

MARIANY RHAIANY RIBEIRO

**SÍNTESE DE MATERIAL COM VALOR AGREGADO A PARTIR DO LODO DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA COSMÉTICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes

Coorientadoras: Cristiane Aparecida Almeida
Natália dos Santos Renato

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2019**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R484s
2019
Ribeiro, Mariany Rhaiany, 1990-
Síntese de material com valor agregado a partir do lodo de
estação de tratamento de efluente da indústria cosmética /
Mariany Rhaiany Ribeiro. – Viçosa, MG, 2019.
81 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 74-81.

1. Pirólise. 2. Resíduos como combustível. 3. Adsorção.
4. Azul de metileno. 5. Biocarvão. 6. Biocombustíveis.
7. Resíduos industriais. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 660.299

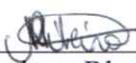
MARIANY RHAIANY RIBEIRO

**SÍNTESE DE MATERIAL COM VALOR AGREGADO A PARTIR DO LODO DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA COSMÉTICA**

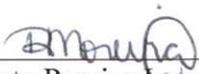
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 11 de dezembro de 2019

Assentimento:



Mariany Rhaiany Ribeiro
Autora



Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força que recebi para alcançar essa vitória e iluminar meu caminho ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Elisônia e Antônio, pelo apoio incondicional e pela confiança demonstrada ao longo de minha formação pessoal e profissional.

Às minhas irmãs Tatiany, Josiany e Stefânia pelo apoio, carinho e força para não desistir.

Ao meu filho, João Pedro, que me concede força pra lutar e vencer.

Ao Denis, Aparecida, Tatiane e Júlia que não mediram esforços pra cuidar do João Pedro, quando eu não podia estar presente.

À Prof^a. Dr^a. Renata pela orientação no presente trabalho e os conselhos nos momentos difíceis. À Dr^a. Cristiane e Prof. Dr^a. Natalia pela coorientação e parceria.

Aos colegas Yuri, Ingrid, Tiago, Mayara, Ueverton, à Prof^a. Dr^a. Ana Paula e ao Prof. Dr^o. Varejão pelos auxílios nos experimentos. E aos demais colegas do Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental pelas trocas de experiências.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Com determinação é possível conquistar o inimaginável. Saia da sua zona de conforto, tente sempre ir mais longe.”

Mayara Benatti

RESUMO

RIBEIRO, Mariany Rhaiany, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2019. **Síntese de Material com Valor Agregado a Partir do Lodo de Estação de Tratamento de Efluente da Indústria Cosmética.** Orientadora: Renata Pereira Lopes. Coorientadoras: Natália Dos Santos Renato e Cristiane Aparecida Almeida.

Agregar valor à resíduos e subprodutos gerados nas indústrias tem atraído a atenção de vários pesquisadores. A expectativa é reduzir a quantidade destes resíduos destinados aos aterros industriais, convertendo-os em novos produtos, materiais e combustíveis. Como exemplo, tem-se a indústria de cosméticos, que gera um grande volume de efluentes, com elevada DQO e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, como óleos e graxas, corantes e surfactantes. No processo de tratamento deste efluente, esses compostos podem ser adsorvidos no lodo, sendo necessário um destino final adequado. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir novos materiais com valor agregado, biocarvão e bio-óleo, a partir da pirólise do lodo residual do tratamento de efluente da indústria cosmética. A biomassa foi submetida à pirólise em leito fixo, com fluxo de nitrogênio, a 600 e 500°C, em tempos de 60 e 30 minutos, gerando bio-óleo, gases e biocarvão. Os principais produtos foram caracterizados por Espectroscopia de Energia Dispersiva, Difractometria de Raio X e Espectroscopia na Região do Infravermelho, Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio, Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas. A eficiência adsortiva dos biocarvões foi avaliada na remoção do corante catiônico azul de metileno em sistemas aquosos e o material BCA-600/60 apresentou uma quantidade máxima de adsorção ($48,7 \pm 3,3$ mg g⁻¹) maior em comparação aos outros materiais. Em pH acima de 7,0, doses acima de 0,75 g L⁻¹ e temperatura mais elevadas, a remoção do corante é favorecida. Estudos cinéticos demonstraram que o processo segue o modelo de pseudo-segunda ordem e os estudos termodinâmicos confirmaram que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo. O potencial energético foi estudado por meio da determinação do poder calorífico do lodo *in natura* e dos materiais (BCA-600/60, BCA-600/30, BCA-500/60, BIO-600/60, BIO-60), os bio-óleos apresentaram valores próximos a 41 MJ/kg o que pode indicar a utilização do resíduo como precursor para a produção de biocombustíveis. A partir dos resultados pode-se dizer que o lodo *in natura* da indústria cosmética pode ser usado como matéria-prima para obtenção de novos produtos com valor agregado, como a obtenção de biocarvão e bio-óleos.

Palavras-Chave: Pirólise. Adsorção. Azul de Metileno. Biocarvão. Bio-óleo.

ABSTRACT

RIBEIRO, Mariany Rhaiany, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2019. **Synthesis of Material with Added Value from the Sludge of Wastewater Treatment Plant of the Cosmetic Industry.** Advisor: Renata Pereira Lopes. Co-advisors: Natália Dos Santos Renato and Cristiane Aparecida Almeida.

Adding value to waste and by-products generated in industries has attracted the attention of several researchers. The expectation is to reduce the amount of this waste destined for industrial landfills, converting them into new products, materials and fuels. As an example, there is the cosmetics industry, which generates a large amount of effluents, with high COD and organic compounds of low biodegradability, such as oils and greases, dyes and surfactants. In the process of treating this effluent, these compounds can be adsorbed on the sludge, requiring an appropriate final destination. Thus, the objective of this work was to produce new materials with added value, biochar and bio-oil, from the pyrolysis of residual sludge from the cosmetic industry's effluent treatment. The biomass was subjected to fixed bed pyrolysis, with constant nitrogen flow, at 600 and 500 ° C, in 60 and 30 minutes, generating bio-oil, gases and biochar. The main products were characterized by Dispersive Energy Spectroscopy, X-Ray Diffractometry and Infrared Spectroscopy, Nitrogen Adsorption-Desorption Analysis, Thermogravimetric Analysis coupled with Mass Spectrometry. The adsorptive efficiencies of the biochars were evaluated in the removal of the methylene blue cationic dye in aqueous systems and the material BCA-600/60 showed a maximum amount of adsorption ($48,7 \pm 3,3 \text{ mg g}^{-1}$) compared to the other materials. At pH above 7.0, doses above 0.75 g L^{-1} and higher temperature, the removal of the dye is favored. Kinetic studies have shown that the process follows the pseudo-second order model and thermodynamic studies confirmed that the adsorption process is endothermic and spontaneous. The energy potential was studied through the determination of the calorific power of fresh sludge and materials (BCA-600/60, BCA-600/30, BCA-500/60, BIO-600/60, BIO-60), bio-oils showed values close to 41 MJ / kg , which may indicate the use of the residue as a precursor for the production of biofuels. From the results, it can be said that the natural sludge from the cosmetic industry can be used as raw material to obtain new products with added value, such as biochar and bio-oils.

Keywords: Pyrolysis. Adsorption. Methylene Blue. Biochar. Bio-oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. 1: Evolução do mercado de HPCC (Adaptado de ABIHPEC, 2018). | 22 |
| Figura 1. 2 Fórmula estrutural do azul de metileno..... | 34 |
| Figura 2. 1: Lodo coletado na superfície do flutador por ar dissolvido de tratamento físico-químico em uma Estação de Tratamento de Efluente Cosmético. | 37 |
| Figura 2. 2: Amostra seca em estufa proveniente do mix de lodo de efluente cosmético, para posterior maceração antes de iniciar o processo de pirólise em reator..... | 37 |
| Figura 2. 3: Sistema de pirólise constituído de um reator, balão de nitrogênio, termopar, kitassato, gelo e mufla, montado no Laboratório de Biocombustíveis na Universidade Federal de Viçosa. | 38 |
| Figura 2. 4: Reservatório de coleta de bio-óleo do sistema de pirólise constituído de um reator, balão de nitrogênio, termopar, kitassato, gelo e mufla, montado no Laboratório de Biocombustível na Universidade Federal de Viçosa. | 41 |
| Figura 2. 5: Biocarvão e bio-óleo obtidos na reação de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética a temperaturas de 500 °C por 30 minutos (a) e biocarvão e bio-óleo obtidos na reação de pirólise do lodo a temperaturas de 600 °C por 30 minutos (b). | 42 |
| Figura 2. 6: Microscopia Eletrônica de Varredura do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética (a) e dos biocarvões BCA-600/60 (b), BCA-500/60(c) e BCA-600/30 (d) gerados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação. | 43 |
| Figura 2. 7: Espectros de Energia Dispersiva do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética e dos biocarvões BCA-600/60, BCA-500/60 e BCA-600/30 gerados no processo de pirólise do lodo em diferentes temperaturas e tempo de reação. | 44 |
| Figura 2. 8: Difratoogramas de Raio X do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética e dos biocarvões BCA-600/60, BCA-500/60 e BCA-600/30 gerados no processo de pirólise do lodo em diferentes temperaturas e tempo de reação. | 45 |
| Figura 2. 9: Espectros do infravermelho das amostras em estudo: lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética (a), biocarvões (b) e bio-óleos (c) obtidos por pirólise do lodo. | 46 |
| Figura 2. 10: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os biocarvões obtidos no processo de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética. Em destaque estão as isotermas separadas para uma melhor visualização. | 47 |
| Figura 2. 11: Curva de análise termogravimétrica obtidas para lodo <i>in natura</i> de estação de tratamento de efluente cosmético, realizado em atmosfera dinâmica de argônio. | 48 |
| Figura 2. 12: Curvas de análises termogravimétricas obtidas para os materiais em atmosfera dinâmica de argônio para os bio-óleos (a) e os biocarvões (b) formados no processo de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética. | 49 |
| Figura 2. 13: Curvas TG-MS obtidas para o lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética e para os bio-óleos formados no processo de pirólise do lodo em atmosfera dinâmica de argônio para <i>m/z</i> 18, relativo à H ₂ O (a) e 44, relativo ao CO ₂ (b). | 50 |
| Figura 2. 14: Curvas TG-MS obtidas para os biocarvões formados no processo de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética em atmosfera dinâmica de argônio para <i>m/z</i> 18, relativo à H ₂ O (a) e 44, relativo ao CO ₂ (b). | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 3. 1: Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos biocarvões, sob as condições experimentais de: $[NaCl] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$ e dose de biocarvão = $0,010 \text{ g L}^{-1}$. (■) BCA-600/60 (●) BCA-500/60 e (▲) BCA-600/30. | 62 |
| Figura 3. 2: Curva analítica do azul de metileno em $pH 9,5$ construída no comprimento de onda de 666 nm | 63 |
| Figura 3. 3 Efeito do tempo de contato de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de BCA-600/60 com uma concentração de azul de metileno de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (■) % Adsorvida ao longo do tempo. | 64 |
| Figura 3. 4: Efeito da dose do adsorvente no tempo de contato de 120 minutos, no processo de adsorção entre o azul de metileno e o BCA-600/60 em uma concentração inicial de azul de metileno de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, volume de 100 mL e temperatura de 25° C . Doses de (■) $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,50 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $0,75 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,00 \text{ g L}^{-1}$ | 65 |
| Figura 3. 5: Espectros de absorção molecular no UV-Vis da adsorção do AM por BCA-600/60. Condições experimentais gerais: $[AM]_0 = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 25^\circ \text{ C}$. Doses: a) BCA-600/60 = $0,025 \text{ g L}^{-1}$ (b); BCA-600/60 = $0,050 \text{ g L}^{-1}$; (c) BCA-600/60 = $0,075 \text{ g L}^{-1}$; (d) BCA-600/60 = $0,100 \text{ g L}^{-1}$ | 66 |
| Figura 3. 6: Efeito do pH no processo de adsorção do azul de metileno pelo BAC-600/60. $[AM]_0 = 50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 25^\circ \text{ C}$. Valores de pH (■) $5,0$, (●) $6,0$, (▲) $7,5$ e (▼) $9,5$ | 67 |
| Figura 3. 7: a) Perfil de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/60. Condições experimentais (■): dose do adsorvente: $0,050 \text{ g L}^{-1}$; $V_0 = 100,0 \text{ mL}$; $[AM]_0 = 50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $pH = 9,5$ e $T = 25^\circ \text{ C}$. (-) Pseudo-primeira ordem e (-) Pseudo-segunda ordem. b) Gráficos de resíduo dos modelos em "A". (●) Pseudo-primeira ordem e (●) Pseudo-segunda ordem. | 68 |
| Figura 3. 8: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-500/60 a 55° C . a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich. | 68 |
| Figura 3. 9: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/30 a 55° C . a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich. | 69 |
| Figura 3. 10: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/60 a 55° C . a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich. | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. 1: Estudos de detecção de Contaminantes Emergentes em diferentes compartimentos ambientais. | 21 |
| Tabela 1. 2: Eficiência de tratamentos de efluentes de Indústria de Cosméticos..... | 26 |
| Tabela 1. 3: Materiais obtidos no processo de pirólise de lodos provenientes de tratamentos de efluentes. | 29 |
| Tabela 2. 1: Variáveis relacionadas a reação de pirólise realizadas com o lodo proveniente do tratamento de efluentes da indústria cosmética e a denominação dos subprodutos coletadas durante as reações. | 38 |
| Tabela 2. 2: Massas do lodo do tratamento de efluente cosmético utilizados na reação de pirólise, dos biocarvões e bio-óleo gerados e coletados nos três experimentos realizados no presente estudo. | 42 |
| Tabela 2. 3: Áreas superficiais obtidas pelo método BET e os diâmetros de poros para os biocarvões sintetizados durante o processo de pirólise de lodo do tratamento de efluente cosmético. | 47 |
| Tabela 2. 4: Resultados da análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) do lodo <i>in natura</i> e dos biocarvões formados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação. | 53 |
| Tabela 2. 5: Resultados da análise de poder calorífico superior (PCS) do lodo <i>in natura</i> , dos biocarvões e bio-óleos formados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação. | 53 |
| Tabela 3. 1: Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas no comprimento de onda de 666 nm. | 64 |
| Tabela 3. 2: Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freudlich ao estudo de isoterma de adsorção entre o azul de metileno a temperatura de 55 °C e os adsorventes BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 formados no processo de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética. | 70 |
| Tabela 3. 3: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do azul de metileno com os adsorventes BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 formados no processo de pirólise do lodo <i>in natura</i> de indústria cosmética..... | 70 |
| Tabela 3. 4: Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o azul de metileno para diferentes adsorventes..... | 71 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|--|
| ABIHPEC | Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos |
| ΔG | Energia livre de Gibbs |
| ΔH° | Varição de entalpia |
| ΔS° | Varição de entropia |
| AM | Azul de metileno |
| BCA | Biocarvões |
| BET | Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio |
| BOL | Bio-óleos |
| CNH | Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DEQ | Departamento de Química |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| EAM-UV/Vis | Espectrofotômetro de Absorção Molecular na região do visível |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluentes |
| FLT | Faixa linear de trabalho |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho |
| GRUTAM | Grupo de Tecnologias Ambientais |
| HPPC | Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos |
| LD | Limite de detecção |
| LQ | Limite de quantificação |
| MEV | Microscopia de Eletrônica de Varredura |
| PCS | Poder Calorífico Superior |
| PCZ | Ponto de Carga Zero |

| | |
|----------------|--|
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| SUPRAM | Superintendência Regional de Meio Ambiente |
| T | Temperatura |
| TG | Termogravimétrica |
| TG-MS | Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS), |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| UFV | Universidade Federal de Viçosa |
| R ² | Coefficiente de determinação |
| V | Volume |
| Q _m | Energia de Adsorção |
| K | Constante |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REFERENCIAL TEÓRICO..... | 15 |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2 OBJETIVOS..... | 18 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 18 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 18 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 19 |
| 3.1 Água..... | 19 |
| 3.2 Contaminantes Emergentes (CE)..... | 19 |
| 3.3 Indústria de Cosméticos..... | 22 |
| 3.4 Efluente da Indústria de Cosméticos | 23 |
| 3.5 Tratamento de Efluentes | 24 |
| 3.6 Lodo Gerado e Disposição Final | 26 |
| 3.7 Pirólise | 28 |
| 3.7.1 Bio-óleo | 29 |
| 3.7.2 Biogás | 31 |
| 3.7.3 Biocarvão..... | 31 |
| 3.8 Adsorção | 32 |
| 3.8.1 Parâmetros que influenciam o processo de adsorção | 33 |
| 3.8.2 Isotermas do processo de adsorção..... | 33 |
| 3.9 Contaminantes orgânicos em águas residuais de efluentes industriais - Azul de metileno | 34 |
| CAPÍTULO 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS A PARTIR DE LODO DA INDÚSTRIA COSMÉTICA..... | 36 |
| 1 METODOLOGIA | 37 |
| 1.1 Obtenção e preparo do lodo | 37 |
| 1.2 Pirólise do Lodo..... | 38 |
| 1.3 Caracterização dos Materiais | 39 |
| 1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... | 39 |
| 1.3.2 Difratomia de Raio X | 39 |
| 1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho | 39 |
| 1.3.4 Analisador Elementar CNH..... | 39 |
| 1.3.5 Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio..... | 39 |
| 1.3.6 Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas | 40 |

| | | |
|-------|--|-----------|
| 1.3.7 | Poder Calorífico Superior (PCS) | 40 |
| 2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 2.1 | Síntese dos materiais por pirólise | 41 |
| 2.2 | Caracterização do lodo in natura biocarvão e bio-óleo obtidos no processo de pirólise do lodo da indústria cosmética | 42 |
| 2.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 42 |
| 2.2.2 | Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... | 43 |
| 2.2.3 | Difratometria de Raio X | 44 |
| 2.2.4 | Espectroscopia no Infravermelho | 45 |
| 2.2.5 | Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio..... | 46 |
| 2.2.6 | Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas | 48 |
| 2.2.7 | Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CNH) e Poder Calorífico Superior (PCS) | 52 |
| 3 | CONCLUSÃO PARCIAL | 55 |
| | CAPÍTULO 3. APLICAÇÃO DOS MATERIAIS..... | 56 |
| 1 | METODOLOGIA | 57 |
| 1.1 | Padrões e reagentes..... | 57 |
| 1.2 | Preparo das soluções..... | 57 |
| 1.3 | Equipamentos | 57 |
| 1.4 | Ponto de Carga Zero (PCZ) | 57 |
| 1.5 | Ensaio geral de aplicação do biocarvão..... | 58 |
| 1.6 | Determinação analítica dos parâmetros | 58 |
| 1.7 | Avaliação de diferentes parâmetros na remoção do corante azul de metileno pelos biocarvões..... | 59 |
| 1.7.1 | Efeito da dose de biocarvão..... | 59 |
| 1.7.2 | Efeito do pH inicial da solução do corante..... | 59 |
| 1.8 | Estudo cinético de remoção do corante pelo biocarvão..... | 59 |
| 1.9 | Isotermas de adsorção..... | 60 |
| 1.10 | Estudo termodinâmico | 61 |
| 1.11 | Tratamento dos dados | 61 |
| 2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 62 |
| 2.1 | Ponto de Carga Zero (PCZ) | 62 |
| 2.2 | Determinação analítica dos parâmetros | 63 |
| 2.3 | Avaliação de diferentes parâmetros na remoção do corante azul de metileno pelos biocarvões..... | 64 |
| 2.3.1 | Efeito do tempo de contato no processo de adsorção..... | 64 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.3.2 | Efeito da dose do adsorvente | 65 |
| 2.4 | Efeito do pH no processo de adsorção..... | 66 |
| 2.5 | Estudo cinético de remoção do corante pelo biocarvão..... | 67 |
| 2.6 | Isotermas de adsorção | 68 |
| 2.7 | Estudo termodinâmico | 70 |
| 3 | CONCLUSÃO PARCIAL | 71 |
| | CONCLUSÃO GERAL | 73 |
| | SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS | 73 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E REFERENCIAL TEÓRICO

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o tema sustentabilidade vem atraindo a atenção da população em geral, especialistas e leigos, que vem se preocupando em suprir as necessidades da geração atual sem prejudicar as próximas gerações. Dentre essas preocupações, a água é um tema bastante recorrente. Isso porque a água é um recurso natural finito e de valor econômico e social incalculável. Assim, os efluentes líquidos industriais tem atraído uma preocupação mundial por interferir diretamente na qualidade desse recurso tão importante (COMIN, 2017).

No setor industrial, a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) (ABIHPEC, 2018) elaborou um estudo qualitativo em fevereiro de 2017, no qual 95% dos entrevistados consideraram os produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos como essenciais e indispensáveis para os cuidados básicos da saúde, bem-estar e qualidade de vida.

Devido à grande demanda de utilização de produtos cosméticos, há cada vez mais geração de efluentes industriais, que acabam por contaminar o meio ambiente. Além disso, as indústrias ainda não possuem uma resolução própria que estabeleça as normas para descarte deste tipo de resíduo industrial e também não existe uma metodologia que descreva qualquer tratamento específico para este tipo de efluente gerado (BOROSKI et al., 2009).

