



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO AMBIENTAL
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTAO AMBIENTAL**

VICTOR VINHAL PEREIRA

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO COM PROPRIEDADES ADSORVENTES
PROVENIENTE DE LODO BIOLÓGICO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Recife, 2022

VICTOR VINHAL PEREIRA

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO COM PROPRIEDADES ADSORVENTES
PROVENIENTE DE LODO BIOLÓGICO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco.

Prof.^a Dra. Marília Regina Costa Castro Lyra
Orientadora

Prof.^a Dra. Sofia Suely Ferreira Brandão Rodrigues
Coorientadora

Prof. Dr. André Maciel Netto
Coorientador

Recife, 2022

P436

Pereira, Victor Vinhal.

Produção de biocarvão com propriedades adsorventes proveniente de lodo biológico de estação de tratamento de efluentes industriais. / Victor Vinhal Pereira. – Recife, PE: O autor, 2022.

83 f.: color. ; il. ; 30 cm.

Orientadora: Profª. Drª. Marília Regina Costa Castro Lyra.

Coorientadora: Profª. Drª. Sofia Suely Ferreira Brandão Rodrigues.

Coorientador: Prof. Dr. André Maciel Netto.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - IFPE, Campus Recife, Coordenação de Pós-Graduação - Mestrado Profissional em Gestão Ambiental, 2022.

Inclui referências.

1. Petróleo - Refinaria. 2. Tolueno. 3. Resíduos Industriais - Gestão. 4. Adsorção. 5. Gestão Ambiental. I. Lyra, Marília Regina Costa Castro. (Orientadora). II. Rodrigues, Sofia Suely Ferreira Brandão. (Coorientadora). III. Maciel Netto, André. (Coorientador). IV. Título.

661.804

CDD (22 Ed.)

VICTOR VINHAL PEREIRA

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO COM PROPRIEDADES ADSORVENTES
PROVENIENTE DE LODO BIOLÓGICO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental.

Data da aprovação: 22 / 08 / 22

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Marília Regina Costa Castro Lyra
Orientadora – MPGA

Prof.^a Dra. Sofia Suely Ferreira Brandão Rodrigues
Coorientadora – MPGA

Prof. Dr. André Maciel Netto
Coorientador – DEN/UFPE

Prof. Dr. Ronaldo Faustino da Silva
Examinador Interno – MPGA

Prof. Dr. Marcus Metri Correa
Examinador Externo – PPEAMB/UFRPE

APRESENTAÇÃO

O autor possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (2005) e especialização em Avaliação de Impactos e Recuperação de Áreas Degradadas pela Universidade de Salvador (2013). Atualmente atua como engenheiro ambiental em uma refinaria de petróleo.

É responsável técnico pelo gerenciamento de resíduos da refinaria e possui experiência em recuperação de áreas degradadas por processos erosivos, assessoria nas ações de contingência ambiental e gerenciamento de recursos hídricos e efluentes. Atuou com iniciação científica nos temas: Antártica marítima, atividade microbiana, caracterização física, metais pesados e hidrocarbonetos alifáticos.

No Mestrado Profissional em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco este autor escolheu como tema de pesquisa o desenvolvimento de tecnologia de transformação de resíduo em subproduto, para auxiliar com o exercício da profissão nas áreas de gerenciamento de resíduos e atuação em contingência ambiental, buscando aliar esforço acadêmico com alto potencial de aplicação na indústria de petróleo e gás.

Dedico ao **Deus Pai Todo Poderoso** e aos **meus queridos pais**
Euclides Pereira e Nelcy Maria Ribeiro Pereira,
que tanto incentivaram minha educação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco (IFPE), através do seu Programa de Pós-graduação em Gestão Ambiental, por ter criado o Mestrado Profissional em Gestão Ambiental e possibilitado meu ingresso através de edital de seleção pública.

Agradecimento especial à Professora Dra. Marília Regina Costa Castro Lyra e ao Professor Dr. André Maciel Netto pela orientação e atuação em parceria com este mestrando durante as etapas de planejamento, pesquisa e elaboração dessa dissertação.

À Professora Dra. Sofia Suely Ferreira Brandão Rodrigues pela orientação no levantamento bibliométrico e prospectivo e ao Professor Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti pela contribuição na etapa experimental deste trabalho.

À empresa de meu vínculo profissional, por oportunizar a realização dos ensaios de caracterização do lodo e biocarvão. Menciono aqui a colaboração de meus gestores e colegas que de alguma forma contribuíram durante o período do mestrado: Lauria, Rafaella, Mário Duarte, Earlyson, Alexandra, Túlio, Adriana, Fábio, Glauber, Paulo Cezar, Flávio e Soares.

À laboratorista Mariana e ao professor Neves, pela importante ajuda na etapa de produção de biocarvão, bem como aos demais servidores técnicos administrativos do Centro de Pesquisa em Desenvolvimento Tecnológico e Sustentabilidade do IFPE (CPTECS) e Coordenação do curso de Química do IFPE, na pessoa da professora Edvânia.

Aos professores, servidores técnicos administrativos e aos colegas mestrandos do Programa de Pós-graduação em Gestão Ambiental pela troca de experiências e auxílio mútuo durante a realização do Mestrado.

Agradecimento ao apoio incondicional de minha esposa Alessandra e da minha filha Mel, entendendo a minha ausência em muitos momentos de lazer e suportando excessos de irritabilidade, principalmente na reta final da redação dessa dissertação.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço à interseção de Nossa Senhora de Fátima e São Francisco de Assis, que sempre me acolhem em momentos de dificuldades e são exemplos de humanidade e perseverança na fé.

RESUMO

O lodo biológico gerado durante o processo de tratamento de efluentes industriais constitui um dos principais resíduos de uma refinaria. Aliado a isto, hidrocarbonetos como tolueno são continuamente liberados no meio ambiente. Portanto, métodos de remoção destes contaminantes estão sendo estudados de forma a reduzir as altas concentrações presentes em solo e águas subterrâneas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficácia do biocarvão obtido a partir da pirólise do lodo biológico de estação de tratamento de efluentes industriais como adsorvente de óleo. No processo de síntese do biocarvão foi adotada a pirólise do lodo biológico na temperatura de 600°C, durante 30 minutos. O lodo biológico foi avaliado conforme a Resolução CONAMA nº 498/2020, a qual define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos. Foi implantado em escala piloto um leito de secagem na Central de Resíduos de uma refinaria, para redução da umidade e possibilitar a pirólise do lodo. O biocarvão foi caracterizado quanto a parâmetros físico-químicos, análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDX), área superficial específica utilizando o método BET e porosimetria. Para avaliação da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos pelo biocarvão, o tolueno foi escolhido como um contaminante alvo porque ele é solúvel na fase aquosa e é solúvel a contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Os estudos de adsorção foram realizados avaliando os efeitos da massa de biocarvão ($m = 0,02$ g), concentrações do tolueno na água marinha natural (30 a 350 mg L⁻¹) e do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato (0,02 a 22 horas). O modelo de pseudo-cinética de 1ª ordem apresentou um ajuste ligeiramente melhor aos dados experimentais. Além disso, foi possível observar que o modelo de isotermas que melhor se ajustou a esses dados foi o de Soma de duas Freundlich. Os resultados obtidos neste trabalho apresentaram ótimas condições de estudo, conseguindo uma remoção de aproximadamente 87% para o tolueno, de maneira a comprovar a eficiência da técnica de adsorção aplicada, sendo um importante estímulo ao desenvolvimento de tecnologias de reuso deste material e redução de custos com seu transporte e destinação. Como produtos técnicos deste trabalho têm-se a produção do biocarvão de lodo biológico, a elaboração de metodologia de redução de umidade deste lodo e a comunicação de patente do biocarvão.

Palavras-chave: Gerenciamento de resíduos industriais. Adsorção. Tolueno. Refinaria de petróleo. Pirólise.

ABSTRACT

Biological sludge originated during the industrial effluent treatment process constitute one of the main residues of a refinery. Allied to this, hydrocarbons such as toluene are continuously released into the environment. Therefore, methods of removing these contaminants are being studied in order to reduce the high concentrations present in soil and groundwater. The present work aims to evaluate the effectiveness of biochar obtained from the pyrolysis of biological sludge from an industrial effluent treatment plant as an oil adsorbent. In the biochar synthesis process, a pyrolysis of the biological sludge was developed at a temperature of 600°C, for 30 minutes. The biological sludge was evaluated according to CONAMA Resolution n° 498/2020, which defines the procedures for the production and application of biosolid in soils. A drying bed was implemented on a pilot scale in the Waste Center of a refinery, to reduce humidity and enable the pyrolysis of the sludge. The biochar was characterized in terms of physical and chemical parameters, thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDX), specific surface area using the BET method and porosimetry. To assess the adsorption capacity of hydrocarbons by biochar, toluene was chosen as a target contaminant because it is soluble in the aqueous phase and is soluble in hydrophobic organic contaminants. The adsorption studies were carried out evaluating the effects of the mass of biochar ($m = 0.02$ g), toluene concentrations in natural marine water (30 to 350 mg L⁻¹) and the contact time between adsorbent and adsorbate (0.02 to 22 hours). The 1st order pseudo-kinetics model presented a slightly better fit to the experimental data. In addition, it was possible to observe that the isotherm model that best fits these data was the Sum of two Freundlich model. The results obtained in this work showed excellent study conditions, achieving a removal of approximately 87% for toluene, in order to prove the efficiency of the applied adsorption technique, being an important stimulus to the development of technologies for the reuse of this material and cost reduction with its transport and destination. As technical products of this work include the production of biochar from biological sludge, the elaboration of a methodology to reduce the humidity of this sludge and the communication of a patent for biochar.

Keywords: Industrial waste management. Adsorption. Toluene. Oil refinery. Pyrolysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 -	Parâmetros acima valores máximos permitidos (VMP) para ensaio solubilizado NBR 10.004/2004.....	20
Figura 1 -	Detalhes da amostragem do lodo biológico.....	36
Figura 2 -	Preparação do lodo biológico.....	39
Figura 3 -	Detalhes do experimento de produção de biocarvão.....	40
Figura 4 -	Ponto de coleta de água marinha natural.....	43
Figura 5 -	Cromatograma obtido para o tratamento AM 30 min Repetição 1.....	45
Gráfico 1 -	Curva de calibração do tolueno.....	46
Quadro 2 -	Arranjo experimental do ensaio de isotermas de adsorção.....	48
Figura 6 -	Detalhe das 30 amostras acomodadas na mesa agitadora.....	49
Figura 7 -	Detalhe do leito de secagem do lodo biológico.....	58
Figura 8 -	Biocarvão de lodo biológico (BCLB) produzido pela pesquisa e suas principais características.....	59
Figura 9 -	Morfologia superfície biocarvão de lodo biológico (ampliação 600x)....	61
Figura 10 -	Morfologia superfície biocarvão de lodo biológico (ampliação 1200x)..	61
Figura 11 -	Morfologia superfície biocarvão de lodo biológico (ampliação 500x)....	61
Figura 12 -	Morfologia superfície biocarvão de lodo biológico (ampliação 2000x)..	61
Figura 13 -	Curvas cinética adsorção tolueno em água do mar ao biocarvão de lodo biológico (3 repetições).....	69
Gráfico 2 -	Isotermas de adsorção de tolueno em água do mar (repetições 1, 2 e 3)..	73
Figura 14 -	Isotermas de adsorção ajustadas pelos modelos: a) Linear, b) Freundlich e c) Soma de duas Freundlich.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos poros segundo a IUPAC.....	29
Tabela 2 -	Resultado da caracterização do lodo biológico da estação de tratamento de despejos industriais, quanto aos parâmetros físico-químicos.....	53
Tabela 3 -	Resultado da caracterização das substâncias inorgânicas no lodo biológico <i>in natura</i>	54
Tabela 4 -	Caracterização das substâncias orgânicas potencialmente tóxicas.....	56
Tabela 5 -	Qualidade microbiológica do lodo biológico.....	57
Tabela 6 -	Quantificação de elementos normalizados através da técnica EDX.....	62
Tabela 7 -	Quantificação de óxidos normalizados através da técnica EDX.....	63
Tabela 8 -	Resultado da caracterização do biocarvão, comparando com sua matéria prima, quanto aos parâmetros físico-químicos.....	65
Tabela 9 -	Caracterização das substâncias inorgânicas no biocarvão lodo biológico	66
Tabela 10 -	Resultado da caracterização das substâncias orgânicas potencialmente tóxicas no biocarvão lodo biológico.....	67
Tabela 11 -	Parâmetros dos modelos pseudo cinética 1 ^a ordem e pseudo cinética 2 ^a ordem.....	70
Tabela 12 -	Concentração do tolueno adsorvido ao biocarvão em intervalos de tempo crescente.....	71
Tabela 13 -	Resultado das frações adsorvidas no ensaio de isoterma de adsorção.....	72
Tabela 14 -	Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar a curva média experimental da isoterma de adsorção.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BCLB	Biocarvão de Lodo Biológico
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industriais
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatograph</i> (Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho)
IBI	<i>International Biochar Initiative</i> (Iniciativa Internacional do Biocarvão)
LACS/DEN/UFPE	Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco
LCI/DEQ/UFPE	Laboratório de Cromatografia Instrumental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco
LITPEG/UFPE	Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis da Universidade Federal de Pernambuco
LQ/IFPE	Laboratório de Química da Coordenação do Curso Técnico de Química do IFPE, campus Recife
LTAB/CPTECS	Laboratório de Tecnologia Ambiental e Bioprocessos do Centro de Pesquisa em Desenvolvimento Tecnológico e Sustentabilidade do IFPE
MBR	<i>Membrane Bioreactor</i> (Reator de Biomembrana)
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i> (Hidrocarboneto Policíclico Aromático)
PPM	Partes por milhão
RPM	Rotações por minuto
SMEWW	<i>Standard Methods for Waste and Water</i>
TG	Termogravimetria
TPH	<i>Total Petroleum Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VMP	Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1	GERAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	17
3.2	DEFINIÇÃO E COMPOSIÇÃO DO LODO BIOLÓGICO.....	19
3.3	FORMAS DE DISPOSIÇÃO DO LODO BIOLÓGICO.....	20
3.3.1	Disposição em aterro classe II.....	20
3.3.2	Uso agrícola ou florestal.....	21
3.3.3	Compostagem.....	22
3.3.4	Incineração.....	23
3.3.5	Pirólise.....	24
3.3.6	Uso do lodo biológico como matéria-prima para obtenção de energia.....	26
3.4	ADSORÇÃO.....	27
3.4.1	Definições.....	27
3.4.2	Fatores que influenciam na adsorção.....	28
3.4.3	Isotermas de adsorção.....	30
3.5	LODO BIOLÓGICO: MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE ADSORVENTES.....	31
3.6	LEVANTAMENTO BIBLIOMÉTRICO E PROSPECTIVO.....	33
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS.....	35
4.2	REDUÇÃO DA UMIDADE DO LODO BIOLÓGICO.....	37
4.3	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO.....	38
4.3.1	Produção do biocarvão.....	38
4.3.2	Caracterização do biocarvão.....	40
4.4	ENSAIOS PARA VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO BIOCARVÃO DE	

	LODO BIOLÓGICO NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETO.....	42
4.4.1	Testes cinéticos.....	42
4.4.2	Ensaio de isoterma de adsorção.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	52
5.1.1	Parâmetros físico-químicos.....	52
5.1.2	Redução de atratividade de vetores.....	54
5.1.3	Substâncias químicas.....	54
5.1.4	Qualidade microbiológica.....	57
5.2	REDUÇÃO DA UMIDADE DO LODO BIOLÓGICO.....	57
5.3	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO.....	59
5.3.1	Produção do biocarvão.....	59
5.3.2	Caracterização do biocarvão.....	60
5.4	VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO BIOCARVÃO DE LODO BIOLÓGICO NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS.....	68
5.4.1	Testes cinéticos.....	68
5.4.2	Ensaio de isoterma de adsorção.....	71
6	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A indústria de refino de petróleo constitui um empreendimento de relevante contundência ambiental, dado a concentração da manipulação de grandes volumes de hidrocarbonetos, os quais constituem um potencial impactante relevante quando em interface com os compartimentos ambientais do solo, atmosfera e recursos hídricos, levando a disponibilização de compostos xenobióticos. As tecnologias de engenharia ambiental, conhecidas como “fim de tubo”, têm sido adotadas como forma de possibilitar a atividade desta indústria minimizando seus impactos ambientais nestes compartimentos.

No entanto, o surgimento de áreas impactadas e eventos de poluição ambiental continuam sendo noticiados neste seguimento industrial, mesmo em empreendimentos com projetos concebidos e executados com grande enfoque na variável ambiental, mostrando-se crucial o desenvolvimento de mecanismos de gestão ambiental que consideram o controle preventivo da poluição em cada tomada de decisão, seja na escolha de insumos e matérias-primas, seja na análise de otimização de processos produtivos. Esse enfoque preventivo possui grande potencial para evitar desperdícios de energia, auferindo maiores lucros para a organização, garantindo a imagem de sustentabilidade da empresa e gastos menores com ações de contingência ambiental.

É neste contexto que o conceito de poluição na gestão ambiental na indústria passa a ter, portanto, um papel relevante no que concerne à redução dos custos de produção, ao diminuir a ineficiência energética, desperdícios e custos por processos contenciosos, evitando multas por infrações à legislação ambiental ou por acidentes com danos ambientais, atrasos de produção por interdições de órgãos reguladores e ações judiciais promovidas pelo Ministério Público ou particulares.

O lodo biológico da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) constitui um dos principais resíduos gerados nas atividades de operação de uma refinaria, ocasionando consideráveis custos financeiros nas fases de transporte e destinação deste resíduo para uma unidade externa de tratamento.

Por outro lado, acidentes de derramamento de óleo têm efeitos duradouros no ecossistema por causa das substâncias perigosas que são liberadas no ambiente. Grandes derramamentos de óleo, como o da *Deep Water Horizon*, em 2010 e o aparecimento de placas de petróleo no litoral do Nordeste brasileiro no segundo semestre de 2019 atraíram a atenção do público e da mídia. Este destacou a necessidade de realizar respostas de manuseio rápido e

fácil, com estratégias de remediação eficazes para mitigar e minimizar as suas consequências negativas.

As estratégias convencionais para limpeza de derramamento de óleo envolvem o uso de materiais adsorventes. A adsorção é extensamente usada para fins de remediação, visando remover uma grande variedade de contaminantes, como metais e compostos orgânicos.

Nesse sentido, os materiais carbonáceos são os adsorventes mais comuns usados para esse tipo de aplicação. Adsorção em materiais carbonáceos, como biocarvão, tem sido investigada para remover uma grande gama de contaminantes do meio líquido e solo. A alta eficiência de adsorção é causada principalmente por sua grande área de superfície e porosidade.

O biocarvão é geralmente obtido por pirólise de biomassa vegetal e animal e de resíduos sólidos, como o lodo biológico. Também é usado como corretivo do solo devido a redução da biodisponibilidade de contaminantes, aumentando a capacidade de troca catiônica do solo (CTC), principalmente em virtude da sua capacidade de retenção de nutrientes e água.

O trabalho em questão está situado na área do conhecimento de ciências ambientais, com abrangência para indústrias que utilizam o sistema de lodos ativados para tratamento de seus efluentes.

O resíduo denominado “Lodo Biológico da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI)” corresponde a grande parte da destinação total de resíduos de uma refinaria de petróleo que tem como sistema de tratamento a tecnologia de lodos ativados com biorreator de membranas (MBR).

A presente pesquisa teve o propósito de submeter este resíduo à técnica de pirólise para obtenção de biocarvão, a fim de verificar se suas propriedades são favoráveis à sua aplicação como material adsorvente de óleo. Consequentemente, não haveria mais os gastos com transporte e destinação deste resíduo, uma vez que o mesmo seria convertido em subproduto.

Cabe, portanto avaliar se as propriedades do lodo biológico são favoráveis a sua aplicação como material adsorvente de óleo, a ser utilizado como um dos recursos em ações de contingências a vazamentos de hidrocarbonetos em corpo hídrico, notadamente na água marinha.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficácia do biocarvão obtido a partir da pirólise do lodo biológico de estação de tratamento de efluentes industriais como adsorvente de óleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o lodo biológico da estação de tratamento de efluentes industriais.
- Elaborar metodologia para redução da umidade do lodo biológico previamente à obtenção do biocarvão, reduzindo assim consumo de energia.
- Produzir e caracterizar o biocarvão oriundo do lodo biológico.
- Verificar a eficiência do biocarvão de lodo biológico na adsorção de hidrocarbonetos, notadamente o tolueno.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica trouxe o cenário relacionado à geração de lodo biológico nas Estações de Tratamento de Efluentes Industriais, discutiu a sua definição e composição, as formas de disposição, conceituou a adsorção, para na sequência apresentar a adoção do lodo biológico como matéria prima para produção de adsorventes e finalizou com um levantamento bibliométrico e prospectivo.

3.1 GERAÇÃO DE LODO BIOLÓGICO NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O gerenciamento de resíduos sólidos de uma organização deve observar a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos. Atender esta exigência da Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) constitui um grande desafio para as empresas do ramo industrial, que passam a analisar cada etapa do processo produtivo com uma meta de resíduo zero.

É neste contexto que o conceito de poluição passa a ser entendido como desperdício e uso ineficiente de matérias-primas e insumos, os quais se refletem na eficiência econômica do processo produtivo. A gestão ambiental na indústria passa a ter, portanto, um papel relevante no que concerne à redução dos custos de produção (MARTINI JUNIOR et al., 2005; BARBIERI, 2016).

