v. 27E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed027p533.1>

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>

PORTUGAL-PEREIRA, Joana; SORIA, Rafael; RATHMANN, Régis; SCHAEFFER, Roberto; SZKLO, Alexandre. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 521–533, 2015.

PYRZYNSKA, Krystyna. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102795, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.040>

RAMOS, R. Leyva; JACOME, L.A. Bernal; BARRON, J. Mendoza; RUBIO, L. Fuentes; CORONADO, R.M. Guerrero. Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. **Journal of Hazardous materials**, v. 90, n. 1, p. 27–38, 2002.

RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 355 de 19 de julho de 2017. **Conselho Estadual do Meio Ambiente**, 2017. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>

RIO GRANDE DO SUL. **Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul**. Secretaria de Planejamento, Orçamento e Gestão, 2019. Disponível em: www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/inicial. Acesso em: 23 abr. 2019.

RIO GRANDE DO SUL. Plano Estadual de Resíduos Sólidos no Rio Grande do sul. **Convênio SICONV 764224/2011 Ministério do Meio Ambiente**. Secretaria do Meio Ambiente, 2015. Disponível em: <http://www.pers.rs.gov.br/noticias/arq/ENGB-SEMA-PERS-RS-40-Final-rev01.pdf>

RIO GRANDE DO SUL. **Base Cartográfica do Rio Grande do Sul**. Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, 2018. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/cartografia>

RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 372 de 1º de março de 2018. **Conselho Estadual do Meio Ambiente**, 2018. Disponível em: <https://sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201909/17101650-372-2018-atividades-licenciaveis-compilada.pdf>

RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 01 de 1º de março de 1998. **Conselho Estadual do Meio Ambiente**, 1998. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/consema/Res01-98.asp>

RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 288 de 2 de outubro de 2014. **Conselho Estadual do Meio Ambiente**, 2014. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201708/09134904-288-2014-consolidada-resolucao-final-da-102.pdf>

RONDA, A.; MARTIN-LARA, M. A.; CALERO, M.; BLAZQUEZ, G. Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive stone as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 104, p. 740–751, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.021>

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S.T., LEITÃO, R. C. Valorização de Resíduos da Agroindústria. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, [S. l.]**, v. I, p. 98–

105, 2011.

ROSSET, Morgana; SFREDO, Letícia Weidlich; PEREZ-LOPEZ, Oscar W.; FERIS, Liliana Amaral. Effect of concentration in the equilibrium and kinetics of adsorption of acetylsalicylic acid on ZnAl layered double hydroxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103991, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103991>

RUTHVEN, Douglas Morris. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [S. l.]: A Wiley - Interscience Publication, 1984. *E-book*.

SARDELLA, Fabiana; GIMENEZ, Marianela; NAVAS, Cintia; MORANDI, Cecilia; DEIANA, Cristina; SAPAG, Karim. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 253-260, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.026>

SARTI, Fernando; HIRATUKA, Célio. Desenvolvimento industrial no Brasil : oportunidades e desafios futuros. **Texto para discussão IE/Unicamp**, [S. l.], v. janeiro, n. 187, p. 1–41, 2011.

SAXENA, Abhishek; BHARDWAJ, Manish; ALLEN, Tanu; KUMAR, Satish; SAHNEY, Rachana. Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural–industrial wastes as biosorbents. **Water Science**, v. 31, n. 2, p. 189–197, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2017.09.002>

SHAMSOLLAHI, Zahra; PARTOVINIA, Ali. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. **Journal of Environmental Management** v. 246, p. 314-323, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.145>

SULAYMON, Abbas H.; ABID, Balasim A.; AL-NAJAR, Jenan A. Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 647–653, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.08.021>

SULYMAN, Mohamed; NAMIESNIK, Jacek; GIERAK, Andrzej. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 479–510, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>

TAHERZADEH, MJ; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials a review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 707–738, 2007.

TAN, Guangqun; YUAN, Hongyan; LIU, Yong; XIAO, Dan. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 740–745, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.114>

TAN, Guangqun; XIAO, Dan. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1359–1363, 2009.

VAGHETTI, Julio C. P.; LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; DA CUNHA, Bruna M.; CARDOSO,

Natali F.; BRASIL, Jorge L.; DIAS, Silvio L.P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu (II), Mn (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 270–280, 2009.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e Aplicação de Adsorbente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. - UFSC, [S. l.], 2008.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283–296, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.030>

VOSHELL, Steven; MÄKELÄ, Mikko; DAHL, Olli. A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 96, n. July, p. 479–486, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>

VUKELIC, Djordje; BOSKOVIC, Nikola; AGARSKI, Boris; RADONIC, Jelena; BUDAK, Igor; PAP, Sabolc; TURK SEKULIC, Maja.. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 174, p. 1620–1628, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.098>

WANG, Ting; AI, Shali; ZHOU, Yaoyu; LUO, Zirui; DAI, Chunhao; YANG, Yuan; ZHANG, Jiachao; HUANG, Hongli; LUO, Shuang; LUO, Lin. Adsorption of agricultural wastewater contaminated with antibiotics, pesticides and toxic metals by functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 6468–6478, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.014>

WANG, Zhaohua; BUI, Quocviet; ZHANG, Bin; PHAM, Thi Le Hoa. Biomass energy production and its impacts on the ecological footprint: An investigation of the G7 countries. **Science of the Total Environment**, v. 743, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140741>. Acesso em: 23 ago. 2020

WEI, Xinhui; WU, Zhansheng; WU, Zhilin; YE, Bang Ce. Adsorption behaviors of atrazine and Cr(III) onto different activated carbons in single and co-solute systems. **Powder Technology**, v. 329, p. 207–216, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.060>

WITEK-KROWIAK, Anna; SZAFRAN, Roman G.; MODELSKI, Szymon. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>

YIN, Ke; AHAMED, Ashiq; LISAK, Grzegorz. Environmental perspectives of recycling various combustion ashes in cement production – A review. **Waste Management**, [S. l.], v. 78, p. 401–416, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.012>