No processo de fabricação dos cosméticos são utilizadas diversas matérias-primas, sendo que os efluentes líquidos gerados no final do processo apresentam características diferentes que dependem das matérias-primas utilizadas. Geralmente, estes resíduos apresentam características relacionadas às valores elevados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, tais como: óleos e graxas, corantes, surfactantes, conservantes e fragrâncias (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011).

A grande preocupação devido à presença desses efluentes no ambiente incentiva novos estudos que visam diminuir os possíveis impactos ambientais causados por estes, como os Processos Oxidativos Avançados (POA), que tem se mostrado muito eficazes para a redução de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Visando reduzir os elevados custos dos processos oxidativos, El-Gohary, Tawfik e Mahmoud (2010) sugeriram sistemas de pré-tratamento para os efluentes da indústria de cosméticos baseados em coagulação química seguida de precipitação ou de flotação por ar dissolvido. Estes processos geram grande quantidade de lodo, e em condições otimizadas podem alcançar a redução de DQO de $77,5\% \pm 3,2$ para a coagulação seguida de precipitação e de $76,7\% \pm 9,9$ para a coagulação seguida de flotação.

O lodo gerado no processo de fabricação de produtos cosméticos apresenta uma composição química complexa, pois é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido carboxílico, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos), sendo comum um tratamento físico-químico para retirada desses compostos. Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos (MONDALA et al., 2009).

No Brasil, a principal alternativa para o destino final do lodo gerado em indústrias é o aterro industrial, resultando em elevados gastos com transporte e desperdício do seu potencial energético. Sendo assim, a prática de reutilização do lodo vem sendo estudada a fim de contribuir para a diminuição do impacto ambiental causado pela deposição deste resíduo no ambiente (ROSA et al., 2015). Dentre as tecnologias estudadas os processos de pirólise e gaseificação, os quais são baseados na degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio (HWANG et al., 2007).

Dentre as tecnologias estudadas a pirólise possui vantagens sobre outros métodos, produzindo materiais úteis como gases, bio-óleos e biocarvões. Esse processo surge como alternativa potencial valorizando o lodo. Os materiais obtidos podem ser utilizados em muitas aplicações, como exemplo, a descontaminação em meios gasosos e aquosos pelos biocarvões (MONSALVO et al., 2011).

Dessa forma, este trabalho tem por objetivo viabilizar a reutilização do lodo proveniente da indústria de cosméticos, visando a produção de um novo material com valor agregado que possa ser utilizado para diferentes fins.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir dois novos materiais, biocarvão e bio-óleo, com valor agregado a partir da pirólise do lodo residual do tratamento de efluente da indústria cosmética.

2.2 Objetivos Específicos

Realizar a pirólise do lodo *in natura* em um reator termocatalítico, em diferentes temperaturas e tempo de reação;

Caracterizar o lodo *in natura* e o bio-carvão por Difractometria de Raios X, Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, Análise Termogravimétrica acoplada a Espectrometria de Massas;

Caracterizar o bio-óleo por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica acoplada a Espectrometria de Massa;

Determinar o Ponto de Carga Zero do biocarvão;

Determinar a Área Superficial Específica, tamanho e volume de poros por Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do biocarvão;

Determinar o Poder Calorífico do lodo *in natura*, bio-óleo e biocarvão;

Realizar estudo cinético e termodinâmico do bio-carvão como adsorvente para corante catiônico, azul de metileno;

Propor aplicações para os materiais obtidos no processo.

3 Referencial Teórico

3.1 Água

A água é considerada um recurso natural, finito, vulnerável e essencial para a conservação da vida e do meio ambiente (SINGH, et al., 2008). Além disso, a água é utilizada como matéria prima no processo produtivo e para fins de arrefecimento em várias indústrias. Contudo, a crescente demanda por recursos hídricos, aliada à industrialização e ao crescimento populacional, resulta na geração de uma maior quantidade de efluente, que por sua vez pode afetar o meio ambiente (VON SPERLING, 2016). Os efluentes industriais são considerados uma das fontes mais críticas de poluição da água (FRIHA et al., 2014).

Um dos problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica e inorgânica, decorrente de resíduos industriais e residenciais (COMIN, 2017). Poluição ambiental corresponde a qualquer alteração química, física ou biológica que modifique de alguma forma o ciclo biológico daquele meio. Sendo que, a poluição aquática causa mudança das características da água, que interfere na sua qualidade, que pode impossibilitar o seu consumo por seres humanos (FELLENBERG, 1980 apud (COMIN, 2017)).

O crescente descarte de resíduos de esgotos sanitários, de atividades agrícolas e de efluentes industriais nos corpos de água vem alterando a qualidade da água. Os efluentes sanitários são os grandes contribuidores de matéria orgânica e contaminantes biológicos. Entretanto, as substâncias químicas presentes em medicamentos usados pela população e os efluentes industriais também contribuem com a contaminação por diversos agentes químicos (COMIN, 2017).

3.2 Contaminantes Emergentes (CE)

No Brasil, existem legislações vigentes que especificam os limites máximos dos constituintes dos efluentes para o seu descarte diretamente nos cursos de água, de modo a garantir a integridade da saúde humana e meio ambiente, como a resolução 430/2011 do CONAMA e outras legislações municipais e estaduais. Entretanto, as legislações não possuem limites máximos para os contaminantes emergentes.

Os Contaminantes Emergentes (CE) são compostos muito utilizados pela sociedade atual e cujos resíduos no ambiente não são naturalmente eliminados. Esses poluentes abrangem uma ampla gama de produtos químicos sintéticos, como pesticidas, cosméticos,

produtos higiênicos e farmacêuticos, que são indispensáveis para a sociedade e que os impactos sobre a saúde humana e o ambiente são desconhecidos (STUART et al., 2012; SOUSA et al., 2014).

Estes compostos atingem o ambiente por meio de várias fontes antropogênicas e se encontram nos mais diversos compartimentos ambientais, podendo ser móveis e persistentes no ar, água e solo, além de sedimentos e receptores ecológicos (GAVRILESCU, 2014). As fontes e vias desses contaminantes podem estar associados aos resíduos e efluentes resultantes de atividades industriais, agrícolas ou municipais. Desse modo, a grande preocupação quanto à presença dos poluentes emergentes é a falta de conhecimento dos seus efeitos a médio e longo prazo no ambiente, que podem ser influenciados pelas propriedades físico-químicas dos compostos de interesse e a complexidade das características ambientais (STUART et al., 2012).

Os CE são utilizados como marcadores de poluição, sendo mais eficazes do que os marcadores microbiológicos, cujas análises químicas são demoradas e não discriminam entre as fontes de contaminação. Desta forma, um marcador ideal deverá identificar a fonte de contaminação e o grau de poluição do ambiente em estudo (SOUZA et al., 2014).

Segundo Montagner, Vidal e Acayaba (2017), a temática dos contaminantes emergentes ganhou destaque pelo fato que estes compostos podem apresentar algum risco ao ecossistema e não estão incluídos nos programas de automonitoramento ambiental das indústrias. Estudos visando avaliar os riscos devido à presença dos contaminantes emergentes podem contribuir para antecipar e mitigar sérios danos para as gerações futuras.

Existem na literatura trabalhos relacionados à determinação de contaminantes emergentes proveniente de efluentes de processos industriais, sendo estes encontrados abundantemente em solos, água e ar (Tabela 1. 1). Dentre as substâncias consideradas contaminantes emergentes, os produtos de higiene pessoal são encontrados no meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Tabela 1. 1: Estudos de detecção de Contaminantes Emergentes em diferentes compartimentos ambientais.

| Contaminante Emergente | Descrição | Compartimento Ambiental | Concentração Encontrada | Referência |
|-------------------------------|--|--|---|--|
| Octilfenol | Surfactantes (não iônicos) empregados na fabricação sabões e detergentes de uso industrial e domésticos, óleos lubrificantes, tintas, cosméticos, entre outros | Águas superficiais em Portugal | 2,0 ng L ⁻¹ | (RIBEIRO et al., 2009) |
| Octilfenol e Nonilfenol | | Águas superficiais em Nova York | 1,4 µg L ⁻¹ e 4,5 µg L ⁻¹ | LARA-MARTÍN et al., 2014) |
| Bisfenol A | Plastificantes aumentam a flexibilidade, a resistência e a maleabilidade de diversos materiais | Águas superficiais no Sul da China | 43,5 a 639,1 ng L ⁻¹ | (GONG et al., 2009) |
| | | Rio Atibaia, Campinas São Paulo | 5,0 ng L ⁻¹ a 1760 ng L ⁻¹ | (SODRÉ et al., 2007) |
| Triclosan | Agente antimicrobiano utilizados em produtos de higiene pessoal | Águas superficiais em Espanha | 10 ng L ⁻¹ | (RODIL et al., 2012) |
| | | Mananciais nos Estados Unidos | 0,5 ng L ⁻¹ a 9,0 ng L ⁻¹ | (KATZ et al., 2013) |
| | | Rios no estado de São Paulo | 2,2 ng L ⁻¹ a 60 ng L ⁻¹ | (MONTAGNER et al., 2014) |
| | | Baía de Paranaguá no Complexo Estuarino de Paranaguá no estado do Paraná | 0,3941 µg L ⁻¹ | (LIMA, 2019) |
| | | Esgoto na Baía de Santos no estado de São Paulo | < LOQ a 4,70 ng L ⁻¹ | (CORTEZ, 2018) |
| Metilparabeno | Parabenos com ação antimicrobiano utilizado como conservante em medicamentos e cosméticos | Baía de Paranaguá no Complexo Estuarino de Paranaguá no estado do Paraná | 4,8366 µg L ⁻¹ | (LIMA, 2019) |
| Ibuprofeno | Fármaco com função anti-inflamatória e analgésica, respectivamente, e são muito consumidos. | Águas do rio Paraíba do Sul Rio de Janeiro | 10 ng L ⁻¹ | (STUMPF et. al, 1999 apud (ZAPPAROLI; CAMARA; BECK, 2011)) |
| | | Córrego das Marrecas no estado de São Paulo | 0,120 mg L ⁻¹ | (RAGASSI, 2018) |
| Diclofenaco sódico | Fármaco com função anti-inflamatória e analgésica, respectivamente, e são muito consumidos. | Águas superficiais do Rio Cascavel na cidade de Cascavel-PR | 0,70 µg L ⁻¹ a 1,06 µg L ⁻¹ | (ROMANO, 2018) |
| | | Córrego das Marrecas no estado de São Paulo | 0,458 mg L ⁻¹ | (RAGASSI, 2018) |

3.3 Indústria de Cosméticos

A indústria de cosméticos vem crescendo aceleradamente em relação ao restante das indústrias brasileiras. O panorama de faturamento (Figura 1. 1) mostra o crescimento elevado do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPCC) nos últimos 12 anos. Segundo a ABIHPEC (2018), os fatores que influenciaram o crescimento do setor foram a participação crescente da mulher brasileira no mercado de trabalho, aumento da expectativa de vida, lançamentos recorrentes de produtos, uma cultura cada vez mais voltada ao cuidado com a saúde e bem-estar e a participação do homem no consumo destes produtos que vem se intensificando.

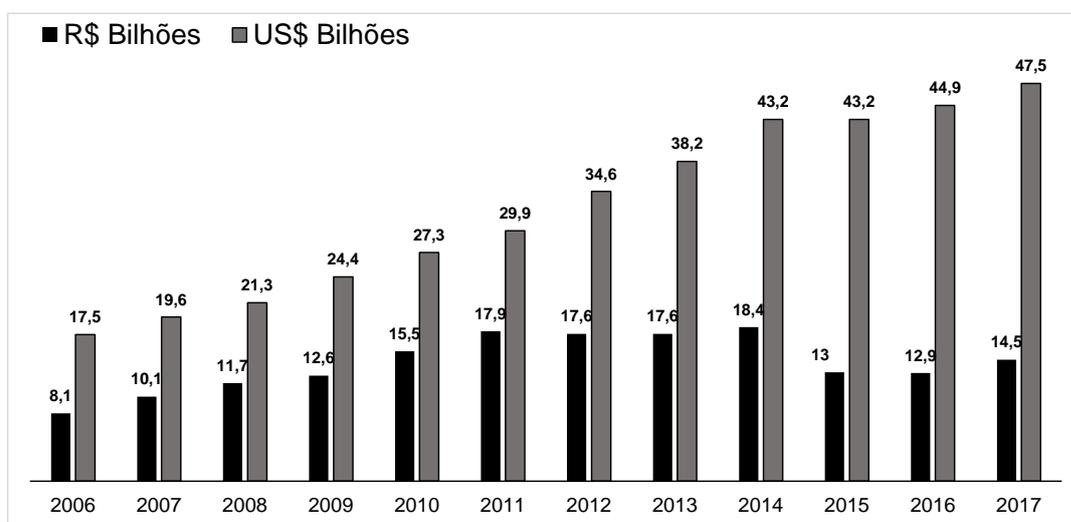


Figura 1. 1: Evolução do mercado de HPCC (Adaptado de ABIHPEC, 2018).

No Brasil, existem 2.718 empresas regularizadas na ANVISA no ramo de cosméticos, sendo que 1.643 unidades estão instaladas no Sudeste e destas, 241 unidades estão no estado de MINAS GERAIS (ABIHPEC, 2018). Devido ao crescimento do setor, as plantas industriais estão em constante expansão, e como reflexo, o volume de efluentes gerado se torna cada vez maior, os quais devem ser tratados adequadamente. Assim, com o aumento das emissões dos efluentes, faz-se necessário a aplicação e fiscalização de legislações para que ocorra o controle e, conseqüentemente, a preservação do ambiente.

O estado de Minas Gerais dispõe da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008 (MINAS GERAIS, 2008), sendo que o Capítulo V estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. As indústrias devem atender às exigências deste capítulo. Porém, os parâmetros apresentados são genéricos. Durante o Licenciamento ambiental, a Superintendência Regional de Meio

Ambiente (SUPRAM) condiciona a operação da indústria a realização do automonitoramento dos efluentes e discriminam quais parâmetros devem ser analisados.

Para determinação dos parâmetros, a SUPRAM leva em consideração o tipo de indústria e onde e como será o lançamento. No caso de indústrias cosméticas, geralmente são solicitadas as análises dos seguintes parâmetros: pH, Sólidos em Suspensão Totais, Sólidos Sedimentáveis, Óleos minerais, Óleos Vegetais e Gorduras Animais, Nitrogênio Amoniacal Total, Fenóis totais, Substâncias Tensoativas, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), e outros se necessários.

3.4 Efluente da Indústria de Cosméticos

Segundo Melo (2012), o processo de produção de cosméticos envolve operações unitárias de homogeneização, aquecimento e resfriamento de forma descontínua, em reatores do tipo batelada. A geração de efluentes depende basicamente da maneira e da frequência de lavagem de equipamentos e utensílios utilizados no processo produtivo, para garantir a qualidade do produto final.

As matérias-primas que se destacam nas produções dos cosméticos são os emulsificantes, ésteres de ácidos graxos, polímeros, sais quaternários de amônio, corantes, fragrâncias, solventes orgânicos, conservantes, tensoativos e óleos essenciais. Os efluentes provenientes desses processos apresentam, normalmente, elevadas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO), sólidos suspensos, gorduras e óleos e demais compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, e algumas dessas substâncias apresentam propriedades tóxicas (EL-GOHARY; TAWFIK; MAHMOUD, 2010; BOGACKI et al, 2011).

Segundo Melo (2016), os efluentes líquidos gerados de uma indústria de cosméticos apresentam características diferentes, devido à variabilidade de matérias-primas empregadas em gama de produtos. Sendo assim, existe a necessidade de se empregar técnicas de tratamento de efluente para reduzir o impacto ambiental desse tipo de descarte ao meio ambiente e se adequar às legislações. Para El-Gohary, Tawfik e Mahmoud (2010), o tratamento pode ser bem complexo, visto que o efluente pode conter compostos orgânicos de alta estabilidade e baixa biodegradação.

3.5 Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes pode ocorrer por processos físicos, químicos e biológicos, os quais apresentam bons resultados na redução de poluentes. Em contrapartida, apresentam uma alta produção de lodo. Para o tratamento dos efluentes gerados, há necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo e/ou de aterros sanitários industriais para a disposição deste resíduo (HASSEMER; SENS, 2002)

Segundo El-Gohary (2010), o tratamento biológico é o método menos efetivo, porém é amplamente utilizado no processamento de águas residuais da indústria cosmética. No caso de efluentes com altas concentrações de óleos e graxas, o tratamento nem sempre é satisfatório em uma estação de tratamento biológico de águas residuais, alguns destes contaminantes são removidos principalmente por adsorção. Para Joss et al. (2005), a razão de baixa eficiência do tratamento biológico é a elevada variabilidade no tempo da decomposição dos contaminantes.

Segundo Esplugas et al. (2007), Chen et al.(2007) e Joss et al. (2005), as águas residuais cosméticas possuem muitas substâncias de difícil biodegradação, sendo aconselhável realizar uma etapa de pré-tratamento desse tipo de efluente antes do tratamento biológico. Os pré-tratamentos do efluente cosmético podem compreender métodos físico-químicos, tais como a coagulação, floculação e eletrocoagulação; oxidação de substâncias químicas e processos de membrana.

Em alguns casos, a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) pode ser aplicada como uma etapa única do processo de tratamento de efluente, ou como uma etapa de pós-tratamento, após a realização de processos físico-químicos (BOGACKI et al., 2011).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são baseados na geração de radicais livres. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) possui um alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. Estes processos são considerados relativamente limpos, uma vez que seu mecanismo de ação se baseia na degradação do contaminante e não apenas na transferência de fase, como no processo de coagulação/floculação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Como exemplo de POAs, podem-se citar a fotocatalise e a reação de Fenton.

Boroski et al. (2009), estudou a combinação de eletrocoagulação seguido por fotocatalise heterogênea (TiO_2) no tratamento de efluente farmacêutico e cosmético.

Neste estudo verificou-se a redução de 86% da Turbidez e 91% da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Porém, após a eletrocoagulação, alguns resíduos indesejáveis permaneceram no efluente. Com a utilização da fotocatalise, verificou-se que a redução de DQO aumentou de 91 para 97%, devido à eliminação de compostos inorgânicos e orgânicos.

Em outro estudo realizado com efluente cosmético utilizando o processo Fenton para avaliar a remoção de matéria orgânica, verificou-se uma remoção de Carbono Orgânico Total (COT) de 45 e 60% para as temperaturas 25 e 50°C, respectivamente. Os autores concluíram que o processo Fenton é um tratamento viável para águas residuais cosméticas como complemento para coagulação/floculação, permitindo alcançar uma redução de COT e DQO (BAUTISTA et al., 2007).

Efluentes de uma indústria cosmética foram caracterizados por Aloui, Kchaou e Sayadi (2009). Inicialmente o efluente continha 11.423 mg L⁻¹ de DQO e 3.148 mg L⁻¹ de surfactantes aniônicos. Alguns pré-tratamentos do efluente industrial foram testados antes do tratamento de biológico, dentre eles: coagulação utilizando cal e sulfato de alumínio, eletro-coagulação com eletrodos de ferro (EL-Fe), eletro-coagulação com eletrodos de alumínio (EL-Al) e o eletro-Fenton (EL-Fenton). Com essa associação, elevadas remoções de DQO e surfactantes foram alcançadas. Sendo que, os melhores resultados foram obtidos pelo processo eletro-Fenton, com remoção superior a 98 e 80% de surfactantes aniônicos e DQO, respectivamente. Outros trabalhos de estudo de processos de tratamento efluentes da indústria de cosméticos são listados na Tabela 1. 2.

Embora os Processos Oxidativos Avançados sejam bastante eficazes no tratamento de efluentes, eles apresentam algumas desvantagens, como custo operacional elevado, uso de espécies instáveis como ozônio, peróxido de hidrogênio, entre outros. Além disso, as moléculas que não são completamente mineralizadas podem ser mais tóxicas que as de origem (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Tabela 1. 2: Eficiência de tratamentos de efluentes de Indústria de Cosméticos.

| Tipo de efluente | Tipo de tratamento | Condição Inicial | Condição final | Referência | | |
|--|---|---------------------------|--|---------------|----------------------------|--|
| | | DQO (mg L ⁻¹) | DBO ₅ (mg L ⁻¹) | % Remoção DQO | % Remoção DBO ₅ | |
| Indústria de cosméticos (resíduos da produção de xampus) | Biorreatores anaeróbicos e sequenciação aeróbia | 2945 | - | 87,9 ± 0.4 | - | (AHAMMAD et al., 2013) |
| Águas residuárias de indústrias de cosméticos | Oxidação foto-Fenton | 6968 | 1986 | 95,5 | - | (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017) |
| Águas residuárias de uma indústria de cuidados pessoais | Reator de biofilme descontínuo anaeróbico de agitação mecânica | 4000-15000 | - | <90,0 | - | (DE OLIVEIRA et al., 2009) |
| Efluente de indústria de cosméticos | Pré-tratamento físico-químico e tratamento biológico | 18250±3112 | 1211±0,125 | 48 | - | (BRADAI; SAYADI; ISODA, 2012) |
| Efluente de indústria de cosméticos | Pré-tratamento físico-químico e tratamento biológico por ultrafiltração | 36,000±2,000 | 7,200±500 | 98 | 98 | (MONSALVO et al., 2014) |
| Efluente de indústria de cosméticos | Sistema combinado anaeróbio/aeróbico | 2,180–2,810 | 1,550–1,740 | 94,6–97,9 | 97,3–98,9 | (ZHANG et al., 2016) |
| Efluente de indústria de cosméticos | Coagulação com sulfato férrico e processo Fenton | 4150 | 12,90 | 84 | - | (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010) |
| Efluente de indústria de cosméticos (shampoos, condicionares capilares, loções corporais e protetores solares) | Pré-tratamento via reagente de Fenton/adsorção carvão ativado | 24524 | - | 73,58 | - | (PEREIRA, 2018) |

Nesse sentido, nos trabalhos realizados com efluente cosmético, os processos físico-químicos são empregados para a diminuição dos parâmetros como DBO, DQO, Turbidez e COT. Na sua maioria, os efluentes produzidos são tratados de modo convencional por processos como a coagulação/floculação (físico-químicos) e lodos ativados (biológicos). Esses processos apresentam boa remoção de carga orgânica, porém a produção de lodo é elevada (CHEN et al., 2007; HASSEMER; SENS, 2002; PAZ et al., 2017). Os lodos gerados nesses processos são o físico-químico, proveniente da floculação por produtos químicos, e o lodo biológico, proveniente do sistema de lodos ativados. Contudo, é necessário um destino final adequado para qualquer tipo de lodo.