A revolução cibernética, também conhecida como Indústria 4.0, ganha espaço neste processo, ao buscar formas mais eficazes para aumento da produtividade e lucratividade, trazendo assim benefícios para a gestão de resíduos, tais como, a redução dos custos de produção, economia de energia e a diminuição, podendo alcançar até mesmo o tão almejado fim do desperdício (LIRA, 2019).

Por outro lado, tem-se a lei da conservação da massa, que no tocante ao fato de não ser possível consumir a matéria até sua aniquilação, implica a geração de resíduos em todas as atividades humanas, considerados como indesejáveis para quem os eliminou, mas que podem ser reincorporados ao meio, para serem posteriormente reutilizados (BRAGA et al., 2021).

O tratamento e a disposição apresentam as desvantagens de envolverem custos de controle ambiental e riscos para a comunidade e o meio ambiente durante o transporte e o

tratamento ou disposição. Por este motivo, a sistemática para a redução de resíduos deve sempre focar as técnicas de redução na fonte e as técnicas de reciclagem (BRASIL, 2010).

No Brasil o aumento na produção de lodo acompanha a expansão dos serviços de coleta e tratamento dos esgotos sanitários. Um bom exemplo é o Distrito Federal (DF), que se destaca no Brasil pelos elevados índices de cobertura por sistemas de esgotamento sanitário. São 16 Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) em operação e geram diariamente cerca de 300 toneladas de lodo, portanto 9000 toneladas de lodo por mês (BATISTA, 2015).

O lodo pode ser ainda classificado como lodo de esgoto e lodo industrial. O lodo de esgoto é uma mistura heterogênea complexa de resíduos não digeridos, materiais orgânicos e inorgânicos, gerados durante o tratamento de efluentes sanitários, provenientes de municípios. O lodo industrial é produzido a partir do tratamento de efluentes industriais, como os provenientes da indústria de celulose e papel, têxtil, curtume, fertilizantes, indústria de destilaria, alimentícia, aciarias, indústria de tintas, indústria de galvanoplastia, indústria petroquímica, etc. (DEVI; SAROHA, 2017).

A refinaria, objeto da presente pesquisa, gera resíduos sólidos nos processos de tratamento de efluentes, manutenção industrial, transferência e estocagem, laboratório, obras, produção, segurança, meio ambiente e saúde (SMS), utilidades, almoxarifados e nas atividades administrativas.

Dentre os processos supracitados, o de tratamento de efluentes, o de utilidades e as atividades administrativas, geram resíduos continuamente. Entre estes se destaca o lodo biológico da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI), com mais da metade da geração total da refinaria.

Esta estação recebe os efluentes industrial e sanitário, sendo este de menor vazão, oriundos do processo produtivo e área administrativa da refinaria, tratando-os em uma primeira etapa físico-química, por intermédio de Separadores Água Óleo (SÃO), seguido por flotores e filtros cascas de nozes, ao término dessa fase o Teor de Óleos e Graxas está menor que 5 mg L^{-1} .

A segunda etapa é biológica, constituída por sistema de tratamento de lodos ativados com biorreator de membranas (MBR). É nesta etapa que ocorre um descarte contínuo de lodo biológico para uma unidade de desidratação, visando manter uma concentração ótima de sólidos em suspensão (flocos bacteriano) nos reatores biológicos.

O lodo é então centrifugado para a redução da umidade e a torta é deslocada com auxílio de um parafuso de Arquimedes para o interior de caçambas estacionárias, com

capacidade para armazenamento de 5 m³. A tecnologia empregada atualmente para disposição final deste resíduo é a compostagem.

3.2 DEFINIÇÃO E COMPOSIÇÃO DO LODO BIOLÓGICO

O termo lodo tem sido utilizado para abranger os subprodutos da fase sólida dos sistemas de tratamento de água e efluentes. Apesar de na maior parte do seu manuseio é constituído de mais de 95% de água, por convenção é designado de fase sólida, visando distingui-lo do fluxo do líquido que está sendo tratado do tratamento de água e de efluentes (METCALF; EDDY, 1991).

O lodo primário é principalmente de natureza inorgânica e produzido durante a operação de etapas como sedimentação, filtração, coagulação e flotação. O lodo secundário é de natureza biológica e produzido durante o tratamento secundário de efluentes, como lodo ativado. Durante o tratamento biológico de águas residuais, os microrganismos reduzem a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) do efluente, degradando a matéria orgânica presente nas águas residuais que, por sua vez, levam à produção do floco microbiano, biomassa acumulada como lodo secundário (DEVI; SAROHA, 2017).

Andreoli et al. (2014) definiram lodo biológico aeróbio estabilizado como aquele proveniente de sistemas de efluentes utilizando a técnica de tratamento por Lodos Ativados de aeração prolongada e é predominantemente constituído por microrganismos aeróbios que crescem e se multiplicam às custas da matéria orgânica dos despejos industriais.

Hossain et al. (2011) acrescentaram a esta definição os principais elementos presentes neste resíduo, a saber, compostos orgânicos, macro e micronutrientes, elementos traços, microrganismos e micropoluentes.

O lodo é constituído, em boa parte, por bactérias vivas. No lodo aeróbio, a fração de massa bacteriana é elevada, dependendo da idade do lodo, pode variar entre 50% a 90% da biomassa, enquanto no lodo anaeróbio esta fração está na faixa de 2 a 20% (BATISTA, 2015).

O lodo biológico da Estação de Tratamento de Despejos Industriais estudada já havia sido caracterizado conforme a NBR 10.004 (ABNT, 2004), em três momentos diferentes, sendo todos os ensaios resultando na classificação como Resíduo Classe IIA – Não Perigoso e Não Inerte.

O Quadro 1 apresenta os parâmetros cujos resultados excederam os Valores Máximos Permitidos (VMP) para o ensaio de solubilização, conforme preconizado na NBR

10.004/2004 (ABNT, 2004). O ferro foi o único parâmetro que esteve acima do VMP nas três caracterizações.

Quadro 1. Parâmetros cujos resultados excederam os valores máximos permitidos (VMP) para ensaio solubilizado NBR 10.004/2004 (ABNT, 2004)

Data	Classificação	Parâmetros maiores VMP
17/11/2015		Alumínio, Arsênio, Ferro
22/08/2018		Ferro
13/09/2019		Ferro e Fenol

Fonte: Refinaria.

3.3 FORMAS DE DISPOSIÇÃO DO LODO BIOLÓGICO

A disposição do lodo biológico tem se tornado um grande desafio, em virtude do fato que a quantidade que é produzida aumenta proporcionalmente com o crescimento populacional (LOBO; GASSI FILHO; KUMMER, 2014), o que redundará em maior produção industrial, com o acréscimo na produção de lodo biológico proveniente de plantas de tratamento de efluentes industriais.

O tratamento e a disposição final do lodo constituem problemas de grande complexidade, face ao grande volume gerado, à dificuldade em se encontrar locais adequados para a disposição final, à distância do transporte, aos custos e às características de operação e processo (SILVA, 2007; BRAGA et al., 2021).

O lodo é convencionalmente chamado de “biossólido”, como uma forma de ressaltar sua potencial utilização produtiva, em comparação à mera disposição final através de aterros, da disposição superficial no solo ou incineração (ANDREOLI et al., 2014). Tecnologias com potencial produtivo são a compostagem e a transformação do lodo em biocarvão.

3.3.1 Disposição em aterro classe II

A disposição em aterro classe II é a forma mais difundida para a destinação final do lodo biológico no Brasil. É feita em células previamente impermeabilizadas. Em seguida à disposição, é feita a cobertura por uma camada de terra. A atividade de degradação é normalmente anaeróbia, lenta e com produção de metano, que normalmente é queimado,

embora possa ser aproveitado. Somado a isto, tem-se a percolação de lixiviado produzido, que pode contaminar águas subterrâneas (BATISTA, 2015).

A disposição do lodo reduz o tempo de vida útil dos aterros, aumentando a pressão por ocupação de outras áreas que poderiam ser utilizadas para fins mais nobres. Têm-se ainda como outros aspectos negativos dessa técnica de disposição: a poluição visual, impactando as populações circunvizinhas; o aumento da concentração de metais pesados nos solos e as emissões para os compartimentos atmosférico e hídrico, a necessidade de grandes áreas para a prática de aterramento e os crescentes custos com conformidade legal (MONSALVO et al., 2011).

O aterramento do lodo é tido como uma prática não desejável e em muitos países sua utilização está sendo banida, tais como: Alemanha, desde 2005; Áustria, desde 2004; Canadá, utilizado apenas como recobrimento de aterros (VIANA, 2013).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), preconiza a utilização da disposição em aterros como última alternativa no tocante à definição da estratégia de destinação de resíduos, quando a tecnologia existente não apresentar outra solução mais segura e economicamente viáveis, garantindo a sustentabilidade do processo.

3.3.2 Uso agrícola ou florestal

A disposição de lodo biológico na agricultura ou silvicultura vem crescendo ao longo dos últimos anos em todo o mundo. Esse aumento se justifica não só por aproveitar os benefícios dos componentes presentes no lodo, mas notadamente por se tratar de uma alternativa de baixo custo quando comparada às demais.

A Norma CETESB P 4.230 (SÃO PAULO, 1999) estabelece os procedimentos, critérios e requisitos para a elaboração de projetos, implantação e operação de sistemas de aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico de despejos líquidos sanitários ou industriais, em áreas agrícolas, visando o atendimento de exigências ambientais.

Em âmbito nacional a Resolução CONAMA N° 498 de 19/08/2020, versão atualizada da Resolução CONAMA N° 375 de 29/08/2006, define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólidos em solos (BRASIL, 2020a).

Estabelece em seu Art. 1, § 1° que o uso em solo de lodo de estação de tratamento de efluentes de processos industriais poderá excepcionalmente ser autorizado pelo órgão ambiental competente, mediante decisão fundamentada, desde que sejam atendidos, no mínimo, os critérios e parâmetros estabelecidos por esta resolução (BRASIL, 2020a).

Os aspectos preconizados pela Resolução CONAMA N° 498/2020 (BRASIL, 2020a) para viabilizar a aplicação do lodo no solo são: potencial agrônômico, redução de atratividade de vetores; substâncias químicas e qualidade microbiológica.

O lodo tratado da maneira correta e testado em relação às normas vigentes vislumbra-se com potencial de utilização na agricultura, uma vez que possui propriedades que o indicam para uso como fertilizante, diminuindo a dependência em relação aos fertilizantes químicos convencionais (VIANA, 2013).

Por outro lado, o uso agrícola ou florestal do lodo biológico demanda maior rigor para sua aplicação. Desse modo, mais pesquisa é necessária para estabelecer um critério de aplicação para biossólidos que contenham organismos patogênicos, como também para aqueles com alta concentração de metais pesados, que poderiam causar contaminação ambiental. Nesse sentido diversos estudos têm sido conduzidos para avaliar a segurança e os benefícios advindos de sua aplicação ao solo (CAMARGO; WAGNER, 2006; GUEDES et al., 2006; LEMANSKI et al., 2006; SILVA, 2007; PATHAK, et al., 2009; TEZOTTO et al., 2012).

Para os casos em que há a necessidade de inativação de patógenos, a solarização, conseguida através da colocação de um filme plástico transparente na superfície do material a ser tratado (SILVA, 2007) é uma alternativa que pode ser eficiente e viável na desinfecção do lodo, tendo como vantagem a manutenção do teor de nitrogênio neste biossólido, característica difícil de ser mantida com os demais métodos de inativação de patógenos (MONTEIRO et al., 2019).

3.3.3 Compostagem

Técnica com grande potencial de aplicação em regiões tropicais e, no que se refere aos aspectos de sanidade, corresponde a um importante processo de higienização de lodos biológicos, ao reduzir os níveis de concentração de indicadores de organismos patogênicos, tais como coliformes termotolerantes e ovos viáveis de helmintos.

A compostagem é um processo de decomposição biológica controlada dos resíduos orgânicos, efetuado por uma população diversificada de organismos, em condições aeróbias e termofílicas, resultando em material estabilizado, com propriedades e características completamente diferentes daqueles que lhe deram origem, denominado de composto orgânico (BRASIL, 2020b).

Nesse sentido, o uso do lodo biológico como matéria prima para o processo de compostagem é bastante promissor, transformando-o através da redução de massa e volume

pela respiração microbiana e perda de umidade, além da completa higienização do produto final (OLIVEIRA et al., 2021).

Ademais, normalmente o composto orgânico resultante é passível de registro no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio do atendimento aos critérios estabelecidos pela Instrução Normativa SDA Nº 61 de 08/07/2020, passando a ser considerado como produto de uso seguro e irrestrito na agricultura (BRASIL, 2020b).

O seu valor agronômico é dado pelo conteúdo de carbono orgânico, macro e micronutrientes, capacidade de troca de cátions (CTC), capacidade de retenção de água (CRA), substâncias húmicas e fúlvicas e grande diversidade microbiológica, representada por inúmeras espécies de bactérias e fungos (OLIVEIRA et al., 2021).

É usual a indústria da compostagem lançar mão do uso de insumos agrícolas que, em pequenas quantidades, conferem padrão de qualidade agronômica ao composto orgânico, entre eles podemos citar o calcário, gesso agrícola, remineralizadores diversos, rochas fosfáticas, etc (OLIVEIRA et al., 2021).

3.3.4 Incineração

A disposição final na forma de incineração é praticada para aqueles resíduos que não possam ser mais reutilizados ou dispostos de maneira segura em aterros. Trata-se de um processo térmico de oxidação no qual o lodo é convertido em gases, os são lançados na atmosfera depois de um tratamento prévio, e em um resíduo sólido (cinzas) a ser disposto em aterros. Na incineração é utilizado o oxigênio presente no ar (VIANA, 2013).

O produto sólido, ainda tóxico, quando incorporado a outros processos como, por exemplo, o coprocessamento em fornos de cimento. Nesse processo, em virtude das altas temperaturas, há uma destruição completa do lodo, sem ocorrência do lançamento de gases como os que ocorrem em incinerações incompletas.

A incineração tem a vantagem de combinar uma considerável redução de volume, produzindo cinzas, que correspondem a 10% em massa do resíduo inicial, com a destruição térmica dos elementos tóxicos contidos no lodo (VESILIND; RAMSEY, 1996). Somado a isto, tem-se o poder calorífico do lodo seco, correspondente ao de carvões minerais como o linhito, portanto, através desta técnica esse conteúdo energético pode ser recuperado, reduzindo os custos operacionais do processo.

Por outro lado, na maioria das vezes a incineração exige combustível fóssil para promover a combustão, produzindo emissões atmosféricas indesejáveis como, por exemplo,

dioxinas, furanos, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e enxofre. Visando o enquadramento nos limites de emissões preconizados por legislações ambientais cada vez mais exigentes, as tecnologias de limpeza dos gases de combustão das instalações de incineração precisam se modernizar, acarretando custos altos com infraestrutura (HWANG et al., 2007).

A despeito disto, em países desenvolvidos como Japão, Holanda, Alemanha e Estados Unidos, a incineração tem sido utilizada em larga escala (LEBLANC et al., 2008).

3.3.5 Pirólise

Na pirólise a atmosfera precisa estar isenta de oxigênio e trabalha-se com temperaturas menores do que na incineração. Trata-se de uma tecnologia que possui muito campo de avanço científico.

Alternativas aos processos convencionais de incineração têm sido desenvolvidas atualmente, visando reutilização e reciclagem de resíduos. Essas tecnologias incluem principalmente a pirólise e gaseificação, os quais são baseados na degradação térmica de materiais na ausência de ar ou numa atmosfera livre de oxigênio (LEBODA, 2003; HWANG, 2007).

A pirólise possui vantagens significativas sobre outros métodos e é considerada uma solução para os problemas de poluição secundária e alto consumo de energia, referentes aos tratamentos térmicos convencionais baseados na combustão (THIPKHUNTHOD, 2006).

Na pirólise do lodo, a decomposição de suas substâncias sólidas ocorre gradualmente à medida que estas passam pelas zonas de aquecimento que constituem o reator pirolítico. O lodo perde inicialmente a umidade por secagem e, à medida que entra na zona pirolítica, de maior faixa de temperatura, vai sendo decomposto em substâncias distintas: gases, líquidos e sólidos. Esses produtos são mais úteis que os gerados na incineração e podem ser utilizados em muitas aplicações (VIANA, 2013).

Na pirólise, o resíduo é convertido em energia útil ou em produtos químicos com valor agregado nas fases sólida (carbono sólido e cinzas), líquida (hidrocarbonetos, compostos aromáticos, etc) e gasosa (hidrogênio, metano, monóxido e dióxido de carbono). Todos os três produtos podem ser utilizados como biocombustíveis (MANARA; ZABANIOTOU, 2012).

O biocarvão é o nome dado à fração sólida do processo de pirólise, o seu volume de geração nessa técnica é muito reduzido. É um composto similar ao carvão e rico em carbono, com crescente utilização como condicionador de solo na agricultura e como alternativa na gestão de resíduos sólidos (FIGUEREDO et al., 2017). Também conhecido como terra preta

do índio, possui potencial para utilização na recuperação de áreas degradadas, como adsorvente alternativo na remoção de contaminantes do solo e da água, produção de carvão ativado e no uso como combustíveis e geração de energia (PEGORARO, 2015).

Segundo a Iniciativa Internacional do Biocarvão (IBI), o biocarvão é um material sólido obtido a partir da conversão de biomassa em um ambiente com restrição de oxigênio. Pode ser usado como um produto em si ou como ingrediente dentro de um produto misto, com uma gama de aplicações, tais como: agente para melhoria do solo, melhorar a eficiência no uso de recursos, remediação e/ou proteção contra poluição, e como uma rota para mitigação de gases de efeito estufa (GEE).

Os metais pesados presentes na matriz carbonácea do biocarvão são relativamente resistentes à lixiviação, quando comparado com a lixiviação das cinzas produzidas na incineração (VIANA, 2013).

Quando os gases voláteis gerados na pirólise são condensados, é produzido um óleo com alto teor de energia, chamado bioóleo. O gás restante, chamado singás, é composto principalmente de hidrogênio e monóxido de carbono, com pequenas quantidades de gás metano. O bioóleo pode ser refinado em gasolina sintética e diesel. O singás muito puro pode ser utilizado como combustível para geração de calor e eletricidade para fazer funcionar o próprio pirolizador (SMAIDRIS, 2014; PEGORARO, 2015).

As propriedades finais do biocarvão dependem em grande parte do tipo de matéria-prima e método de produção (processo utilizado, temperatura, tempo de retenção: pirólise lenta ou rápida) (PEGORARO, 2015). Quanto maior a temperatura da pirólise, maior a superfície específica, porosidade e estabilidade do carbono, e os grupos funcionais são gradualmente perdidos com o aumento da temperatura, deixando o material mais recalcitrante, com estrutura policíclica aromática e um alto grau de condensação (SONG; GUO, 2012).

Em função da biomassa inicial, o biocarvão pode ser classificado aproximadamente em biocarvão de palha, de concha, de madeira, biocarvão de lodo, de fezes de animais, de bambu e outros tipos de biocarvão (DAI et al., 2019).

Diferentemente do carvão, o biocarvão é produzido para aplicação no solo, como medida para melhorar sua qualidade, para presumir lixiviação de nutrientes ou para depurar o solo dos poluentes (NOVOTNY et al., 2015).

Para a produção de biocarvão é decisivo conhecer a composição química da biomassa, uma vez que influencia na dinâmica da degradação térmica. Considera-se que a biomassa mais rica em lignina produz melhor carvão (maior valor calorífico) e Lee et al. (2013) mostraram que quanto maior o teor de lignina, maior o rendimento de biocarvão. Gani;

Naruse (2007) afirmaram que a biomassa com maior teor de celulose pirolisa mais rapidamente que a biomassa com maior teor de lignina.

A alta temperatura de pirólise promove a produção de biocarvão com uma área de superfície específica fortemente desenvolvida, alta porosidade, pH e conteúdo de cinzas e carbono, mas com baixos valores de CTC (Capacidade de Troca Catiônica) e concentração de matéria volátil. O motivo é provavelmente o grau significativo de decomposição da matéria orgânica. Biocarvão produzido a partir de resíduos de animais e resíduos sólidos apresenta área de superfície mais baixa, conteúdo de carbono, matéria volátil e CTC altos, em comparação ao biocarvão produzido a partir de resíduos de culturas e biomassa de madeira, mesmo em temperaturas mais altas de pirólise (ZOFIA; PATRYCJA BOGUTA, 2020).

Como a pirólise envolve um processamento térmico de resíduos com ausência de oxigênio e em temperaturas mais baixas que a incineração, tem-se a limitação da emissão de poluentes e também não são geradas dioxinas.

No entanto, a pirólise tem suas desvantagens, tais como: redução menor de volume dos sólidos, quando comparada à incineração; a combustão dos gases ou líquidos produzidos pela pirólise dá origem a gases, os quais podem conter substâncias perigosas. Por ser uma forma de disposição recente, as tecnologias existentes para a realização da pirólise são menos desenvolvidas do que as existentes para a incineração (VIANA, 2013).

A aceitação dessa tecnologia tem sido limitada em cenários de baixos valores econômicos do óleo pirolítico produzido, bem como pela relativa complexidade do processo e dos equipamentos. A viabilidade econômica da pirólise pode ser melhorada se o rendimento do óleo sofrer um acréscimo ou caso se configure valor agregado dos seus produtos, tais como: adsorvente alternativo na remoção de contaminantes do solo e da água, produção de carvão ativado e no uso como combustíveis e geração de energia (KIM; PARKER, 2008).

3.3.6 Uso do lodo biológico como matéria-prima para obtenção de energia

Trata-se do uso mais imprescindível quando o lodo não possui as características estabelecidas pela legislação para uso na agricultura, e também devido às gigantescas quantidades geradas (somando os lodos sanitário e industrial), excedendo o montante necessário para uso agrícola (MANARA; ZABANIOTOU, 2012).