3.6 Lodo Gerado e Disposição Final

O lodo é o principal produto das reações químicas, bioquímicas e biológicas que ocorrem durante o tratamento de efluentes urbanos, industriais ou agrícolas, onde a matéria

orgânica é predominante. Esses resíduos podem ser definidos como produto semissólido, pastoso e de natureza predominantemente orgânica (PEDROZA et al., 2010). A geração do lodo no tratamento de efluentes é contínua e em grande volume.

A composição química do lodo pode ser complexa com uma grande variedade de compostos orgânicos. Esses compostos possuem potencial energético elevado e podem ser aproveitados em processos térmicos (VIEIRA; ALEXANDRE, 2014). Entretanto, podem possuir componentes indesejáveis como metais pesados, microrganismos patogênicos e poluentes orgânicos. Desta forma, a busca por soluções para destinação, com foco na reutilização, vem ganhando destaque (BRINGHENTI et al., 2018).

O gerenciamento do lodo gerado é complexo e tem um custo estimado entre 20 e 60% do total gasto com a operação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), apesar de esses resíduos representarem apenas de 1 a 2% do volume de efluente. Além disso, a disposição dos rejeitos no aterro necessita de uma avaliação dos efeitos sobre a operação, estabilidade e o uso futuro da área. No entanto, alguns estudos visam a sua aplicação como insumo agrícola, fertilizante, na construção civil e na produção de novos materiais (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001 apud (BRINGHENTI et al., 2018).

Em um estudo realizado por Chen et al. (2007), foi verificado que fragrâncias foram removidas do efluente bruto quando tratado biologicamente por lodos ativados, obtendo uma ótima eficiência, mas resultando em adsorção destes compostos no lodo. Outro estudo relata que foram observados concentrações elevadas de alguns compostos, como o triclosan, em lodo durante a digestão anaeróbica do efluente de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes (NARUMIYA et al., 2013). Dessa forma, a disposição adequada e/ou tratamento do lodo é de suma importância para não causar danos ao meio ambiente, além de atender aos critérios técnicos e econômicos.

O destino mais comum para os lodos são os aterros sanitários. Entretanto, esse método simples e barato pode causar vários problemas relacionados à poluição das águas subterrâneas, lixiviação, emissão de metano e contaminação dos solos (VIEIRA et al., 2011). Este tipo de disposição possui aspectos negativos como a exalação de odor desagradável (se o resíduo não for devidamente estabilizado), além da preocupante produção de chorume e o seu tratamento (FARIA, 2007).

Uma das possíveis alternativas para aproveitamento do lodo de efluente é como biomassa no processo de pirólise. Portanto, o lodo pode ser transformando termicamente

em materiais com valor agregado, que podem ser utilizados como combustíveis ou utilizados nos processos industriais, tais como óleo, gases e carvão (PEDROZA et al., 2010).

3.7 Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de oxigênio. Seu principal objetivo é a obtenção de produtos com densidade energética mais elevada e com propriedades superiores ao da biomassa inicial. Durante a pirólise de biomassa, os principais produtos obtidos são o bio-óleo (fração líquida), o carvão (fração sólida) e a fração gasosa. Esses produtos tem como finalidade o abastecimento energético do próprio processo ou a sua comercialização como produtos químicos ou combustíveis (PEREIRA, 2019).

A pirólise de lodo de esgoto em baixas temperaturas, para produção de óleos combustíveis, tem sido empregada como uma alternativa de utilização e minimização desse resíduo. Uma vez que a decomposição térmica é realizada em baixas temperaturas, há a recuperação de um combustível líquido com pequena emissão de poluentes tais como o N₂O (óxido nitroso) e o SO (óxido de enxofre), como também baixo custo de operação quando comparado com o processo de incineração (MAHER e BRESSLER, 2007; SHEN e ZHANG, 2004, FONTS et al., 2012).

O processo de pirólise pode ser atingido por meio da gaseificação, da pirólise rápida ou da pirólise lenta. Na gaseificação são empregadas elevadas taxas de aquecimento, podendo alcançar temperaturas de 1000°C. Seu principal produto é o gás combustível, uma vez que um sólido como o lodo reage com oxigênio produzindo um gás que contém monóxido ou dióxido de carbono, metano, nitrogênio ou hidrogênio. A pirólise rápida ocorre em temperaturas medianas, aproximadamente 600°C com tempo de residência de 0,5 a 6 segundos. Já a pirólise lenta é realizada em temperaturas entre 400 a 450°C, que pode ser utilizada para favorecer a formação de carvão vegetal (PASQUINI, 2014).

Diferentes técnicas de pirólise causam diferenças na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. Com isso, é possível ajustar as condições do processo com a do produto desejado dependendo do tipo de produto que se quer rentabilizar (NGUYEN et al., 2010). Portanto, durante o processo de pirólise existem alguns parâmetros importantes que devem ser levados em conta, como a taxa de aquecimento, temperatura final e o tempo de residência, a atmosfera da pirólise (gás de varrimento usado), pressão utilizada e o tipo de

reator (Lei et al., 2009). A Tabela 1. 3 lista alguns materiais obtidos por processo de pirólise de lodo proveniente de estações de tratamento.

Tabela 1. 3: Materiais obtidos no processo de pirólise de lodos provenientes de tratamentos de efluentes.

| Tipo de Resíduo | Tipo de tratamento | Materiais de Interesse | Referência |
|--|--|-------------------------------|-----------------------|
| Lodo doméstico e Lodo industrial em Campinas - SP | Pirólise rápida (sistema de micropirólise) | Bio-óleo | (RODRIGUES, 2019) |
| Lodo da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) no município de Palmas -TO | Pirólise lenta catalisada por óxido de cálcio | Gás e Bio-óleo | (SANTOS et al., 2018) |
| Lodo da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) no município de Palmas -TO | Pirólise em um reator de cilindro rotativo | Biocarvão e Bio-óleo | (POSSA, 2018) |
| Lodo de esgoto doméstico | Pirólise em biorreatores aeróbicos | Biocarvão | (BRANDÃO, 2018) |
| Lodo de esgoto | Pirólise lenta | Bio-óleo, Gases e Biocarvão | (FARIAS, 2018) |
| Lodo de esgoto e Gorduras residuais | Pirólise (craqueamento térmico e termocatalítico) em bancada e escala piloto | Bio-óleo, Gases e Biocarvão | (PEREIRA, 2019) |

3.7.1 Bio-óleo

Segundo Vasques (2012) o produto líquido obtido no processo de pirólise, através dos vapores condensáveis, é chamado de bio-óleo, óleo de pirólise ou piro-óleo, que pode ser aplicado como combustível e também como fonte de vários produtos químicos. O bio-óleo pode ser transportado e armazenado para geração de calor em caldeiras como óleo combustível, é usado na substituição de fenol petroquímico ou pode ser fracionado para produzir derivados da química fina, entre outras aplicações (VIEIRA, 2004). Porém, há algumas desvantagens que dificultam o seu uso direto como combustível de transporte.

O bio-óleo é constituído por centenas de substâncias químicas classificadas de acordo com seus grupos funcionais, incluindo fenólicos, furanos, ácidos orgânicos, cetonas, aldeídos e ésteres. (Q. ZHANG, et al., 2007). Segundo VIEIRA et al. (2011) o bio-óleo possui em sua composição hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e mais de 200 compostos identificados com alto valor energético. Em estudo de pirólise de lodo de esgoto, Sánchez et al. (2009) constatou que os compostos do bio-óleo podem ser agrupados

nas seguintes classes: n-alcenos e 1-alcenos com número de carbonos variando entre C11 e C31; hidrocarbonetos monoaromáticos que incluem tolueno, benzeno, fenol, estireno, 1H-indeno e seus derivados alquila; compostos aromáticos contendo nitrogênio e oxigênio, tais como: piridina, piridinas alquilas, 1H-pirrol, 1H-indol, isoquinolina, metilquinolinas, 9H-carbazol e benzofurano; nitrilas alifáticas e aromáticas; ácidos carboxílicos (RCOOH), em que **R** representa longas cadeias de átomos com 14, 15, 16 e 18 átomos de carbono; amidas de cadeia longa alifática e esteroides como: colesteno e colestadieno. Ainda nesse estudo foram encontrados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), incluindo a naftalina, metilnaftalenos, bifenil, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, benzo[g]-quinolina, methylphenanthrenes, 11H-benzo[a]-fluoreno, benzo[a]-antraceno, criseno e benzo[a]-pireno.

Quando produzidos por pirólise lenta, apresenta peso molecular maior, comparado quando a produção ocorre por meio da pirólise rápida, cujo peso molecular é menor (ANDRADE et al., 2017). Os bio-óleos com maior peso molecular apresentam maior viscosidade, dificultando seu uso como combustível, porém, quando apresentam menor peso molecular possuem maior aplicação como combustível de segunda geração (ROCHA et al., 2015).

Segundo Shoujie Ren et al. (2017) no bio-óleo, diferente do óleo de petróleo, a maioria dos seus produtos químicos são compostos oxigenados instáveis, atingindo mais de 40% em peso de oxigênio. Dependendo dos diferentes tipos de processos de biomassa e pirólise, o bio-óleo possui em sua composição um valor significativo de água, que varia geralmente de 15-30% em massa. Os ácidos orgânicos são os principais contribuintes para a sua acidez, provocando corrosão que requer recipientes especiais para o armazenamento e transporte .

Gil-Lalaguna et al. (2010) realizaram um estudo utilizando um sistema de condensação seletivo on-line, equipado com um purificador e um precipitador eletrostático, com intuito de reduzir o conteúdo de água do bio-óleo obtido da pirólise de lodo de esgoto. O líquido coletado no precipitador eletrostático mostrou baixo conteúdo de água (13-30%) comparado com o líquido coletado com um sistema convencional de condensadores com gelo (48%).

3.7.2 Biogás

Considerando que a energia proveniente de combustíveis fósseis gera resíduos, além de emitir grandes quantidades de gases de efeito estufa, surge a necessidade de estudos que utilizem fontes renováveis para geração de energia, contribuindo para o desenvolvimento sustentável (PAZ et al., 2017). Com isso, o aproveitamento do lodo de estação de tratamento de efluente, pode ser uma alternativa promissora para produção energética.

Segundo Pedroza (2010), a fração gasosa obtida no processo de pirólise é constituída principalmente de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos leves como C₂, C₃, C₄, C₅ e C₆ e hidrogênio molecular (H₂). Esses compostos gasosos são provenientes das reações de descarboxilação, radicalares, desidrogenação e craqueamento que ocorrem durante o processo (VIEIRA, 2004).

O processo de pirólise resulta em maiores teores de carbono, uma vez que é preservada a maior parte dos compostos orgânicos. O aumento do pH é resultado da maior concentração de elementos alcalinos, como sódio, cálcio e magnésio, concentração essa favorecida pela crescente volatilização dos elementos hidrogênio, oxigênio e nitrogênio através da pirólise (HOSSAIN et al., 2011; ZHANG et al., 2013; KHAN et al., 2013).

3.7.3 Biocarvão

Atualmente, diversas tecnologias para reutilização e reciclagem de resíduos, como o lodo de esgoto e gordura residual, vem sendo desenvolvidas. Tais tecnologias envolvem o aproveitamento dessas biomassas em processos de transformação térmica, com o intuito de aproveitar o seu potencial energético, além de atender a legislação ambiental brasileira. Com isso, uma alternativa desenvolvida para atender essas exigências da legislação é transformar o lodo de esgoto em um biocarvão, internacionalmente denominado por biochar (PEREIRA, 2019).

O biocarvão consiste em um produto rico em carbono obtido quando a biomassa, como madeira, folhas e estrume, é aquecida em um sistema fechado, com pouco ou nenhuma presença de oxigênio (O₂), e em temperaturas que variam de 300 a 800 °C (LEHMANN & STEPHEN, 2009). Ele pode ser utilizado para a produção de carvão ativado, que é um excelente composto empregado na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos. O carvão ativado é amplamente utilizado na extração de metal, purificação de água, na medicina (absorção do veneno), limpeza de gases e na indústria de alimentos (remoção de impurezas orgânicas) (MENEDEZ et al., 2004).

O biocarvão pode ser preparado a partir da pirólise de diferentes matérias-primas orgânicas como madeira e biomassa, gramíneas de alta produtividade, subprodutos agrícolas como palha de cereais, avelã e palha de amendoim e também de diferentes tipos de resíduos, como plásticos, alimentos ou de lodo de esgoto (SOHI, et al.,2010).

Lopes (2013) ressalta a importância de transformação do lodo de esgoto em biocarvão, pois é um produto de interesse agrícola. Essa transformação apresenta uma variação no seu rendimento de acordo com a origem do lodo, sendo 44% para o esgoto de origem industrial, 52% para o comercial e 64% para o residencial. Segundo Houssain et al. (2011), para o lodo de esgoto de mesma origem, com diferença apenas na temperatura de pirólise para obtenção do biocarvão, a produção reduziu com o aumento da temperatura, sendo de aproximadamente 72, 64, 58 e 52% de rendimento para as temperaturas de 300, 400, 500 e 700 °C. Agrafioti et al. (2013) investigou o uso de três temperaturas (300, 400 e 500 °C) em três tempos de residência (30, 60 e 90 minutos) para a produção de biocarvão a partir do lodo. Segundo os autores, o rendimento mínimo foi de 27,3 % a 500 °C, com 90 minutos de pirólise, enquanto o rendimento máximo foi de 62,5% a 300 °C, com o menor tempo (30 minutos) de residência.

Além de ser rico em matéria orgânica e nutrientes, como nitrogênio e fósforo, o biocarvão produzido a partir de lodo de esgoto aumenta a eficiência dos fertilizantes por meio de melhorias das propriedades químicas do solo. Dessa forma, esse material pode viabilizar o seu uso na agricultura, diminuindo as perdas de nutrientes aplicados ao solo e aumentando a obtenção de carbono no solo (HOSSAIN et al., 2011).

3.8 Adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo espontâneo físico-químico e heterogêneo. Em sistemas aquosos, por exemplo, as moléculas presentes na fase fluída ficam retidas na superfície de um sólido devido às interações existentes entre as moléculas e os grupos presentes na superfície do sólido (VIEIRA, 2009). No processo de adsorção, o sólido é caracterizado como adsorvente, que é um material poroso, onde os sítios ativos são ativados química ou fisicamente, enquanto as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvatos (PEREIRA, 2018).

3.8.1 Parâmetros que influenciam o processo de adsorção

Alguns fatores influenciam o processo de adsorção, são eles: a natureza do adsorvato e do adsorvente, a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (PRIMAZ, 2018).

A intensidade da adsorção está relacionada com a área superficial, uma vez que quanto maior a área superficial específica, maior a capacidade de adsorção do sólido. Quanto menor a partícula, menor é a resistência à difusão e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, o volume, o tamanho e distribuição de poros são importantes, pois cada molécula a ser adsorvida tem um tamanho específico, que será considerado na seleção do material adsorvente (DOMINGUES, 2005).

A temperatura, de acordo com MARIN et al. (2015), é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, afetando a agitação das moléculas e interferindo na atração e repulsão entre adsorvato e adsorvente. Os mesmos autores relatam ainda, que o pH pode alterar o processo de adsorção, uma vez que pode ocorrer a dissociação de grupos funcionais com caráter ácido-base.

A pressão é um parâmetro importante para sistemas gasosos. POSSA (2018) relata que quanto maior é a pressão, maior a quantidade de gás adsorvido, uma vez que sob pressão, os gases penetram por superfícies sólidas, porém se a pressão for reduzida, o gás será liberado.

3.8.2 Isotermas do processo de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para determinar a quantidade de adsorvato que um material pode adsorver em condições de equilíbrio à temperatura constante. Quando a concentração do adsorvato permanece constante com o tempo, o equilíbrio é atingido (PEREIRA, 2018). Vários modelos matemáticos descrevem o comportamento das isotermas, dentre eles destacam-se os modelos de Langmuir e de Freundlich.

a) Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir considera a existência de sítios de adsorção com a mesma energia, em que as moléculas são adsorvidas individualmente, e estas interagem entre si, formando uma monocamada que preenche toda a superfície do sólido (POSSA, 2018). Segundo PRIMAZ (2018), o modelo de Langmuir é amplamente utilizado para poluentes em solução líquida.

b) Isotermas de Freundlich

O modelo de Freundlich é utilizado para descrever a adsorção que não prevê a saturação da superfície, em que à medida que concentração do adsorvato em solução aumenta, a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente também aumenta. Além disso, este modelo considera a existência da adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas adsorvidas (PRIMAZ, 2018).

c) Contaminantes orgânicos em águas residuais de efluentes industriais - Azul de metileno

Os corantes são utilizados em diferentes indústrias, destacando-se o setor têxtil. Este setor se destaca pela geração de grandes volumes de efluentes altamente coloridos, contendo uma elevada carga orgânica. Segundo Deng et al. (2011), efluentes coloridos causam diversos problemas ambientais, como a dificuldade de penetração da luz solar nos recursos hídricos, dificultando os processos de fotossíntese nestes sistemas. Portanto, faz-se necessária a remoção destes compostos em sistemas aquosos, uma vez que esses resíduos industriais são descartados diretamente, sem receber nenhum tratamento, nos rios e lagos causando poluição no meio ambiente.

Um dos corantes mais utilizados na indústria têxtil é o azul de metileno (Figura 1. 2), que é um corante catiônico, orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool. Ele é utilizado no tingimento de algodão, lã, papel, tinturas temporárias para cabelos, como indicador de óxido-redução, na inativação de bactérias e vírus em células fotogalvânicas, na preparação de eletrodos quimicamente modificados, entre outras aplicações (FOO et al., 2012; LONGHINOTTI et al., 1996).

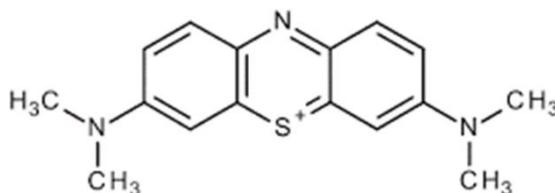


Figura 1. 2 Fórmula estrutural do azul de metileno.

O azul de metileno possui vários efeitos nocivos aos seres humanos e animais, como o aumento dos batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose dos tecidos. Para o tratamento de efluentes contendo corantes são utilizados diversos métodos físicos e químicos, tais como, adsorção, remoção eletroquímica,

precipitação, filtração e ozonização, sendo, a adsorção o processo de tratamento mais utilizado (JUNG et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2013).

Muitas vezes, o azul de metileno é utilizado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas, pois possui forte adsorção em suportes sólidos (HUANG et al., 2015). Esse corante também é aplicado como teste padrão na análise de carvões ativados, com isso, torna-se um parâmetro muito útil para comprovar a eficiência de um material no processo de adsorção (PRIMAZ, 2018).

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS A PARTIR DE LODO DA INDÚSTRIA COSMÉTICA

1 METODOLOGIA

1.1 Obtenção e preparo do lodo

O lodo estudado foi coletado de um flotor por ar dissolvido em uma estação de tratamento de efluentes cosméticos na cidade de Viçosa, Minas Gerais. Este resíduo foi coletado por 5 dias consecutivos, a fim de se obter uma amostra representativa das matérias-primas utilizadas na fabricação dos produtos. Após a coleta, as amostras foram misturadas e homogeneizadas. Posteriormente, o material resultante foi submetido a etapa de secagem a temperatura ambiente por 15 dias.

A coleta do lodo nas instalações da indústria cosmética foi realizada na parte superior do flotor com auxílio de peneira. Após a coleta, a peneira foi mantida em repouso até o dia seguinte para que grande parte de água contida no lodo escoasse (Figura 2. 1). Após esse processo, a massa apresentava-se mais pastosa, sendo acondicionada em recipientes de plástico para posterior mistura com as demais amostras coletadas.



Figura 2. 1: Lodo coletado na superfície do flotor por ar dissolvido de tratamento físico-químico em uma Estação de Tratamento de Efluente Cosmético.

O lodo *in natura* foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas (Figura 2. 2). Ao final, o material foi transferido para o dessecador. Após resfriado, o material foi macerado com auxílio de gral e pistilo e armazenado em dessecador até a sua utilização.



Figura 2. 2: Amostra seca em estufa proveniente do mix de lodo de efluente cosmético, para posterior maceração antes de iniciar o processo de pirólise em reator.

1.2 Pirólise do Lodo

A pirólise foi realizada em um equipamento confeccionado pelo Laboratório de Bicomcombustíveis da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O aparato é constituído fundamentalmente de um reator com entrada de nitrogênio e saída de gases, acoplado a uma mufla que opera até uma temperatura de 900° C. Parte dos gases foi condensada em um recipiente mantido sob refrigeração, conforme mostrado na Figura 2. 3.

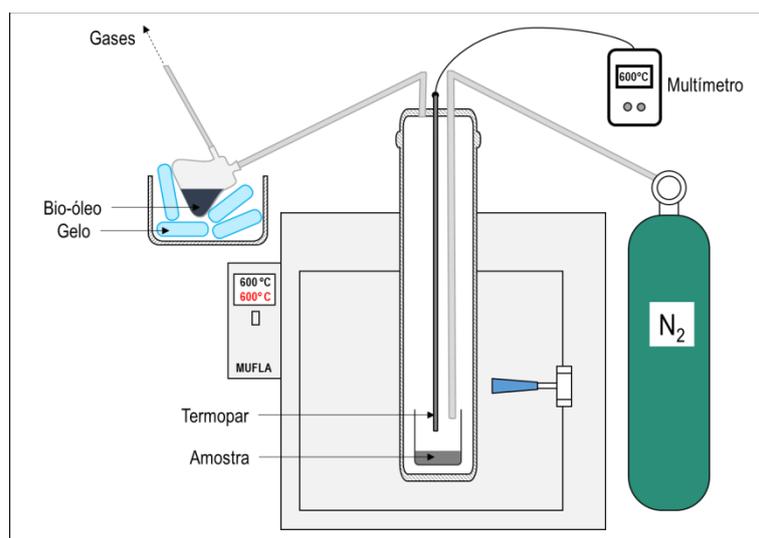


Figura 2. 3: Sistema de pirólise constituído de um reator, balão de nitrogênio, termopar, kitassato, gelo e mufla, montado no Laboratório de Bicomcombustíveis na Universidade Federal de Viçosa.

No processo de pirólise, foi colocado no reator 50 g de lodo *in natura*, o qual foi totalmente vedado, realizando-se uma purga com nitrogênio por 3 minutos para a remoção do ar remanescente no interior do equipamento, visando garantir a atmosfera inerte. Em seguida, a mufla foi ligada e a temperatura foi programada de acordo com a Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1: Variáveis relacionadas a reação de pirólise realizadas com o lodo proveniente do tratamento de efluentes da indústria cosmética e a denominação dos subprodutos coletadas durante as reações.

| Experimento | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Materiais | |
|-------------|---------------------|----------------|------------|------------|
| | | | Biocarvão | Bio-óleo |
| 01 | 600 | 60 | BCA-600/60 | BOL-600/60 |
| 02 | 500 | 60 | BCA-500/60 | BOL-500/60 |
| 03 | 600 | 30 | BCA-600/30 | BOL-600/30 |

Os gases liberados pelo tubo superior do reator foram percolados através do tubo e conduzidos ao sistema de resfriamento. Parte dos gases eram condensados e ficavam retidos no sistema coletor, acoplado ao reator de pirólise. Ao final do tempo reacional (Tabela 2.1), a mufla era desligada. Após resfriamento da mufla a aproximadamente 100

°C, os materiais obtidos no processo foram recolhidos, pesados e acondicionados para as análises de caracterização e estudos de adsorção e possíveis aplicações.

1.3 Caracterização dos Materiais

1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), campus Pampulha. As imagens foram obtidas em um equipamento microscópio FIB - Quanta FEG 3D FEI, constituído de um microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo. As amostras foram fixadas em fita de carbono dupla face e a fita foi colada em uma porta amostra de alumínio (Stub).

1.3.2 Difratometria de Raio X

As medidas de difração de raios X foram realizadas em equipamento Bruker modelo D8 Discover, equipado com espelho de Goebel e tubo de Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com velocidade de 0,05 graus por segundo. Esse equipamento pertence ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho

As análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) foram feitas em um equipamento Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGlandATR do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), na região de 400 a 4500 cm^{-1} .

1.3.4 Analisador Elementar CNH

A técnica elementar CNH (carbono, nitrogênio e hidrogênio) foi utilizada para determinar as porcentagens destes elementos no lodo *in natura* da indústria cosmética e biocarvões obtidos a partir do lodo. O analisador elementar utilizado no experimento é o da marca Perkin Elmer, modelo PE2400 série II, no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

1.3.5 Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

As medidas de área superficial específica das amostras foram analisadas por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K utilizando o equipamento Autosorb iQ (Quantachrome, EUA) a -196 °C na faixa de pressão relativa de $3,38 \times 10^{-2}$ a 1,0 atm, presente no Grupo

de Tecnologias Ambientais (GRUTAM), do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As amostras foram desgaseificadas a 200 °C durante 12 horas sob condições de vácuo antes das análises. As áreas específicas foram determinadas a partir do ajuste das isotermas utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller).

1.3.6 Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS)

A análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS) foi realizada em um equipamento NETZSCH TGA modelo STA 449 F3, acoplado a um Espectrômetro de Massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C equipado com uma fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolar, presente no Grupo de Tecnologias Ambientais (GRUTAM), do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Aproximadamente 20 mg de amostra foram aquecidas na faixa de temperatura de aproximadamente 30 a 1000 °C com um fluxo de argônio de 20 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, acompanhando as massas de H₂O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e de CO₂ ($m/z = 44$).

1.3.7 Poder Calorífico Superior (PCS)

O Poder Calorífico Superior (PCS) das amostras foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática. As amostras de biocarvões foram trituradas em um cadinho e classificadas em peneiras de 40/60 mesh (ASTM, 1982). As frações das amostras, retidas na peneira de 60 mesh, foram secas em estufa a 103±2°C, até peso constante, para a determinação do poder calorífico superior. Este experimento foi realizado no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para os bio-óleos não houve preparo de amostra, sendo a análise realizada no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Síntese dos materiais por pirólise

Devido à grande quantidade e complexidade de reações que ocorrem no processo de pirólise, a composição química do produto e os rendimentos do processo não são totalmente conhecidos (TSAI; LEE; CHANG, 2006). Neste trabalho, houve algumas dificuldades para a determinação da massa do bio-óleo gerada no processo. A dificuldade consistiu em garantir que o bio-óleo gerado durante a reação permanecesse no interior do reservatório de coleta (Figura 2. 4) e não percolasse para a mangueira de saída de gases, principalmente nos experimentos a 600° C.



Figura 2. 4: Reservatório de coleta de bio-óleo do sistema de pirólise constituído de um reator, balão de nitrogênio, termopar, kitassato, gelo e mufla, montado no Laboratório de Biocombustível na Universidade Federal de Viçosa.

Embora todos os cuidados tenham sido realizados, foi observada a presença de bio-óleo na mangueira de liberação de gases em todos os ensaios e, portanto, o rendimento calculado para o bio-óleo é aproximado. Quanto aos rendimentos dos biocárvoes, pode-se observar que o maior rendimento ocorreu na temperatura de 500 °C (18%), comparado com os experimentos realizados a 600 °C (\approx 16%), como mostrado na Tabela 2. 2.

Segundo Teixeira e Sampaio (2016) a redução no rendimento do biocárvão ao aumentar a temperatura de reação pode ser atribuído à volatilização dos compostos orgânicos sólidos e gaseificação parcial de resíduos carbonosos no carvão em altas temperaturas, sendo este processo o primeiro passo para a produção do carvão por processos térmicos.

CAPÍTULO 2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO E BIO-ÓLEO OBTIDOS A PARTIR DE LODO DA INDÚSTRIA COSMÉTICA

Tabela 2. 2: Massas do lodo do tratamento de efluente cosmético utilizados na reação de pirólise, dos biocarvões e bio-óleo gerados e coletados nos três experimentos realizados no presente estudo.

| EXPERIMENTO | LODO | | BIOCÁRVÃO | | BIO-ÓLEO | |
|-------------|-----------|---------------|--------------|---------------|----------------|--|
| | Massa (g) | Identificação | Massa (g) | Identificação | Massa * (g) | |
| 01 | 50,09 | BCA-600/60 | 8,23 (16,4%) | BOL-600/60 | ≈22,26 (45,0%) | |
| 02 | 50,04 | BCA-500/60 | 8,99 (18,0%) | BOL-500/60 | ≈27,38 (54,7%) | |
| 03 | 50,18 | BCA-600/30 | 8,06 (16,1%) | BOL-600/30 | ≈19,67 (39,2%) | |

Legenda: *Massa retida no Kitassato. Os materiais foram submetidos as seguintes condições de temperatura e tempo de reação: 600°C por 60 minutos (01), 500°C por 60 minutos (02) e 600°C por 30 minutos (3).

Quanto ao aspecto visual, o líquido obtido durante o processo nas reações ocorridas a 600 °C (Figura 2. 5 b) apresentou coloração mais escura, se comparado ao obtido na reação a 500°C (Figura 2. 5 a). O bio-óleo obtido do processo da pirólise é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de cor marrom escuro que se assemelha às frações de petróleo com um odor sulfuroso (FLETCHER & WILSON, 1981; RODRIGUEZ et al., 2001).

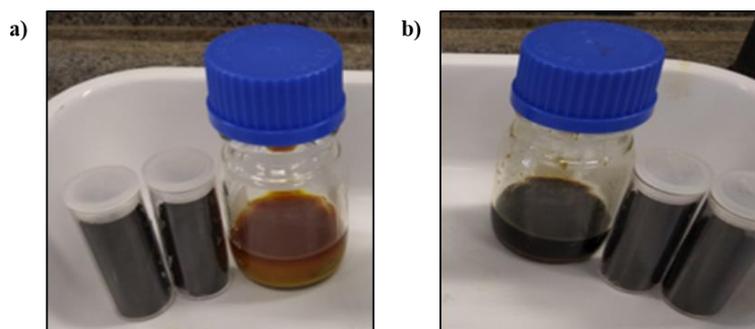


Figura 2. 5: Biocarvão e bio-óleo obtidos na reação de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética a temperaturas de 500 °C por 30 minutos (a) e biocarvão e bio-óleo obtidos na reação de pirólise do lodo a temperaturas de 600 °C por 30 minutos (b).

2.2 Caracterização do lodo *in natura* biocarvão e bio-óleo obtidos no processo de pirólise do lodo da indústria cosmética

Os materiais obtidos no processo de pirólise foram submetidos a algumas análises de caracterização como descrito nos próximos itens.

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os biocarvões e o lodo *in natura* obtidos da indústria cosmética foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as imagens são mostradas na Figura 2. 6. Pode-se observar que o lodo *in natura* apresenta uma superfície lisa se comparada aos biocarvões obtidos no processo de pirólise. O aumento da temperatura possibilita a perda de compostos voláteis e a quebra de ligações químicas, que modificam as estruturas

originais dos materiais, possibilitando a formação de poros (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

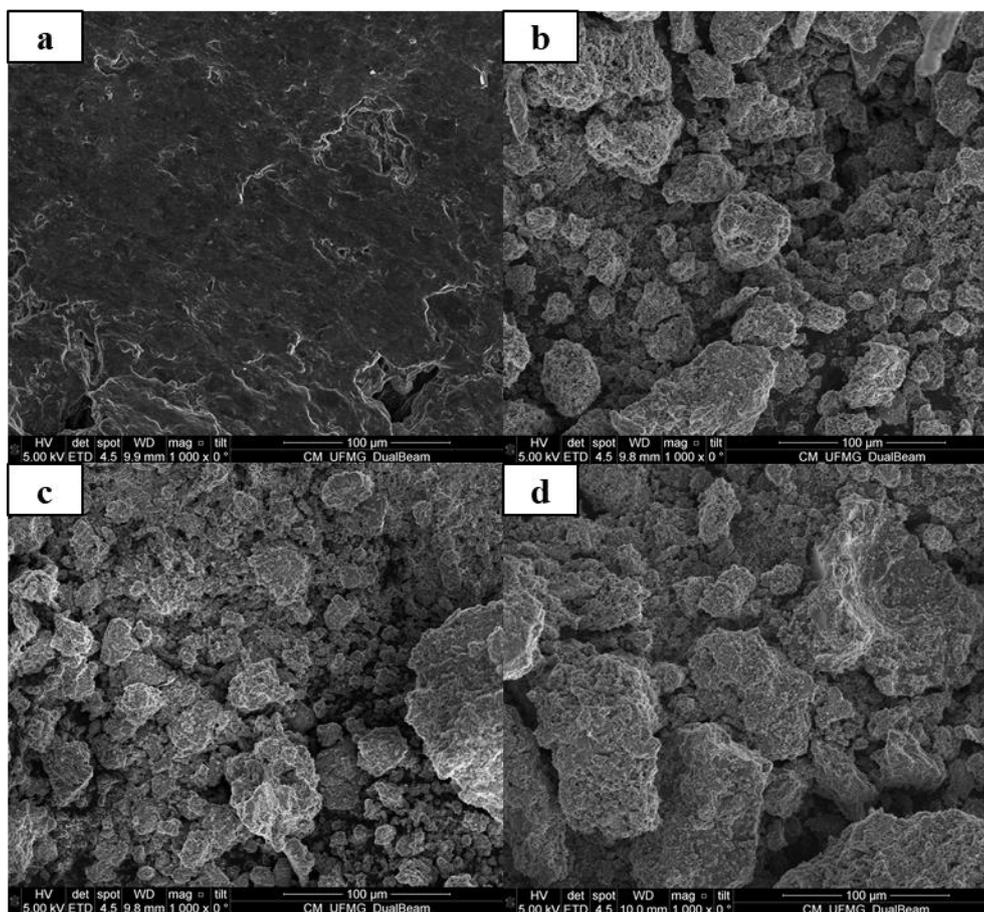


Figura 2. 6: Microscopia Eletrônica de Varredura do lodo *in natura* de indústria cosmética (a) e dos biocarvões BCA-600/60 (b), BCA-500/60(c) e BCA-600/30 (d) gerados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação.

2.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de EDS possibilitou a identificação da composição qualitativa de diferentes compostos presentes no lodo *in natura* e nos biocarvões (Figura 2. 7). A análise apresenta os componentes através de uma varredura da superfície da amostra em uma determinada área específica. É possível observar que as composições para os biocarvões foram semelhantes, não apresentando diferenças significativas em relação a temperatura e tempo de pirólise. Observa-se que o oxigênio, alumínio e silício foram os compostos majoritários em relação aos demais elementos (Na, Mg, C, P, S e Ca) nos biocarvões. Para o lodo *in natura* o resultado permite observar que carbono, oxigênio, alumínio e silício estão presentes como constituintes majoritários.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura. Pereira (2019) verificou a presença de carbono, oxigênio, ferro, silício, alumínio e enxofre como

constituintes majoritários no lodo seco de esgoto sanitário, e para o biocárvão observou-se que carbono, magnésio, alumínio, potássio, e ferro estão presentes como constituintes majoritários.

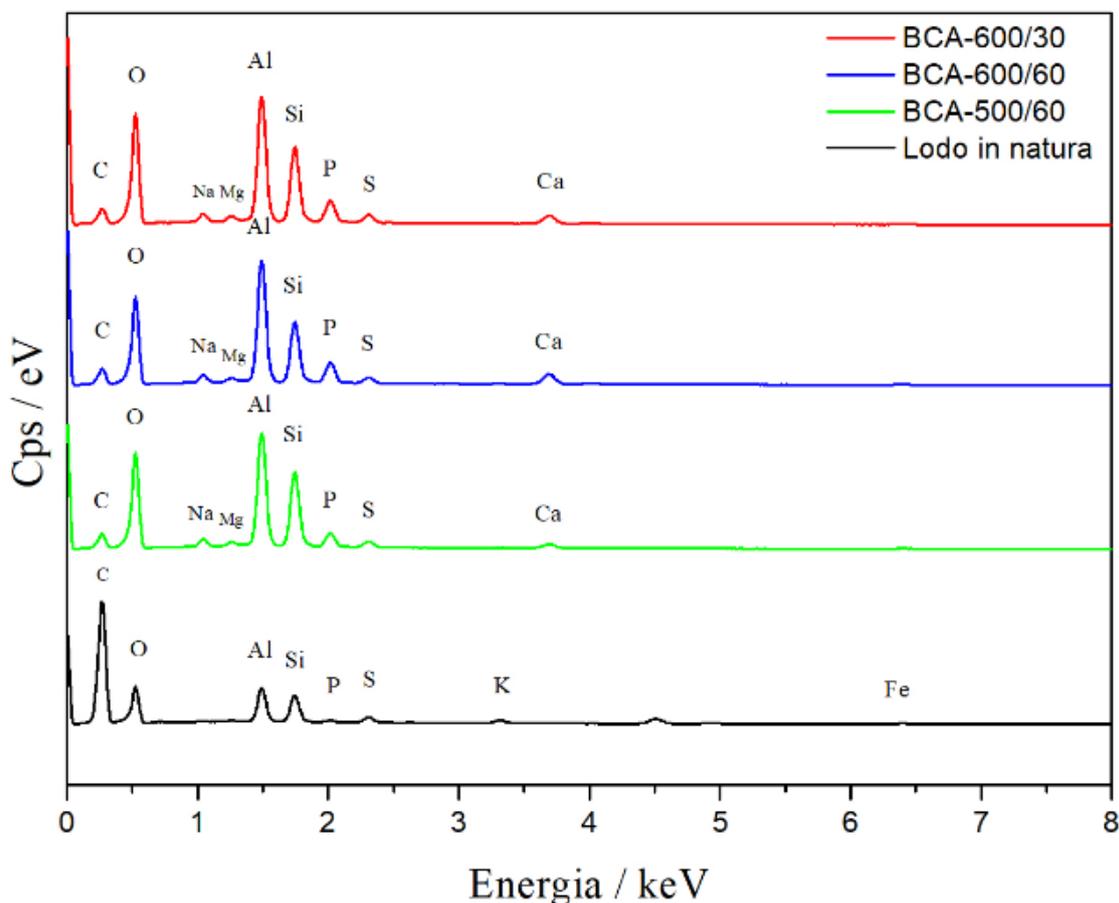


Figura 2. 7: Espectros de Energia Dispersiva do lodo *in natura* de indústria cosmética e dos biocárvões BCA-600/60, BCA-500/60 e BCA-600/30 gerados no processo de pirólise do lodo em diferentes temperaturas e tempo de reação.

Pereira et al. (2018) constataram a presença de carbono, oxigênio, alumínio, ferro, enxofre, silício, fósforo, cálcio, dentre outros elementos nas amostras de lodo *in natura* e biocárvão a partir do lodo de esgoto sanitário. Maderova et al. (2016) verificaram presença de carbono, oxigênio, ferro, alumínio, silício, fósforo e cálcio em amostras de lodo de esgoto utilizado como adsorvente magneticamente modificado. Wu et al. (2013) relataram presença de carbono, oxigênio, ferro, alumínio, silício, potássio, cálcio, magnésio e fósforo em amostras de carvão ativado produzido a partir de lodo de esgoto.

2.2.3 Difratometria de Raio X

As fases cristalinas do material *in natura* e para os biocárvões são mostrados na Figura 2. 8. O lodo *in natura* apresentou picos em 21,4° e 23,7° e os biocárvões picos em

25,4° e 26,6°. Segundo Wang et al. (2014), estruturas grafitadas foram encontradas nos biocarvões, pois picos distribuídos em ângulos de 2θ entre 20-30° foram encontrados nos difratogramas. De acordo com Mohan et al.(2011), valores de 2θ em 26°, pode ser atribuída à natureza amorfa do carbono.

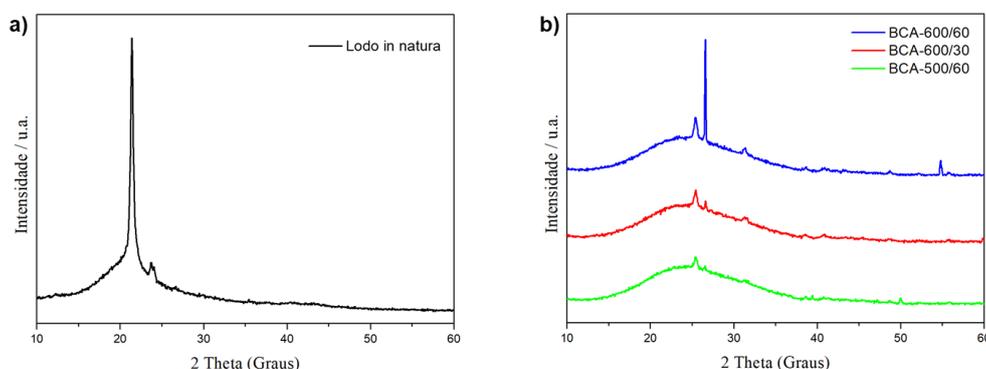


Figura 2. 8: Difratogramas de Raio X do lodo *in natura* de indústria cosmética e dos biocarvões BCA-600/60, BCA-500/60 e BCA-600/30 gerados no processo de pirólise do lodo em diferentes temperaturas e tempo de reação.