Para uso industrial como combustível, a umidade do lodo deve estar em torno de 8% e poder calorífico mínimo de 9 MJ kg⁻¹. O coprocessamento do lodo biológico em fornos de cimenteira produz um clínquer de cimento, podendo substituir parte dos combustíveis fósseis

adotados nessa tecnologia: carvão, óleo combustível e gás natural. Além de que uma tonelada de lodo seco pode substituir em torno de 33% da matéria-prima (VIANA, 2013).

O grande desafio na utilização do coprocessamento é reduzir a umidade do lodo, saindo de 70 a 80% de água nas centrífugas ou filtros-prensas até atingir os 8% necessários. No caso de nenhuma cimenteira estar próxima à estação de tratamento, a construção de um reator pirolítico na própria estação é uma alternativa interessante para o manejo do lodo (MANARA; ZABANIOTOU, 2012).

3.4 ADSORÇÃO

A palavra adsorção foi utilizada pela primeira vez por Kayser em 1881, já em 1903 Tswett incutiu aplicação prática ao descobrir a seletividade da adsorção, adsorvendo majoritariamente um componente presente em determinada mistura (DABROWSKI, et al., 2001).

Na adsorção tem-se um processo de transferência de massa envolvendo um fluido e um sólido, sendo que este tem a propriedade de reter em sua superfície componente(s) do fluido. Em sistemas de leitos fixos de adsorção, usualmente é bombeado o fluido de alimentação em um leito de sólidos, os quais irão efetuar a separação por adsorção (CUSSLER, 2009).

A importância da adsorção está relacionada a sua capacidade de ser eficiente mesmo em soluções muito diluídas, característica não observada em outros processos de separação (VIANA, 2013).

3.4.1 Definições

A adsorção constitui-se de um sistema de separação em que componentes da fase fluida (líquido ou gás) são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente.

Adsorbato é a substância que está adsorvida, formando uma camada. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado adsorvente, e o termo utilizado para o processo inverso a adsorção é chamado de dessorção (VIANA, 2013).

Por outro lado, a absorção ocorre quando as moléculas de adsorbato penetram no interior da fase sólida do adsorvente. Quando a adsorção e a absorção ocorrem ao mesmo tempo ou não é possível distingui-las, são utilizados os termos de sorvente, sorvato e o processo nomeado como sorção (ZUIM, 2010).

A quimissorção é o processo que ocorre a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorbato, pode ser lenta e irreversível e verifica-se a formação de uma monocamada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Já a fisissorção ocorre na maior parte dos processos de separação por adsorção. Ela envolve forças intermoleculares fracas (Van der Waals), é de natureza rápida e reversível e observa-se a deposição de mais de uma camada (multicamada) de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (VIANA, 2013).

3.4.2 Fatores que influenciam na adsorção

Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção são: as características do adsorvente (área superficial, porosidade e características químicas da superfície), características do adsorbato (massa molecular, polaridade e natureza do grupo constituinte, no caso de ser um composto aromático), pH e temperatura que ocorre no processo de adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004).

A intensidade de adsorção é proporcional à área superficial por massa de adsorvente. Também denominado de superfície específica, refere-se à área de superfície total por unidade de massa de adsorvente ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), a qual é acessível às moléculas que serão adsorvidas. Esse parâmetro considera toda a superfície, interna e externa das partículas do adsorvente. Sendo que a interna representa toda a superfície das paredes dos poros internos (micro e mesoporos) das partículas do adsorvente. Já a externa é aquela diretamente exposta na parte externa destas partículas (MURANAKA, 2010).

A principal diferença entre essas superfícies é que a energia de adsorção de microporos é notadamente maior, uma vez que o diâmetro equivalente destes é bem menor do que o dos mesoporos. Somado a isso, a capacidade adsorptiva dependerá do tipo e quantidade de poros e de sua dimensão, assim como do tamanho das partículas do adsorbato (VIANA, 2013).

Quanto a sua determinação, o método de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) é o mais utilizado. Ele descreve a adsorção física de um gás em um sólido e pela efetiva área de cada uma das moléculas de gás adsorvido pelo material adsorvente pode-se determinar sua área superficial (COUTRIN et al., 2008).

A porosidade (tamanho e volume dos adsorventes) afeta a capacidade de adsorção sobre dois aspectos: primeiramente, com a diminuição dos tamanhos dos poros aumenta a força de adsorção, uma vez que a área de contato do adsorvente com o adsorbato será maior. Segundo, ocorre a exclusão por tamanho, caso os poros forem menores que as partículas dos contaminantes (adsorbatos) (DIXON, 2006).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) propõe a seguinte classificação dos poros, apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos poros segundo a IUPAC

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função principal
Microporos	$\theta_m < 2\text{nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de tamanho pequeno
Mesoporos	$2\text{nm} < \theta_m < 50\text{nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, como corantes
Macroporos	$\theta_m > 50\text{nm}$	Sem utilidade para adsorção. Função de servir como meio de transporte para as moléculas gasosas

Fonte: IUPAC, 1985.

As características químicas da superfície de um adsorvente influenciam bastante na sua capacidade e velocidade de adsorção. Dependendo dos grupos funcionais, a adsorção de determinados compostos pode ser afetada. É o caso dos carvões ativos que por possuírem grupos funcionais que acrescentam ligações de ponte de hidrogênio com a água, acarretam na diminuição da adsorção de moléculas que deveriam ser adsorvidas. Além disso, os aglomerados de água começam a preencher os poros diminuindo a área superficial disponível para a adsorção de moléculas de poluentes (MORENO-CASTILLA, 2004; DIXON, 2006).

Quanto às características do adsorbato, tem-se a interferência da massa molecular, ou seja, o tamanho da molécula a ser adsorvida, na capacidade adsortiva ao definir o seu acesso aos poros do adsorvente. O outro fator é a polaridade, responsável por controlar as interações hidrofóbicas, isto é, o adsorbato polar terá mais afinidade para o adsorvente conforme sua polaridade (VIANA, 2013). Finalmente, os grupos substituintes presentes no adsorbato e nas camadas do adsorvente podem doar ou receber elétrons, afetando as interações de Van der Walls que estão sempre presentes na adsorção física (MORENO-CASTILLA, 2004).

O pH exerce influência na adsorção uma vez que determina o grau de ionização de compostos básicos e ácidos, podendo ser significativa ou não de acordo com o adsorvente, já que suas cargas dependem das características e composição de sua superfície (CARPINÉ, 2011).

Finalmente, a temperatura em que ocorre a adsorção interfere no processo ao afetar principalmente a constante de velocidade de adsorção, já que um aumento da temperatura desdobra-se em um aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorbato,

bem como pode afetar a solubilidade do adsorbato, mudando a capacidade de adsorção (VIANA, 2013).

3.4.3 Isotermas de adsorção

A capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fases, em outras palavras, poder adsortivo é obtido em função da concentração do soluto na fase líquida e da quantidade de substância adsorvida no sólido. Em alguns sistemas pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase líquida em função de sua concentração nas partículas adsorventes, uma vez que estes processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção (CUSSLER, 2009).

Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa por volume de solução, ou fração mássica (ppm) e a concentração do adsorbato no sólido é expressa como massa de adsorbato (mg) por unidade de massa de adsorvente (g) (VIANA, 2013). Ensaios de isotermas de adsorção têm sido uma técnica efetiva na avaliação de quão é eficaz a adsorção de determinado biocarvão a um contaminante de interesse (ISMAEL, 2019; MENDES et al., 2018; NOVOTNY et al., 2015; PEGORARO, 2015; SILVANI et al., 2017; STEFANIUK; OLESZCZUK, 2016; VIANA, 2013; YANG et al., 2016).

As isotermas são determinadas de modo experimental ao colocar em contato o adsorvente com soluções de diferentes concentrações do componente a ser adsorvido até atingir o equilíbrio. Após a separação da fase líquida da sólida, obtém-se a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material foi adsorvida, resultando nos gráficos que são as isotermas (VIANA, 2013).

Interpretando-se as isotermas tem-se que a de formato convexa sempre é favorável, já que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de determinado contaminante na fase líquida. Já as isotermas côncavas são ditas como desfavoráveis (VIANA, 2013). Finalmente, na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Esse modelo pressupõe que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. A isoterma linear passa pela origem e se baseia na sorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes (ISMAEL, 2019).

As isotermas de adsorção são mais comumente representadas pelos modelos de Freundlich, Langmuir e Linear. No caso de soluções, os primeiros dois tipos são os mais empregados (CUSSLER, 2009; SELIM, 2015).

As isotermas de adsorção podem ser ajustadas a um modelo de Langmuir, de base teórica, o que pressupõe que as moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos e que são energeticamente equivalentes, isto é, todos os sítios são idênticos (VIANA, 2013; ISMAEL, 2019).

Além disso, cada sítio é ocupado por apenas uma molécula de adsorbato e não há interações entre as moléculas adsorvidas e os sítios adjacentes. As principais suposições incluem que os íons são adsorvidos como uma monocamada na superfície, e a adsorção máxima ocorre quando a superfície é completamente coberta (VIANA, 2013; SELIM, 2015).

Um outro tipo de isoterma, a de Freundlich, propõe a adsorção em estruturas multicamadas numa superfície heterogênea (VIANA, 2013) e considerando como premissas: a não saturação da superfície do adsorbente; a adsorção torna-se progressivamente mais difícil à medida que mais moléculas do adsorbato se acumulam na superfície do adsorbente, e; não há limite para capacidade de adsorção, residindo aí a grande desvantagem da abordagem de Freundlich, ao ser incapaz de descrever a sorção na saturação ou perto dela ou quando o máximo de adsorção é atingido (SUZUKI, 1990; SELIM, 2015).

Este modelo com características empíricas pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Ele considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5 LODO BIOLÓGICO: MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE ADSORVENTES

A produção de biocarvão a partir de resíduo pode permitir, ao gerador deste, compensar o custo crescente referente a sua disposição com o custo da produção do adsorbente, bem como economizar recursos não renováveis que são utilizados na produção de carvões ativos comerciais e produzir um produto mais valioso com aplicações potenciais no controle da poluição (VIANA, 2013).

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser utilizados como matérias-primas na produção de biocarvão. Resíduos provenientes do processamento do petróleo após um adequado tratamento térmico (pirólise) podem ser transformados e utilizados como biocarvões (CLAUDINO, 2003).

Levando em consideração que o lodo biológico é rico em matéria orgânica e considerando a presença de componentes voláteis em sua matriz, esse material pode ser considerado como uma matéria-prima potencial para a produção de materiais adsorventes, já

que a pirólise aumenta a porosidade do lodo através da desobstrução de poros inicialmente preenchidos com sua matéria volátil (VIANA, 2013).

A pirólise do lodo biológico, em temperaturas acima de 300°C, promove a decomposição de sua parte orgânica, produzindo um material coqueificado (INGUANZO, et al., 2001), correspondente a um material carbonáceo sólido, com porosidade desenvolvida, resultado de reações que ocorrem durante o processo de pirólise (atmosfera inerte).

Recentes pesquisas mostram a viabilidade dessa conversão, visto que a maior parte dos materiais carbonáceos pode ser utilizada como precursora na preparação de componentes com propriedades adsorptivas. Alguns autores têm investigado a aplicação direta do lodo seco como adsorvente, mas sua baixa área superficial, menor que 5 m² g⁻¹, representa uma limitação a essa técnica. No entanto, após a pirólise, o biocarvão formado apresenta uma área superficial superior a sua matéria prima e microporosidade desenvolvida (VIANA, 2013).

Vazamentos, derrames e acidentes durante as etapas de exploração, produção, refinamento, operações de armazenamento e transporte de petróleo e seus derivados ocorrem diariamente nas indústrias petrolíferas, prejudicando o meio ambiente marinho e resultando em perdas econômicas. O petróleo bruto é um dos tipos de petróleo mais perigosos conhecidos e representa um impacto significativo no meio ambiente quando derramado (CALLADO et al., 2006; ALAMERI et al., 2019).

O petróleo bruto pode ser descrito como uma mistura de vários hidrocarbonetos, incluindo Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e alcanos. A limpeza de derramamentos de petróleo bruto pode ser realizada usando uma abordagem mecânica, química ou biológica (ALAMERI et al., 2019). A seleção de uma abordagem eficaz depende da quantidade e do tipo de óleo cru derramado (pesado ou leve), localização e custo do derramamento de óleo.

O derramamento de petróleo e seus derivados nos corpos hídricos ou nos solos naturais (sem impermeabilização) compreende grande risco de contaminação dos mesmos e das águas subterrâneas e tem se tornado uma preocupação constante a nível mundial, muito em virtude dos hidrocarbonetos monoaromáticos, denominados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzenos e os isômeros Xilenos). Estes compostos possuem potencial carcinogênico e são depressores do sistema nervoso central (CALLADO et al., 2006; SILVANI et al., 2017).

Biocarvão de lodo biológico reduz o volume de resíduos sólidos, elimina patógenos e compostos orgânicos e pode também ser utilizado como um fertilizador ou na remediação de solos contaminados (HOSSAIN et al., 2011), constituindo uma forma efetiva de retenção de carbono (FIGUEREDO et al., 2017), o que sinaliza uma potencial aplicação deste biocarvão

na adsorção dos compostos de hidrocarbonetos presentes no petróleo e seus derivados sem qualquer necessidade de ativação físico-química.

Um dos principais fatores envolvendo a remoção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos por biocarvão está relacionado com o aumento da atividade microbiana no solo, o que aumenta a degradação dos compostos disponíveis para a microbiota (PEGORARO, 2015).

Nos últimos anos há pouca pesquisa sobre o uso do biocarvão como adsorvente de óleos, restringindo a estágio de laboratório. Faz-se necessário maior pesquisa em como lidar com biocarvão em solos complexos e água marinha (ZHANG, 2018).

3.6. LEVANTAMENTO BIBLIOMÉTRICO E PROSPECTIVO

A revisão bibliográfica foi apoiada por um levantamento bibliométrico e prospectivo, sendo o primeiro realizado a partir de uma pesquisa em dados científicos baseados em artigos, utilizando plataformas que reúnem maior número de resultados para as chaves de busca adotadas e com maiores opções de filtros de busca na área do conhecimento “Multidisciplinar”, subárea de “Ciências Ambientais”, sendo escolhida uma nacional: SciELO.ORG (2019) e duas internacionais: Scopus (ELSEVIER, 2019) e Reaxys (ELSEVIER, 2019).

Por outro lado, o levantamento prospectivo foi baseado na investigação de patentes por meio de bases de livre acesso nacional, como Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI (2019), e internacionais, caso do European Patent Office – EPO (2019) e Patent Inspiration – PI (2019).

As investigações foram realizadas por meio da combinação de palavras-chave aplicando operadores booleanos e de trava, tanto nas bases de dados de periódicos quanto nas bases patentárias. Nas bases internacionais, foram utilizados os seguintes termos em inglês: i) “Sludge biochar”; ii) Sludge AND "absor* oil"; iii) "Carbon from sludge" AND pyrolysis AND adsor*. Sendo os respectivos termos em português para a base nacional: i) “Biocarvão lodo”; ii) Carvão AND pirólise AND adsor*.

Nas bases patentárias, as pesquisas foram realizadas no modo de busca avançada utilizando a mesma combinação de palavras-chave que poderiam estar inseridas no título ou resumo do material prospectado. Já nas bases de dados de periódicos a pesquisa foi realizada em todos os campos.

Do levantamento bibliométrico e prospectivo realizado, extrai-se que a pesquisa científica e inovação tecnológica é ainda incipiente na área de biocarvão de lodo, não existindo muitas publicações anteriores a 2010 e com notável crescimento a partir do ano de 2015, denotando que o tema ainda não foi exaurido, com grande campo para expansão e busca por mais aplicação desta técnica.

A China é a maior depositária de patentes e artigos nesta área, seguida dos Estados Unidos, corroborando a característica de vanguarda tecnológica destas duas grandes potências globais como grande mola propulsora para o crescimento econômico destas nações. O Brasil, em termos de quantidade de artigos, é o 11º depositante.

Encontraram-se muitos resultados da adoção da técnica de biocarvão de lodo no campo das ciências agrárias, sinalizando um potencial de estudo de sua aplicação em outras áreas do conhecimento.

A prospecção tecnológica realizada não encontrou a produção do biocarvão, proveniente do lodo biológico de uma estação de tratamento de despejos industriais, como subproduto para ser utilizado como adsorvente em ações de contingência a vazamentos de hidrocarbonetos no solo e na água. Desse modo, houve com este trabalho uma ampliação do conhecimento científico e tecnológico já existente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico é abordado o material e métodos utilizados para caracterização do lodo biológico, pré-tratamento do lodo, visando a redução da sua umidade, obtenção, caracterização e realização dos testes da eficiência do biocarvão como agente adsorvente de óleo.

Para o desenvolvimento da pesquisa utilizou-se de laboratórios do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), do IFPE campus Recife (LQ e LTAB/CP), da UFPE (LACS/DEN, LCI/DEQ e LITPEG), bem como a realização de algumas análises em laboratórios comerciais credenciados na NBR 17.025 (ABNT, 2017) e realização de teste piloto na Central de Resíduos Sólidos de uma refinaria de petróleo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE DESPEJOS INDUSTRIAIS

As amostras de lodo foram coletadas no interior da caçamba que armazena o biossólido centrifugado (umidade de cerca de 80%). A caracterização foi baseada nos resultados de duas amostras compostas, coletadas em datas diferentes, de modo a representar as características de variabilidade do lodo produzido (CETESB, 1999). O procedimento de amostragem, apresentado na Figura 1, obedeceu ao especificado na norma NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos (ABNT, 2004).

O tempo de secagem do lodo, em local coberto e arejado da Central de Resíduos durou o seguinte tempo, para cada amostra coletada, foi de respectivamente: noventa dias para a primeira e setenta e um dias para a segunda.

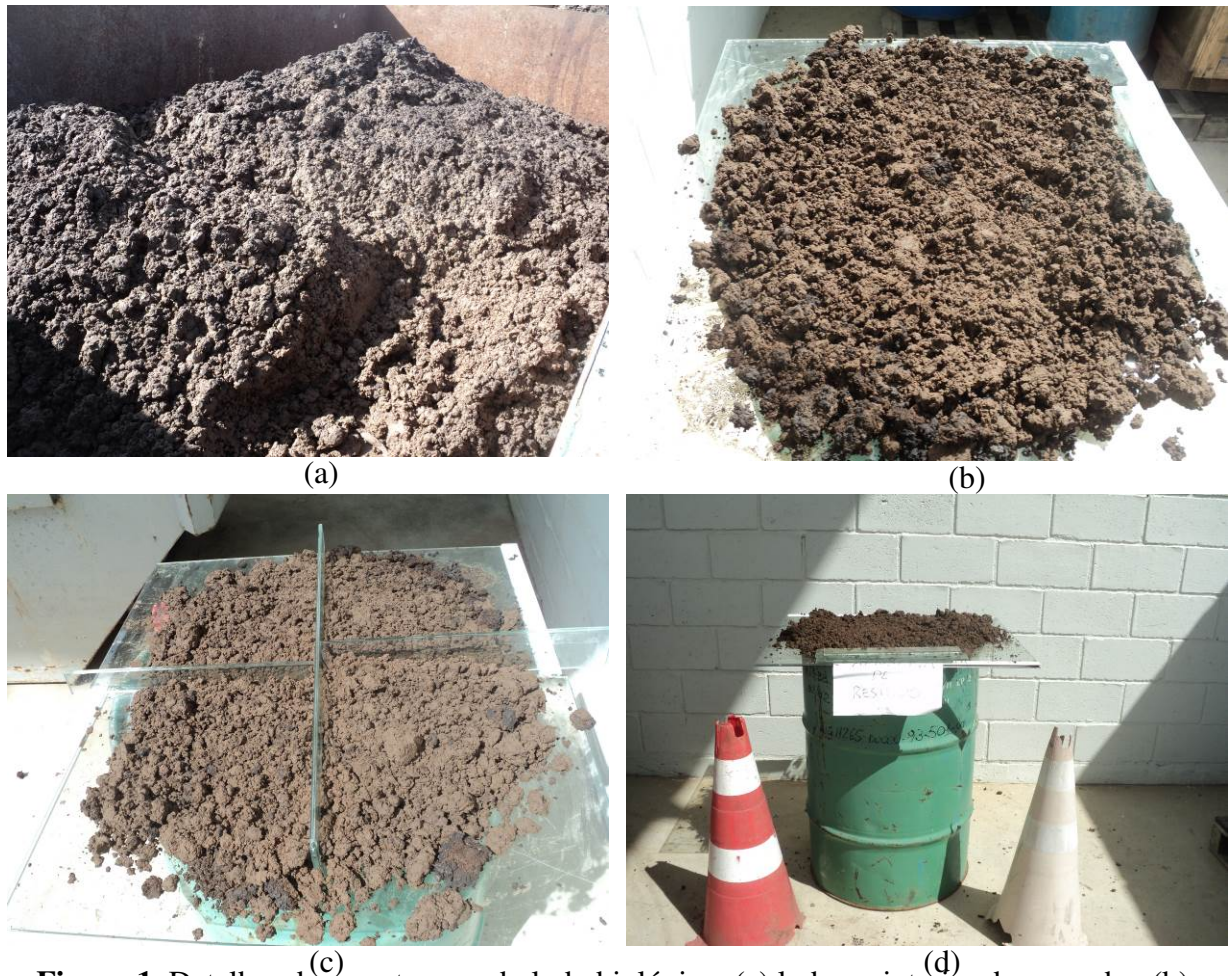


Figura 1. Detalhes da amostragem do lodo biológico: (a) lodo no interior da caçamba; (b) montante da amostra composta; (c) quarteamento da amostra; (d) local para secagem.