2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

Análises de Espectroscopia no Infravermelho foram realizadas com as diferentes amostras, lodo *in natura* e biocarvões (Figura 2. 9). No espectro do lodo *in natura* (Figura 2. 9 a) é possível observar a banda de 3399 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação O-H de fenóis e água e grupos carboxílicos (SILVERSTEIN et al., 2005). Os estiramentos assimétricos de ligações C-H alifáticas, foram evidenciados no lodo *in natura*, pela presença de bandas a 2917 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} (Figura 2. 9 a) e nos bio-óleos (Figura 2. 9 c) pelas bandas 2920 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} . Segundo ZHANG et al. (2011), as ligações de C-H podem ser facilmente rompidas com mudanças bruscas de temperatura, o que pode explicar a falta destes picos nos espectrogramas dos biocarvões (Figura 2. 9 b).

Pode-se observar que os espectros encontrados neste trabalho para os bio-óleos foram semelhantes, e estes apresentaram estruturas alifáticas e olefinas (picos de 2920 e 2851 cm^{-1}), hidroxils, ácidos carboxílicos e metilas (picos de 1463 cm^{-1}) e estruturas aromáticas (picos 908 e 721 cm^{-1}) (CHEN et al., 2012a; UCHIMIYA et al., 2013).

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que a temperatura de pirólise não proporcionou uma mudança acentuada sobre os grupos funcionais da superfície dos biocarvões e bio-óleos.

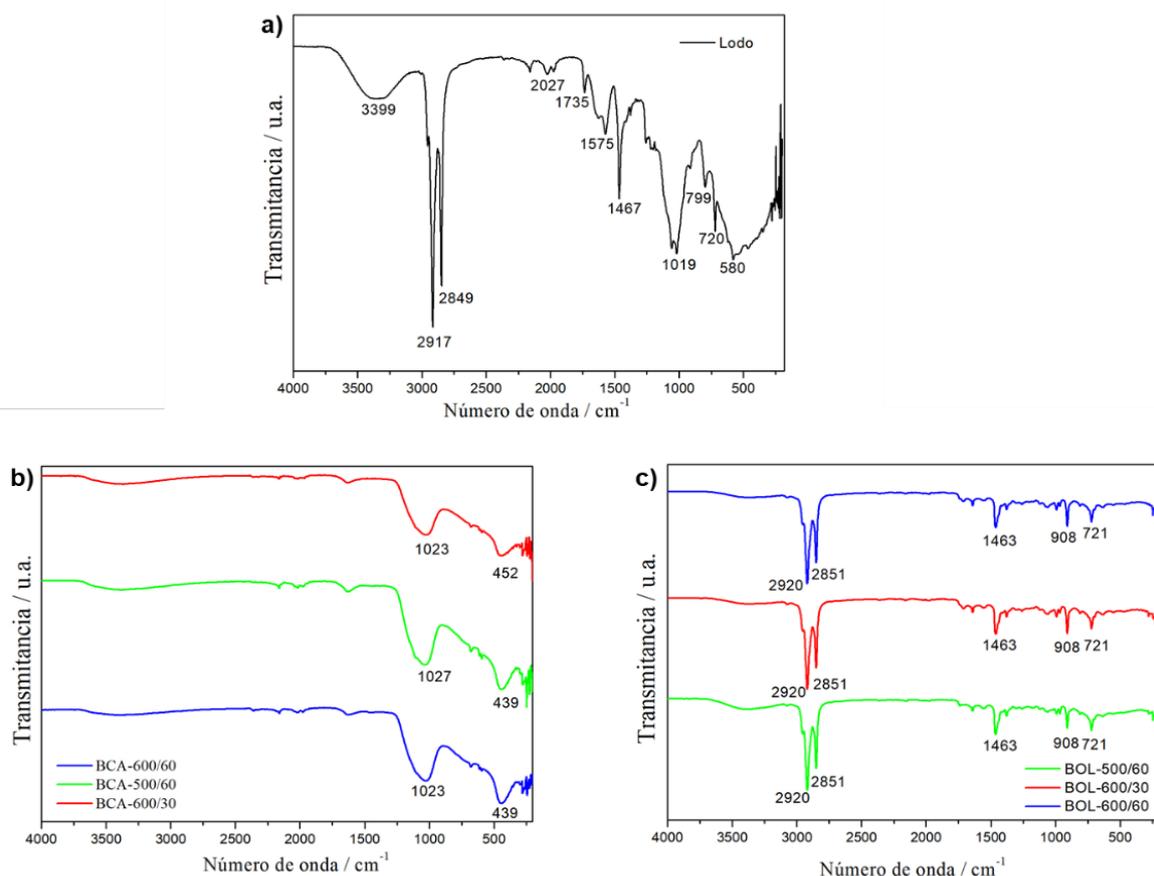


Figura 2. 9: Espectros do infravermelho das amostras em estudo: lodo *in natura* de indústria cosmética (a), biocarvões (b) e bio-óleos (c) obtidos por pirólise do lodo.

2.2.5 Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Os materiais foram submetidos à análise de adsorção/dessorção de nitrogênio e as isotermas são mostradas na Figura 2. 10. Os três materiais apresentaram isotermas com formato do tipo IV com loop de histerese, características de materiais mesoporoso e macroporoso (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

As áreas superficiais obtidas pelo método BET e os diâmetros dos poros para os biocarvões também foram calculados e podem ser visualizados na Tabela 2. 3 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Pode-se observar que a área superficial específica dos materiais diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, em que o maior valor obtido foi de $231 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o BCA-500/30, seguido das áreas 215 e $203 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os materiais BCA-600/30 e BCA-600/60, respectivamente. Farias (2018) obteve os resultados de 20,17 e $52,470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os biocarvões produzidos a 300°C e 500°C provenientes de lodo de esgoto, respectivamente. Lopes (2013) encontrou os

resultados de 20,17; 29,85 e 52,47 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para biocarvões obtidos nas temperaturas de pirólise de 300°C, 400°C e 500°C, respectivamente.

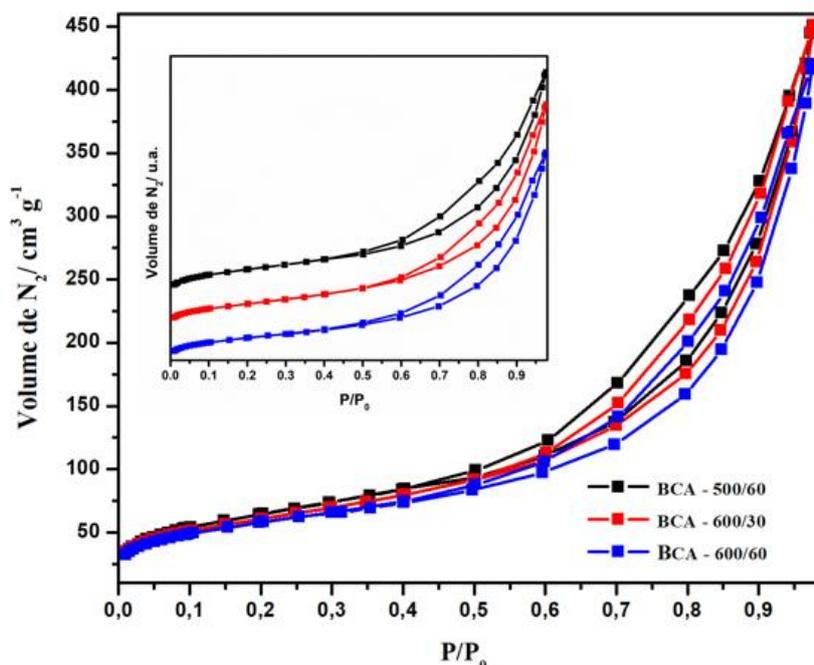


Figura 2. 10: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os biocarvões obtidos no processo de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética. Em destaque estão as isotermas separadas para uma melhor visualização.

Tabela 2. 3: Áreas superficiais obtidas pelo método BET e os diâmetros de poros para os biocarvões sintetizados durante o processo de pirólise de lodo do tratamento de efluente cosmético.

| Materiais | Área superficial BET | Diâmetro dos poros |
|------------|--------------------------------|--------------------|
| | ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | (nm) |
| BCA-500/60 | 231 | 6,19 |
| BCA-600/30 | 215 | 6,17 |
| BCA-600/60 | 203 | 6,19 |

A diminuição da área superficial nos biocarvões com o aumento da temperatura pode estar relacionado às reações que ocorrem durante o processo de pirólise, no qual a decomposição térmica leva à perda de materiais voláteis e ao acúmulo de componentes inorgânicos (MCBEATH et al., 2015).

Os diâmetros dos poros obtidos para os materiais foram bem próximos, independente da temperatura e do tempo de tratamento utilizado no processo de pirólise. De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os biocarvões possuem diâmetros de poros considerados como mesoporosos, uma vez que possuem diâmetros entre 2 e 50 nm (RODRÍGUEZ, 1998). Moura et al (2018) obteve em uma área superficial de 137 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de 16 nm do material de

origem vegetal, obtidos via processo de pirólise de caroços de uma fruta do Norte e Nordeste do Brasil: a mangaba.

Um fator determinante da área superficial do biocarvão é a sua porosidade, que é bastante variável. Os poros pequenos envolvidos favorecem a adsorção e transporte de moléculas e nutrientes. Os macroporos, por sua vez, favorecem a hidrodinâmica e aeração, promovendo também habitat para os microrganismos (LEHMANN ET AL., 2009; NÓBREGA, 2011).

2.2.6 Análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS)

O lodo *in natura* da indústria cosmética e os materiais obtidos a partir do processo de pirólise, isto é, os biocarvões e bio-óleos, foram caracterizados por análise Termogravimétrica acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS), como mostrado na Figura 2. 11 e Figura 2. 12.

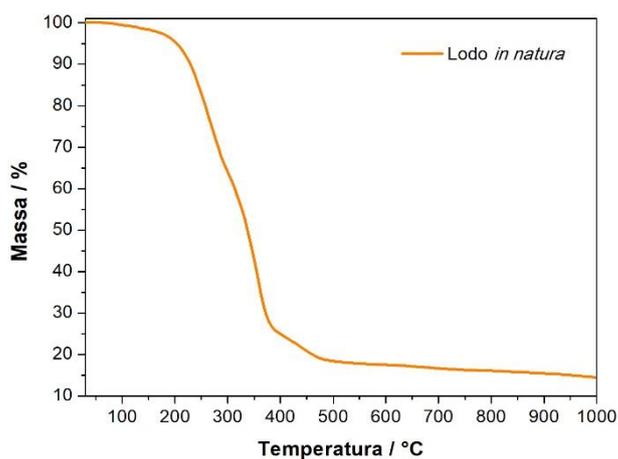


Figura 2. 11: Curva de análise termogravimétrica obtidas para lodo *in natura* de estação de tratamento de efluente cosmético, realizado em atmosfera dinâmica de argônio.

Pode-se observar na curva termogravimétrica (TG) obtida para a amostra de lodo *in natura* (Figura 2. 11) um primeiro evento com perda de massa com início em 100 °C e término em 607 °C, que está relacionado com a termodecomposição deste composto. O resíduo experimental da análise foi de 14%, correspondente a cinza da biomassa que está associado com a presença de possíveis óxidos metálicos formados por cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo (PÉREZ, 2004; ZHAOSHENG et ao.,2008).

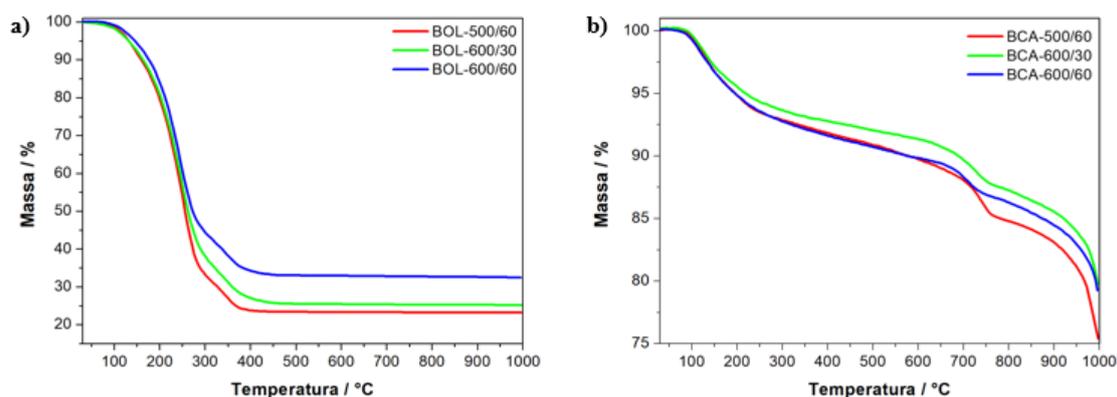


Figura 2. 12: Curvas de análises termogravimétricas obtidas para os materiais em atmosfera dinâmica de argônio para os bio-óleos (a) e os biocarvões (b) formados no processo de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética.

Para as curvas TG's obtidas para as amostras de bio-óleos (Figura 2. 12 a), foram observadas grandes perdas de massa com início em 100 °C e término do evento em 470 °C, que também estão relacionadas com a termodecomposição desses materiais e perda de água. A quantidade de resíduos nos bio-óleos aumentou com o aumento da temperatura e de tempo de tratamento, uma vez que o material BOL-600/60 contém a maior quantidade de resíduo, com aproximadamente 32%, seguido pelo material BOL-600/30 com 25% e pelo material BOL-500/60 com 23%.

As curvas TG's obtidas para os três biocarvões sintetizados (Figura 2. 12 b) apresentaram perfis semelhantes, com uma perda próxima a 100 °C, que pode estar relacionada com a presença de água. Dentre os biocarvões sintetizados, o material BCA-500/60 foi o que obteve uma menor quantidade de resíduo, com aproximadamente 75%, seguido pelos materiais BCA-600/60 e BCA-600/30, que possuem aproximadamente 80% de resíduo. Estes dados corroboram com os resultados das análises TG's obtidas para as amostras de bio-óleo, uma vez que a quantidade de resíduo destes materiais também aumenta com o aumento da temperatura. Esse fato pode estar relacionado a decomposição de grupos superficiais mais estáveis ou grupos oxigenados estruturais, como cetonas e fenóis, que ocorre em temperaturas mais altas que 550 °C, justificando o maior resíduo dos materiais obtidos a 600 °C no processo de pirólise (KIM et al., 2011; MUKHERJEE et al., 2011).

Na Figura 2. 13 estão representadas as curvas obtidas das análises de TG do lodo *in natura* e dos bio-óleos sintetizados, em que se monitorou os sinais de H₂O (*m/z* 18) e CO₂ (*m/z* 44).

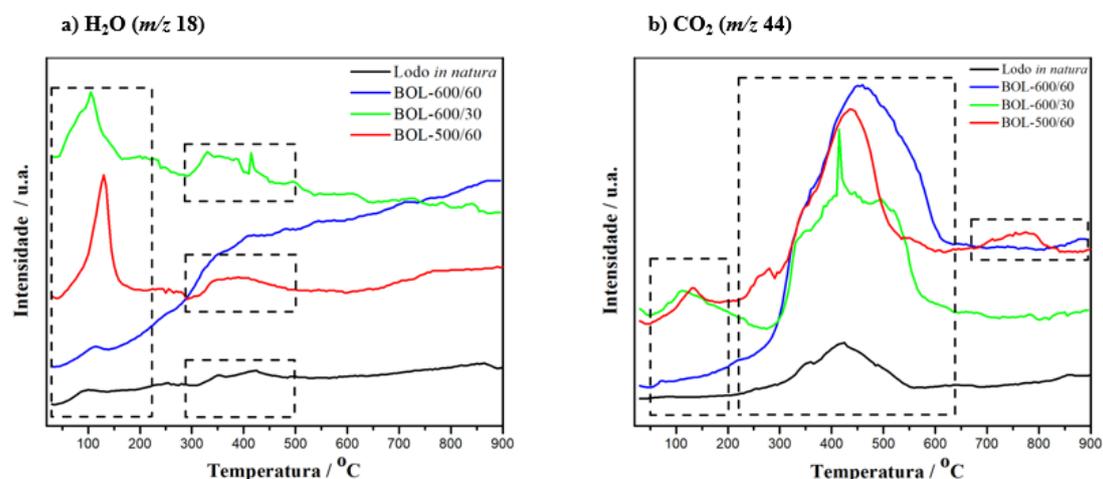


Figura 2. 13: Curvas TG-MS obtidas para o lodo *in natura* de indústria cosmética e para os bio-óleos formados no processo de pirólise do lodo em atmosfera dinâmica de argônio para m/z 18, relativo à H₂O (a) e 44, relativo ao CO₂(b).

Ao monitorar o sinal de H₂O (m/z 18) para as amostras (Figura 2. 13 a), foi possível observar que existem perdas próximas a 100 °C, relacionadas com moléculas de água adsorvida. Observou-se uma grande quantidade de água adsorvida nos materiais BOL-500/60 e BOL-600/30 e uma pequena quantidade no material BOL-600/60 e no lodo *in natura*. Estes resultados mostram que a maior temperatura e tempo de tratamento dos materiais levam a obtenção de materiais com uma menor quantidade de água adsorvida em suas estruturas.

Picos na região entre 290-530 °C também foram observados para as amostras lodo *in natura* e os bio-óleos BOL-600/30 e BOL-500/60, que estão associados com a presença da decomposição de moléculas orgânicas e grupos mais ácidos como carboxila (ANDO; FUJIMOTO; MORISAKI, 1991). Para o BOL-600/60 não foram vistos picos nesta região, uma vez que o maior tempo no processo de pirólise do lodo em relação ao BOL-600/30 pode ser determinante na eliminação destas estruturas.

O perfil das curvas TG-MS, monitorando o sinal de CO₂ (m/z 44), para as amostras de lodo e bio-óleos são mostradas na Figura 2. 13 b. De acordo com a figura, pode-se observar perdas na região entre 50-200°C, associadas a moléculas de CO₂ adsorvidas, para os materiais BOL-500/60 e BOL-600/30. Do Pim (2019) também observou que a intensidade destes picos aumentou consideravelmente com os tratamentos a 400 e 600 °C. Por outro lado, o tratamento a 800 °C levou a uma diminuição de H₂O e CO₂ adsorvidos.

Somente para o material BOL-600/30 foi possível observar uma perda referente a decomposição de grupos oxigenados superficiais em temperaturas acima de 650 °C, o que pode indicar que o tratamento a 500 °C desta amostra não foi suficiente para a perda desses grupos funcionais estáveis em altas temperaturas, restando ainda pequenas quantidades mais estáveis dos mesmos neste material.

Na Figura 2. 14 estão representadas as curvas obtidas das análises TG-MS dos biocarvões sintetizados, realizadas monitorando os sinais de H₂O (*m/z* 18) e CO₂ (*m/z* 44).

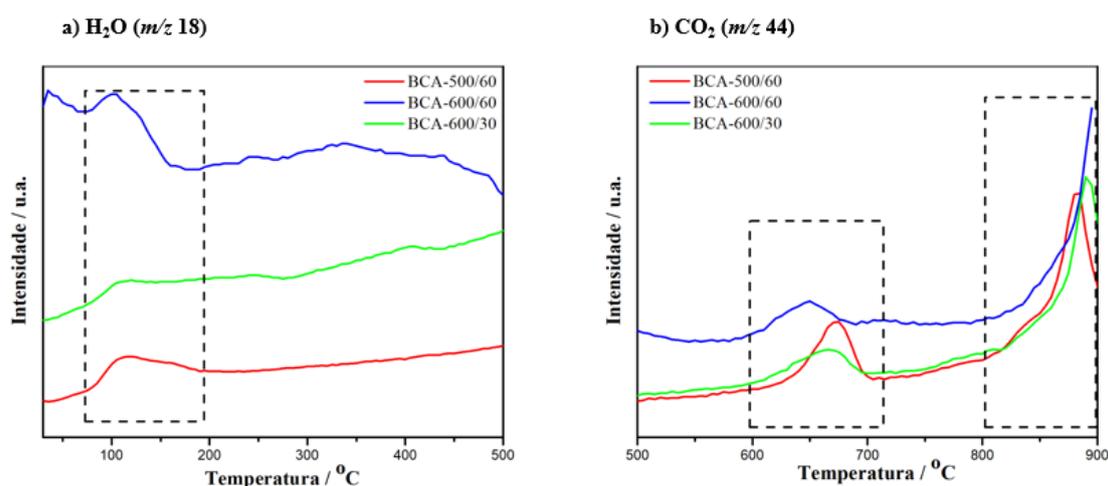


Figura 2. 14: Curvas TG-MS obtidas para os biocarvões formados no processo de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética em atmosfera dinâmica de argônio para *m/z* 18, relativo à H₂O (a) e 44, relativo ao CO₂ (b).