Fonte: Autor.

Na sequência, as amostras foram encaminhadas para análise em laboratório externo credenciado pela NBR 17.025 (ABNT, 2017), no caso Eurofins, com preenchimento de cadeia de custódia.

As amostras foram analisadas conforme normas da agência ambiental americana (USEPA) e métodos padrão para resíduos e água (SMEWW), quanto à presença de substâncias físico-químicas e concentração de ovos viáveis de helmintos (método USEPA 625 R-92/013, 2003).

Para a caracterização físico-química do lodo foram determinados os seguintes parâmetros: carbono orgânico total (USEPA 625 R-92/013, 2003); nitrogênio Kjeldahl total (SMEWW 23nd 2017 - 4500N - A/C); nitrogênio amoniacal (SMWW - 23nd Ed. 2017 - 4500 NH3 F); nitrogênio nitrato/nitrito (USEPA 9056A:2007 / USEPA 300.0:1993); pH em água (1:10) (USEPA 9045D:2004); fósforo total; potássio total; sódio total; enxofre total; cálcio

total; magnésio total; ferro total e manganês total (USEPA 6010C:2007); umidade (USEPA 3550C:2007); e sólidos voláteis e totais (SMEWW - 22nd Ed. 2012 - 2540G).

O critério adotado para avaliar a redução de atratividade de vetores foi determinado pela fração orgânica estabilizada do biossólido, a saber, relação entre sólidos voláteis e sólidos totais inferior a 0,65.

Foram determinados quanto à presença de substâncias inorgânicas, as seguintes substâncias na massa bruta: arsênio; bário; cádmio; chumbo; cobre; cromo; molibdênio; níquel; selênio; e zinco (Método USEPA 6010C:2007) e mercúrio (métodos USEPA 7470A, USEPA 1631E, USEPA 7471B).

Foram também determinados os teores de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, a saber: bifenilas policloradas (métodos USEPA 3510C:1996 / USEPA 8082A:2007); pesticidas organoclorados (métodos USEPA 3550C:2007 / USEPA 8081B:2007); compostos orgânicos semivoláteis (métodos USEPA 3550C:2007 / USEPA 8270D:2007) e compostos orgânicos voláteis (método USEPA 8260C:2006).

4.2 PRÉ-TRATAMENTO PARA REDUÇÃO DA UMIDADE DO LODO BIOLÓGICO

Com a finalidade de elaborar um manual de pré-tratamento para redução da umidade do lodo biológico foi realizado um teste piloto com a adoção da técnica de leito de secagem na Central de Resíduos. Desse modo foi realizado o deságue de 10 m³ de lodo líquido (umidade em torno de 98%), acondicionado em um caminhão a vácuo, em uma área impermeabilizada de 100 m² e com drenagem para o início do processo de tratamento da Estação de tratamento de Despejos Industriais (ETDI).

Essa área da Central de Resíduos dispõe das seguintes características: piso de concreto com declividade de 2% para canaleta do sistema de drenagem contaminada. A espessura do lodo foi limitada a uma camada de 10 cm, a mesma adotada por Silva (2007) em seu experimento de solarização de lodo de esgoto.

A contenção do material foi realizada com a utilização do próprio meio fio que limita a área impermeabilizada da Central de Resíduos e através de uma barreira de sacos de areia assentados sobre uma manta de fibra cerâmica para filtrar o biossólido e permitir apenas a passagem de água para a canaleta de drenagem, distante 2 m desta barreira.

Durante o período do teste piloto o tempo apresentou-se ora ensolarado, ora parcialmente nublado.

Com o término do período de secagem, que durou 10 dias, foi removida a barreira de sacos de areia para o acesso de uma minicarregadeira compacta e com o auxílio de um ajudante com pá procedeu-se com a retirada de todo o lodo seco e enchimento de uma caçamba estacionária de 5 m³.

4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

O resíduo de lodo biológico proveniente da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) de uma refinaria de petróleo foi utilizado para produção do biocarvão.

4.3.1 Produção do biocarvão

A amostra de lodo biológico foi coletada quando a centrífuga completou o enchimento de 1 (uma) caçamba estacionária de 5 m³. A caçamba foi virada no piso da área externa da Central de Resíduos e do monte gerado encheram-se com pá 5 (cinco) tambores de 200 L cada, perfazendo um total de 1 m³ de lodo biológico centrifugado.

Para conhecer o peso líquido do lodo, pesou-se os 5 (cinco) tambores cheios e descontou-se o valor dos tambores vazios (tara). Depois da pesagem a amostra foi espalhada no piso de uma área coberta e arejada da Central de Resíduos onde ficou secando ao ar por 25 dias.

Ao término deste período foi realizada a pesagem, totalizando 236,5 kg de lodo seco ao ar, encaminhado 200 g de amostra para análise de umidade no laboratório da RNEST, encontrando o resultado de 31% (p/p), acondicionamento do restante do lodo no interior de sacos plásticos resistentes de 200 L e transporte para o Laboratório de Tecnologia Ambiental e Bioprocessos do Centro de Pesquisa em Desenvolvimento Tecnológico e Sustentabilidade do IFPE (LTAB/CPTECS)

Procedeu-se a secagem por 5 (cinco) dias em área impermeável, coberta e arejada no Centro de Pesquisa. Ao término desse período o lodo biológico foi revolvido e depois foi fragmentado e passado em peneira de 6 mm e 2 mm, sendo na sequência seco através de circulação forçada de ar em uma estufa de secagem e esterilização Solab SL-100 a 105°C por 48 h (adaptado de FIGUEREDO et al., 2017), conforme a sequência apresentada na Figura 2.

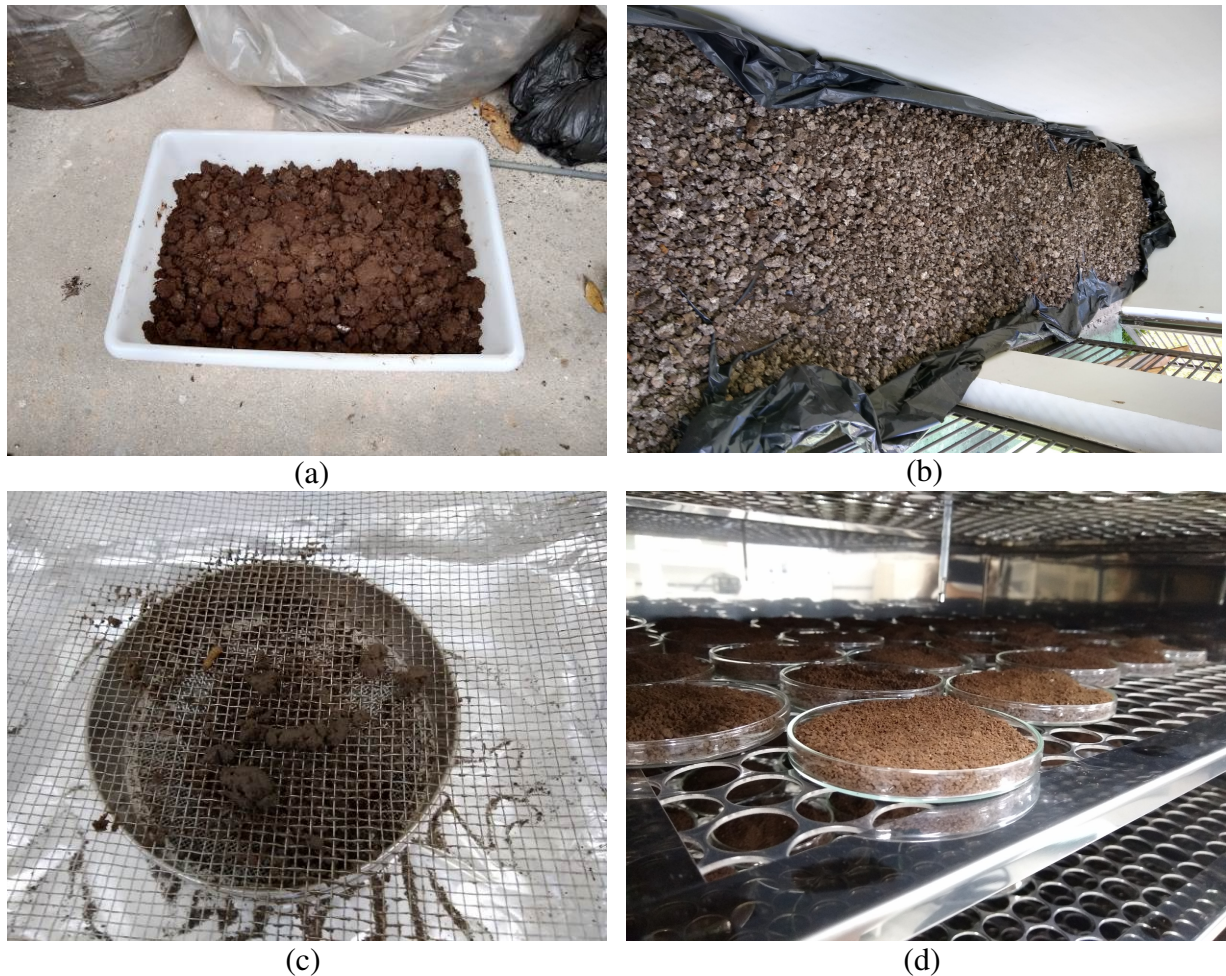


Figura 2. Preparação do lodo biológico: (a) situação do lodo ao chegar no Centro de Pesquisa; (b) secagem do lodo em área impermeável, arejada e coberta; (c) lodo agregado sendo fragmentado e peneirado em peneiras de 6 e 2 mm; (d) lodo no interior estufa secagem.
Fonte: Autor.

O processo de pirólise rápida foi realizado dentro de um forno tipo mufla Lucadema, com uma taxa média de aquecimento de $16,65^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até atingir a temperatura de 600°C , mantida por 30 minutos. A atmosfera inerte de oxigênio foi obtida embalando o lodo biológico em papel alumínio no interior de cadinho de porcelana tampado.

Após trinta minutos de tempo de residência, foi iniciado o resfriamento da mufla, sendo aberta quando a temperatura ficou abaixo de 80°C e, com auxílio de uma garra, extraídos os cadinhos com tampas para armazenamento em dessecador para pesagem no dia posterior. Este procedimento foi necessário porque o carvão sofre reações de oxidação em contato com a atmosfera, alterando o número de grupos ativos de superfície (FIGUEREDO et al., 2017).

Depois de pesadas, as amostras foram identificadas com a sigla BCLB, representando Biocarvão de Lodo Biológico e armazenadas em potes de vidro com tampa de rosca. Ao

término de dezoito baterias de pirólise todo o material produzido foi homogeneizado e pesado para o cálculo de rendimento do processo (Figura 3). A porcentagem de rendimento de biocarvão foi calculada da massa de lodo original e o peso do biocarvão produzido depois de completado a pirólise, de acordo com Hossain et al. (2011).

Pelas características do rendimento e da taxa média de aquecimento, a pirólise adotada para a produção do biocarvão pode ser classificada como rápida.

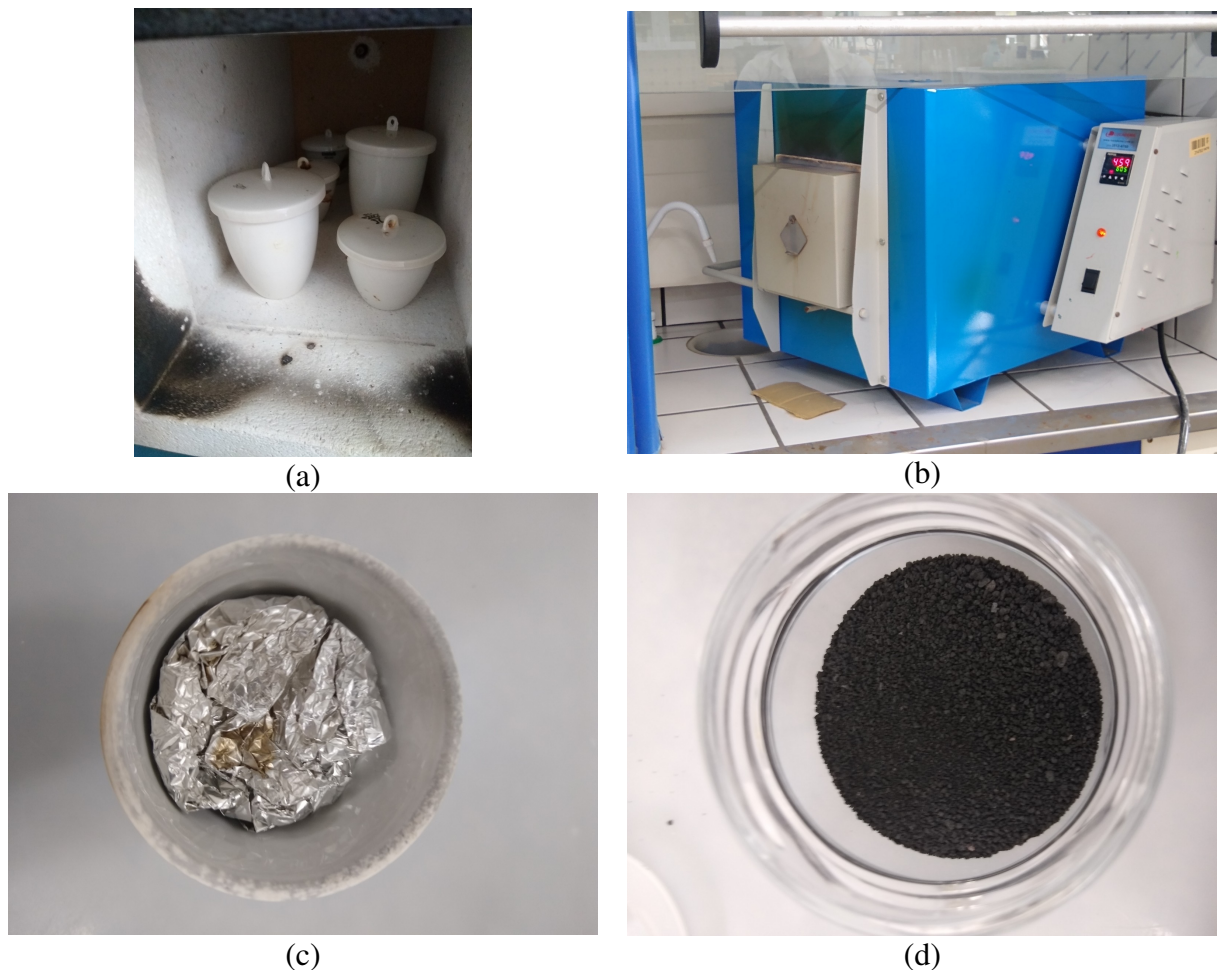


Figura 3. Detalhes do experimento de produção de biocarvão: (a) disposição dos cadinhos de porcelana no interior do forno tipo mufla; (b) forno em funcionamento; (c) detalhe do interior do cadinho após retirada da mufla; (d) Biocarvão de Lodo Biológico (BCLB), armazenado em pote de vidro com tampa de rosca.

Fonte: Autor.

4.3.2 Caracterização do biocarvão

Na sequência, uma parcela do biocarvão produzido foi encaminhada para análise em laboratório externo credenciado pela NBR 17.025 (ABNT, 2017), no caso Eurofins, com preenchimento de cadeia de custódia.

Para a caracterização do potencial agrônômico do biocarvão foram determinados os seguintes parâmetros: carbono orgânico total (referência Eurofins nº POP PA 182); nitrogênio total (referência Eurofins POP PA 005); sódio total; enxofre total (método USEPA 6010C:2007). Os macronutrientes como fósforo; matéria orgânica; pH em CaCl₂; potássio; cálcio; magnésio; acidez total e capacidade de troca catiônica (CTC) foram determinados através de análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais (IAC, 2001).

Para a caracterização química do biocarvão foram determinadas, quanto à presença de substâncias inorgânicas, as seguintes substâncias na massa bruta: arsênio; bário; cádmio; chumbo; cobre; cromo; mercúrio; molibdênio; níquel; selênio; e zinco (método USEPA 6010C:2007).

Já para caracterização quanto à presença de substâncias orgânicas, foram determinadas as seguintes substâncias na massa bruta: dezesseis elementos prioritários de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), conforme USEPA (métodos USEPA 3550C:2007 e USEPA 8270E:2018) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP Total) (métodos USEPA 3550C:2007 e USEPA 8015C:2007).

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em duas localidades: Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LAMICRO) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura de marca TESCAN e modelo MIRA3 no LITPEG, ao passo que no CETENE a marca era FEI e o modelo Quanta 200 FEG.

As análises de MEV foram realizadas utilizando os parâmetros Tensão de Aceleração e Spot para imagens de elétrons secundários (SE). As análises foram realizadas no biocarvão como recebido (sem qualquer pré-tratamento).

No caso do CETENE, houve a determinação dos elementos químicos presentes, por meio de uma sonda de raios-X característico acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDX) permitiu identificar os elementos de forma semiquantitativa, visto que não foram utilizados padrões para a determinação. Para este ensaio, diferentes regiões da amostra foram analisadas.

Já no LITPEG a análise de EDX foi desenvolvida através do instrumento EDX-8000, obtendo resultados semiquantitativos (%) para óxidos.

As análises de área superficial e porosimetria foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACMAT) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

(CETENE), com a utilização de um equipamento denominado *Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP)*, da marca Micromeritics e modelo ASAP 2420.

A área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e porosidade pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda). A amostra foi degaseificada à temperatura de 120°C. As análises foram realizadas a partir do biocarvão de lodo biológico produzido para este trabalho, depois de macerado e passado em peneira de 200 Mesh.

4.4 ENSAIOS PARA VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO BIOCARVÃO DE LODO BIOLÓGICO NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Para avaliação da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos pelo biocarvão, o tolueno foi escolhido como um contaminante alvo porque ele é solúvel na fase aquosa e é solúvel a contaminantes orgânicos hidrofóbicos; no entanto, por conhecer seu comportamento, é possível gerar informação útil do comportamento de mais componentes de óleos hidrofóbicos, incluindo alcanos de longa cadeia e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (SILVANI et al., 2017).

4.4.1 Testes cinéticos

Os testes cinéticos foram realizados no Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo (LACS), pertencente ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN/UFPE), com a concentração de 350 mg L⁻¹ de tolueno nos respectivos tempos: 1, 3, 5, 10, 15, 30 minutos, 1, 3, 6, 12 e 22 horas. Utilizado três repetições em água marinha (AM) natural filtrada.

A água marinha natural foi coletada a cerca de dez quilômetros da costa, partindo da praia de Maria Farinha, município de Paulista, estado de Pernambuco (Figura 4). Na sequência filtrou-se 10 litros desta água em filtro de papel colocado em um porta-filtro 103. Esta água marinha filtrada foi então reservada para os ensaios de cinética e de isotermas de adsorção.



Figura 4. (a) Ponto de coleta de água marinha natural para os testes cinéticos com o biocarvão de lodo biológico. (b) Detalhe do momento da coleta de água marinha natural.
Fonte: Autor.

Para montagem dos testes cinéticos, realizou-se a pesagem de 20 mg de Biocarvão de Lodo Biológico (BCLB) em 33 vidros de penicilina com 30 mL de capacidade, utilizando balança analítica SHIMADZU AVY 220.

Em capela foi preparada solução de 350 mg L⁻¹ de tolueno em água marinha natural. Através da realização de tara com uma balança de duas casas decimais SHIMADZU UX 6200H em um balão volumétrico de 1 litro, já com água marinha natural filtrada até o meio, seguido do gotejamento de 14 gotas de tolueno P.A. ACS (nº ONU: 1294 – Classe: 3 Risco:33 G.E.: II C₇H₈ Peso Molecular: 92,13 Pureza (C.G.) mínimo de 99,5%), até atingir o peso de 0,35 g, homogeneização, acréscimo de água marinha natural filtrada com uma pisseta até a marca de 1 litro, nova homogeneização, tamponamento do balão e posteriormente conservado sob refrigeração, obtendo a solução denominada AM 350.

Para realização dos ensaios foi retirada a solução AM 350 do refrigerador e com a utilização de uma pipeta volumétrica de 20 mL e uma pera, transferidas alíquotas de 20 mL da solução de AM 350 em cada um dos 33 vidros de penicilina com 20 mg de BCLB, sendo na sequência tampados, com reforço de fita isolante e acomodados na Mesa Agitadora TE-140, fabricante TECNAL.

Para encontrar o tempo de equilíbrio, a saber, instante a partir do qual não ocorrem

variações significativas na adsorção de tolueno em meio aquoso, foram definidos os seguintes tempos de contato entre o material sorvente (BCLB) e o contaminante (tolueno): 1, 3, 5, 10, 15, 30 minutos, 1, 3, 6, 12 e 22 horas.

A sequência de dosagem foi dos vidros identificados com maior tempo de reação (AM repetição 1 - 22 h; AM repetição 2 - 22h; AM repetição 3 - 22h) para os de menor tempo de reação (AM repetição 1 - 1'; AM repetição 2 - 1'; AM repetição 3 - 1'), a fim de evitar que o tempo de contato nos tratamentos com retirada mais rápida fosse ultrapassado.

Após iniciou-se a agitação mecânica a 50 RPM. O ensaio foi performado em temperatura da sala do laboratório (20°C).

A partir de 1 minuto os vidros de penicilina foram retirados, conforme o respectivo tempo de contato entre o material sorvente (BCLB) e o contaminante (tolueno). Os últimos vidros a serem retirados da mesa agitadora foram os referentes a 22 horas de contato.