As curvas TG-MS para os biocarvões, monitorando o sinal de H₂O (*m/z* 18) e de CO₂ (*m/z* 44), apresentaram perfis diferentes quando comparados aos bio-óleos e lodo *in natura*. Como mostrado na Figura 2. 14 a, também foram observadas moléculas de água adsorvidas na superfície do material devido ao aumento de intensidade de sinal próxima a 100 °C. Para a amostra BCA-600/60, entre 200-500 °C, foi observada a presença de um pico largo, que pode estar associada à decomposição de moléculas orgânicas e grupos mais ácidos como carboxilas (ANDO; FUJIMOTO; MORISAKI, 1991). Oliveira (2018) também observou-se a decomposição de grupos funcionais superficiais de caráter ácido, provocado pelo aumento da temperatura de pirólise.

Na Figura 2. 14 b, por meio do monitoramento do sinal de CO₂ (*m/z* 44), é possível observar que todos os materiais possuem perdas nas regiões entre 600-700 °C e 800-900 °C. Tais resultados podem estar associados à decomposição de grupos oxigenados superficiais presentes nesses biocarvões (KIM et al., 2011; MUKHERJEE et al., 2011).

No entanto, ao analisar a primeira perda, entre 600-700 °C, foi observado que o material BCA-500/60 apresentou o maior pico nesta região. Esse resultado pode estar diretamente relacionado com a temperatura de tratamento do material, uma vez que BCA-500/60 possui uma menor temperatura quando comparado aos demais materiais. No tratamento a 600 °C, possivelmente, a maior parte desses grupos são eliminados.

As perdas de massa na região entre 800-900 °C podem estar associadas a grupos superficiais mais estáveis ou grupos oxigenados estruturais, como cetonas e fenóis. Pode-se observar na Figura 2. 14 b que o maior sinal ocorre para os materiais tratados a 600 °C, uma vez que nessa temperatura, quando comparada com a temperatura de 500 °C, permite que as amostras possuam grupos mais estáveis em suas estruturas (KIM et al., 2011; MUKHERJEE et al., 2011).

Ao comparar os materiais BCA-600/60 e BCA-600/30, ambos tratados a 600 °C, na região entre 800-900 °C, observou-se que o material BCA-600/60 apresentou uma perda maior dos grupos superficiais mais estáveis, além de uma perda mais deslocada para temperaturas maiores, o que pode estar relacionado com o maior tempo de tratamento deste material (ANDO; FUJIMOTO; MORISAKI, 1991). Do Pim (2019) observou-se que o aumento de temperatura de pirólise, de uma mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar, levou à perda dos grupos mais reativos, sendo que apenas pequenas quantidades de grupos mais estáveis, como quinonas, permanecem nos materiais. Estes resultados sugerem que o tratamento térmico em diferentes temperaturas pode, gradualmente, eliminar grupos funcionais oxigenados presentes no biocárvão.

2.2.7 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CNH) e Poder Calorífico Superior (PCS)

Na Figura 2. 4 são mostrados os resultados da composição obtida para os diferentes materiais, isto é, o lodo *in natura*, biocárvões e bio-óleos obtidos a partir da pirólise. É notória a diminuição dos percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio do material *in natura* para os biocárvões. Para os biocárvões, a composição é muito semelhante entre eles. Resultados semelhantes foram observados por Do Pim (2019), em que o teor estimado de oxigênio diminuiu de aproximadamente 45% (biomassa original) para 13% no processo de pirólise, da mistura de palha e bagaço de cana-de-açúcar, indicando um forte processo de desoxigenação.

Tabela 2. 4: Resultados da análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) do lodo *in natura* e dos biocárvoes formados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação.

| Materiais | Carbono (%) | Hidrogênio (%) | Nitrogênio (%) |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| <i>Lodo in natura</i> | 64,84 | 11,51 | 1,64 |
| BCA-500/60 | 18,16 | 1,70 | 1,48 |
| BCA-600/30 | 14,26 | 1,37 | 1,05 |
| BCA-600/60 | 15,59 | 1,49 | 1,17 |

O poder calorífico de uma biomassa é uma das principais propriedades a serem avaliados, devido ao seu potencial para a geração térmica a partir da combustão. Brand (2010) define o poder calorífico como a quantidade de energia liberada pelo combustível (biomassa) na forma de calor durante a combustão completa. Assim, quanto maior o seu valor, mais qualificado é o combustível para o uso na geração de energia térmica. Dessa forma, análise de PCS foram realizadas com os diferentes materiais obtidos a partir do lodo da indústria cosmética e são mostrados na Tabela 2. 5. De acordo com os dados obtidos, pode-se concluir que os biocárvoes foram os que apresentaram valores mais baixos, cerca de 5 vezes menor que a biomassa.

Tabela 2. 5: Resultados da análise de poder calorífico superior (PCS) do lodo *in natura*, dos biocárvoes e bio-óleos formados no processo de pirólise em diferentes temperaturas e tempo de reação.

| Materiais | PCS (MJ/kg) |
|-----------------------|-----------------------|
| <i>Lodo in natura</i> | 34,7 |
| BCA-500/60 | 7,6 |
| BCA-600/30 | 5,9 |
| BCA-600/60 | 6,9 |
| BOL-500/60 | 41,3 |
| BOL-600/30 | 40,5 |
| BOL-600/60 | 41,0 |

Saidur et al. (2011) citou as biomassas mais utilizadas para a produção de biocombustível e os seus poderes caloríficos superiores, como o eucalipto, a casca de arroz, o bagaço da cana, o sabugo de milho, as ramas de algodão, os excrementos de gado, a madeira, a palha de arroz e soja. Dentre os citados pelo autor o eucalipto apresentou o

maior poder calorífico com o valor de 19,42 MJ/kg, valor inferior ao lodo *in natura* utilizada no presente estudo (Tabela 2. 5).

No estudo realizado por Teixeira et al. (2016), o lodo de esgoto apresentou poder calorífico superior de 21,07 MJ/kg e teor de carbono igual a 26,97%. O poder calorífico superior das amostras de bio-óleo produzido por pirólise do lodo de esgoto anaeróbio, variou entre 17,0 e 18,0 MJ/kg, valores inferiores ao encontrado neste trabalho (Tabela 2. 5).

O poder calorífico superior de bio-óleos é de 17 MJ/kg, para o óleo pesado derivado de petróleo é de 40 MJ/kg e para o Diesel de 42,9 MJ/kg (BRIDGWATER, 2012; CZERNIK, BRIDGWATER, 2004). Conforme apresentado na Tabela 2. 5, os bio-óleos provenientes da pirólise de lodo de efluente cosmético apresentaram poder calorífico maior que o óleo pesado e praticamente o mesmo valor ao diesel, o que pode indicar a utilização do resíduo como precursor para a produção de biocombustíveis.

3 CONCLUSÃO PARCIAL

A partir dos resultados pode-se concluir que o lodo *in natura* da indústria cosmética pode ser usado como matéria-prima para obtenção de novos produtos com valor agregado, que podem ser aplicados no processo de pirólise para a obtenção de biocárvão e bio-óleos.

Os resultados encontrados na caracterização dos biocárvoes produzidos, a partir de resíduo de lodo de estação de tratamento de efluente cosmético, demonstra que é um material promissor para aplicações ambientais como adsorvente de contaminantes orgânicos, podendo ser utilizado na própria indústria cosmética como mitigadora de impactos ambientais.

Quanto aos bio-óleos apresentaram um poder calorífico semelhante ao diesel, demonstrando a possibilidade de obtenção de biodiesel a partir do bio-óleo gerado no processo pirolítico do lodo de tratamento de efluente cosmético.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÃO DOS MATERIAIS

1 METODOLOGIA

1.1 Padrões e reagentes

Foram usados reagentes grau analítico, como ácido clorídrico (Alphatec - 37%), azul de metileno (Vetec - 99,7%), cloreto de sódio (Sigma-Aldrich – 99,5%) e hidróxido de sódio (Neon – 99,7%).

1.2 Preparo das soluções

A solução estoque de azul de metileno (AM) foi preparada a $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. A partir desta solução foram feitas diluições, de modo a obter as soluções de trabalho nas concentrações desejadas de 2 a $80 \mu\text{mol L}^{-1}$. Todas as soluções foram armazenadas sob refrigeração a 4°C .

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio nas concentrações de 1,0 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ajuste e controle de pH dos sistemas envolvidos neste trabalho durante o estudo. Para os ensaios de ponto de carga zero, fez-se necessário uma solução NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções foram armazenadas a temperatura ambiente ao abrigo de luz.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água purificada tipo 1, que foi obtida por sistema Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, MA, EUA).

1.3 Equipamentos

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos: agitador magnético (SL-91), balança analítica (ATX 224), banho termocriostático (MQBTC 99-20), bomba de vácuo, mesa agitadora (SL 180/A), medidor de pH (mPA 210) e incubadora/agitadora (Innova 44).

1.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero do biocarvão baseou-se na metodologia adaptada proposta por Regalbuto e Robles (2004) chamada de “experimento dos 11 pontos”. Foram preparadas soluções de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi fracionada em diferentes frascos, sendo que cada um destes frascos teve o pH da solução corrigida para os valores de pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, com soluções de ácido clorídrico ou NaOH, ambas a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Cada frasco continha 10 mL da solução, sob a qual foi adicionada 10 mg de biocarvão. O experimento foi realizado sob agitação constante a temperatura

controlada (25°C) durante 24 horas. O pH final da solução foi medido ao final do experimento.

1.5 Ensaio geral de aplicação do biocarvão

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando o corante azul de metileno e o biocarvão BCA-600/60 utilizando 100 mL da solução do corante azul de metileno, na concentração desejada, na qual foi adicionada a massa desejada de biocarvão. O sistema permaneceu à temperatura ambiente (~25 °C) e sob agitação constante com auxílio de um agitador magnético. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos e filtradas em membrana de celulose (13 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A concentração remanescente do corante foi quantificada por Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do ultravioleta e visível (EAM-UV/Vis) da marca Thermo Scientific, modelo Evolution Array, alocado no Departamento de Química da UFV. Os espectros de varredura foram obtidos na faixa entre 200 a 1000 nm, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O comprimento de onda monitorado foi o de 666 nm.

A porcentagem de remoção do corante foi calculada utilizando a Equação 1 e a quantidade de corante adsorvida (q_e) do biocarvão, no equilíbrio, foi calculada pela Equação 2.

$$\text{Adsorção}(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Quantidade adsorvida} = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad \text{Equação 2}$$

Em que C_i é a concentração inicial do corante na solução ($\mu\text{mol L}^{-1}$), C_f é a concentração final do corante no filtrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$), m é a massa de biocarvão e V é o volume de solução do corante. O comprimento de onda monitorado foi o de 666 nm e para a determinação da concentração final do corante no filtrado após os ensaios de adsorção foram utilizadas curvas analíticas, conforme descrito a seguir.

1.6 Determinação analítica dos parâmetros

Para a quantificação do corante azul de metileno por EAM-UV/Vis foi obtida a curva analítica (gráfico de absorbância versus concentração na faixa entre 2 e 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Para o estudo do pH nos ensaios de adsorção, as curvas foram construídas nas mesmas

condições dos experimentos, isto é, em pH 5,0; 6,0; 7,5 e 9,5. O ajuste do modelo linear, obtido pelo método dos Mínimos Quadrados, foi avaliado pela observação do coeficiente de determinação (R²) e pelo gráfico de resíduos.

A faixa linear de trabalho (FLT), o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) das curvas analíticas foi determinado a partir da curva analítica, para assegurar o método de determinação do corante por EAM-UV/Vis. Os limites do método foram estimados a partir das Equação 3 e Equação 4 (MILLER; MILLER, 1993).

$$LD = 3,3 \times \frac{S_b}{S} \quad \text{Equação 3}$$

$$LD = 10 \times \frac{S_b}{S} \quad \text{Equação 4}$$

Onde S_b é o estimador do desvio padrão do branco e S é a sensibilidade analítica, obtida pela inclinação da curva analítica, de acordo com o modelo linear obtido.

1.7 Avaliação de diferentes parâmetros na remoção do corante azul de metileno pelos biocarvões

1.7.1 Efeito da dose de biocarvão

O efeito da dose de biocarvão na eficiência da remoção do azul de metileno foi avaliada, sendo monitoradas as doses de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 g L⁻¹. O experimento foi realizado sem ajuste de pH inicial (5,15) da solução do corante cuja concentração inicial foi de 50 μmol L⁻¹. A temperatura do sistema foi mantida em 25 °C.

1.7.2 Efeito do pH inicial da solução do corante

A influência do pH inicial na eficiência da remoção do corante também foi avaliada, sendo estudados os pHs 5,0; 6,0; 7,5; 9,5. O ajuste do pH das soluções foi realizado com soluções de HCl e NaOH, ambos nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹. A concentração inicial da solução do corante foi de 50 μmol L⁻¹ e a dose de biocarvão foi de 0,50 g L⁻¹. A temperatura do sistema foi mantida em 25 °C. Como mencionado anteriormente, para a determinação da concentração remanescente do corante, foram construídas curvas analíticas em cada valor de pH estudado, isto é, em pH 5,0; 6,0; 7,5; 9,5.

1.8 Estudo cinético de remoção do corante pelo biocarvão

Para o estudo cinético as condições usadas foram [AM]₀ = 50 μmol L⁻¹; volume = 100 mL; T = 25 °C; dose de biocarvão = 0,50 g L⁻¹; pH = 5. Alíquotas foram retiradas

em tempos previamente estabelecidos, filtradas em membrana de celulose (13 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade) e analisadas por EAM-UV/Vis.

Os modelos, listados abaixo, foram ajustados aos dados experimentais.

- Pseudo-primeira ordem de Lagergren, (FEBRIANTO et al., 2009; GUSMÃO et al., 2013; LAGERGREN, 1898), de acordo com a Equação 5.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 c_t \quad \text{Equação 5}$$

Em que q_t é a quantidade de adsorvato sorvido ao sólido em um intervalo de tempo (t), c_t é a concentração na solução e k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem.

- Pseudo segunda ordem de Ho e McKay (FEBRIANTO et al., 2009; GUSMÃO et al., 2013; HO; MCKAY, 1999), de acordo com a Equação 6.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad \text{Equação 6}$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

1.9 Isotermas de adsorção

Para os estudos das isotermas de adsorção, foram avaliadas as concentrações de corante de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 µmol L⁻¹ nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C. O pH das soluções foi ajustado para pH 5,0 e a dose de biocarvão utilizada foi de 0,50 g L⁻¹.

O experimento foi realizado na Incubadora/Agitadora modelo Innova 44R da New Brunswick Scientific. Os erlenmeyers com 20 mL de solução de azul de metileno (fechados) foram inseridos na agitadora, e após a estabilização da temperatura da solução, a dose de biocarvão era adicionada. Alíquota de 1 mL da solução foi coletada no tempo de equilíbrio de 90 minutos e reservada para posterior análise em EAM-UV/Vis.

Os modelos, listados abaixo, foram ajustados aos dados experimentais.

- Langmuir (BUTNARIU et al., 2015; GUSMÃO et al., 2013; ITODO; ITODO; GAFAR, 2011; LANGMUIR, 1916, 1918), de acordo com a Equação 7

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 7}$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g⁻¹); q_{max} é capacidade máxima de adsorção; K_L é a constante de interação adsorvente/adsorvato; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução.

- Freundlich (ALMEIDA et al., 2009; BUTNARIU et al., 2015; FREUNDLICH, 1906; GUSMÃO et al., 2013), Equação 8

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 8}$$

Em que q_e representa a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida em equilíbrio; C_e é a concentração de equilíbrio em solução; $1/n$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Os parâmetros capacidade máxima de adsorção (q_m) e constantes de cada modelo foram determinados e avaliados.

1.10 Estudo termodinâmico

As constantes de adsorção, obtidas nas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas, foram utilizados para calcular os parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°). Para isso, utilizou-se a Equação de Van't Hoff (Equação 9). O cálculo de ΔH° e ΔS° é obtido dos parâmetros da curva $\ln K$ versus $1/T$, do modelo de regressão linear. O cálculo de ΔG° é obtido pela (Equação 10).

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Equação 9}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 10}$$

Em que R é a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹) e T a temperatura em K.

1.11 Tratamento dos dados

Os dados foram tratados em planilhas eletrônicas Microsoft Excel e no software OriginPro 8.0 (LabOrigin).

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a otimização do processo de adsorção do azul de metileno, foi selecionado arbitrariamente o biocarvão BCA-600/60. Após a otimização, os três materiais BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 foram estudados nas mesmas condições otimizadas e comparadas. Os resultados são mostrados nos itens abaixo.

2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Primeiramente, os biocarvões produzidos foram caracterizados quanto ao ponto de carga zero (PCZ), de modo a determinar qual, ou quais, seriam as melhores faixas de pH que poderiam ser utilizados para a adsorção do corante azul de metileno (AM). Os resultados estão apresentados na Tabela 3. 1.

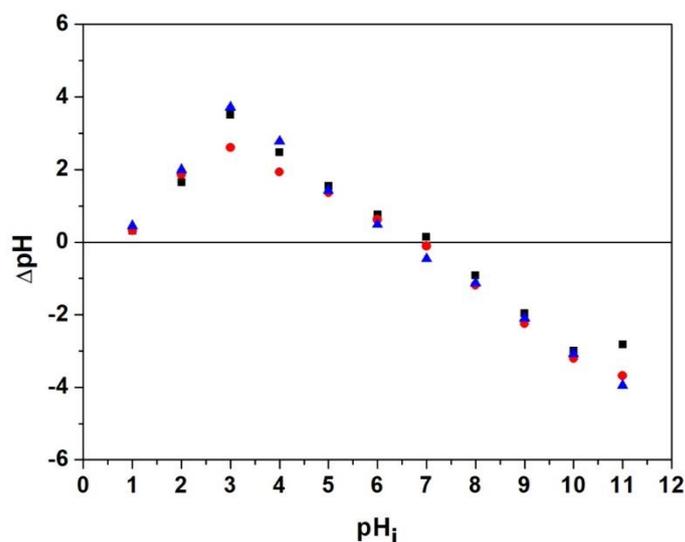


Figura 3. 1: Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos biocarvões, sob as condições experimentais de: $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$ e dose de biocarvão = $0,010 \text{ g L}^{-1}$. (■) BCA-600/60 (●) BCA-500/60 e (▲) BCA-600/30.

Como pode ser observado na Figura 3.1, o pH_{PCZ} foi muito próximo para os três biocarvões produzidos ($\sim 7,0$), o que pode estar relacionado ao fato de que a pequena diferença na temperatura e tempo de pirólise produziram biocarvões com estruturas semelhantes. A determinação do pH_{PCZ} é muito importante nos experimentos de adsorção, por indicarem a faixa de trabalho que melhor se aplica à adsorção do composto de interesse.

Apesar da pequena variação do ponto de carga zero, foi possível observar que à medida que se aumentou a temperatura e o tempo de pirólise, o biocarvão foi ficando mais alcalino, sendo o mais alcalino o BCA-600/60 (6,85), seguido do BCA-600/30

(6,73) e por fim o BCA-500/60 (6,47). Tais resultados podem estar associados aos obtidos na análise termogravimétrica, na qual foi observado que o BCA-600/60 apresentou um pico largo o que pode estar associada à decomposição de moléculas orgânicas e grupos mais ácidos como carboxilas (ANDO; FUJIMOTO; MORISAKI, 1991; OLIVEIRA, 2018).

Pereira (2018) realizou estudos de adsorção para efluente cosmético com carvões ativado comerciais, sendo o que apresentou melhor adsorção possuía um PCZ de 6,8, resultado próximo ao encontrado no presente estudo para BCA-600/60.

2.2 Determinação analítica dos parâmetros

Para quantificação do corante azul de metileno remanescente em solução após o processo de adsorção utilizando biocarvões produzidos de lodo da indústria cosmética, foram construídas curvas analíticas no valor de pH 9,5, de acordo com (ALMEIDA et al., 2018). A curva analítica é mostrada na Figura 3. 2

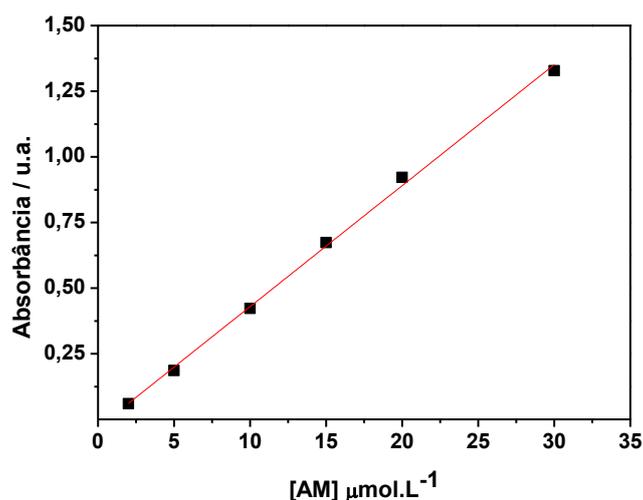


Figura 3. 2: Curva analítica do azul de metileno em pH 9,5 construída no comprimento de onda de 666 nm.

As figuras de méritos obtidas para a curva analítica no comprimento de onda de 666 nm são mostradas na Tabela 3. 1.

De acordo com a Figura 3.1 e a Tabela 3.1, o ajuste linear da curva analítica foi satisfatório, com R^2 igual a 0,998 e baixo valor de desvio padrão dos resíduos. Os limites de detecção e de quantificação foram menores à concentração utilizada nos ensaios de adsorção.

Tabela 3. 1: Figuras de mérito obtidas para as curvas analíticas no comprimento de onda 666 nm.

| Parâmetros | 666 nm |
|--|----------------------------------|
| R^2 | 0,998 |
| LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | 1,43 |
| LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | 4,76 |
| S_{res}^* | 0,02 |
| Sensibilidade Analítica ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$) | $(4,61 \pm 0,95) \times 10^{-2}$ |
| Faixa analítica ($\mu\text{mol L}^{-1}$) | 4,8 - 30,0 |

* S_{res} - Desvio padrão dos resíduos

2.3 Avaliação de diferentes parâmetros na remoção do corante azul de metileno pelos biocarvões

2.3.1 Efeito do tempo de contato no processo de adsorção

A remoção do corante pelo biocarvão em relação ao tempo é mostrada na Figura 3. 3.

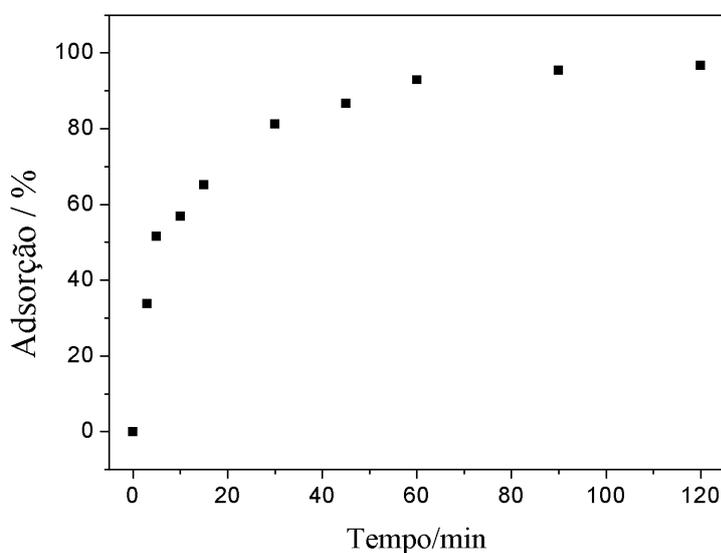


Figura 3. 3 Efeito do tempo de contato de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de BCA-600/60 com uma concentração de azul de metileno de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (■) % Adsorvida ao longo do tempo.

De acordo com a figura, o tempo requerido para atingir o tempo de equilíbrio, foi de 60 min, tempo em que não se observou mudança significativa na porcentagem de remoção que foi próxima a 90%. Para garantir a condição de equilíbrio, optou-se por realizar os experimentos em 90 minutos.

2.3.2 Efeito da dose do adsorvente

Foi realizado um estudo para otimização da dose de biocarvão utilizada no processo de adsorção do azul de metileno. Os resultados são mostrados na Figura 3. 4. Como pode ser visto, ocorre uma diminuição da concentração remanescente de azul de metileno na solução com o aumento da massa do adsorvente. Esses resultados sugerem ser devido à maior disponibilidade de sítios de adsorção do adsorvente. No entanto, para valores de dose acima de $0,75 \text{ g L}^{-1}$, a remoção de azul de metileno foi próxima a 100%, após aproximadamente 30 min de reação.

No estudo de Sun et al. (2013) também foi observado que a eficiência de adsorção do azul de metileno pelo biocarvão aumentou com o aumento da dose. Entretanto, segundo Yi et al. (2016) existe um limite para o qual a eficiência de adsorção atinge uma saturação, sendo improdutivo o aumento da dose. Como observado na Figura 3. 4, esse fenômeno é observado no aumento da dose de $0,75 \text{ g L}^{-1}$ para $1,00 \text{ g L}^{-1}$ de biocarvão.

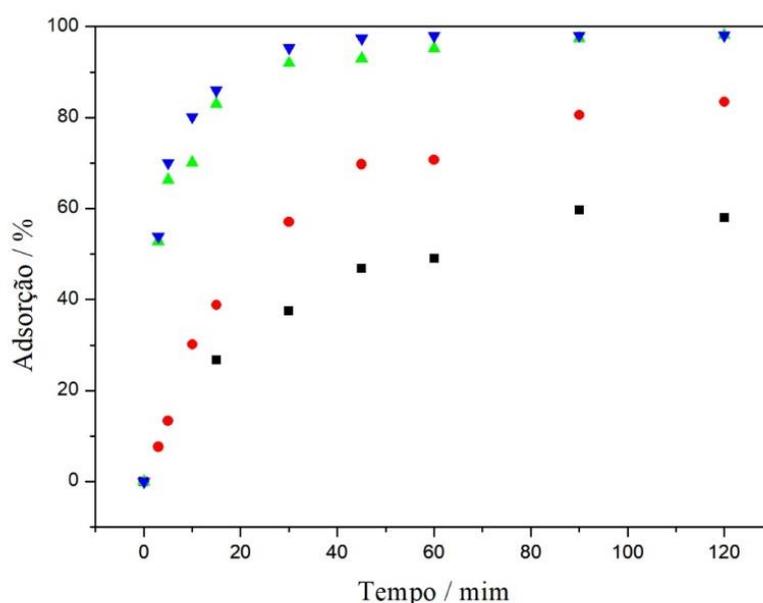


Figura 3. 4: Efeito da dose do adsorvente no tempo de contato de 120 minutos, no processo de adsorção entre o azul de metileno e o BCA-600/60 em uma concentração inicial de azul de metileno de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, volume de 100 mL e temperatura de 25°C . Doses de (■) $0,25 \text{ g L}^{-1}$, (●) $0,50 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $0,75 \text{ g L}^{-1}$ e (▼) $1,00 \text{ g L}^{-1}$.

Na Figura 3. 5 são mostrados os espectros UV/Vis para o estudo de adsorção utilizando diferentes doses de biocarvão.

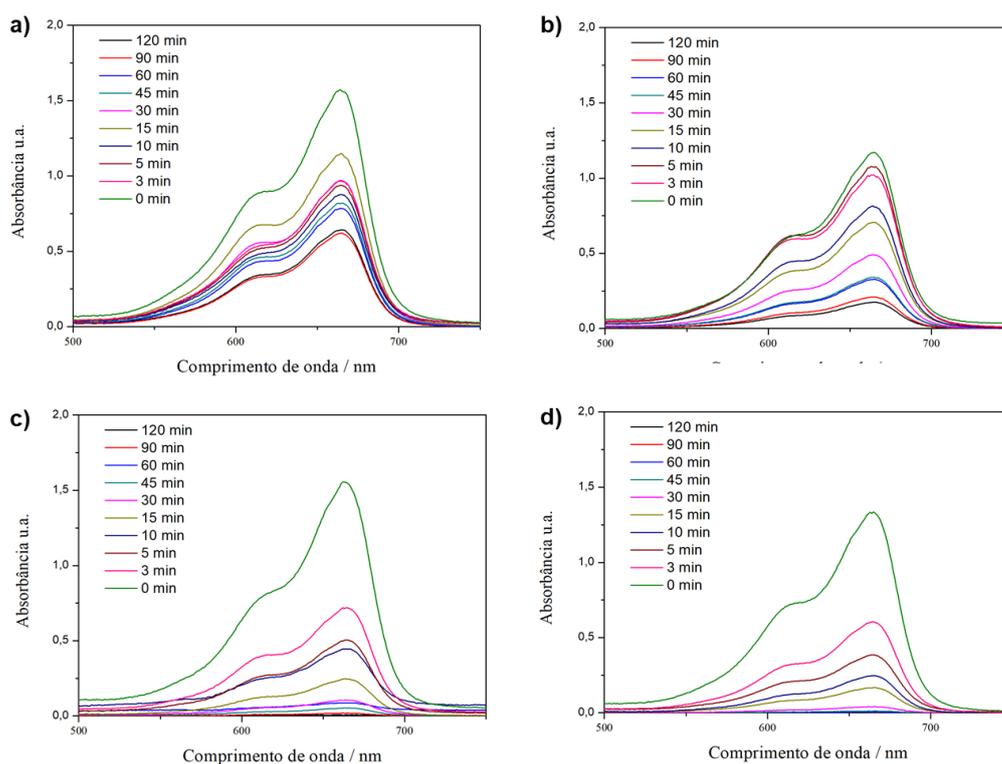


Figura 3. 5: Espectros de absorção molecular no UV-Vis da adsorção do AM por BCA-600/60. Condições experimentais gerais: $[AM]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Doses: a) $\text{BCA-600/60} = 0,025 \text{ g L}^{-1}$ (b); $\text{BCA-600/60} = 0,050 \text{ g L}^{-1}$; (c) $\text{BCA-600/60} = 0,075 \text{ g L}^{-1}$; (d) $\text{BCA-600/60} = 0,100 \text{ g L}^{-1}$.

2.4 Efeito do pH no processo de adsorção

Após definida a dose ideal do biocarvão, a influência do pH foi investigada no sistema. Os resultados são mostrados na Figura 3. 6.

Observa-se que o processo de adsorção é favorecido à medida que se aumenta o pH do sistema. Para valores de pH acima de 6,0, a porcentagem adsorção de azul de metileno, após 30 minutos de reação, foi próximo de 100%. No tempo de 90 minutos observa-se uma remoção de ≈ 50 e 80% para pH 5,0 e 6,0, respectivamente. Enquanto que para pH 7,5 e 9,5 a remoção é de $\approx 100\%$ para ambas as condições. Em meio ácido, o número de sítios carregados negativamente diminuiu do biocarvão, aumentando os sítios carregados positivamente, o que não favoreceu a adsorção da molécula modelo, devido à repulsão eletrostática.

Para valores de pH acima de 7,5, em que o material adsorvente tem cargas negativas em sua superfície, possibilitando uma maior interação com o azul de metileno e, conseqüentemente, maiores porcentagens de remoção.

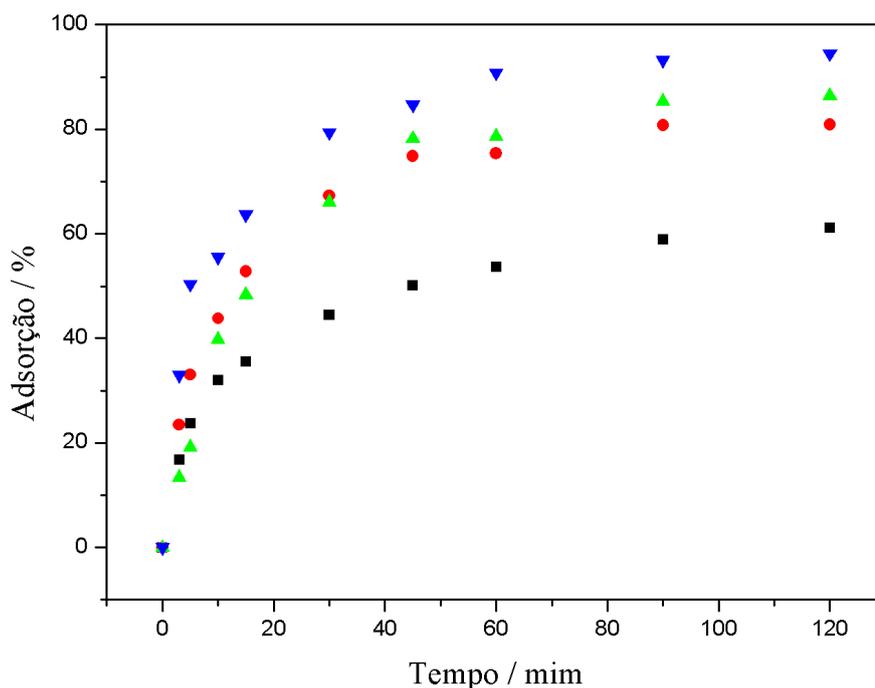


Figura 3. 6: Efeito do pH no processo de adsorção do azul de metileno pelo BAC-600/60. $[AM]_0 = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 25^\circ \text{ C}$. Valores de pH (■) 5,0, (●) 6,0, (▲) 7,5 e (▼) 9,5.

2.5 Estudo cinético de remoção do corante pelo biocarvão

Os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula de Weber e Morris foram aplicados aos dados experimentais, obtidos nos estudos de adsorção entre o azul de metileno e o adsorvente BCA-600/60. Os gráficos com os modelos de regressão e seus respectivos gráficos de resíduos são mostrados na Figura 3. 7.

De acordo com a Figura 3. 7, o modelo pseudo-segunda ordem ($R^2=0,98487$) ajustou melhor aos dados em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,94567$). Uma melhor comparação entre os modelos de pseudo primeira e segunda ordem é obtida com a análise do gráfico de resíduos. Pode ser observado que modelo de pseudo-primeira ordem apresenta elevados valores de resíduos nos tempos iniciais, onde há grande variação da quantidade adsorvida, como mostrado na Figura 3. 7. Dessa maneira, o modelo de pseudo-segunda ordem consegue descrever melhor os dados dos estudos cinéticos.

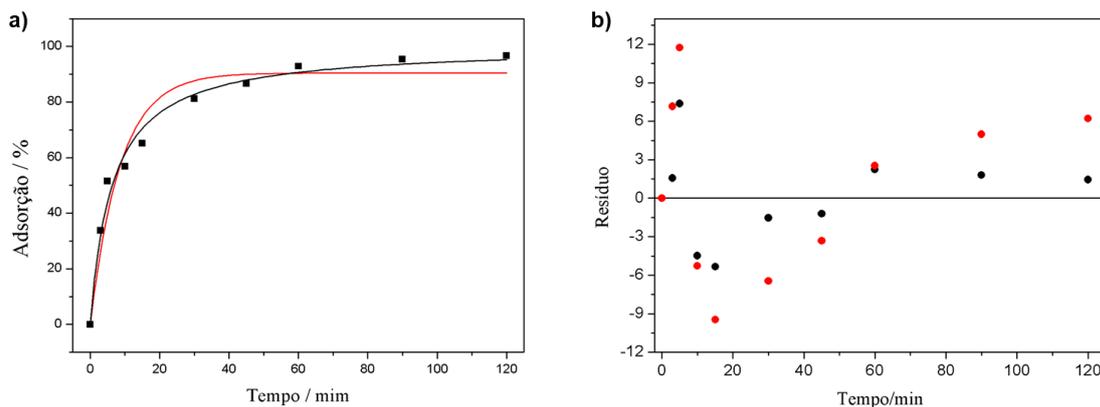


Figura 3. 7: a) Perfil de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/60. Condições experimentais (■): dose do adsorvente: $0,050 \text{ g L}^{-1}$; $V_0 = 100,0 \text{ mL}$; $[AM]_0 = 50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,5$ e $T = 25^\circ\text{C}$. (-) Pseudo-primeira ordem e (-) Pseudo-segunda ordem. b) Gráficos de resíduo dos modelos em “A”. (●) Pseudo-primeira ordem e (●) Pseudo-segunda ordem.

2.6 Isotermas de adsorção

Estudos de adsorção do azul de metileno pelos adsorventes BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 foram realizados. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais na sua forma não linear (Equações 8-9). Os dados podem ser visualizados nas Figura 3. 8, Figura 3. 9 e Figura 3. 10, assim como o gráfico de resíduos para ambos os ajustes utilizados.

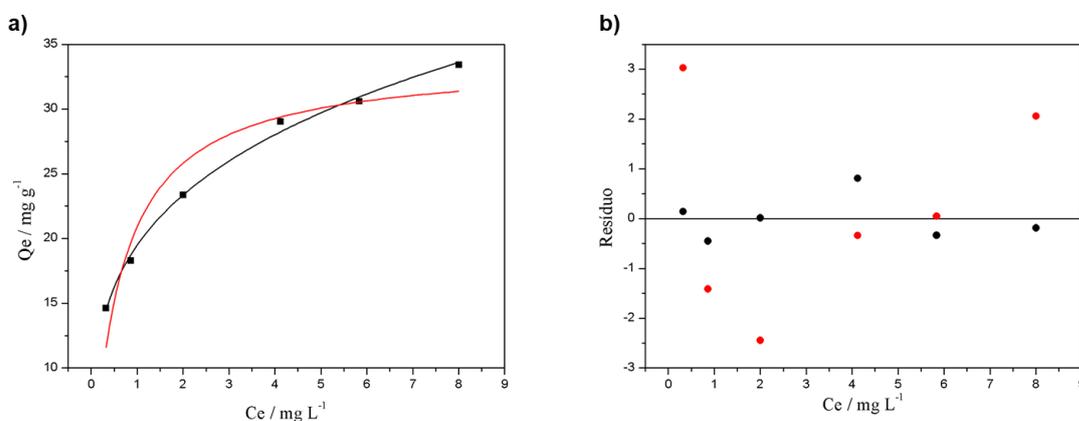


Figura 3. 8: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-500/60 a 55°C . a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich.

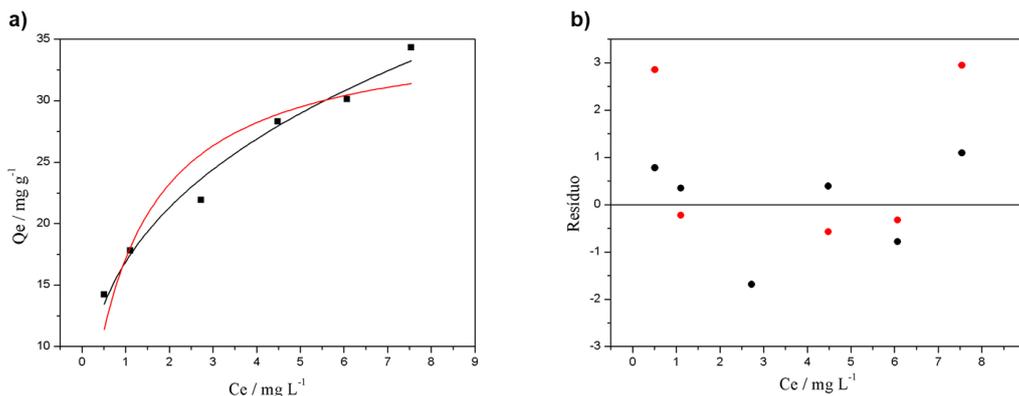


Figura 3. 9: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/30 a 55°C. a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich.

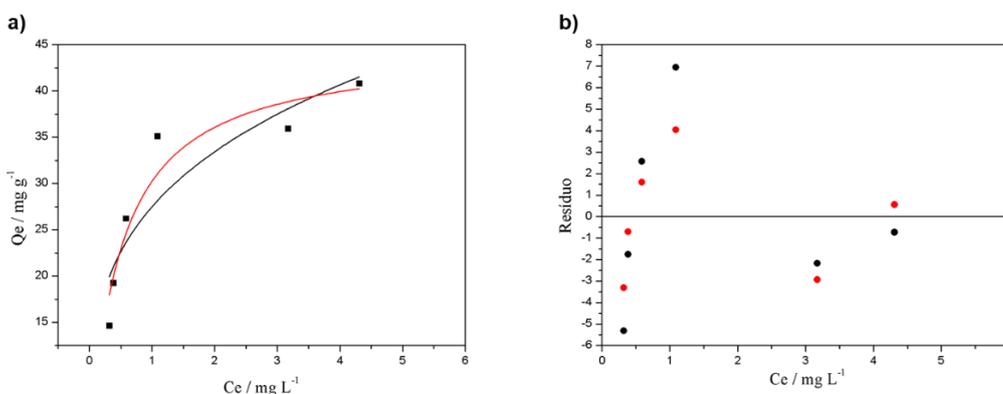


Figura 3. 10: Isotermas de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente BCA-600/60 a 55°C. a) Ajuste dos modelos de (-) Langmuir e (-) Freundlich e b) gráficos de resíduos referentes aos modelos ajustados: (●) Langmuir e (●) Freundlich.

Os parâmetros obtidos para cada modelo, Langmuir e Freundlich, podem ser visualizados na Tabela 3. 2. Pela análise do gráfico de resíduos dos modelos e o coeficiente de determinação, para os biocarvões BCA-500/60 e BCA-600/30 os dados experimentais ajustou melhor ao modelo de Freundlich. Já para o biocarvão BCA-600/60 os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, porém, pode-se observar que o modelo apresentou um ajuste insatisfatório aos dados, além de ser observada uma tendência no gráfico de resíduos.

O modelo de Langmuir assume que há formação de monocamada na superfície, não havendo interação entre as moléculas vizinhas, sendo todos os sítios homogêneos e uniformes, enquanto Freundlich relata a formação de multicamadas (Nascimento et al., 2014).

Calculou-se a constante n, que representa a interação mútua entre as espécies adsorvidas, apresentando valores maiores que 1. Esses resultados indicam uma adsorção favorável (NASCIMENTO et al., 2014; RIMAR, 2013).