A transferência da alíquota da solução em cada vidro de penicilina para *vial* incolor de 2 mL com rosca de dimensões 11,6 x 32 mm, com tampa com septo de silicone/PTFE foi realizada através do uso de uma seringa de vidro de 10 mL tipo Luer Lock, acoplada a uma membrana de acetato de celulose lisa com 0,45 µm x 25 mm para filtrar a alíquota para leitura em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

Ao término do ensaio obteve-se um total de 33 amostras para leitura no HPLC do Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (DEQ/UFPE).

4.4.1.1 Métodos analíticos - Cromatografia Líquida (HPLC)

O tolueno foi determinado por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) no laboratório LCI do DEQ/UFPE. A fase móvel utilizada foi uma solução de água e metanol, sendo 30 partes / 70 partes, respectivamente. A vazão adotada foi de 1,1 mL min⁻¹, com uma pressão de 124 atm. Bomba CG 480-E HPLC, fabricante Shimadzu VP-ODS.

Foi utilizado uma seringa de 50 µL, fabricante Hamilton CO, específica para injeção da amostra na coluna SPE C18 de HPLC. A leitura foi feita do maior tempo de contato para o menor tempo. O pico do tolueno foi encontrado em torno do tempo de retenção de 6 minutos. A integração manual foi realizada através do programa PeakSimple versão 488 Windows 10 (software livre), conforme Figura 5.

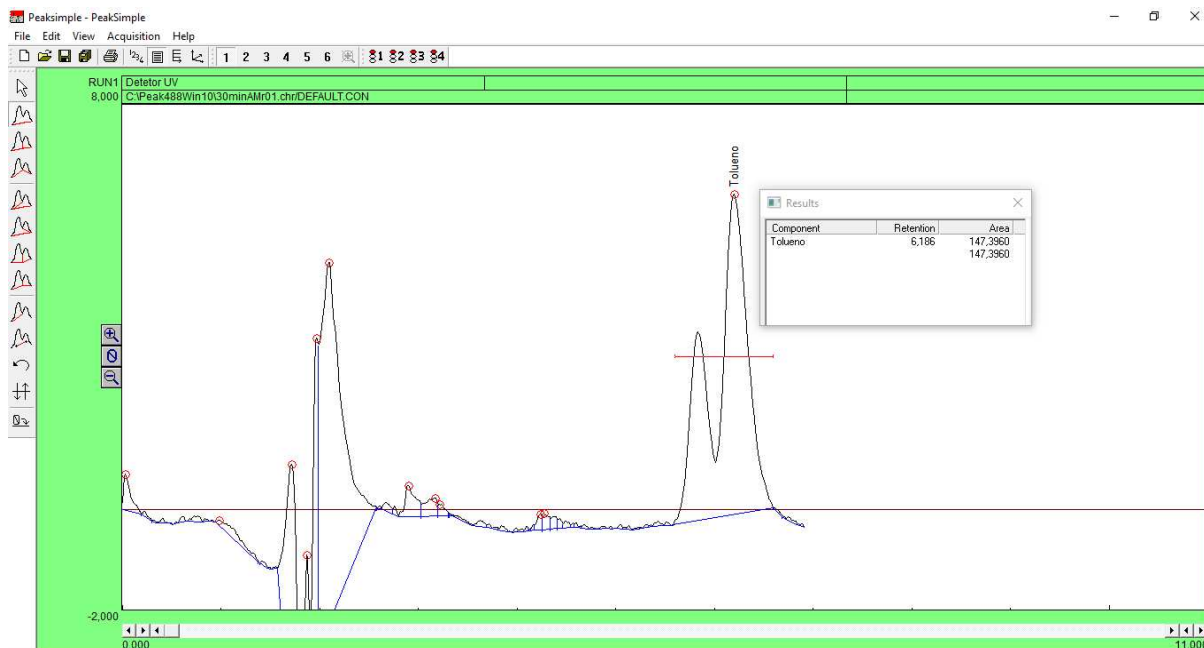


Figura 5. Cromatograma obtido para o tratamento Água Marinha 30 min Repetição 1.
Fonte: Autor.

4.4.1.2 Curva de calibração do tolueno

Para realização da quantificação de tolueno nas amostras foi realizada uma curva de calibração com os seguintes pontos de diluição da solução de 350 mg L^{-1} de tolueno em água deionizada (AD) para preparar soluções de 10, 30, 80, 110, 190, 270 mg L^{-1} .

A leitura dos sete pontos da curva no HPLC, da menor concentração para a maior: AD 10, AD 30, ..., AD 350 foi realizada e encontrado a área (eixo y) para cada concentração de tolueno (eixo x), em mg L^{-1} , pelo programa PeakSimple versão 488 Windows 10 (software livre), conforme apresentado no Gráfico 1.

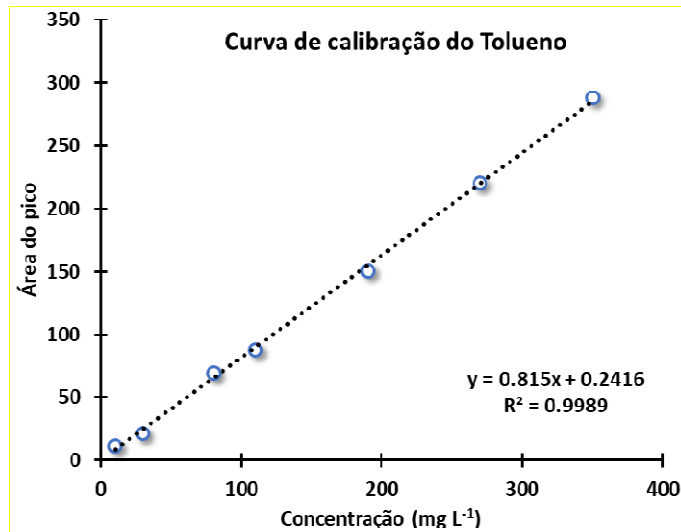


Gráfico 1. Curva de calibração do tolueno.
Fonte: Autor.

4.4.1.3 Modelagem e cálculo

Dados da cinética de adsorção do tolueno foram interpretados por um mecanismo de interação específico entre o tolueno dissolvido e a superfície sorvente ativa do biocarvão em função do tempo.

A cinética de adsorção foi derivada da equação de pseudo primeira ordem de Lagergren, como reportado na equação (1):

$$dq_t/dt = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde k é a taxa constante de cinética de adsorção (h^{-1}), q_e é a concentração de tolueno sorvida em equilíbrio, expressa em $mg\ g^{-1}$, e q_t é a concentração de tolueno sorvida no tempo t , calculada como segue (2):

$$q_t = (C_0 - C_t)V/w \quad (2)$$

onde C_t é a concentração de tolueno sorvida na fase aquosa no tempo t . Após integração e aplicando-se os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t = q_t$, a forma integrada da equação (1) torna-se (3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad (3)$$

k e q_e foram determinados via regressão linear de q_t vs t a partir dos dados experimentais.

A taxa de sorção para um mecanismo de pseudo segunda ordem pode ser descrita por (YANEVA;KOUMANOVA, 2006) (4):

$$dq_t/dt = k_2(q_{e2} - q_t)^2 \quad (4)$$

sendo q_{e2} e q_t as capacidades de sorção em equilíbrio (cinética de pseudo segunda ordem) e no tempo t , respectivamente e k_2 a taxa constante de sorção de pseudo segunda ordem. Após integração e aplicando-se os limites $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t=q_t$, a forma integrada da equação (4) torna-se (5):

$$1/(q_{e2}-q_t) = 1/q_{e2} + k_2 t \quad (5)$$

A equação (5) pode ser rearranjada numa forma linear, como (6):

$$1/q_t = 1/k_s + t/q_{e2} \quad \text{com} \quad k_s = k_2 q_{e2}^2 \quad (6)$$

k_s pode ser considerado como a taxa inicial de sorção quando $q_t/t \rightarrow 0$.

4.4.2 Ensaios de isotermas de adsorção

Foram realizados no LACS do DEN/UFPE, adotando o tempo de equilíbrio de 12 horas obtido dos ensaios de cinética, variando as seguintes concentrações de solução de tolueno em água marinha (AM) natural filtrada: 30, 50, 80, 110, 150, 190, 230, 270, 310 e 350 mg L⁻¹.

Realizou-se a pesagem, com a balança analítica SHIMADZU AVY 220, de 20 mg de Biocarvão de Lodo Biológico (BCLB) em cada um dos 30 vidros de penicilina com 30 mL de capacidade, obtendo o seguinte arranjo experimental, conforme Quadro 2.

Quadro 2. Arranjo experimental do ensaio de isotermas de adsorção

Repetição	Preparação do Biocarvão	Quantidade	Identificação
1	Peneirado em 10 Mesh, depois macerado e passado em peneira de 200 Mesh	10	BCLB < 200
2	Peneirado em 10 Mesh, depois macerado e passado em peneira de 200 Mesh	10	BCLB < 200
3	Peneirado em 10 Mesh, depois macerado e que não conseguiu passar em peneira de 200 Mesh	10	200 < BCLB < 10

Fonte: Autor.

A solução de 350 mg L⁻¹ de tolueno em água marinha natural filtrada foi preparada utilizando o mesmo procedimento adotado no item 4.4.1. Na sequência houve a diluição desta para preparar soluções de 30, 50, 80, 110, 150, 190, 230, 270 e 310 mg L⁻¹, nesta ordem, da menor para a maior concentração.

Concluído a preparação das soluções de diferentes concentrações de tolueno foi deixado em repouso por 30 minutos. Ao término deste período, com uma pipeta volumétrica de 20 mL e uma pera iniciou-se a retirada de uma alíquota deste volume das soluções, sempre da menor para a maior concentração, inseriu-se no interior dos trinta frascos de penicilina, tampados com reforço de fita isolante e colocados na bandeja de isopor preparada para acomodação dos frascos, de modo a garantir a agitação horizontal e evitar o arremesso das amostras, conforme Figura 6.



Figura 6. Detalhe das 30 amostras acomodadas na mesa agitadora.
Fonte: Autor.

Quando terminou de preparar as amostras em triplicata de 350 mg L^{-1} de tolueno em água marinha natural filtrada, a bandeja de isopor foi instalada com auxílio de barbante na mesa agitadora TE-140, fabricante TECNAL e teve início à agitação das amostras, a uma rotação de 150 rpm, em temperatura da sala do laboratório em 18°C .

Quando completou-se 12 horas de agitação, foi desligado a Mesa Agitadora e iniciou-se, da menor para a maior concentração, a transferência da alíquota da solução em cada vidro de penicilina para *vial* incolor de 2 mL com rosca de dimensões 11,6 x 32 mm, com tampa de septo de silicone/PTFE, a qual foi realizada através do uso de uma seringa de vidro de 10 mL tipo Luer Lock, acoplada a uma membrana de acetato de celulose lisa com $0,45 \mu\text{m} \times 25 \text{ mm}$ para filtrar a alíquota para leitura na cromatografia líquida (HPLC).

Ao término do ensaio obteve-se um total de 30 amostras que foram preservadas em refrigerador até leitura no HPLC do LCI do DEQ/UFPE.

4.4.2.1 Métodos analíticos - Cromatografia Líquida (HPLC)

O tolueno foi determinado por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) no LCI do DEQ/UFPE. A fase móvel utilizada foi uma solução de água e metanol, sendo 30 partes / 70 partes, respectivamente. A vazão adotada foi de $1,3 \text{ mL min}^{-1}$, com uma pressão de

140 atm. Bomba CG 480-E HPLC, fabricante Shimadzu VP-ODS.

Foi utilizado uma seringa de 50 μL , fabricante Hamilton CO, específica para injeção da amostra na coluna SPE C18 de HPLC. A leitura foi feita da menor para a maior concentração de tolueno (AM 30 a AM 350). O pico do tolueno foi encontrado em torno do tempo de retenção de 7 (sete) minutos. A integração manual foi realizada através do programa PeakSimple versão 488 Windows 10 (software livre).

A concentração de equilíbrio, expressa em mg L^{-1} , foi calculada utilizando-se a seguinte equação (7):

$$q_e = (C_0 - C_e)V/w \quad (7)$$

onde C_0 é concentração inicial de tolueno (mg L^{-1}), q_e é a quantidade de tolueno sorvida (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio de tolueno, (mg L^{-1}), V é o volume de solução (L) e w é a quantidade de sorvente (g).

Testes de equilíbrio foram realizados enquanto mantendo constante a razão sorvente-solução e mudando a concentração inicial de tolueno. Isotermas foram performadas usando 1 g L^{-1} como uma razão sólido/líquido (0,02 L em contato com 0,02 g de material sorvente). A performance de equilíbrio do biocarvão foi investigada por concentrações de tolueno entre 30 e 350 mg L^{-1} .

4.4.2.2 Modelagem de equilíbrio

Testes em lotes de equilíbrio (isotermas de adsorção) foram realizados para investigar o comportamento sortivo do biocarvão e, portanto, sua afinidade para o contaminante hidrofóbico alvo. As isotermas são úteis para comparar a eficácia do biocarvão com materiais sorventes mais consolidados, tais como carvão ativado.

Três modelos foram usados para efeito de ajuste de dados de equilíbrio: os modelos de Isoterma Linear, de Freundlich e de Soma de Duas Freundlich. Os modelos foram aplicados para avaliar qual melhor simula o comportamento de adsorção do material. Os modelos Linear e de Freundlich são reportados nas equações (8) e (9), respectivamente:

$$q_e = K_D C_e \quad (8)$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (9)$$

onde K_D é coeficiente de distribuição para a isoterma linear ($L \text{ kg}^{-1}$), K_F é a constante de Freundlich, expressada em $(\text{g kg}^{-1})(L \text{ g}^{-1})$ e n é um parâmetro adimensional maior do que zero; $n > 1$ significa concavidade para cima, enquanto $n < 1$ representa concavidade para baixo. Usualmente n é um parâmetro empírico, embora alguns autores tenham lhe dado um significado físico como uma medida relacionada a intensidade de adsorção (HAGHSERESHT; LU, 1998).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são abordados os resultados obtidos para a avaliação do potencial adsorvente do biocarvão proveniente de lodo biológico da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO BIOLÓGICO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

O primeiro resultado da caracterização do lodo biológico foi a massa específica. Depois de centrifugado, foi obtido o valor de 930 kg m^{-3} , justificando assim seu comportamento sobrenadante na água.

5.1.1 Parâmetros físico-químicos

De acordo com as análises laboratoriais (Tabela 2), o lodo biológico de estação de tratamento de resíduos industriais apresenta em sua composição os macronutrientes carbono, nitrogênio, potássio, cálcio, fósforo, magnésio e enxofre, que são necessários ao desenvolvimento das plantas. A concentração das substâncias analisadas variou pouco entre os monitoramentos, os parâmetros nitrogenados (nitrogênio amoniacal e Nitrogênio Kjeldahl Total) foram os que apresentaram maiores valores do desvio padrão, em relação a suas médias.

Tabela 2. Resultado da caracterização do lodo biológico da Estação de Tratamento de Despejos Industriais, quanto aos parâmetros físico-químicos

Parâmetros físico-químicos (mg kg⁻¹)										
	NO₃	NO₂	NH₃	NKT*	P	K	Na	S	Ca	Mg
Amostra 1	<3,41	<3,41	312,2	588,6	16739	1854	3960	11392	8977	1577
Amostra 2	1,9	-	547,8	2580	14404	1576	4742	11614	5226	1857
Média	2,66	3,41	430	1584	15571	1715	4351	11503	7102	1717
Desvio Padrão	1,07	-	166,6	1408	1651	197	553	157	2652	197
	(mg kg⁻¹)			(%)			(adimens.)			
	Fe	Mn	COT	Umid.	SV	ST	pH			
Amostra 1	4698	113,1	41,6	12	68,24	88,23	6,92			
Amostra 2	6518	152,4	32,7	10,2	76,39	86,59	5,54			
Média	5608	132,8	37,15	11,1	72,32	88,90	6,23			
Desvio Padrão	1287	27,8	6,29	1,27	5,76	1,27	0,98			

*NKT – Nitrogênio Kjeldahl Total, conforme Standard Methods for Waste and Water (SMEWW) 23ª edição 2017 – 4500N – A/C.

Valores antecedidos pelo sinal de “menor que” (<) indicam que a quantidade da substância não alcançou o limite de quantificação da amostra.

Fonte: Autor.

Um lodo de esgoto típico apresenta em torno de 40% de carbono orgânico, 3% de nitrogênio, 2% de fósforo e 1% de potássio (BIBAR, 2014). O lodo caracterizado por este trabalho apresentou, em valores médios, 37,15% de carbono orgânico total; 0,16% de nitrogênio; 1,56% de fósforo e 0,17% de potássio.

Os resultados deste trabalho são similares aos obtidos para o lodo de Estação de Tratamento de Efluentes de indústria alimentícia, com relação aos parâmetros nitrato, nitrito, cálcio e pH. Já quanto aos parâmetros carbono orgânico total, fósforo, sódio e enxofre, o lodo biológico de estação de tratamento de despejos industriais apresentou maiores valores, mas na mesma ordem de grandeza. Finalmente, o lodo de indústria de alimentos apresentou maiores valores de nitrogênio amoniacal, Nitrogênio Kjeldahl Total, potássio e magnésio (PEREIRA; GARCIA, 2017).

Já comparando com a caracterização de lodo de esgoto realizada por Bibar (2014), os parâmetros aqui excedidos são carbono orgânico total, fósforo, sólidos totais e voláteis. Desse modo, conclui-se que os parâmetros de carbono orgânico total e fósforo são os nutrientes com maior destaque desse lodo biológico de estação de tratamento de despejos industriais, quando comparado com a caracterização encontrada na literatura para biossólidos de outras origens.

5.1.2 Redução de atratividade de vetores

Como o lodo biológico é proveniente de processo de tratamento de lodos ativados com idade do lodo igual ou superior a 18 dias, foi adotado como critério para avaliar a redução de atratividade de vetores a fração orgânica estabilizada do biossólido, a saber, relação entre sólidos voláteis e sólidos totais. Conforme a Resolução CONAMA 498/2020, o valor precisa ser menor que 0,65.

Os cálculos a partir dos resultados de Sólidos Voláteis e Totais, apresentados na Tabela 2 acima, encontraram a seguinte relação: 0,77 na Amostra 1 e 0,88 na Amostra 2. Portanto, nenhuma das duas atendeu o critério de redução da atratividade de vetores.

5.1.3 Substâncias químicas

Os teores de metais pesados pesquisados no lodo foram comparados com as concentrações máximas preconizadas pelas legislações que disciplinam o uso de lodo de esgoto na agricultura, considerando Brasil, EUA e Europa, a saber: Resolução CONAMA 498/2020; 40 CFR Part 503 (Código de Regulamentos Federais nº 40, Seção 503), promulgada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) de 19/02/1993; Diretriz da comunidade europeia 91/692/EEC de 31/12/1991, respectivamente, conforme disposto na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da caracterização das substâncias inorgânicas no lodo biológico *in natura*

Substâncias inorgânicas (mg kg ⁻¹ , base seca)											
	As	Ba	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
Am.1	<1,70	3131	<1,14	<2,27	12,3	5,61	<0,11	<2,27	8,47	<1,59	258,1
Am.2	<1,69	938,1	<1,12	<2,25	18,7	8,73	<0,11	<2,25	9,83	47,7	350,2
Média	1,7	2034	1,13	2,26	15,5	7,17	0,11	2,26	9,15	24,7	304,2
D. Pad	0,01	1550	0,01	0,01	4,53	2,21	0,00	0,01	0,96	32,53	65,12
Classe 1*	41	1300	39	300	1500	1000	17	50	420	36	2800
Classe 2*	75	1300	85	840	4300	3000	57	75	420	100	7500
EUA**	75	-	85	840	4300	-	57	75	420	100	7500
UE***	-	-	20	750	1000	-	16	-	300	-	2500

* Resolução CONAMA 498/2020 – Valores Máximos Permitidos substâncias inorgânicas Classe I e Classe II.

** USEPA 40 CFR Part 503 – Valores Máximos Permitidos.

***Diretriz da comunidade europeia 86/278/EEC – Valores Máximos Permitidos.

Fonte: Autor.

O valor encontrado para o bário na primeira amostra, a saber, 3131 mg kg^{-1} , excede o Valor Máximo Permitido no lodo para que seja classificado como Classe 1 e Classe 2 da Resolução CONAMA 498/2020. Adicionalmente, o valor de selênio na segunda amostra, a saber, $47,7 \text{ mg kg}^{-1}$, ultrapassa o Valor Máximo Permitido no lodo para que seja classificado como Classe 1 na Resolução CONAMA 498/2020.

Os parâmetros de arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e molibdênio tiveram valores abaixo do limite de quantificação do método para as duas amostras. Para estes casos, a média e o desvio padrão foram obtidos dos valores absolutos destes limites.

De uma forma geral, os resultados para substâncias inorgânicas apresentaram baixa variabilidade, com exceção do bário e selênio, que apresentaram valores altos do desvio padrão em relação à média.

Para os metais: arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, molibdênio, os resultados são similares aos relatados por Pereira; Garcia (2017), obtidos de lodo de Estação de Tratamento de Efluentes de indústria alimentícia. Para os parâmetros cobre e níquel este estudo apresentou menores valores. Por outro lado, os parâmetros bário, selênio e zinco obtiveram resultados maiores que a caracterização do lodo de ETE de indústria alimentícia.

Já comparando com a caracterização de lodo de esgoto, os teores de substâncias inorgânicas aqui encontrados são inferiores aos estudados por Bibar (2014), com exceção do bário.