Tabela 3. 2: Parâmetros obtidos no ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich ao estudo de isoterma de adsorção entre o azul de metileno a temperatura de 55 °C e os adsorventes BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 formados no processo de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética.

| Materiais | Parâmetros | Modelos | |
|------------|--------------------------------------|--------------|--------------|
| | | Freundlich | Langmuir |
| BCA-500/60 | R ² | 0,9953 | 0,90 |
| | K | 19,48 ± 0,28 | 1,62 ± 0,44 |
| | 1/n | 0,26 ± 0,01 | - |
| | Q _m (mg g ⁻¹) | - | 33,78 ± 1,99 |
| BCA-600/30 | R ² | 0,98 | 0,87 |
| | K | 16,89 ± 0,72 | 0,91 ± 0,31 |
| | 1/n | 0,34 ± 0,03 | - |
| | Q _m (mg g ⁻¹) | - | 35,97 ± 3,16 |
| BCA-600/60 | R ² | 0,7854 | 0,9078 |
| | K | 27,50 ± 2,10 | 2,10 ± 0,52 |
| | 1/n | 0,26 ± 0,03 | - |
| | Q _m (mg g ⁻¹) | - | 48,70 ± 3,33 |

2.7 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos relacionados a adsorção de azul de metileno pelos biocarvões foram determinados e os dados são mostrados na Tabela 3. 3.

Tabela 3. 3: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do azul de metileno com os adsorventes BCA-500/60, BCA-600/30 e BCA-600/60 formados no processo de pirólise do lodo *in natura* de indústria cosmética.

| Materiais | T (K) | K _L (L mg ⁻¹) | ln K | $\frac{1}{T}$ (K ⁻¹) | ΔG° (KJ mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔH° (KJ mol ⁻¹) |
|------------|--------|--------------------------------------|-------|----------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| BCA-500/60 | 288,15 | 0,90 | 16,74 | 3,47 | -40,10 | 165,8 | 7,5 |
| | 298,15 | 1,17 | 17,00 | 3,35 | -42,10 | | |
| | 308,15 | 1,33 | 17,13 | 3,25 | -43,90 | | |
| | 318,15 | 0,93 | 16,78 | 3,14 | -44,39 | | |
| | 328,15 | 1,62 | 17,33 | 3,05 | -47,29 | | |
| BCA-600/30 | 288,15 | 0,43 | 16,01 | 3,47 | -38,37 | 172,6 | 10,5 |
| | 298,15 | 1,26 | 17,08 | 3,35 | -42,33 | | |
| | 308,15 | 0,82 | 16,65 | 3,25 | -42,65 | | |
| | 318,15 | 1,02 | 16,87 | 3,14 | -44,62 | | |
| | 328,15 | 0,91 | 16,76 | 3,05 | -45,72 | | |
| BCA-600/60 | 288,15 | 0,33 | 15,75 | 3,47 | -37,74 | 275,1 | 41,6 |
| | 298,15 | 0,38 | 15,89 | 3,35 | -39,39 | | |
| | 308,15 | 1,85 | 17,46 | 3,25 | -44,75 | | |
| | 318,15 | 1,85 | 17,46 | 3,14 | -46,19 | | |
| | 328,15 | 2,10 | 17,59 | 3,05 | -47,99 | | |

De posse dos valores de $\ln K$ e dos valores de $1/T$, foi possível estimar os parâmetros termodinâmicos. A partir dos parâmetros da curva foi possível calcular a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) da remoção.

O valor positivo da entalpia (ΔH°) confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção (RYTWO et al., 2003; RYTWO et al., 2006), indicativo de adsorção em monocamada (SEKI & YURDAKO, 2006). Esse resultado é evidência que o aumento de temperatura aumenta o valor da constante K .

Os valores negativos obtidos para a energia livre (ΔG°) indicam um processo espontâneo e a mudança no valor de (ΔG°) quando a temperatura varia de 15 para 55°C (SEKI & YURDAKO, 2006), confirmando que a adsorção é rápida e mais espontânea a temperaturas mais elevadas (ALMEIDA et al., 2009).

A quantidade máxima de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente foi comparada com outros biocarvões (Tabela 3. 4).

Tabela 3. 4: Comparação da quantidade máxima adsorvida, obtida pelo modelo de Langmuir, para o azul de metileno para diferentes adsorventes.

| Adsorvente | Q_m (mg g ⁻¹) | Referências |
|---|-----------------------------|-------------------------|
| Biocarvão com lodo de decantação de Estação de Tratamento de Água | 30,8 | (SILVA, 2018) |
| Resíduos provenientes de moinhos de produção de óleo de palma | 23,53 | (MUHAMMAD et al., 2013) |
| Biocarvão ativado da borra de café | 34,36 | (PRIMAZ, 2018) |
| Biocarvão da semente de algodão | 24,87 | (PRIMAZ, 2018) |
| Biocarvão BCA-500/60 | $33,8 \pm 1,99$ | Este estudo |
| Biocarvão BCA-600/30 | $36,0 \pm 3,16$ | |
| Biocarvão BCA-600/60 | $48,70 \pm 3,33$ | |

O adsorvente BCA-600/60 apresentou uma quantidade máxima de adsorção ($48,7 \pm 3,3$ mg g⁻¹) maior em comparação aos outros materiais, BCA-500/60 e BCA-600/30, que apresentaram $33,8 \pm 2,0$ e $36,0 \pm 3,2$ mg g⁻¹, respectivamente (Tabela 3. 4). É importante ressaltar que esse valor depende do tamanho das partículas e sua porosidade (área superficial total), o que influencia na carga total na superfície. O azul de metileno é muito utilizado como molécula modelo para estudo de adsorção, permitindo uma melhor comparação do resultado obtido com outros materiais descritos na literatura, como pode ser visto também na Tabela 3.4.

3 CONCLUSÃO PARCIAL

Os resultados obtidos neste estudo indicam um alto potencial do biocarvão, obtido por pirólise de lodo da indústria cosmética, como adsorvente de corantes. Os estudos de adsorção com BC600-60 comprovaram que os parâmetros pH, a dose do adsorvente, e a temperatura afetam o processo de adsorção, uma vez que em pH acima de 7,0, doses acima de 0,75 g L⁻¹ e temperatura mais elevadas, promovem maiores porcentagens de remoção do azul de metileno. Os estudos cinéticos demonstraram que o processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem e os estudos termodinâmicos confirmaram que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo.

CONCLUSÃO GERAL

A caracterização dos biocarvões e bio-óleos obtidos no processo de pirólise do lodo *in natura* proveniente do tratamento de efluente cosmético, foi um passo importantes para demonstrar a sua aplicabilidade em processos de adsorção, até mesmo ser aplicado no próprio sistema de tratamento de efluente cosmético.

A comparação da adsorção do azul de metileno pelos biocarvões obtidos em diferentes temperatura e tempo, possibilitou avaliar as condições em que o material possui uma melhor adsorção.

Por fim, foi comprovado a empregabilidade de um novo material com valor agregado a partir da pirólise do lodo residual do tratamento de efluente da indústria cosmética. Sendo que os biocarvões obtidos neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção do corante azul de metileno e os bio-óleos apresentaram alto poder calorífico, com mais estudos pode ser um precursor para geração de biocombustíveis.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de próximos trabalhos, sugere-se:

Quanto aos biocarvões:

- Realizar avaliação do reuso do biocarvão em novos ciclos de adsorção;
- Aplicar o material na adsorção de espécies aniônicas e neutras;
- Aplicar o material na adsorção de contaminantes emergentes.

Quanto aos bio-óleos:

- Realizar a caracterização do bio-óleo por Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIHPEC, **Panorama do setor de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos – Resultados 2017**, ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2018. Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2019.
- AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D. & DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 101: 72-78, 2013.
- AHAMMAD, S. Z. et al. Bioresource Technology Anaerobic – aerobic sequencing bioreactors improve energy efficiency for treatment of personal care product industry wastes. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 73–79, 2013.
- ALMEIDA, C. A. et al. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin e Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411–420, 2018.
- ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 46–53, 2009.
- ALLOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 353–359, 2009.
- ANDO, T; FUJIMOTO, Y. AND MORISAKI S. Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals. **Journal of Hazardous Materials**, 28 (251-280, 1991.
- ANDO, T; FUJIMOTO, Y. AND MORISAKI S. Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals. **Journal of Hazardous Materials**, 28 (251-280, 1991.
- ANDRADE, R. G. S. A.; MELO, K. R. B.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; MEILI, Caracterização do biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do coco (Cocos Nucifera L.). In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São Carlos, SP. **Anais...** Universidade de São Carlos - UFSCar - São Carlos, 2017.
- BAUTISTA, P. et al. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 128–134, 2007.
- BOGACKI, J. et al. Treatment of cosmetic wastewater using physicochemical and chemical methods. **Chemik International**, v. 65, n. 2, 2011.
- BOROSKI, M. et al. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 448–454, 2009.
- BRADAI, M.; SAYADI, S.; ISODA, H. Optimization of a Physicochemical Pretreatment Combined with Biological Treatment for a Highly loaded Wastewater with Anionic Surfactants , Using Response Surface Methodology (RSM). **Journal of Arid Land Studies**, v. 327, p. 323–327, 2012.

- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68 – 94, 2012.
- BRINGHENTI, J. R. et al. Codisposição de lodos de tratamento de esgotos em aterros sanitários brasileiros: aspectos técnicos e critérios mínimos de aplicação. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 891–899, 2018.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319, 1938.
- BUTNARIU, M. et al. Remediation of Rare Earth Element Pollutants by Sorption Process Using Organic Natural Sorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. Iii, p. 11278–11287, 2015.
- CHEN, D. et al. The concentrations and distribution of polycyclic musks in a typical cosmetic plant. **Chemosphere**, v. 66, n. 2, p. 252–258, 2007.
- CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; ZHANG, S.; CHEN, H.; Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. **Bioresour. Technol.**, v. 107, p. 411–418, 2012.
- COMIN, A. M. Proposta de tratamento complementar ao efluente proveniente de uma indústria de cosméticos. p. 37, 2017.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oils. **Energy & Fuels**, n. 18, p. 590 – 598, 2004.
- DE OLIVEIRA, D. S. et al. AnSBBR applied to the treatment of wastewater from a personal care industry: Effect of organic load and fill time. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 10, p. 3070–3081, 2009.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, 2011, 172, 326–334.
- DO PIM, F. G. M. Valorização de coprodutos das cadeias produtivas de biocombustíveis : bio-óleo e biodiesel Fernanda Gomes Mendonça do Pim Valorização de coprodutos das cadeias produtivas de biocombustíveis : bio-óleo e biodiesel. 2019.
- DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.
- EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1674–S1679, 2017.
- EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 106–112, 2010.
- ESPLUGAS, S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.
- FARIA, L. C. **Uso do lodo de esgoto (biossólido) como fertilizante em eucaliptos :**

demanda potencial , produção e crescimento das árvores e viabilidade econômica. 2007. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Universidade de São Paulo, São Paulo. [s.l: s.n.].

FARIAS, W. M. Biochar de lodo de esgoto como condicionador do solo: efeitos nas propriedades agrônômicas, fertilidade do solo e qualidade da matéria orgânica. 2018.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FONTES, I.; GEA, G.; AZUARA, M.; ÁBREGO, J.; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, p. 2781-2805, 2012.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FRIHA, I. et al. Treatment of cosmetic industry wastewater by submerged membrane bioreactor with consideration of microbial community dynamics. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 88, p. 125–133, 2014.

GAVRILESCU, M. Colloid-Mediated Transport and the Fate of Contaminants in Soils. **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**, n. January, p. 397–451, 2014.

GIL-LALAGUNA N.; FONTES I.; GEAN G.; MURILO M. B; LÁZARO L. Reduction of water content in sewage sludge pyrolysis liquid by selective online condensation of the vapors. **Energy Fuels**, p. 6555–6564.

GONG, J. et al. Occurrence and environmental risk of endocrine-disrupting chemicals in surface waters of the Pearl River, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 156, n. 1–4, p. 199–210, 2009.

GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 135–143, 2013.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária E Ambiental**, v. 1, n. 30–36, p. 60, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.

HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, 92: 233-228, 2011.

HUANG, Y. P.; HOU, C. H.; HIS, H. C.; WU, J. W. Optimization of highly microporous activated carbon preparation from Moso bamboo using central composite design approach. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2015, 50, 266-275.

- HWANG, I. H.; OUCHI, Y.; MATSUTO, T., Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1913-1919.
- ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 1–5, 2011.
- J. REGALBUTO, JR AND ROBLES, The engineering of Pt/carbon catalyst preparation, Univ. Illinois, Chicago, 2004.
- JOSS, A. et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, n. 14, p. 3139–3152, 2005.
- K.Y. Foo, B.H. Hameed. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology*, 2012, 99, 103–109.
- KATZ, D. R. et al. Factors regulating the accumulation and spatial distribution of the emerging contaminant triclosan in the sediments of an urbanized estuary: Greenwich Bay, Rhode Island, USA. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 123–133, 2013.
- KHAN, S.; CHAO, C.; WAQAS, M.; ARP, H. P. H.; ZHU, Y. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. **Environmental Science & Technology**, 47: 8624–8632, 2013.
- KIM, P.; JOHNSON, A.; EDMUNDS, C. W.; RADOSEVICH, M.; VOGT, F.; RIALS, T. G.; LABBÉ, N., Surface Functionality and Carbon Structures in Lignocellulosic-Derived Biochars Produced by Fast Pyrolysis. **Energy & Fuels**, 25 (10), 4693–4703, 2011.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LANGMUIR, I. the Dissociation of Hydrogen Into Atoms. Iii. the Langmuie. Mechanism of the Reaction. **Journal American Chemical Socceity**, v. 36, n. 1, p. 1–15, 1916.
- LARA-MARTÍN, P. A. et al. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, p. 710–719, 2014.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management-Science and Technology, Earthscan, London, 2009.
- LEHMANN, J.; STEPHEN, J. Biochar for Environmental Management - Science and Technology, Earthscan, London, 2009. **Chem. Eng. J.** 176–177 (2011) 244–252.
- LI, G.; ZHU, W.; ZHANG, C.; ZHANG, S.; LIU, L.; ZHU, L.; ZHAO, W., Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. **Bioresource Technology**, 206, 16-22, 2016.
- LIMA, B. A. Estuarino de Paranaguá-PR , causado pela presença de hipas, n-alcanos e contaminantes emergentes. 2019.

- LONGHINOTTI; FURLAN, L; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. **Química Nova**, 1996, 19, 221-223.
- LOPES, H. M. Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise. 2013.
- MAHER, K.D. e BRESSLER, D.C. **Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals**. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2351-2368, 2007.
- MCBEATH, A. V. et al.; Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 73, p. 155–173, 2015.
- MELO, E. D. Avaliação e Identificação da Toxicidade de Efluentes Líquidos de uma Indústria de Cosméticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2012.
- MELO, E. D. Tratabilidade de Efluentes de Indústrias de Cosméticos Capilares para Redução de Toxicidade. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2016.
- MENEDEZ, J.A.; INGUANZO, M.; DOMINGUEZ, A.; PIS, P.P. Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 657 - 667, 2004.
- MIGLIETTA, F.; CASTALDI, S. Effect of biochar addition on soil microbial community in a wheat crop. **European Journal of Soil Biology**, v. 60, p. 9-15, 2014.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**. (third ed. ed. New York: [s.n.].
- MOHAN, D. et al. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 172, n. 2/3, p.1111-1125, 2011.
- MONDALA, A. et al. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1203–1210, 2009.
- MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbons from sewage sludge: Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 377-382, 2011.
- MONSALVO, V. M. et al. Treatment of cosmetic wastewater by a full-scale membrane bioreactor (MBR). **Environ Sci Pollut Res**, p. 12662–12670, 2014.
- MONTAGNER, C. C. et al. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 3, p. 1850–1858, 2014.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

- MOURA, L. F. S.; MARQUES, J. J.; FREITAS, J. A. Adsorção de dióxido de carbono utilizando o biochar produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*). *Scientia plena*, v. 14, n. x, p. 1–10, 2018.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W., Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163 (3–4), 247-255, 2011.
- NARUMIYA, M. et al. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, n. 2013, p. 305–312, 2013.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Univertária, Fortaleza, 2014.
- NÓBREGA, I.P.C. Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo. (Dissertação de mestrado) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- PASQUINI, N. C. Uso Potencial como Fonte de Energia de Lodo Proveniente de Esgoto Doméstico e Industrial Potential Use of Sludge From Domestic and Industrial Sewage as a Source of Energy Introdução. v. 16, n. 1, p. 35–57, 2014.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia, 2010, 716 p.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning: São Paulo, 2012.
- PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168–177, ago. 2017.
- PAZ, E. C. S.; PEDROZA, M. M.; OLIVEIRA, L. R. A.; PAZ, R. R. S. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.2, p.318-345, 2017.
- PEDROZA, M. M. et al. Produção e tratamento de lodo de esgoto—uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 89–188, 2010.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 11, p. 147 - 157, jul./dez.2010.
- PERDIGÓN-MELÓN, J. et al. Coagulation – Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127–132, 2010.
- PEREIRA, L. M. G. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS Instituto de Química Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química LISIÉE MANZOLI GONÇALVES PEREIRA. 2018.
- PEREIRA, L. M. Tese de Doutorado apresentada ao Universidade Federal do Pará , como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Nélio Teixeira Machado Luiz Eduardo Pizarro Borges Belém. n. June, 2019.
- PÉREZ, J. M. M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese de doutorado Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 189 f., 2004.

- POSSA, R. D. Influência do tratamento do carvão da pirólise do lodo de esgoto na purificação do biogás, simulando os gases obtidos do processo de fermentação de dejetos suínos. Tese de doutorado Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2018.
- PRIMAZ C. T. Valorização de resíduos agroindustriais de café e algodão para produção de bio-óleo e biochar. (Tese de doutorado) Universidade Politécnica de Valência, Valência- Espanha, 2018.
- REN, S.; YE, X. P.; BOROLE A. P. Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 123, p. 30-39, 2017.
- RIBEIRO, C. et al. Distribution of endocrine disruptors in the Mondego River estuary, Portugal. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 149, n. 1–4, p. 183–193, 2009.
- ROCHA, A. M.; SILVA, M. S.; FERNANDES, F. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas. In: 10º CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 2015, São Paulo, SP. **Anais...** Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2015.
- RODIL, R. et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 10, p. 1040–1049, 2012.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon N. Y.** 36, 159–175, 1998.
- ROSA, A. P.; CHERNICHARO, C. A. DE L.; MELO, G. C. B. DE. Contribuição para o aproveitamento energético do lodo de ETEs em processos térmicos. **Revista DAE**, v. 63, n. 198, p. 55–62, 2015.
- RUTIGLIANO, F.A.; ROMANO, M.; MARZAIOLI, R.; BAGLIVO, I.; BARONTI, S.; MIGLIETTA, F.; CASTALDI, S. Effect of biochar addition on soil microbial community in a wheat crop. **European Journal of Soil Biology**, v. 60, p. 9-15, 2014.
- SAIDUR, R. et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews: A review on biomass as a fuel for boilers. **Elsevier**, v. 15, p. 2262–2289, 2011.
- SHEN, Y.S.; WANG, S.L.; TZOU, Y.M.; Y.M.; YAN, Y.Y.; KUAN, W.H. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – the effect of surface functionality. **Bioresource Technol**, v. 104, p. 165-172, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2005.
- SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 347–358, 2008.
- SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 187–196, 2007.
- SOHI, S.P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil, **Advances in Agronomy** 105 (2010) 47–82.
- SOUSA, D. N. R. et al. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 484, n. 1, p. 19–26, 2014.

- STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 2012.
- SU, L.; WAN, S.; LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 406–413, 2013.
- TEIXEIRA, V.; SAMPAIO, R. E. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PROVENIENTE DA PIRÓLISE DE LODO RESIDUAL. 2016.
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. v. 76, p. 230–237, 2006.
- VIEIRA, G. E. G. et al. O processo de pirólise como alternativa para o aproveitamento do potencial energético de lodo de esgoto – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 12, p. 01–06, 2011.
- VIEIRA, G. E. G.; ALEXANDRE, G. P. Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico – uma revisão. **Revista Liberato**, v. 15, n. 23, p. 01–104, 2014.
- VIEIRA, H. M. Estudo teórico e experimental de coletor adsorptivo. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa –PB, 2009.
- VON SPERLING, M. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 211 p., 2016.
- WANG, C. et al. Adsorption behavior of lead on aquatic sediments contaminated with cerium dioxide nanoparticles *. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 416–424, 2016.
- YI, Z.; YAO, J.; ZHU, M.; CHEN, H.; WANG, F.; YUAN, Z.; LIU, X. Batch study of uranium biosorption by *Elodea Canadensis* biomass. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 310, p. 505–513, 2016.
- ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, M. R. G.; BECK, C. Medidas Mitigadoras para a Indústria de Fármacos Comarca de Londrina – PR, Brasil: Impacto Ambiental do Despejo de Resíduos em Corpos Hídricos. **3rd International Workshop Advances In Cleaner Production**, p. 11, 2011.
- ZHANG, A.; BIAN, R.; PAN, G.; CUI, L.; HUSSAIN, Q.; LI, L.; ZHENG, J.; ZHANG, X.; HAN, X.; YU, X. Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Field Crops Research*, 127: 153–160, 2012.
- ZHANG, C. et al. Cosmetic wastewater treatment by a combined anaerobic / aerobic (ABR + UBAF) biological system. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, n. March, 2016.
- ZHANG, B.; XIONG, S.; XIAO, B.; YU, D.; JIA, X. Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, n. 1, p. 355–363, jan. 2011.
- ZHAOSHENG, Y.; XIAOQIAN, M.; AO, L. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis. **Biomass and bioenergy**, v. 32, n. 11, p. 1046–1055, 2008.