Os teores de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas (bifenilas policloradas, pesticidas organoclorados, carbonos orgânicos semivoláteis e carbonos orgânicos voláteis) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado da caracterização das substâncias orgânicas potencialmente tóxicas

Bifenilas Policloradas	Nº CAS*	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	
2,4,4' Triclorobifenila	7012-37-5	µg kg ⁻¹	< 0,2273	< 0,2232	
2,2',5,5' Tetraclorobifenila	35693-99-3		< 0,2273	< 0,2232	
2,2',4,5,5' Pentaclorobifenila	37680-73-2		< 0,2273	< 0,2232	
2,3',4,4',5 Pentaclorobifenila	31508-00-6		< 0,2273	< 0,2232	
2,2',4,4',5,5' Hexaclorobifenila	35065-27-1		< 0,2273	< 0,2232	
2,2',3,4,4',5' Hexaclorobifenila	35065-28-2		< 0,2273	< 0,2232	
2,2',3,4,4',5,5' Heptaclorobifenila	35065-29-3		< 0,2273	< 0,2232	
Pesticidas Organoclorados	Nº CAS	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	
Toxafeno	8001-35-2	µg kg ⁻¹	< 28,4	< 27,9	
Mirex	2385-85-5		< 2,27	< 2,23	
Aldrin	309-00-2		< 0,227	< 0,223	
Clordano (Isômeros)	001-09-1		< 0,227	< 0,223	
DDT	50-29-3		< 0,227	< 0,223	
Dieldrin	60-57-1		< 0,227	< 0,223	
Endrin	72-20-8		< 0,227	< 0,223	
Heptacloro	76-44-8		< 0,227	< 0,223	
Compostos Orgânicos Semi Voláteis (SVOC)	Nº CAS	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	µg kg ⁻¹	< 22,7	< 22,3	
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2		< 22,7	< 22,3	
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3		< 22,7	< 22,3	
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1		< 22,7	< 22,3	
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1		< 22,7	-	
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1		< 22,7	< 22,3	
Benzo(a)antraceno	56-55-3		< 22,7	< 22,3	
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9		< 22,7	< 22,3	
Fenantreno	85-01-8		< 22,7	< 22,3	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5		< 22,7	< 22,3	
Naftaleno	91-20-3		28,6	< 22,3	
Bis[2-Etilexil]ftalato	117-81-7		< 22,7	< 22,3	
Dimetilftalato	131-11-3		< 22,7	< 22,3	
Di-N-Butilftalato	84-74-2		< 22,7	< 22,3	
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7		< 22,7	< 22,3	
2,4,6-Triclorofenol	88-06-2		< 22,7	< 22,3	
2,4-Diclorofenol	120-83-2		< 22,7	< 22,3	
Benzo(a)pireno	50-32-8		< 22,7	< 22,3	
Cresóis	3019-89-4		< 22,7	< 22,3	
Hexaclorobenzeno	118-74-1		< 22,7	< 22,3	
Pentaclorofenol	87-86-5		< 22,7	< 22,3	
Compostos Orgânicos Voláteis (VOC)	Nº CAS		Unidade	Amostra 1	Amostra 2
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6		µg kg ⁻¹	< 8,52	< 8,32
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3			< 8,52	< 8,32

*Nº CAS – número de registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *Chemical American Society*.

Fonte: Autor.

Com exceção do naftaleno na primeira amostra, que apresentou resultado de 28,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, todos os parâmetros relacionados às substâncias orgânicas potencialmente tóxicas (bifenilas policloradas, pesticidas organoclorados, Carbono Orgânico Semi Volátil e Carbono Orgânico Volátil) tiveram resultados abaixo do limite de detecção do método em todas as amostras.

O naftaleno é geralmente o mais perigoso Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA), podendo representar ameaça para o meio ambiente e terras agrícolas se as taxas de aplicação de lodo no solo não forem adequadas (WANG, WANG; HERATH, 2017). Por outro lado, o seu resultado esteve bem próximo do limite de detecção do método, na ordem de partes por bilhão.

5.1.4 Qualidade microbiológica

O resultado de número de ovos viáveis de helmintos (nematoides intestinais humanos) por grama de sólidos totais está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Qualidade microbiológica do lodo biológico

Microbiológico – Ovos viáveis de helmintos (g^{-1} ST*)		
Amostra 1	Amostra 2	VMP**
<0,01	<0,01	1

* ST – Sólidos Totais

**VMP – Valor Máximo Permitido pela Resolução CONAMA 498/2020.

Fonte: Autor

Em todas as amostras o resultado de número de ovos viáveis de helmintos (nematoides intestinais humanos) por grama de sólidos totais foi sempre menor que o limite de quantificação do método.

5.2 REDUÇÃO DA UMIDADE DO LODO BIOLÓGICO

O teste piloto para técnica de leito de secagem, adotado na Central de Resíduos durante um período de 10 (dez) dias (Figura 7), ocupando 100 m^2 de área, levou à redução da umidade inicial do lodo líquido de 98%, correspondente a um volume de 10 m^3 , para um estado físico pastoso, com umidade de 75,7% e relativo a um volume de 5 m^3 .

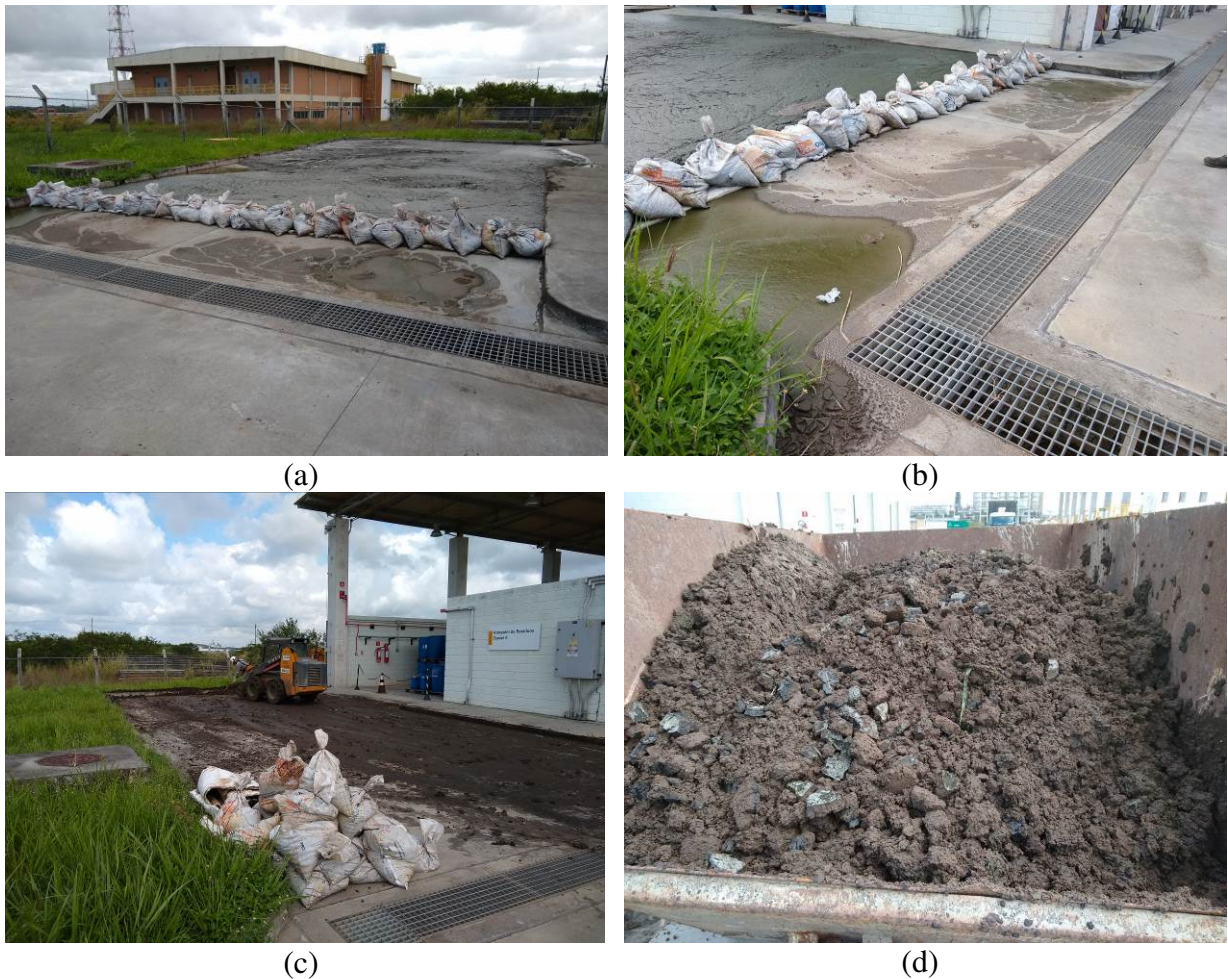


Figura 7. Detalhes do leito de secagem do lodo biológico: (a) situação do leito após dois dias da implantação; (b) material encaminhado para drenagem após barreira de sacos de areia e manta de fibra cerâmica; (c) raspagem do leito de secagem; (d) condição do lodo depois de 10 dias.

Fonte: Autor.

Para as condições adotadas para o teste piloto (espessura de 10 cm; declividade do piso de 2% e tempo ensolarado ou parcialmente nublado), é necessária uma área de 100 m² para desaguar 10 m³ de lodo líquido descartado, atingindo em 10 dias umidade semelhante obtida no deságue através da técnica de centrifugação (80%).

A ETDI foi projetada para uma vazão de descarte de lodo de 5 m³ h⁻¹, portanto, em 10 dias o volume acumulado a ser encaminhado para o leito de secagem é de 1.200 m³ (5 * 24 * 10), considerando uma espessura de 10 cm, a área necessária é de 12.000 m² (1200 / 0,1). No entanto, a área do pátio externo da Central de Resíduos que estaria disponível é de 1.010 m², compreendendo os pátios de manobras ao Sul dos Armazéns Classe II (onde foi realizado o teste piloto) e Classe I. Estaria, portanto, totalmente preenchida em cerca de um dia.

Faz-se necessário, portanto, estudar a adoção da técnica de solarização implantada por Silva (2007), em área com o piso impermeabilizado pintado com tinta látex de coloração preta

e cobertura do lodo com filme plástico transparente preto de polietileno de baixa densidade (0,30 mm), visando aumentar a absorção de calor, e conseqüentemente, a temperatura para secagem e até mesmo higienização do lodo.

5.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCÁRVÃO

5.3.1 Produção do biocárvão

Após o término de dezoito baterias de pirólise, segundo metodologia apresentada no item 3.3.1, obteve-se um total de 1.585,7 g de biocárvão de lodo biológico. A porcentagem de rendimento médio das baterias de produção de biocárvão foi calculada em 42,7%, a uma taxa média de aquecimento de 16,65°C min⁻¹.

O produto gerado apresentou a seguinte configuração, de acordo com a Figura 8, gerando um comunicado de patente.



Área superficial específica	20,40 m ² g ⁻¹
Diâmetro médio poros	19,45 nm
Carbono orgânico	24,3%
Matéria orgânica	46237 mg kg ⁻¹
Nitrogênio total	2,57 %
Metais pesados	< Valores Max. Permitidos (VMP)
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Totais de Petróleo (HTP)	< Limites Detecção

Figura 8. Biocárvão de lodo biológico (BCLB) produzido pela pesquisa e suas principais características, a serem apresentadas e discutidas no item 5.3.2.

Fonte: Autor.

5.3.2 Caracterização do biocarvão

5.3.2.1 Composição elementar do biocarvão (Microscopia eletrônica de varredura)

A morfologia de superfície do biocarvão de lodo biológico encontra-se ilustrada nas Figuras 9, 10, 11 e 12, que mostram as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), obtidas usando um detector de elétrons retrodispersos. Um ponto foi selecionado e observado para cada amostra encaminhada para dois diferentes laboratórios (CETENE e LITPEG) para mostrar a variação da microestrutura.

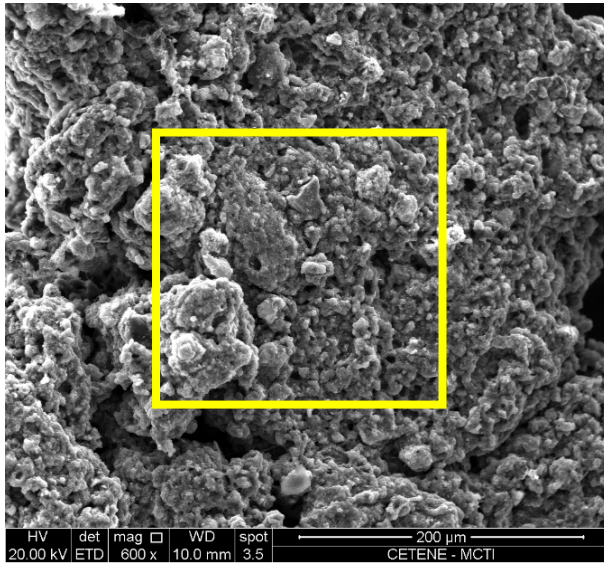


Figura 9. Morfologia de superfície do biocarvão de lodo biológico (ampliação de 600x).

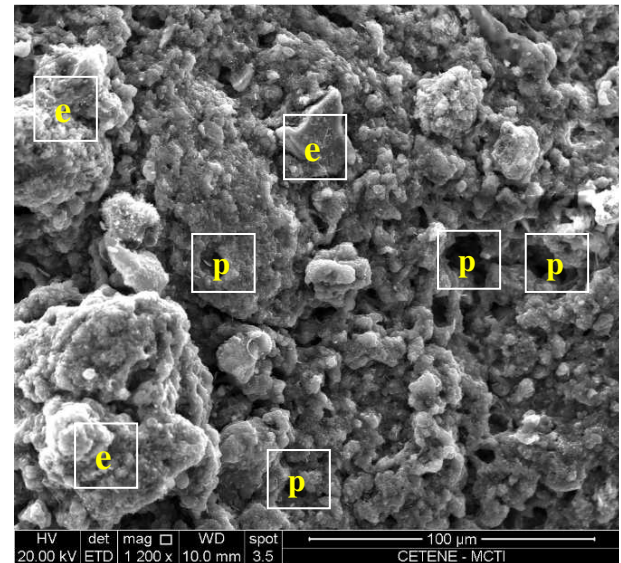


Figura 10. Morfologia de superfície do biocarvão de lodo biológico (ampliação de 1.200x a partir da área sinalizada na figura anterior). As letras minúsculas “p” e “e” representam poros e estrutura do biocarvão, respectivamente.

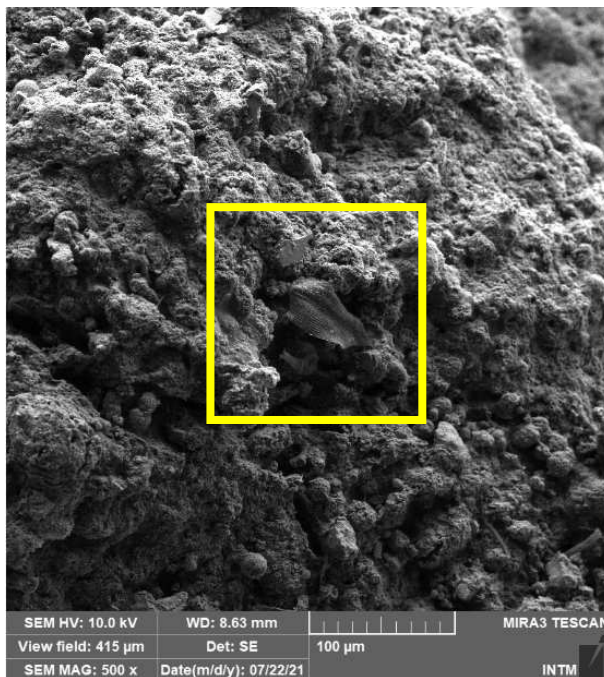


Figura 11. Morfologia de superfície do biocarvão de lodo biológico (ampliação de 500x).

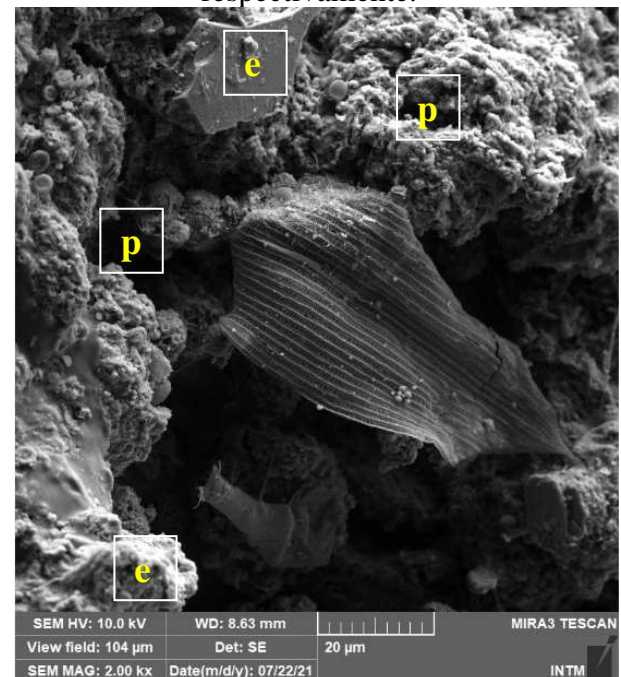


Figura 12. Morfologia de superfície do biocarvão de lodo biológico (ampliação de 2.000x a partir da área sinalizada na figura anterior). As letras minúsculas “p” e “e” representam poros e estrutura do biocarvão, respectivamente.

Fonte: Autor.

Uma inspeção minuciosa das Figuras 10 e 12, com ampliação de 1.200 e 2.000 x, respectivamente, mostra regiões similares a fendas, indicando presença de espaços porosos, notadamente mesoporos. As demais regiões correspondem à estrutura do biocarvão (SROCKE et al., 2021). A morfologia das superfícies das amostras é muito similar às encontradas por Viana (2013) ao analisar biocarvão proveniente de lodo de esgoto.

As partes claras nas Figuras 9, 10, 11 e 12 representam regiões contendo elementos com números atômicos mais altos do que os da área ao redor. Os resultados da quantificação (sem padrão) de elementos normalizados para 100%, obtidos através da técnica de Espectroscopia de raios-X por Dispersão de energia (EDX), são apresentados na Tabela 6. Pode-se inferir que as partes claras das micrografias contêm predominantemente C, O, Al, Ca, P, Fe, Na, Cl, S, Ba, K, Si, Mg e F. Os metais estão provavelmente na forma de óxidos, sulfatos ou carbonatos. Por outro lado, as partes escuras nas fotos das Figuras 9, 10, 11 e 12 representam a parte carbonácea (cinzas e matéria mineral) do biocarvão.

Tabela 6. Quantificação (sem padrão) de elementos normalizados através da técnica EDX

Elemento	Percentual no biocarvão (% p/p)
C	55,69
O	15,56
Al	7,05
Ca	4,88
P	4,45
Fe	2,83
Na	2,08
Cl	1,60
S	1,47
Ba	1,36
K	1,15
Si	1,08
Mg	0,71
F	0,09
Total	100,00

Fonte: Autor.

Já os resultados da análise de EDX no LITPEG para quantificar a presença dos óxidos encontrados para o biocarvão, foram normalizados para 100% na Tabela 7. Esses dados são expressos em óxidos dos elementos de maior teor.

Tabela 7. Quantificação (sem padrão) de óxidos normalizados através da técnica EDX

Óxido	Percentual no biocarvão (% p/p)
Al ₂ O ₃	28,430
P ₂ O ₅	21,013
CaO	19,818
SO ₃	13,119
Fe ₂ O ₃	9,076
K ₂ O	3,201
TiO ₂	2,550
SrO	2,019
ZnO	0,419
MnO	0,235
Br	0,031
SeO ₂	0,028
CuO	0,025
U ₃ O ₈	0,019
Rb ₂ O	0,015
Total	99,998 + traços* = 100,000

* elementos traços (menores que 0,010%).

Fonte: Autor.

Da Tabela 7 acima se abstrai que os óxidos de alumínio (alumina, usado como absorvente), de fósforo (pentóxido de difósforo), de cálcio, de enxofre (óxido sulfúrico) e de ferro (óxido férrico) correspondem a 91,456% do total encontrado na amostra. Os cinco elementos relacionados a estes óxidos também aparecem com predominância entre os elementos na Tabela 6.

5.3.2.2 Área superficial específica e porosimetria

O valor encontrado para a área superficial específica, pelo método BET, foi de 20,40 m² g⁻¹, mesmo valor encontrado por Chen et al. (2014) para pirólise rápida de lodo de esgoto, onde mantiveram a mesma temperatura utilizada no presente experimento, 600°C, por um tempo de 20 minutos. Já Viana (2013) encontrou valor três vezes maior, a partir de biocarvão proveniente de lodo de esgoto, adotando temperatura de 500°C e tempo de 30 minutos.

Comparando com trabalhos utilizando outras matérias primas, valor similar foi encontrado em biocarvão de pelota de madeira leve, obtido por pirólise lenta a 550°C (MAŠEK et al. 2018). No entanto, Askeland et al. (2019) encontraram valores de área superficial maiores para biocarvões provenientes de pó de serra de pinus e palha agrícola, para as temperaturas de pirólise de 500 e 750°C. Outros autores produziram biocarvões ao aquecer por 1 hora, à temperatura de 800°C, as matérias-primas de bagaço de cana-de-açúcar e palha

de trigo, obtendo valores de área superficial com uma ordem de grandeza acima da encontrada neste trabalho (SUMAN; PANWAR; GAUTAM, 2017).

A análise de porosidade pelo método BJH encontrou um volume acumulado de poros para adsorção com diâmetro entre 1,7 e 300 nm, de $0,0659 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já o volume acumulado de poros para dessorção, na mesma faixa de diâmetro, foi de $0,0705 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Quanto ao tamanho dos poros de adsorção, o seu diâmetro médio foi de 19,45 nm, sendo, portanto, classificado pela IUPAC como mesoporos.

CAO et al. (2017) obtiveram biocarvão proveniente de casca de arroz, aquecido a 500°C por 30 minutos com volume total de poros de $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio de 60 nm, portanto, uma ordem de grandeza no volume acumulado e três vezes maior para o diâmetro que os encontrados para este estudo. Viana (2013) obteve, a partir de pirólise de lodo de esgoto, para temperatura de 500°C e tempo de 30 minutos, como diâmetro médio dos poros e volume total dos poros, os resultados de 7,58 nm e $0,1125 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

5.3.2.3 Parâmetros físico-químicos

De acordo com as análises laboratoriais (Tabelas 8 e 9), o biocarvão produzido apresenta em sua composição, segundo a Instrução Normativa da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento IN SDA nº 61/2020 (BRASIL, 2020b), os macronutrientes primários: nitrogênio, fósforo e potássio; os macronutrientes secundários: cálcio, magnésio e enxofre; e, os micronutrientes: cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, selênio e zinco.

Tabela 8. Resultado da caracterização do biocarvão, comparando com sua matéria-prima, quanto aos parâmetros físico-químicos

Parâmetros físico-químicos (mg kg⁻¹)									
	COT	M.O.	N	P	K	S	Na	Fe	Mn
BCLB*	243000	46237	25700	3431	1630	1485	25143	17423	473
LB**	371500	-	1585	15571	1715	11503	4351	5608	132
IN***	150000	-	5000	-	-	-	-	-	-
	mg kg⁻¹		%		mmol_c dm⁻³			(adimens.)	
	Ca	Mg	umidade	H+Al	CTC			pH	
BCLB	2445	36,47	< 10	3	169,7			8,1 (CaCl ₂)	
LB	7102	1717	11,1	-	-			6,23 (H ₂ O)	
IN	-	-	40 (máx.)	-				conforme declarado	

* BCLB – Biocarvão de Lodo Biológico.

** LB – Média dos valores de caracterização lodo biológico encontrados neste trabalho.

*** Instrução Normativa SDA nº 61/2020 (BRASIL, 2020b) – Teores mínimos de nutrientes para os fertilizantes orgânicos simples sólidos para aplicação no solo (outros fertilizantes orgânicos simples).

Fonte: Autor.

O nitrogênio, ferro e manganês foram os únicos dos nutrientes a apresentarem maiores resultados na amostra de biocarvão do que a média das duas repetições amostradas na matéria prima (lodo biológico). Ao comparar com os teores mínimos de carbono orgânico e nitrogênio para os fertilizantes orgânicos simples sólidos para aplicação no solo, preconizados pela IN SDA nº 61/2020 (BRASIL, 2020b), o biocarvão (considerado como outros fertilizantes orgânicos simples) atende ao exigido para estes parâmetros.

Os teores de macronutrientes para o biocarvão aqui estudado foram maiores do que os relatados por Lima et al. (2016). Outros autores obtiveram biocarvão pela pirólise da cama de aviário, com teores de carbono orgânico, potássio, enxofre, ferro, manganês, cálcio e magnésio maiores que os encontrados por esta pesquisa. Por outro lado, nitrogênio e fósforo no biocarvão de lodo biológico da ETDI apresentaram resultados uma ordem de grandeza maior do que aqueles autores (VENDRUSCOLO et al., 2016).

O biocarvão de lodo biológico, quando comparado com os teores encontrados para o proveniente de bagaço de cana-de-açúcar (OLIVEIRA, 2012), apresentou maiores resultados para nitrogênio, potássio, cálcio, ferro, manganês e pH. Em contrapartida, obteve menores valores de carbono (metade) e magnésio (uma ordem de grandeza).

Tabela 9. Resultado da caracterização das substâncias inorgânicas do biocarvão de lodo biológico (BCLB)

Substâncias inorgânicas (mg kg⁻¹)											
	As	Ba	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
BCLB	2,05	101,6	0,155	5,723	15,1	7,72	<0,01	-	6,757	17,34	765
LB*	1,70	2034	1,13	2,26	15,5	7,17	0,11	2,26	9,15	24,7	304
I**	41	1300	39	300	1500	1000	17	50	420	36	2800
II**	75	1300	85	840	4300	3000	57	75	420	100	7500
EUA***	75	-	85	840	4300	-	57	75	420	100	7500
UE****	-	-	20	750	1000	-	16	-	300	-	2500

* LB – Média dos valores de caracterização lodo biológico encontrados neste trabalho.

** Resolução CONAMA 498/2020 – Valores Máximos Permitidos substâncias inorgânicas Classe I e Classe II.

*** USEPA 40 CFR Part 503.

****Diretriz 86/278/EEC.

Fonte: Autor.

Os teores de metais pesados pesquisados no biocarvão foram comparados com a média das concentrações das duas repetições amostradas na matéria prima (lodo biológico), conforme disposto na Tabela 9. Os parâmetros de chumbo e zinco foram maiores no biocarvão, no entanto, na mesma ordem de grandeza. O arsênio, cádmio, cobre, cromo e mercúrio tiveram valores similares. Foram encontrados valores menores no biocarvão para o níquel, bário e selênio. Todos os parâmetros do biocarvão apresentaram resultados abaixo dos VMP da Resolução CONAMA nº 498/2020, USEPA 40 CFR Part 503 e Diretriz 86/278/EEC.

Vendruscolo et al. (2016) encontraram, para biocarvão proveniente de cama de aviário, valores maiores para a maioria dos metais pesados, exceto para arsênio, selênio e zinco. Askeland (2019) encontrou valores de arsênio, cromo e cobre acima dos resultados apresentados nesta dissertação, por outro lado, os parâmetros de chumbo, níquel e zinco foram menores.

Os teores dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA, 16 elementos prioritários segundo a lista USEPA) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultado da caracterização das substâncias orgânicas potencialmente tóxicas no biocarvão de lodo biológico

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	Nº CAS	Unidade	BCLB
Acenaftileno	208-96-8	μg kg ⁻¹	< 2,545
Acenafteno	83-32-9		< 2,545
Antraceno	120-12-7		< 2,545
Benzo(a)antraceno	56-55-3		< 2,545
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2		< 2,545
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9		< 2,545
Benzo(a)pireno	50-32-8		< 2,545
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2		< 2,545
Criseno	218-01-9		< 2,545
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3		< 2,545
Fenantreno	85-01-8		< 2,545
Fluoreno	86-73-7		< 2,545
Fluoranteno	206-44-0		< 2,545
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5		< 2,545
Naftaleno	91-20-3		< 2,545
Pireno	129-00-0		< 2,545
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	Nº CAS	Unidade	BCLB
TPH	-	μg kg ⁻¹	< 8907,55

*Nº CAS – número de registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, uma divisão da *Chemical American Society*.

Fonte: Autor.

Todos os parâmetros relacionados às substâncias orgânicas potencialmente tóxicas tiveram resultados abaixo do limite de detecção do método, inclusive o naftaleno, que tinha sido o único Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA) a ser detectado em uma das amostras da matéria-prima (lodo biológico).

Já Askeland et al. (2019) detectaram cinco compostos HPA para o biocarvão proveniente de serragem de pinheiro, pirolizado a 350°C (P350) e um composto para o biocarvão proveniente de palha de ervilha, aquecido a 500°C (S500). Dos seis biocarvões criados pelos autores, o nível de HPA em um biocarvão (P350) está acima do limite de HPA sugerido pelo *International Biochar Initiative (IBI)*, a saber, 6 mg kg⁻¹.

Os HPAs são gerados durante a produção de biocarvão através da combustão incompleta de biomassa. A concentração de HPA em biocarvões diminui com o aumento da temperatura de pirólise (ASKELAND et al., 2019).

5.4 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO BIOCARVÃO DE LODO BIOLÓGICO NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS

5.4.1 Testes cinéticos

Os testes cinéticos permitiram conhecer o tempo em que a adsorção do tolueno se tornou aproximadamente constante na água do mar natural, ou seja, atingiu o equilíbrio. Este conhecimento é importante, tendo em vista que o tempo de equilíbrio observado foi empregado como sendo o tempo de agitação das amostras nos ensaios subsequentes de isotermas.

As curvas apresentadas na Figura 13 demonstraram o comportamento do tolueno ao entrar em contato com o biocarvão de lodo biológico, com maiores quantidades de tolueno adsorvidas na fase inicial do ensaio. Para a obtenção dos resultados apresentados a seguir, foram usados dois modelos para ajuste dos dados cinéticos: pseudo-cinética de 1ª ordem e pseudo-cinética de 2ª ordem. O modelo de pseudo-cinética de 1ª ordem apresentou um ajuste ligeiramente melhor aos dados experimentais.

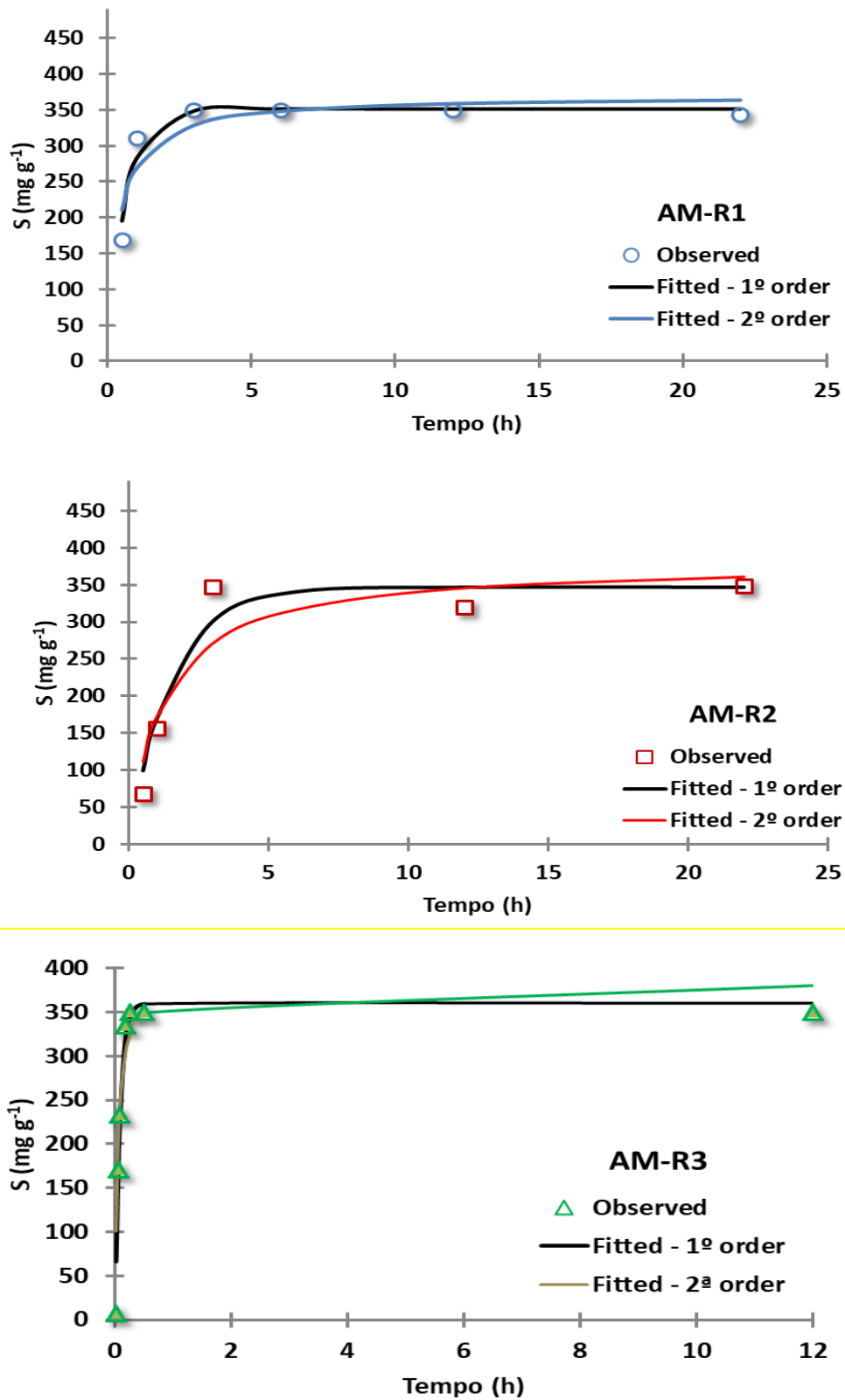


Figura 13. Curvas de cinética de adsorção de tolueno em água do mar ao Biocarvão de Lodo Biológico, em três repetições.

AM-R1: Água Marinha Repetição 1; AM-R2: Água Marinha Repetição 2; AM-R3: Água Marinha Repetição 3.

Fonte: Autor.

A partir das curvas de cinética, verifica-se que a sorção do tolueno ocorreu de forma mais rápida nas primeiras 3 horas, e em seguida, apresentou um crescimento das concentrações adsorvidas mais lento, com menor incremento da sorção até alcançar a estabilização. Pode-se notar que após 12 horas do início do ensaio, o tolueno entrou em equilíbrio com a água do mar, com pequena variação de adsorção ao longo do tempo.

Embora não instantânea, a cinética de adsorção foi rápida, ou seja, maiores quantidades de tolueno foram adsorvidas nas primeiras horas de ensaio. Segundo Selim (2015), este comportamento é comum quando se trata de um produto químico orgânico em contato com um meio poroso.

Os parâmetros referentes aos modelos de pseudo cinética de 1ª ordem e pseudo cinética de 2ª ordem estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros dos modelos de pseudo cinética de 1ª ordem e pseudo cinética de 2ª ordem

		AM-R1	AM-R2	AM-R3
Pseudo cinética de 1ª ordem	Se1	979,0	346,8	360,1
	k1	0,0072	0,6743	12,1975
	r²	0,829	0,951	0,976
	RMSE	8,0	10,5	9,5
	EM	0,854	0,939	0,959
Pseudo cinética de 2ª ordem	Se2	369,9	380,5	381,7
	k2	0,007	0,002	0,057
	r²	0,829	0,877	0,978
	RMSE	8,0	11,3	8,1
	EM	0,854	0,918	0,969

Fonte: Autor.

Extrai-se da Tabela 11 que o modelo de pseudo cinética de 1ª ordem apresentou valor de Eficiência de Modelagem (EM) igual e ligeiramente maior do que o de pseudo cinética de 2ª ordem, para Água do Mar repetições 1 e 2, respectivamente. O comportamento inverso ocorreu para Água do Mar repetição 3.

Tabela 12. Concentração do tolueno adsorvido ao biocarvão em intervalos de tempo crescente

tempo (h)	Concentração tolueno adsorvido ao biocarvão, S (mg g ⁻¹)		
	AM R1	AM R2	AM R3
0,02	314,39	96,38	7,64
0,05	334,92	4,72	170,39
0,08	316,42	331,52	232,77
0,17	243,56	7,84	334,49
0,25	350,00	206,47	350,00
0,5	169,37	68,06	350,00
1	311,13	155,78	-
3	350,00	347,56	-
6	350,00	-	-
12	350,00	320,12	350,00
22	343,44	348,74	305,88

AM-R1: Água Marinha Repetição 1; AM-R2: Água Marinha Repetição 2; AM-R3: Água Marinha Repetição 3.

Fonte: Autor.

As concentrações de tolueno adsorvidas pelo biocarvão no tempo de equilíbrio (12 horas) foram de 350,00, 320,12 e 350,00 mg g⁻¹, para as repetições 1, 2 e 3, respectivamente (Tabela 12). Desta forma, o tempo de agitação adotado para os ensaios de isotermas foi de 12 horas, uma vez que depois desse instante não ocorreram variações significativas na adsorção de tolueno em meio aquoso.

5.4.2 Ensaios de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem visualizar a quantidade adsorvida do tolueno retido na superfície do sólido adsorvente, neste caso o biocarvão proveniente de lodo biológico de Estação de Tratamento de Resíduos Industriais.

Na Tabela 13 tem-se as frações adsorptivas do biocarvão (relação entre a concentração de tolueno adsorvida no biocarvão e a concentração inicial do tolueno antes da agitação) para cada concentração inicial de tolueno, de 30 a 350 mg L⁻¹, onde em todas as repetições o tolueno estava dissolvido na água marinha (AM) natural filtrada. A única diferença residia no fato de que enquanto as repetições 1 e 2 a granulometria do biocarvão era menor que 200 Mesh, na terceira repetição o biocarvão estava com uma granulometria acima de 200 Mesh e menor que 10 Mesh.

Tabela 13. Resultado das frações adsorvidas no ensaio de isoterma de adsorção

Frações adsorvidas			
Ci mg L⁻¹	R 1	R 2	R 3
30	95,8%	95,2%	96,1%
50	88,3%	89,5%	86,5%
80	85,9%	85,0%	84,6%
110	83,4%	83,9%	80,8%
150	83,6%	85,4%	82,3%
190	85,0%	85,3%	85,8%
230	87,0%	83,8%	88,5%
270	85,9%	85,8%	87,2%
310	88,0%	87,4%	-
350	87,5%	86,8%	-
Média	87,0%	86,8%	86,5%
Média geral	86,8%		

Fonte: Autor.

Os valores das frações adsorvidas, aproximadamente 87%, foram muito semelhantes entre si, até mesmo para a repetição 3, contradizendo a expectativa de menores frações adsorvidas nesta repetição, por possuir maiores diâmetros de partículas do biocarvão, portanto, menor área superficial específica.

Bezerra (2017) obteve remoção similar, de 83% para o tolueno nos estudos em batelada, tendo como adsorvente o biocarvão proveniente de lodo doméstico (pirólise na temperatura de 550°C e submetido à ativação química com o hidróxido de potássio).

As isotermas de adsorção foram plotadas para cada uma das repetições, a fim de avaliar o comportamento de adsorção do biocarvão de lodo biológico ao tolueno dissolvido em água marinha, como pode ser visualizado no Gráfico 2.

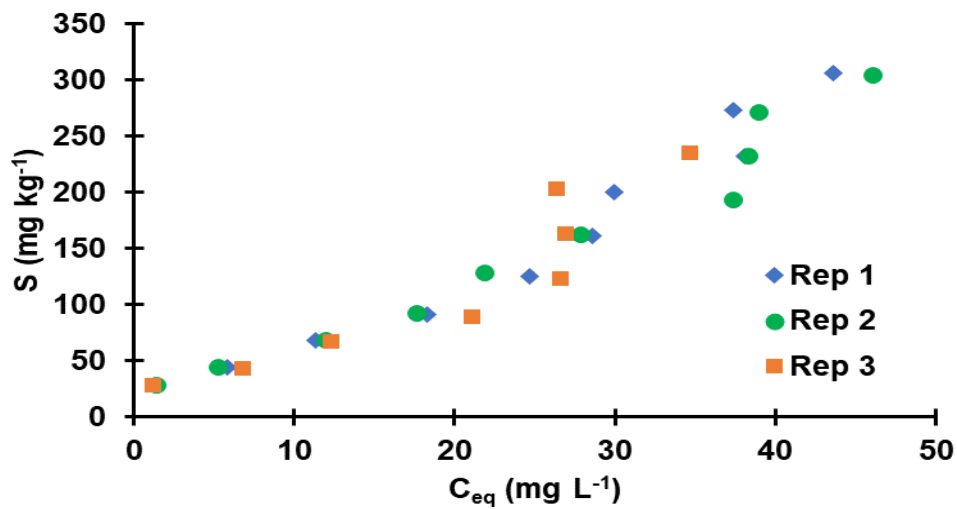


Gráfico 2. Isotermas de adsorção de tolueno em água do mar (repetições 1, 2 e 3).
Fonte: Autor.

Por apresentarem valores tão similares entre as repetições, a isoterma de adsorção foi apresentada a partir das médias dos resultados das três repetições.

Os modelos utilizados para ajustar a curva experimental foram: Linear, Freundlich e Soma de duas Freundlich. A Tabela 14 mostra os parâmetros de cada modelo utilizado, enquanto a Figura 14 as isotermas de adsorção dos três modelos estudados.

Tabela 14. Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar a curva média experimental da isoterma de adsorção

Linear				
K_D		r^2		
6,494		0,9856		
Freundlich				
K_F	n	r^2		
2,439	1,27	0,9773		
Soma de duas Freundlich				
K_{F1}	n_1	K_{F2}	n_2	r^2
26,52	0,3586	1,8	1,35	0,9925

Fonte: Autor.

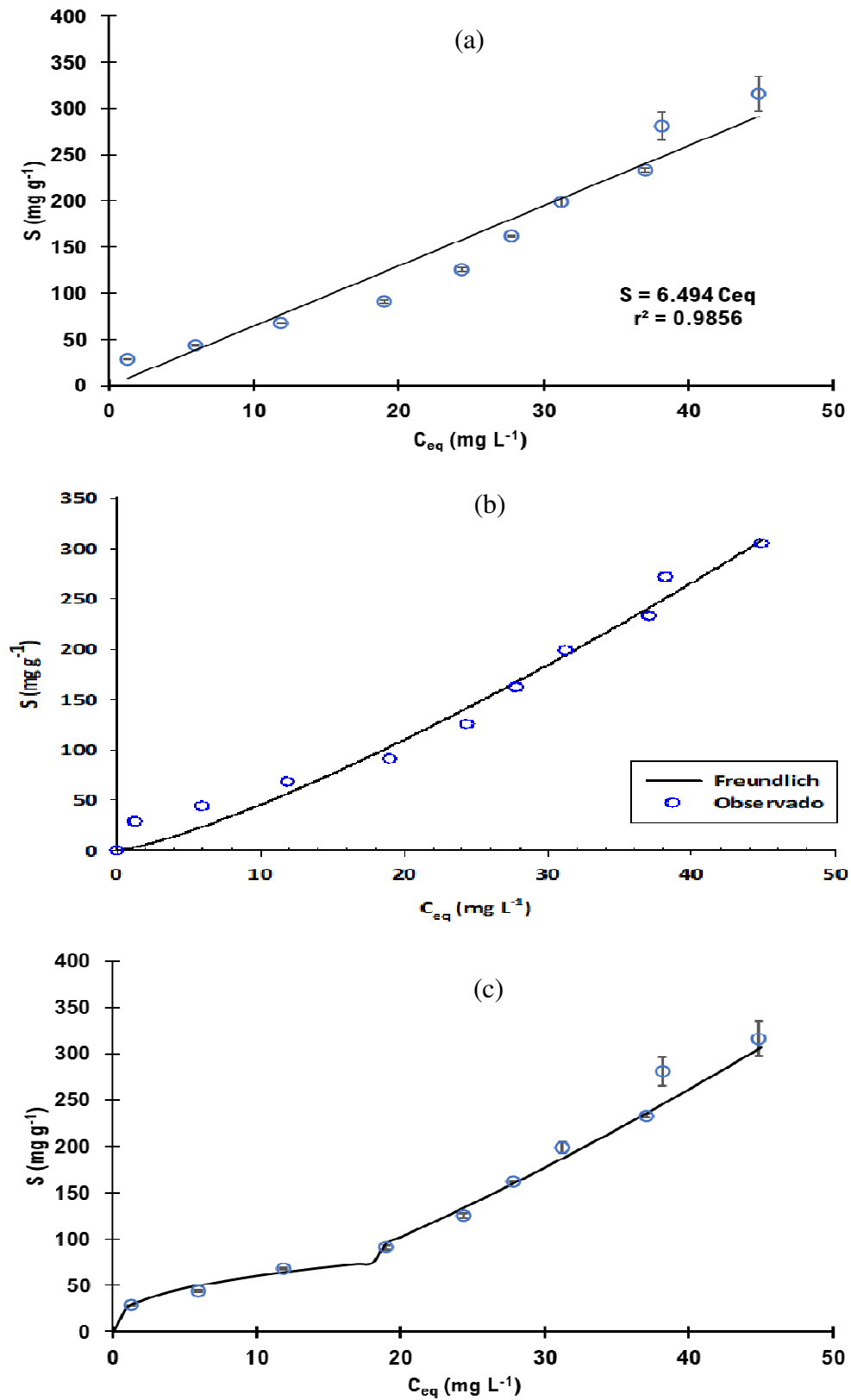


Figura 14. Isotermas de adsorção ajustadas pelos modelos: (a) Linear, (b) Freundlich e (c) Soma de duas Freundlich.

Fonte: Autor.

No modelo de isoterma linear (a) a quantidade adsorvida no biocarvão (S , mg g^{-1}) é proporcional ($r^2 = 0,9856$) à concentração de equilíbrio do tolueno na água marinha natural (C_{eq} , mg L^{-1}). A isoterma linear passa pela origem do gráfico e se baseia na sorção de tolueno em concentrações infinitamente crescentes, não atingindo, portanto, a saturação da superfície do adsorvente.

No modelo de isoterma de Freundlich (b) a curvatura foi convexa, no entanto, apresentou um r^2 (0,9773) menor que o da isoterma linear e também não foi notada a saturação da superfície do adsorvente. Segundo Viana (2013), qualquer isoterma convexa é dita como favorável, pois, neste caso, grandes quantidades adsorvidas de tolueno no biocarvão podem ser obtidas com baixas concentrações de equilíbrio de tolueno na água marinha natural.

O modelo que melhor se ajustou à curva experimental foi a Soma de duas Freundlich ($r^2 = 0,9925$). Este modelo admite a adsorção em multicamadas. Segundo a classificação de Brunauer et al. (1938), a curva de isoterma experimental apresentou um comportamento do tipo IV, onde os poros se encontram no intervalo de mesoporos ou macroporos e os microporos estão associados aos mesoporos, corroborando os resultados de porosimetria encontrados neste trabalho, sendo o diâmetro médio dos poros classificados segundo IUPAC como mesoporos, facilitando o processo de adsorção de moléculas como as de benzeno e tolueno (BEZERRA, 2017).

O modelo apresentou duas regiões: em baixas concentrações de equilíbrio a isoterma é côncava, sendo o ponto de inflexão ($C_{\text{eq}} \approx 1,3 \text{ mg L}^{-1}$) corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do biocarvão. Este ponto é logo atingido, a baixas concentrações de equilíbrio de tolueno na água marinha, em função da baixa área superficial específica deste biocarvão.

Já em concentrações mais altas, a isoterma é convexa, portanto, favorável à adsorção. A porção convexa para maiores concentrações de equilíbrio do tolueno na água marinha foi interpretada como indicação da formação de moléculas de tolueno em camadas adsorvidas multimolecularmente nos mesoporos do biocarvão.

6 CONCLUSÃO

A técnica de leito de secagem, adotada como pré-tratamento para redução da umidade do lodo, atingiu uma redução similar à centrifugação após 10 dias, no entanto, se faz necessário acrescentar a técnica de solarização, cobrindo o lodo com filme plástico transparente preto de polietileno de 0,30 mm de espessura, visando aumentar a absorção de calor, e conseqüentemente, a temperatura para secagem e até mesmo higienização do lodo.

O biocarvão foi produzido a partir de um processo de pirólise rápida, da sua caracterização constatou-se um potencial de utilização como fertilizante orgânico simples sólido para aplicação no solo. Já a sua matéria-prima precursora, o lodo biológico, precisa ser submetido a um pré-tratamento para redução da atratividade de vetores e coleta de mais amostras para a caracterização de bário e selênio, a fim de confirmar os valores encontrados neste estudo.

O biocarvão se mostrou eficiente na adsorção de tolueno, em virtude de sua porosidade mesoporosa, facilitando o processo de adsorção em multicamadas de moléculas como as de tolueno. Esta constatação tem potencial de ser abrangida para os outros compostos de hidrocarbonetos, tais como BTEX.

O modelo de isotermas que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Soma de duas Freundlich.

Além de apresentar propriedades adsorventes, o biocarvão estudado pode apresentar propriedades absorventes, uma vez que se mostrou rico em alumina (Al_2O_3), óxido utilizado como absorvente.

Esta pesquisa abre caminhos, portanto, para maior detalhamento do campo de atuação (fertilizante orgânico ou adsorvente e absorvente de poluentes) desse biossólido proveniente de lodo biológico de estações de tratamento de despejos industriais, sendo um importante estímulo ao desenvolvimento de tecnologias de reuso deste material e redução de custos com transporte e destinação final ambientalmente adequado.

REFERÊNCIAS

- ALAMERI, K. et al. Sorption and removal of crude oil spills from seawater using peat-derived biochar: An optimization study. **Journal of Environmental Management**, 2019.
- ASKELAND, M.; CLARKE, B.; PAZ-FERREIRO, J. Comparative characterization of biochars produced at three selected pyrolysis temperatures from common woody and herbaceous waste streams. **PeerJ** 7: e 6784, 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.7717/peerj.6784>>. Acesso em 03/07/2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14283**: resíduos em solos – determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017.
- ANDREOLI, Cleverton Vitório; VON SPERLING, Marcos; FERNANDES, Fernando. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 2 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.
- BARBIERI, José Carlos. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. 4 ed. São Paulo: Saraiva, 2016.
- BATISTA, L.F. Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no distrito federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final. p. 197, 2015.
- BEZERRA, J. K.A. Remoção de benzeno e toluene em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir do lodo doméstico. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, p. 91, 2017.
- BIBAR, M. P. S. Potencial Agrícola de Biocarvões Provenientes de Biomassas Alternativas. p. 115, 2014.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, in: J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, 309-319, 1938.
- BOEIRA, R. C.; LIGO, M. A. V.; MAXIMILIANO, V. C. B.; PIRES, A. M. M. Determinação da fração de mineralização de compostos nitrogenados de lodos de esgoto aplicados em solo agrícola. **Circular Técnica**, 20: Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 2009. Disponível em: <https://www.cnpma.embrapa.br/download/circular_20.pdf>. Acesso em: 20/06/2022.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. L.; MIERZWA, J. C.; DE BARROS, M. T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; GALLARDO, A.;

BONECCARRERE, J.; DE SOUZA, T.; CONTRERA, R. **Introdução à engenharia ambiental – o desafio do desenvolvimento sustentável**. 3 ed. São Paulo: Pearson, 2021.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 22 set. 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 498, de 19 de agosto de 2020a**. Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de bio sólido em solos, e dá outras providências. Disponível em: < <https://www.areaseg.com/bib/05%20-%20Resolucoes%20CONAMA/2020/498-2020.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2022.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020b**. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-61-de-8-7-2020-organicos-e-biofertilizantes-dou-15-7-20.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2022.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006, alterada pela IN Secretaria de Defesa Agropecuária nº 07, de 12 de abril de 2016**. Estabelece os limites de concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos para produzir fertilizantes, Disponível em: <http://>. Acesso em: 29 mar. 2020.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 35, de 04 de julho de 2006**. Estabelece especificações para corretivos de alcalinidade, acidez e de sodicidade e dos condicionadores de solos destinados à agricultura.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 23, de 31 de agosto de 2005**. Estabelece especificações e garantias para os fertilizantes orgânicos.

CALLADO, Nélia Henriques; SILVA, Janaína Braz; LOPES, Jaquelilne. Levantamento das fontes geradoras de resíduos de petróleo no estado de Alagoas. In: _____. **Gestão e Tratamento de Resíduos Líquidos Gerados na Cadeia Produtiva do Petróleo**: 1ª coletânea de trabalhos técnicos. 1. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2006. p. 15-30.

CAMARGO, O. A.; WAGNER, B. Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna, São Paulo: Embrapa Meio Ambiente, p. 349, 2006.

CAO, T.; CHEN, W.; YANG, T.; HE, T.; LIU, Z.; MENG, J. Surface characterization of aged biochar incubated in different types of soil. **BioResources**, v. 12, n. 3, p. 6366–6377, 2017.

CARPINÉ, D. Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna. Dissertação – Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 115, 2011.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Aplicação de bio sólidos em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação. Norma P.4230. São Paulo. 32p, 1999.

CHEN, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresour. Technol.**, v. 164, p. 47–54, 2014.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COUTRIN, N. P. A.; COSSEMENT, S. D.; MAURIS, C.; GASPARD, J. S. Comparison of isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: a new method for calculating the specific surface area. **Microporus and mesoporous materials**, v. 111, p. 517-522, 2008.

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge: Cambridge University press, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in colloids and interface science**, v. 93, n. 1, Elsevier Science, 2001.

DAI, Y.; ZHANG, N.; XING, C.; CUI Q.; SUN, Q. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. **Revista Chemosphere**, v. 223, p. 12-27, 2019.

DEVI, P.; SAROHA, A. K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16–33, 2017.

DIXON, G. N. D. Interface science in drinking water treatment: theory and applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.

ESPACENET [Base de dados – Internet]. European Patent Office; 2019. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/>. Acesso em: 26 maio 2019.

FIGUEREDO, N. A.; COSTA, L.; MELO, AZEVEDO, L. C.; SIEBENEICHLERD, E. A.; TRONTO, J.. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 48, n. 3, p. 395-403, jul.-set., 2017.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renew Energy**, v. 32, p. 649-61, 2007.

GONZAGA, M. I. S.; MACKOWIAK, C.; DE ALMEIDA, A. Q.; DE CARVALHO JÚNIOR, J. I. T. Sewage sludge derived biochar and its effect on the growth and morphological traits of eucalyptus grandis whill ex maiden seedlings. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 2, p. 687-695, abr.- jun., 2018.

GUEDES, M. C.; ANDRADE, C. A.; POGGIANI, F. Soil chemical properties and eucalyptus nutrition in sewage sludge treated soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Piracicaba, v. 30, n. 2, p. 267-280, mar./ abr. 2006.

HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. **Energy Fuels**, v 12, p. 1100–1107, 1998.

- 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**, v. 92, n. 1, p. 223-228, 2011.
- HWANG, I. H.; ONCHI, Y.; MATSUTO, T. Characteristics of leachate, from pyrolysis residue of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 68, n. 10, p. 1913-1919, 2007.
- INGUANZO, M.; MENÉNDEZ, J.A.; FUENTE, E.; PIS, J. J. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58-59, n. 0, p. 943-954, 2001.
- INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. Análise Química para Avaliação de Fertilidade de Solos Tropicais. 2001.
- INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL [Base de dados - Internet]. INPI, 2019. Disponível em: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/jsp/patentes/PatenteSearchAvancado.jsp>. Acesso em: 26 maio 2019.
- IUPAC. Pure and applied chemistry: p. 603-619, 1985.
- KIM, Y.; PARKER, N. A technical and economic evaluation of the production of bio-oil. **Resource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1409-1416, 2008.
- LEBLANC, R. I.; MATTHEUS, P.; RICHARD, R. P. Global atlas of excreta, wastewater sludge and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome use of a global resource. United Nations Human Settlements Programme (UN-HABITAT). Canadá, 2008.
- LEBODA, R.; SKUBISLEWSKA-ZIEBA, I.; CHARMAS, B.; CHODOPOWSKI, S.; POKROVSKIY, V. A. Carbon – mineral adsorbents from waste materials: case study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 1, p. 1-12, 2003.
- LEE Y.; PARK, J.; RYU, C.; GANG, K. S.; YANG, W.; PARK, Y. K.; JUNG, J.; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. **Biores Technol**, v. 148, p. 196-201, 2013.
- LEMANSKI, J.; SILVA, J.E. Utilização do biossólido da CAESB na produção de milho no Distrito Federal. **Seção IX – Poluição do Solo e Qualidade Ambiental, R. Bras.Ci. Solo**, v. 30, p.741-750, 2006.
- LIMA, S. L.; MARIMON JUNIOR, B. H.; MELO-SANTOS, K. S.; REIS, S. M.; PETTER F. A.; VILAR, C. C.; MARIMON, B. S. Biochar no manejo de nitrogênio e fósforo para a produção de mudas de angico. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.51, n.2, p.120-131, 2016.
- LIRA, Abraão Rodrigues. Área ambiental aposta no empreendedorismo e na Indústria 4.0. Disponível em: <http://noticias.ambientalmercantil.com.11/10/2019/area-ambiental-aposta-no-empreendedorismo-e-na-industria-4-0>. Acesso em: 14 out. 2019.

LOBO, T. F.; GASSI FILHO, H.; KUMMER, A. C. B. Aplicações sucessivas de lodo de esgoto no girassol e efeito residual no trigo e triticale. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 9, p. 881-886, 2014.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2566-2582, 2012.

MARTINI JUNIOR, L. C. de; FIGUEIREDO, M. A. G. de; GUSMÃO, A. C. F. de. **Redução de resíduos industriais: como produzir mais com menos**. Rio de Janeiro: Aquarius, 2005.

MAŠEK, O.; BUSS, W.; ROY-POIRIER, A.; LOWE, W.; PETERS, C.; BROWNSORT, P.; MIGNARD, D.; PRITCHARD, C.; SOHI, S. Consistency of biochar properties over time and production scales: a characterisation of standard materials. **J Anal Appl Pyrolysis** v. 132: p. 200–210, 2018.

MENDES, K. F. et al. Biochar impact on herbicides behavior in the soils: an approach in Brazil. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 1, n. 1, p. 106, 2018.

METCALF, B.; EDDY, I.N.C. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 3ª ed., New York : McGraw-Hill. E.U.A, 1991.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUES, J. J. Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. **Desalination**, v. 277, p. 377-382, 2011.

MONTEIRO, A. B.; PEREIRA, I. S.; BAMBERG, A. L.; STÖCKER, C. M.; RIBEIRO, P. L.; TIMM, L. C. Lodo de esgoto solarizado na composição de substrato para produção de mudas de alface. XXI Encontro de pós graduação, 5ª Semana Integrada UFPEL 2019.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbón materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com procesos oxidativos avançados (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese (doutorado) – Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 141, 2010.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza, 256 p, 2014.

NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: Carbono pirogênico para uso agrícola - Uma revisão crítica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.

OLIVEIRA, F. C.; CHIARADIA, J. J.; ABREU JUNIOR, C. H. Lodo de esgoto: de resíduo a fertilizante orgânico. **Citricultura atual**, n. 129, p. 28-30, 2021. Revista eletrônica. Disponível em: <<https://f.hubspotusercontent40.net/hubfs/212749/Artigo-original-revista-Citricultura.pdf>>. Acesso em 19 jun. 2022.

OLIVEIRA, L. E. E. **Biodegradação no solo de subprodutos da indústria sulcroalcooleira**

comparados com biocarvão produzido de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Recife, 2012.

PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2343-2353, 2009.

PATENT INSPIRATION [Base de dados - Internet]. PI, 2019. Disponível em: <https://app.patentinspiration.com/#report/994614726414/filter>. Acesso em: 31 jul. 2019.

PEGORARO, T. **Sorção de carbamazepina e lincomicina em biocarvão**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

PEREIRA, A. C. A.; GARCIA, M. L. Efeitos da disposição de lodo de estações de tratamento de efluentes (ETE) de indústria alimentícia no solo: Estudo de caso. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 531–538, 2017.

REAXYS [Base de dados - Internet]. Elsevier, 2019. Disponível em: <https://www.reaxys.com/>. Acesso em 22 jul. 2019.

SCIENTIFIC ELETRONIC LIBRARY ONLINE [Base de dados - Internet]. SciELO, 2019. Disponível em: <https://scielo.org/>. Acesso em 22 jul. 2019.

SCOPUS [Base de dados - Internet]. Elsevier, 2019. Disponível em: <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=advanced&origin=searchbasic&txGid=a6760030597e65bc77307aeba12d8861>. Acesso em: 22 jul. 2019.

SELIM, H. M. Transport & Fate of Chemicals in Soils. **Principles & Applications**, London, New York, 2015.

SILVA, R. F. **Compostagem e solarização para higienização de lodo de esgoto e uso no cultivo de cássia amarela (*Senna siamea Lam*)**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife; p. 150, 2007.

SILVANI, L.; VRCHOTOVA, B.; KASTANEK, P.; DEMNEROVA, K.; PETTITI, I.; PAPINI, M. P. Characterizing biochar as alternative sorbent for oil spill remediation. *Scientific Reports*. 7, 43912; doi: 10.1038/srep43912, 2017.

SMAIDRIS, Thomas F. **Biochar generator and associated methods**. United States Patent, 2014.

SOHAIMI, Khairunissa Syairah Ahmad. **Synthesis and characterization of textile sludge biochar for oil adsorption**. 2015. Disponível em: [https://www.lens.org/lens/scholar/search/results?q=\(Synthesis%20and%20characterization%20of%20textile%20sludge%20biochar%20for%20oil%20adsorption\)&toYear=2019&fromYear=1950&dateFilterField=year_published&filterMap=%7B%7D&preview=true](https://www.lens.org/lens/scholar/search/results?q=(Synthesis%20and%20characterization%20of%20textile%20sludge%20biochar%20for%20oil%20adsorption)&toYear=2019&fromYear=1950&dateFilterField=year_published&filterMap=%7B%7D&preview=true). Acesso em: 13 out. 2019.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138-145, 2012.

SROCKE, F. et al. Synchrotron X-ray microtomography and multifractal analysis for the characterization of pore structure and distribution in softwood pellet biochar. **Biochar**, v. 3, n. 4, p. 671–686, 2021.

STEFANIUK, M.; OLESZCZUK, P. Addition of biochar to sewage sludge decreases freely dissolved PAHs content and toxicity of sewage sludge-amended soil. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 242–251, 2016.

SUZUKI, M. Adsorption engineering, v. 25. Japan: Elsevier, 1990.

TEZOTTO, T.; FAVARIN, J.L.; AZEVEDO, R.A.; ALLEONI, L.R.F. Coffee is highly tolerant to cadmium, nickel and zinc: plant and soil nutritional status, metal distribution and bean yield. In: **Field Crops Research**, v.125, p.25-34, 2012.

THIPKHUNTHOD, P.; MEEYOO, V.; RANGSUN VIGIT, P.; KITTIYANAN, B.; SIEMANOND, K.; RIRKSOMBOON, T. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 955-962, 2006.

VENDRUSCOLO, E. P.; LEAL, A. J. F.; ALVES, M. C.; SOUZA, E. J.; SOUTO FILHO, S. N. Atributos químicos de solo degradado em função da adoção de biochar, culturas de cobertura e residual da aplicação de lodo de esgoto. **Revista de Ciências Agrárias - Amazon Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 59, n. 3, p. 235–242, 2016.

VESILIND, A. P.; RAMSEY, T. B. Effect of drying temperature on the fuel value of wastewater sludge. **Waste Management and Research**, v. 14, n. 2, 189-196, 1996.

VIANA, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. p. 219, 2013.

VONESH, F.E.; CHINCHILLI, V.M. **Linear and nonlinear models for the analysis of repeated measurements**. New York: Marcel Dekker, Inc. 1997, 560 p.

WANG, C.; WANG, Y.; HERATH, H.S.M.K.. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – their formation, occurrence and analysis: a review. **Organic Geochemistry** 114:1 – 11, 2017.

YANEVA, Z.; B. KOUMANOVA. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. **J. Colloid Interface Sci.** v. 293, p. 303–311, 2006.

YANG, X. et al. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 566–573, 2016.

ZHANG, X.D. **Study on the optimized preparation of carp charcoal and its adsorption to diesel oil**. Dissertação (Mestrado) – Zhejiang Ocean University, 2018.

ZOFIA, A. T.; PATRYCJA BOGUTA, S. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 2020.

ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma do café perdidos durante o processo de produção de café solúvel. Dissertação (Mestrado) – Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.